

Karakterizacija međupovršina metalni oksid/vodena otopina polielektrolita

Sadžak, Anja

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:217:246663>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-28**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Anja Sadžak

**KARAKTERIZACIJA MEĐUPOVRŠINA
METALNI OKSID/VODENA OTOPINA
POLIELEKTROLITA**

Diplomski rad

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

Zagreb, 2018.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Davora Kovačevića i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Jasmine Salopek.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Električko nabijanje međupovršina na granici čvrsta faza/vodena otopina elektrolita, voditelj prof. dr. sc. T. Preočanin (IP-2014-09-6972).

Zahvale

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Davoru Kovačeviću na ustupanju teme za izradu ovog diplomskog rada, pomoći i stručnom vodstvu tijekom cijelog diplomskog studija, te pruženom povjerenju, razumijevanju i podršci, kao i prenesenom znanju i iskustvu u znanstvenom radu.

Zahvaljujem neposrednoj voditeljici dr. sc. Jasmini Salopek na pomoći u eksperimentalnom i pisanom dijelu rada, ugodnim raspravama i rješavanju svih poteškoća koje su se pojavile tijekom izrade.

Zahvaljujem svim članovima Zavoda za fizikalnu kemiju na susretljivosti i stvaranju ugodne radne atmosfere. Posebice zahvaljujem prof. dr. sc. Tajani Preočanin i asistentu Danijelu Namjesniku na diskusijama i pomoći pri obradi podataka.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Klemenu Bohincu sa Sveučilišta u Ljubljani na pomoći u mjerenjima, kao i ostalim djelatnicima koji su pridonijeli radu i učinili moj boravak iznimno ugodnim.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Dominiku Cinčiću na snimanju difraktograma praha, te dr.sc. Branki Njegić Džakula s Instituta Ruđer Bošković na provedenoj BET analizi uzoraka.

Na kraju, hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama na podršci tijekom cijelog studija, pruženom povjerenju, razumijevanju i druženjima, te mnoštvu lijepih trenutaka tijekom svih ovih godina.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Cilj rada	2
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Metalni oksidi	4
2.1.1. Cerijev oksid	5
2.2. Koloidni sustavi.....	7
2.2.1. Svojstva koloidnih sustava	8
2.2.2. Interakcije u koloidnim sustavima	9
2.3. Električna svojstva koloidnih sustava	13
2.3.1. Električni međupovršinski sloj	13
2.3.2. Modeli električnog međupovršinskog sloja.....	14
2.3.3. Međupovršinski sloj metalni oksid/vodena otopina elektrolita.....	16
2.3.4. Ravnoteže u međupovršinskom sloju.....	18
2.3.5. Elektroneutralnost površine	23
2.3.6. Površinski potencijal.....	24
2.3.7. Elektrokinetički fenomeni.....	25
2.3.8. Elektrokinetička teorija.....	26
2.4. Polielektroliti	27
2.4.1. Poli(natrijev stirensulfonat) (NaPSS)	29
2.5. Adsorpcija.....	30
2.5.1. Langmuirova izoterma	32
2.5.2. Freundlichova izoterma	34
2.5.3. BET teorija.....	34
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	37
3.1. Materijali	37
3.2. Metode.....	37
3.2.1. Sinteza nanočestica cerijevog dioksida.....	37
3.2.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.....	38
3.2.3. Određivanje specifične površine BET analizom	39
3.2.4. Određivanje izoelektrične točke.....	39

3.2.5. Dinamičko raspršenje svjetlosti	40
3.2.6. Površinska gustoća naboja	41
3.2.7. Određivanje površinskog potencijala korištenjem monokristalne elektrode	41
3.2.8. Adsorpcijska mjerenja.....	44
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	46
4.1. Sinteza nanočestica cerijevog oksida	46
4.2. Karakterizacija nanočestica cerijevog oksida	47
4.2.1. Veličina kristalita cerijevog oksida.....	47
4.2.2. Određivanje specifične površine BET analizom	48
4.2.3. Određivanje izoelektrične točke.....	49
4.2.4. Dinamičko raspršenje svjetlosti	51
4.2.5. Površinska gustoća naboja	53
4.2.6. Određivanje površinskog potencijala korištenjem monokristalne elektrode	56
4.3. Procjena parametara u električnom međupovršinskom sloju	58
4.4. Adsorpcija polielektrolita na nanočestice cerijevog oksida.....	63
4.4.1. Određivanje izoelektrične točke.....	63
4.4.2. Dinamičko raspršenje svjetlosti	65
4.4.3. Određivanje površinskog potencijala korištenjem monokristalne elektrode	67
4.4.4. Adsorpcijska mjerenja.....	70
§ 5. ZAKLJUČAK	75
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	77
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	78
§ 8. ŽIVOTOPIS	LXXXI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

KARAKTERIZACIJA MEĐUPOVRŠINA METALNI OKSID/VODENA OTOPINA POLIELEKTROLITA

Anja Sadžak

Čestice metalnih oksida u dodiru s vodenom otopinom elektrolita poprimaju naboj na površini, te dolazi stvaranja električnog međupovršinskog sloja. U sklopu diplomskog rada sintetizirane su i karakterizirane čestice cerijevog oksida, te su ispitana međupovršinska svojstva sustava cerijev oksid/vodena otopina elektrolita. Mjerenjem elektrokinetičkog potencijala i površinske gustoće naboja u ovisnosti o pH vrijednosti određene su izoelektrična točka i točka nul-naboja, dok je ovisnost površinskog potencijala o pH vrijednosti sustava ispitana korištenjem monokristalne elektrode. Također je istražena agregacija čestica mjerenjem hidrodinamičkog radijusa metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti. S obzirom da je površina čestica, ovisno o pH vrijednosti sustava pozitivno ili negativno nabijena, na čestice je adsorbiran negativno nabijeni polielektrolit, natrijev poli(stirensulfonat), te su navedena svojstva ispitana i nakon adsorpcije polielektrolita. Uz to, korištenjem UV-VIS spektrofotometrije provedena su adsorpcijska mjerenja, te je određena maksimalna površinska koncentracija adsorbiranog polielektrolita.

(80 stranica, 30 slika, 15 tablica, 49 literaturnih 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, cerijev oksid, električni međupovršinski sloj, polielektrolit

Mentor: Prof. dr. sc. Davor Kovačević
Neposredni voditelj: Dr. sc. Jasmina Salopek

Ocjenitelji:

1. Prof. dr. sc. Davor Kovačević
 2. Izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
 3. Izv. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
- Zamjena: Prof. dr. sc. Tajana Preočanin

Datum diplomskog ispita: 02. 02. 2018.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF METAL OXIDE/POLYELECTROLYTE AQUEOUS SOLUTION INTERFACES

Anja Sadžak

Metal oxide particles in aqueous solutions of electrolytes acquire surface charge, which leads to the formation of the electrical interfacial layer. In this thesis, cerium oxide nanoparticles were synthesized and characterized, and interfacial properties in electrolyte aqueous solution were studied. By measuring pH dependence of electrokinetic potential and surface charge density, isoelectric point and point of zero charge were determined. Furthermore, pH dependence of surface potential was estimated using single-crystal electrode. Aggregation of cerium oxide particles was examined by measuring the hydrodynamic radius. Since the surface of the particle can be positively or negatively charged, depending on the pH value, it was possible to adsorb the negatively charged polyelectrolyte, sodium poly(styrene sulfonate). Interfacial properties were examined after the adsorption. Finally, adsorption measurements were carried out using UV-VIS spectrophotometry which enabled determination of the maximum surface concentration of the adsorbed polyelectrolyte.

(80 pages, 30 figures, 15 tables, 49 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, cerium oxide, electrical interfacial layer, polyelectrolyte

Mentor: Dr. Davor Kovačević, Professor

Assistant mentor: Dr. Jasmina Salopek

Reviewers:

1. Dr. Davor Kovačević, Professor
 2. Dr. Iva Juranović Cindrić., Associate Professor
 3. Dr. Biserka Prugovečki, Associate Professor
- Substitute: Dr. Tajana Preočanin, Professor

Date of exam: 02. 02. 2018

§ 1. UVOD

Uranjanjem čestica metalnog oksida u vodenu otopinu polielektrolita dolazi do hidrolize površine i nastajanja hidroksidnih površinskih skupina ($\equiv\text{MOH}$). Hidroliza površine uzrokuje preraspodjelu naboja između čvrste i tekuće faze, što dovodi do povišenja potencijala površine koji se smanjuje s povećanjem udaljenosti od površine. U slučaju metalnih oksida, potencijal-odredbeni ioni su vodikovi i hidroksidni ioni. Nabijanjem površine dolazi do elektrostatskih interakcija između površinskih skupina i iona u otopini, pri čemu se istoimeni naboji odbijaju, a suprotni privlače, što dovodi do stvaranja električnog međupovršinskog sloja.

Struktura električnog međupovršinskog sloja metalni oksid/vodena otopina elektrolita najčešće se opisuje modelom električnog trosloja. U tom modelu definirane su sljedeće plohe: 0-ploha koju čine naboji nastali interakcijom s potencijal-odredbenim ionima; β -ploha koju čine asocirani protuioni, d-ploha koja predstavlja početak difuznog sloja, te elektrokinetička ploha koja čini granicu između pokretnog i nepokretnog dijela difuznog sloja. Svaka ploha karakterizirana je pripadnim potencijalom i površinskom gustoćom naboja. Na ravnotežu u međupovršinskom sloju utječu ionska jakost, prisutnost različitih iona, specifična adsorpcija iona, te ugradnja iona u samu strukturu.

Ovisno o pH vrijednosti otopine, površina metalnog oksida je pozitivno ili negativno nabijena, što omogućava adsorpciju suprotno nabijenog polielektrolita. Polielektroliti su makromolekule koje sadrže ponavljajuće jedinice koje mogu disociirati. Disocijacijom nastaju nabijene podjedinice, stoga se, ovisno o naboju, polielektroliti dijele na polikatione, polianione i poliamfolite. Odbojne elektrostatske interakcije među monomerima istoimenog naboja na polielektrolitnom lancu dovode do elektrostatskog vezanja suprotno nabijenih iona, što se naziva ionska kondenzacija. Iz tog razloga, na konformaciju polielektrolita značajno utječe ionska jakost, pri čemu pri višoj ionskoj jakosti dolazi do smatanja polielektrolitnog lanca koji poprima globularnu strukturu.

Polielektrolite je moguće adsorbirati na čestice, kao i na ravne površine. Adsorpcijom na površinu neutralne čestice dolazi do nabijanja površine, čime je omogućena upotreba takvih sustava kao ionskih izmjenjivača ili pročišćivača. Uz to, nalaze široku primjenu u medicini, gdje se koriste kao zaštitni slojevi implantata ili lijekova kod kojih se zahtijeva kontrolirano

otpuštanje. Adsorpcijom polielektrolita na ravnu površinu moguće je pripremiti podloge pogodne za rast bakterija, što nalazi široku primjenu u biokemiji i biomedicini. Oblaganjem sfernih čestica polielektrolitima, moguće je stvoriti šuplje strukture pogodne za prihvaćanje različitih manjih molekula, te njihovo kontrolirano otpuštanje. Uz to, uzastopnom adsorpcijom suprotno nabijenih polielektrolita, nastaju višeslojevi, različite debljine i naboja, što omogućava ciljanu pripravu površine željenih svojstava.

1.1. Cilj rada

Cilj ovog diplomskog rada bio je sintetizirati nanočestice cerijevog oksida, te ispitati međupovršinska svojstva u vodenoj otopini elektrolita prije i nakon adsorpcije polielektrolita. Difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku potvrđena je struktura sintetiziranih čestica, te izračunata veličina kristalita. Specifična površina određena je BET analizom.

Izoelektrična točka određena je mjerenjem elektrokinetičkog potencijala u ovisnosti o pH vrijednosti, pri čemu izoelektričnoj točki odgovara ona pH vrijednost u kojoj dolazi do promjene predznaka elektrokinetičkog potencijala. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala o pH vrijednosti ispitana je i nakon adsorpcije polielektrolita, uz pretpostavku da adsorpcija polielektrolita dovodi do prenabijanja površine.¹

Agregacija čestica, ovisno o pH vrijednosti sustava, ispitana je mjerenjem hidrodinamičkog radijusa agregata, te su ta mjerenja također provedena prije i nakon adsorpcije polielektrolita kako bi se istražio utjecaj polielektrolita na agregaciju.

Površinska gustoća naboja čestica određena je metodom temeljenom na mjerenju potencijala strujanja uzrokovanom električnim poljem nastalim kad se tekućina kreće preko površine čestica. U suspenziju se dodaje polielektrolit sve dok ne dođe do promjene predznaka potencijala strujanja, te se iz volumena i koncentracije dodanog polielektrolita računa površinska gustoća naboja. Mjerenja su provedena pri različitim pH vrijednostima, te pri dvije ionske jakosti, kako bi se potvrdila literaturno poznata činjenica da povećanje ionske jakosti dovodi do povećanja iznosa površinske gustoće naboja.^{2,3}

Ovisnost površinskog potencijala o pH vrijednosti ispitana je korištenjem monokristalne elektrode CeO_2 s (111) plohom. Mjeren je elektrodni potencijal, iz kojeg je procijenjen površinski potencijal monokristalne elektrode. Na temelju oblika krivulje ovisnosti površinskog potencijala o pH vrijednosti, moguće je pretpostaviti mehanizam protonacije

površine.⁴ Također je ispitan utjecaj polielektrolita na površinski potencijal, pri čemu je elektrodni potencijal mjeran prije i nakon dodatka polielektrolita. Polazna pretpostavka je bila da će adsorpcijom negativno nabijenog elektrolita na pozitivno nabijenu kristalnu plohu cerijevog oksida doći do smanjenja elektrodnog potencijala. Uz to, ispitana je ovisnost elektrodnog potencijala monokristalne elektrode o koncentraciji polielektrolita.

Na kraju, adsorpcija polielektrolita na čestice cerijevog oksida praćena je spektrofotometrijski, pri čemu je varirana koncentracija polielektrolita. Iz snimljenih spektara određena je ovisnost površinske koncentracije polielektrolita adsorbiranog na površinu o početnoj koncentraciji u otopini, te je procijenjena maksimalna površinska koncentracija.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Metalni oksidi

Oksidi velikog broja metala nalaze primjenu u kemiji, ekologiji i naftnoj industriji,⁵ te se njihova upotreba znatno povećala sredinom 20. stoljeća. U kemiji, najveću primjenu nalaze u selektivnoj katalizi. Poznat je velik broj metalnih oksida koji djeluju kao katalizatori. Za razumijevanje karakteristika samih spojeva, vrlo je važno poznavati molekularnu strukturu aktivnih mjesta metalnog oksida.

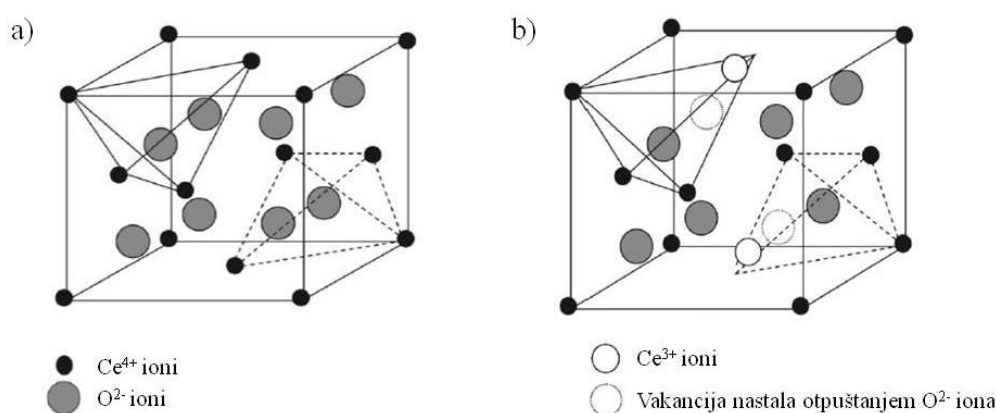
Metalni oksidi podložni su hidrataciji u vodenom mediju. Hidratizirani sloj na površini predstavlja tanki vodeni film koji je određen pH vrijednosti u točki nul-naboja (engl. *point of zero charge*, pH_{pzc}) hidratizirane površine. U točki nul-naboja, protonirana, pozitivno nabijena površinska mjesta u ravnoteži su s jednakim brojem deprotoniranih, negativno nabijenih površinskih mjesta te je ukupni naboj na površini jednak nuli. Pri pH vrijednostima višim od točke nul-naboja, površina je negativno nabijena, dok je pri pH vrijednostima nižim od točke nul-naboja površina pozitivno nabijena.

Struktura metalnih oksida izrazito ovisi o pH vrijednosti. Pri višim pH vrijednostima, hidratizirani metalni oksidi većine metala d-bloka prisutni su kao izolirane jedinice u otopini, opće formule MO_4^{n-} (npr. VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ...). Nasuprot tome, pri nižim pH vrijednostima, metalni oksidi tvore linearne polimerne lance (npr. $(\text{CrO}_3)_n$, $n \geq 2$) i klastere (npr. $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$).

Dehidratizirane površine metalnih oksida nemaju koordiniranu vodu, pa se njihova struktura razlikuje od one u vodenim otopinama. Iz tog razloga ne može se primijeniti model kojim se predviđa naboj na površini na temelju pH vrijednosti otopine i vrijednosti točke nul-naboja. Molekularna struktura dehidratiziranih metalnih oksida na površini slična je onoj u kristalnoj strukturi oksida, te, s obzirom da nemaju koordiniranu vodu, takvi metalni oksidi koordiniraju različite katione.⁶

2.1.1. Cerijev oksid

Cerij spada u skupinu lantanoida, te je u Zemljinoj kori najzastupljeniji od svih predstavnika svoje skupine. Za razliku od ostalih lantanoida, koji su stabilni samo u trovalentnom stanju, stabilan je i u četverovalentnom stanju, što omogućava lako izdvajanje cerija od ostalih lantanoida oksidacijom, pri čemu nastaje cerijev(IV) oksid.⁵ Cerijev oksid najviše se istražuje radi svojih katalitičkih svojstava, te su ta istraživanja većinom usmjerena na nanočestice cerijevog oksida (engl. *cerium oxide nanoparticles*, CNPs). S obzirom da može postojati kao Ce^{3+} i kao Ce^{4+} , oksidi koji nastaju su CeO_2 , odnosno Ce_2O_3 . Cerijev(IV) oksid ima strukturu fluorita, dok na površini istovremeno mogu biti prisutni i Ce^{3+} i Ce^{4+} ioni. Nedostatak naboja uzrokovan prisustvom Ce^{3+} iona kompenziran je vakancijama na položajima kisika u kristalnoj rešetci, stoga, na nanoskali, cerijev oksid posjeduje intrinzične defekte na tim položajima. Upravo su ti defekti reakcijska središta za katalitičke reakcije. Koncentracija vakancija raste sa smanjenjem veličine čestica, što omogućuje široku primjenu nanočestica u katalizi.



Standardni redukcijski potencijal $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ iznosi $E^\circ \approx 1,52$ V, što je značajno manje od ostalih lantanoida. S obzirom na relativno nizak standardni redukcijski potencijal, lako dolazi do izmjene Ce^{3+} i Ce^{4+} .

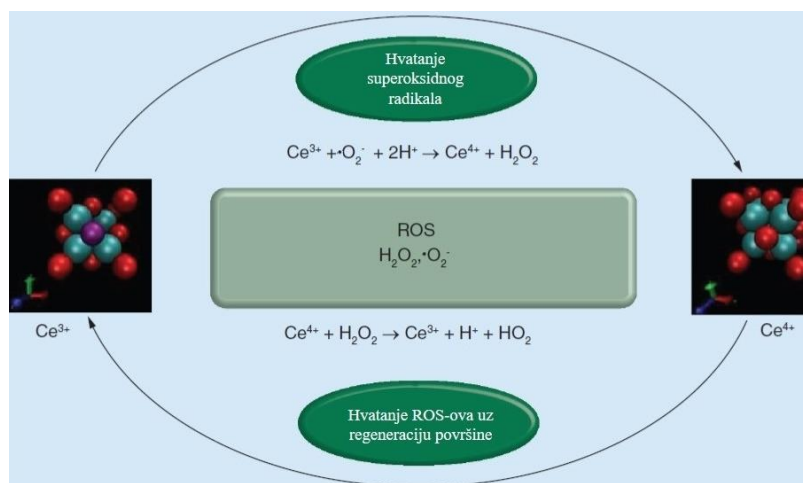
Postoji mnogo različitih metoda sinteze nanočestica cerijevog oksida, poput hidrolize, sonokemijske sinteze, elektrokemijske sinteze itd. Za biološku primjenu, metoda sinteze je ključna, s obzirom da se fizikalno-kemijska svojstva čestica razlikuju ovisno o korištenoj metodi, a ta svojstva određuju interakcije na međupovršini. Osim fizikalnih svojstava, na biokatalizu značajno utječe i omjer $Ce^{3+}:Ce^{4+}$, te promjena tog omjera na površini može značajno promijeniti interakcije do kojih dolazi.

Ovisno o omjeru Ce^{3+} i Ce^{4+} iona, nanočestice cerijevog oksida pokazuju različito katalitičko djelovanje. Jedna od značajnijih biokemijskih primjena je u uklanjanju reaktivnih kisikovih vrsta (engl. *reactive oxygen species*, ROS).⁸ Tijekom oksidativne fosforilacije, molekularni kisik koristi se kao elektron akceptor, pri čemu dolazi do prijenosa četiri elektrona, te nastanka vode. Međutim, ukoliko dođe do djelomične redukcije, nastaju spojevi štetni za organizam. Prijenosom jednog elektrona nastaje superoksidni ion ($O_2^{\cdot-}$), dok prijenosom dvaju elektrona nastaje peroksidni ion (O_2^{2-}):



Obje jedinice opasne su za organizam, te u tijelu postoje enzimi za njihovo uklanjanje. Superoksid dismutaza (engl. *superoxide dismutase*, SOD) katalizira pretvorbu dva superoksidna radikala u vodikov peroksid i molekularni kisik, dok katalaza uklanja vodikov peroksid katalizirajući njegovu pretvorbu u molekularni kisik i vodu.⁹

Ovisno o fizikalno-kemijskim svojstvima, nanočestice cerijevog oksida mogu oponašati djelovanje superoksid dismutaze ili katalaze, što znači da djeluju kao SOD mimetici,¹⁰ odnosno mimetici katalaze.¹¹ Nanočestice s većim udjelom reduciranog oblika (Ce^{3+}) na površini učinkovitije su kao SOD mimetici, dok su nanočestice s manjim udjelom reduciranog oblika učinkovite kao mimetici katalaze. Uz to, nanočestice s većim udjelom Ce^{4+} iona na površini, pokazale su se učinkovitima i za uklanjanje reaktivnih dušikovih vrsta (engl. *reactive nitrogen species*, RNS).¹²



Slika 2. Hvatanje reaktivnih kisikovih vrsta i regeneracija površine nanočestica cerijevog oksida.⁸

Iako se trenutno najviše istražuje katalitičko i antioksidativno djelovanje, nanočestice cerijevog oksida primjenu nalaze u različitim granama industrije, tehnologije i znanosti. Zahvaljujući slaboj topljivosti u vodi i kiselinama, učinkovito se koriste za brušenje i poliranje specijaliziranih stakala, primjerice zrcala u teleskopima, optičkih stakala u mikroskopima i prizmama, kao i dragog kamenja.¹³ Također se koriste kao katalizatori, te nosači katalizatora u industriji, kao senzori za plinove, dodatak porculanu i drugim materijalima, za pročišćavanje ispušnih plinova itd.¹⁴

2.2. Koloidni sustavi

Koloidni sustavi su sustavi koji imaju barem jednu „koloidnu“ dimenziju, što obično podrazumijeva veličinu između 1 nm i 1 μm. Prema broju „koloidnih“ dimenzija razlikuju se čestice (tri koloidne dimenzije), štapići ili niti (dvije koloidne dimenzije) te filmovi i međupovršine (jedna koloidna dimenzija). Postoji velik broj koloidnih sustava od iznimne važnosti, te je vrlo važno razumjeti pojave do kojih dolazi u tim sustavima.

Tablica 1. Tipovi koloidnih sustava.¹⁵

	DISPERGIRANA FAZA		
DISPERZNO SREDSTVO	Plinovito	Tekuće	Čvrsto
Plinovito		Tekući aerosol	Čvrsti aerosol
Tekuće	Pjena	Emulzija	Koloidna otopina, suspenzija
Čvrsto	Čvrsta pjena	Čvrsta emulzija	Čvrsti sol

2.2.1. Svojstva koloidnih sustava

Koloidi imaju velik omjer površine prema volumenu. Na međupovršini dispergirana faza/disperzno sredstvo može doći do različitih pojava, poput adsorpcije, te dolazi do formiranja električnog međupovršinskog sloja. Za razumijevanje fizikalno-kemijskih svojstava sustava nužno je razumijevanje tih pojava.

Jedno od najizraženijih svojstava koloidnih čestica je Brownovo gibanje. Kao ključna posljedica kinetičke teorije plinova, u odsustvu vanjskih sila, sve čestice u suspenziji imaju jednaku prosječnu translacijsku kinetičku energiju. Kretanje takvih čestica je nasumično, te je uzrokovano slučajnim sudarima s ostalim molekulama i stijenkama posude u kojoj se suspenzija nalazi. Sudari mijenjaju smjer i brzinu čestice, što dovodi do „cik-cak“ gibanja, poznatog i kao termalno, odnosno Brownovo gibanje. Iako nije moguće mjeriti trenutnu brzinu čestice koja se giba na ovakav način, moguće je izračunati srednji pomak čestice nakon nekog vremena, koji ovisi o difuzijskom koeficijentu (u kojem je sadržana ovisnost o temperaturi i viskoznosti) i vremenu.

Za koloidne sustave karakteristično je da pokazuju Tyndallov efekt, odnosno raspršuju svjetlost, te je na temelju toga moguće razlikovati koloidne suspenzije od otopina. S obzirom da su molekule u otopinama premalih dimenzija da bi došlo do značajnog raspršenja, usmjeravanjem zrake svjetlosti kroz uzorak može se utvrditi radi li se o suspenziji ili otopini. Koloidne čestice u suspenziji raspršuju svjetlost u svim smjerovima, te intenzitet raspršenja ovisi o frekvenciji svjetla i gustoći čestica. Svjetlost većih valnih duljina će se propustiti, dok će se ona manjih valnih duljina raspršiti. Tyndallov efekt koristi se za određivanje veličine i gustoće čestica u aerosolu i ostalim koloidnim sustavima.¹⁶

2.2.2. Interakcije u koloidnim sustavima

U većini koloidnih sustava najveću važnost imaju intermolekularne (ili interatomske) interakcije koje djeluju između nevezanih atoma ili molekula na udaljenostima mnogo većima od duljine kemijske veze. Takve interakcije ponekad se nazivaju i fizikalnima, čime se naglašava da ne dolazi do kemijske reakcije, niti do stvaranja kemijskih veza. Iako se ne radi o kemijskim vezama, ovakav tip interakcija određuje svojstva mnogih materijala, koloidnih, te bioloških sustava.¹⁷

Nekovalentne interakcije mogu se podijeliti u nekoliko kategorija, u koje spadaju interakcije između nabijenih čestica, odnosno iona, te interakcije između nenabijenih molekula i atoma. Ukoliko su u sustavu nabijene vrste, dolazi do ion-ion interakcija, ion-dipol interakcija, te interakcija ion-inducirani dipol. Interakcije između nenabijenih vrsta uključuju dipol-dipol, dipol-inducirani dipol i inducirani dipol-inducirani dipol interakcije, te se takve interakcije često nazivaju i van der Waalsovima interakcijama.¹⁸

Ion-ion interakcije su interakcije između dvije nabijene jedinice, te su u većini sustava najjače fizikalne interakcije. Energija interakcije između dva točkasta naboja Q_1 i Q_2 jednaka je:

$$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (3)$$

pri čemu je ϵ_0 permitivnost vakuuma ($\epsilon_0 \approx 8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$), ϵ_r relativna permitivnost medija, a r udaljenost između dva naboja. Iz ovisnosti o permitivnosti medija, vidljivo je da otapalo snažno utječe na interakcije između dva iona. Iako je izvedena za dvije nabijene čestice, rezultati predviđeni jednačinom (1) razlikuju se od eksperimentalnih rezultata. To je posljedica činjenice da se u teorijskim predviđanjima zanemaruju interakcije promatranih iona sa svim ostalim ionima. Interakcije sa suprotno nabijenim ionima u otopini dovode do zasjenjenja naboja, te su interakcije slabije nego što je to teorijski predviđeno.

Ion-dipol interakcije slabije su od ion-ion interakcija, ali su u većini slučajeva jače od svih interakcija koje uključuju samo nenabijene vrste. Energija interakcije jednaka je negativnom skalarnom produktu vektora električnog polja i dipolnog momenta:

$$V(r, \theta) = -\frac{Q\mu \cos(\theta)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} = -\frac{(ze)\mu \cos(\theta)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \quad (4)$$

pri čemu je θ kut između vektora dipolnog momenta i vektora koji spaja položaj iona i centra naboja dipola, μ dipolni moment, z nabojni broj iona, a e elementarni naboj ($e \approx 1,602 \times 10^{-19}$ C). Relativne orijentacije dipolnih molekula nisu jednako vjerojatne, već su one nižih energija favorizirane, stoga se izraz (2) mora uprosječiti po kutevima. Prilikom uprosječivanja po kutevima, potrebno je energiju pri svakoj orijentaciji pomnožiti s odgovarajućim Boltzmannovim faktorom koji opisuje vjerojatnost da se sustav nađe u toj orijentaciji, te se dobiva izraz:

$$\langle V(r) \rangle = -\frac{1}{3k_B T} \left(\frac{Q\mu}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right) \cdot \frac{1}{r^4} \quad (5)$$

pri čemu je k_B Boltzmannova konstanta ($k_B \approx 1,3806 \times 10^{-23}$ m² kg s⁻² K⁻¹), a T temperatura.

Ukoliko se ion nađe u blizini nepolarne molekule, u molekuli se inducira dipol, ovisno o polarizabilnosti molekule. Orijetacija dipola ovisi o naboju iona s kojim je u interakciji, no u oba slučaja (anion ili kation) dolazi do privlačnih interakcija. Energija interakcije jednaka je:

$$V(r) = \frac{-\alpha(ze)^2}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)2r^4} \quad (6)$$

pri čemu je α polarizabilnost molekule, veličina koja opisuje vezu između vanjskog električnog polja i dipola koji nastaje uslijed njegovog djelovanja na molekulu.

U slučaju kad se dvije molekule s dipolnim momentima μ_1 i μ_2 približavaju jedna drugoj, dolazi do dipol-dipol interakcija između krajeva dipola, analogno interakciji između krajeva dvaju magneta. Za dva dipola na udaljenosti r , interakcijska energija jednaka je:

$$V(r, \theta_1, \theta_2, \phi) = -\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi). \quad (7)$$

Interakcija je maksimalna kada dipoli leže na pravcu ($\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$), pa energija interakcije postaje:

$$V(r, 0, 0, \phi) = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^3}. \quad (8)$$

Za molekule koje mogu slobodno i neovisno rotirati, interakcija između dipola bila bi jednaka nuli – suprotni parcijalni naboji jednako su međusobno udaljeni kao i krajevi dipola istog predznaka naboja, pa se privlačenje i odbijanje poništavaju. Međutim, s obzirom da potencijalna energija ovisi o relativnoj orijentaciji, molekule ne mogu slobodno rotirati, već su favorizirane orijentacije niže energije. Iz tog razloga, kao i u slučaju ion-dipol interakcija, postoji prosječna interakcijska energija različita od nule:

$$\langle V \rangle = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^6}. \quad (9)$$

Ovaj izraz odgovara interakcijskoj energiji dvaju dipola na udaljenosti r , te se često naziva i Keesomova interakcija.

Dipol-inducirani dipol interakcije su interakcije između polarne i nepolarne molekule, te su slične onima između iona i nepolarne molekule. Razlika je u tome što se dipol inducira kao posljedica električnog polja dipola polarne molekule. Za dipolni moment μ orijentiran pod kutem θ u odnosu na pravac koji povezuje polarnu i nepolarnu molekulu, električno polje koje djeluje na nepolarnu (ali polarizabilnu) molekulu je:

$$E = \frac{\mu(1 + 3\cos^2\theta)^{\frac{1}{2}}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^3}. \quad (10)$$

Interakcijska energija jednaka je:

$$V(r, \theta) = -\frac{1}{2}\alpha E^2 = \frac{-\mu\alpha(1 + 3\cos^2\theta)}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 r^6}. \quad (11)$$

Za uobičajene vrijednosti μ i α , interakcija nije dovoljno jaka da bi se dvije molekule potpuno orijentirale jedna prema drugoj, stoga se uzima prosječna vrijednost funkcije $\cos^2\theta$ koja iznosi 1/3. Energija interakcije tada je jednaka:

$$V(r) = \frac{-\mu^2\alpha_0}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6}. \quad (12)$$

Disperzijske, odnosno Londonove sile naziv je za privlačne interakcije između dva inducirana dipola. Takve interakcije značajno doprinose ukupnim van der Waalsovima silama, te su ključan faktor u mnogim procesima poput adsorpcije, agregacije, flokulacije, adhezije, itd. Mogu djelovati i na udaljenostima do 10 nm. Za sustav s dva atoma (ili molekule), koji se kreću određenom brzinom, s vremenom može doći do asimetrične raspodjele elektrona oko jezgre. Takva nejednaka količina naboja stvara dipol koji generira električno polje. Nastalo električno polje može inducirati dipol u drugoj molekuli, te kao posljedica, dolazi do interakcija između dvije vrste. Jačina disperzijskih interakcija ovisi o polarizabilnosti molekule u kojoj dolazi do asimetrične raspodjele elektrona, te o polarizabilnosti molekule u kojoj se inducira dipol. Interakcije koje nastaju između dva inducirana dipola najčešće se opisuju Londonovom formulom:

$$V(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 r^6} \cdot \frac{E_{i1} E_{i2}}{E_{i1} + E_{i2}} \quad (13)$$

pri čemu su E_{i1} i E_{i2} energije ionizacije.

Postoje tri različite vrste van der Waalsovih interakcija, te su takve interakcije na velikim udaljenostima pretežito privlačne. Sva tri doprinosa recipročno ovise o šestoj potenciji udaljenosti dva središta atoma ili molekula. Ukupna energija van der Waalsovih interakcija jednaka je zbroju sva tri tipa interakcija:

$$V_{vdw} = -\frac{[3\alpha_1\alpha_2 E_{i1} E_{i2} / 2(E_{i1} + E_{i2})] + (\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1) + (\mu_1^2 \mu_2^2 / 3k_B T)}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 r^6} = -2\epsilon \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \quad (14)$$

gdje su ϵ i r_0 parametri u kojima su sadržane sve konstante koje opisuju van der Waalsove interakcije.

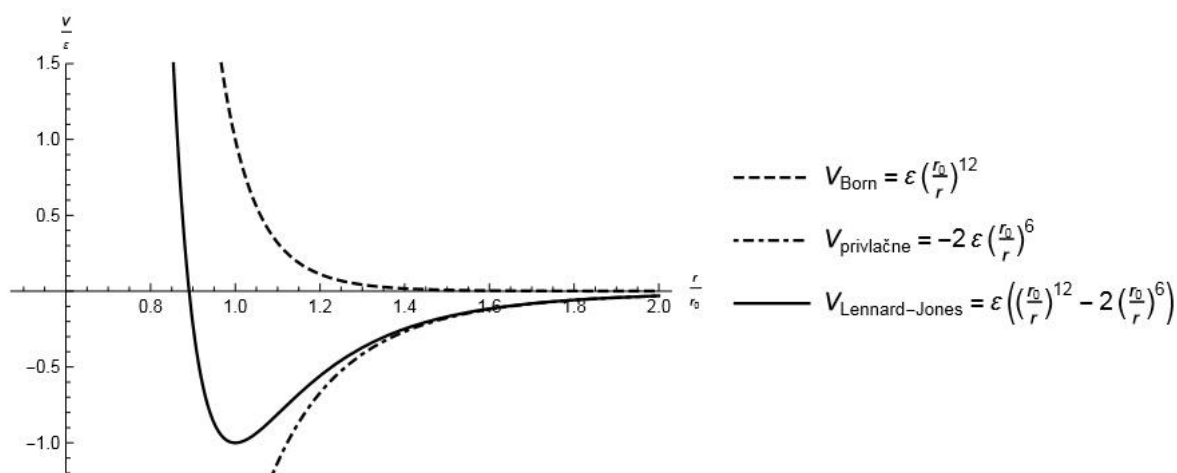
Ukoliko se dvije čestice približavaju sve više i više, na malim udaljenostima javljaju se odbojne sile koje onemogućuju prodiranje dvaju čestica. Odbojne sile posljedica su odbijanja elektronskih oblaka, te se nazivaju Bornova odbijanja. Radi jednostavnosti, te interakcije aproksimiraju se jednadžbom:

$$V(r) = \epsilon \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} . \quad (15)$$

Ukupna potencijalna energija interakcija jednaka je zbroju privlačnih i odbojnih interakcija:

$$V = \varepsilon \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right) \quad (16)$$

gdje prvi član odgovara odbijanjima, a drugi član privlačenjima. Jednadžba (14) često se naziva i Lennard-Jonesovim potencijalom.¹⁷



Slika 3. Ovisnost potencijalne energije interakcija o udaljenosti atoma ili molekula.

Iz slike 3 vidljivo je da r_0 opisuje položaj minimuma, a ε dubinu potencijalne jame.

2.3. Električna svojstva koloidnih sustava

2.3.1. Električni međupovršinski sloj

U dodiru s vodenom otopinom, većina tvari čvrste faze poprima naboj na površini, što dovodi do preraspodjele naboja na međupovršini između čvrste i tekuće faze. Naboj na površini uzrokuje viši potencijal površine, koji se smanjuje s povećanjem udaljenosti od čvrste površine. Najčešći mehanizmi nabijanja površine su ionizacija, adsorpcija iona i disocijacija. Nabijena površina privlači ione suprotnog naboja, te odbija ione istoimenog naboja, što dovodi do stvaranja električnog međupovršinskog sloja (engl. *electrical interfacial layer*, EIL). Teorija električnog međupovršinskog sloja bavi se raspodjelom iona uz površinu, te potencijalima odgovarajućih ploha uz nabijenu površinu.

U slučaju metalnih oksida prilikom protonacije ili deprotonacije hidroksilnih skupina dolazi do nabijanja površine, ovisno o pH vrijednosti. Ako se površina nabija negativno, uz površinu se nalazi višak aniona u odnosu na katione, te će se pripadni kationi pod djelovanjem elektrostatskih privlačnih sila, raspodijeliti u vodenoj fazi u blizini površine. Analogno, ukoliko je površina nabijena pozitivno, uz površinu se nalazi višak kationa u odnosu na anione, te će se pod utjecajem elektrostatskih privlačnih sila anioni smještati u blizini površine. Ioni mogu biti asocirani, odnosno vezani za adsorbirane ione ili statistički raspodijeljeni u jednom sloju uz nabijenu površinu. Debljina sloja je udaljenost od nabijene površine na kojoj se postiže električna neutralnost, te odgovara Debyeovoj duljini:

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{2Le^2 I_c}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT}{2F^2 I_c}} \quad (17)$$

pri čemu je L Avogadrova konstanta ($L \approx 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), I_c ionska jakost, F Faradeyeva konstanta ($F = 96485,34 \text{ C mol}^{-1}$), a R opća plinska konstanta ($R \approx 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).¹⁶

2.3.2. Modeli električnog međupovršinskog sloja

Krajem 19. stoljeća javljaju se prvi pokušaji opisivanja električnog međupovršinskog sloja. Prvi model predložio je Helmholtz 1879. godine.¹⁹ U tom modelu međupovršina se smatra pločastim kondenzatorom u kojem jednu plohu čini sloj adsorbiranih iona na površini, dok drugi sloj čine suprotno nabijeni ioni. Površina metala odgovara 0-plohi, dok se centri asociranih proutiona nalaze na β -plohi. Odnos potencijala i gustoće naboja opisuje se jednadžbom:

$$\Psi_0 - \Psi_\beta = \frac{\sigma_0}{C} \quad (18)$$

gdje su Ψ_0 i Ψ_β potencijali na 0-plohi, odnosno β -plohi, σ_0 površinska gustoća naboja, a C kapacitet pločastog kondenzatora. Za Helmholtzov model karakteristično je da su gustoće naboja na 0- i β -plohi jednake po iznosu, ali suprotnog predznaka: $\sigma_0 = -\sigma_\beta$. Potencijal unutar sloja linearno pada s udaljenošću od 0-plohe.

Gouy i Chapman¹⁹ pokušali su unaprijediti model i ukloniti nedostatke Helmholtzovog modela. Pretpostavili su da asocirani protuioni ne čine monosloj iona, već su raspršeni unutar difuznog sloja, te se nalaze na različitim udaljenostima od površine. Početak difuznog sloja karakteriziran je d-plohom potencijala Ψ_d . Ioni su raspoređeni statistički, te njihova raspodjela ovisi o termičkom gibanju i elektrostatskim interakcijama između iona i nabijene površine. Koncentracija asociranih protuiona u području bližem površini raste, kao posljedica privlačnih sila. Ioni istoimenih naboja odbijaju se od površine, te njihova koncentracija pada sa smanjenjem udaljenosti od nabijene površine. U ovom modelu debljina međupovršinskog sloja nije točno definirana. Debljina difuznog sloja, analogno Debye-Hückelovoj teoriji jakih elektrolita, odgovara debljini ionske atmosfere. U slučaju simetričnog, 1:1 elektrolita, veza između površinskih gustoća naboja σ_d , σ_s i elektrostatskog potencijala Ψ_d , na temelju Gouy-Chapmanove teorije, dana je jednadžbom:

$$\sigma_d = -\sigma_s = -\sqrt{8RT\varepsilon I_c} \sinh(-F\Psi_d/2RT) \quad (19)$$

ili

$$\Psi_d = \frac{2RT}{F} \operatorname{arsinh} \frac{\sigma_d}{\sqrt{8RT\varepsilon I_c}} \quad (20)$$

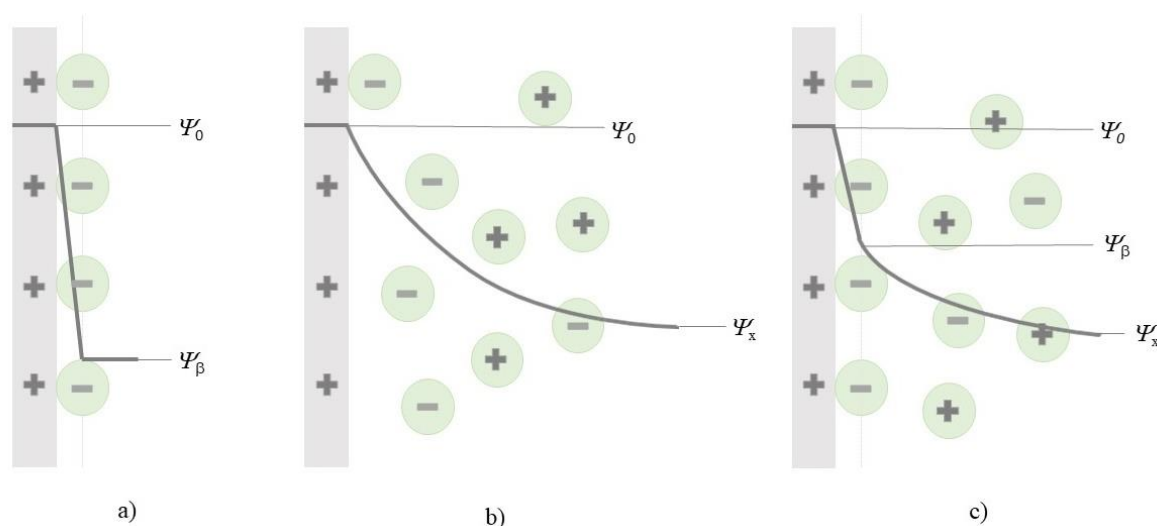
gdje je ε permitivnost medija. Ovisnost potencijala na nekoj udaljenosti x od d-plohe, dana je izrazom:

$$\Psi_x = \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{\exp(-\kappa x) + \tanh(F\Psi_d/4RT)}{\exp(-\kappa x) - \tanh(F\Psi_d/4RT)} \right) \quad (21)$$

pri čemu je κ Debye-Hückelova recipročna debljina ionske atmosfere, te ovisi o ionskoj jakosti, permitivnosti otapala i termodinamičkoj temperaturi (jednadžba (17)).

Daljnje poboljšanje u Gouy-Chapmanov model uvodi Stern koji dodaje još jedan, adsorpcijski sloj. Adsorpcijski sloj je sloj iona asociranih uz samu površinu. Ti ioni svojim nabojem djelomično kompenziraju naboj površine. Stern pretpostavlja da ioni imaju konačne dimenzije, te da postoji najmanja udaljenost iona od površine koja odgovara efektivnom radijusu iona. Također, pod djelovanjem adsorpcijskih i elektrostatskih sila, dio iona privučen je na površinu i adsorbira se na aktivna mjesta. Ovaj model je kombinacija Helmholtzovog i

Gouy-Chapmanovog modela električnog međupovršinskog sloja. U unutarnjem sloju ovisnost potencijala o udaljenosti je linearna, a u difuznom sloju potencijal opada nelinearno, s povećanjem udaljenosti protuiona od površine. U difuznom dijelu sloja ioni su statistički raspoređeni. Takav model naziva se Gouy-Chapman-Sternov model i osnova je većine modela kojima se opisuje struktura električnog međupovršinskog sloja.²⁰



Slika 4. Modeli međupovršinskog sloja: a) Helmholtzov model, b) Gouy-Chapmanov model, c) Gouy-Chapman-Sternov model

2.3.3. Međupovršinski sloj metalni oksid/vodena otopina elektrolita

Modeli koji opisuju električni međupovršinski sloj na međupovršini kruto/tekuće generalno se razlikuju po broju slojeva, odnosno ravnina na koje je podijeljen električni međupovršinski sloj. Najčešće korišteni model je model električnog trosloja, koji se izvodi iz Gouy-Chapman-Sternovog modela. Površinski potencijal Ψ_0 i površinska gustoća naboja σ_0 odgovaraju 0-plohi koju čine naboji na površini, nastali interakcijom s potencijal-odredbenim ionima. Središta asociiranih protuiona smještena su na β -plohi te njihova udaljenost od površine ovisi o efektivnoj veličini iona. Toj plohi odgovara potencijal Ψ_β i površinska gustoća naboja σ_β . Sloj između 0- i β -plohe naziva se Helmholtzov sloj. Dio električnog međupovršinskog sloja u kojem su prisutne samo elektrostatske interakcije naziva se difuzni sloj. Početak difuznog sloja označava d-ploha. Raspodjela iona u difuznom sloju ovisi o elektrostatskom potencijalu Ψ_d , permitivnosti međupovršinske regije, termičkoj energiji i koncentraciji iona, te je opisana Gouy-Chapmanovom teorijom. Odgovarajuća površinska gustoća naboja je σ_d .

Sloj između β - i d-plohe naziva se vanjski sloj. Ponekad se sloj između 0- i β -plohe naziva unutarnji Helmholtzov sloj, kako bi se razlikovao od vanjskog Helmholtzovog sloja koji označava sloj između β - i d-plohe. Elektrokinetički ζ -potencijal odgovara e-plohi koja se nalazi unutar difuznog sloja. Elektrokinetička ploha čini granicu između pokretnog i stacionarnog dijela difuznog sloja. Prilikom gibanja nabijenih čestica, dio se otopine giba zajedno s česticom, dok ostatak otopine miruje. Elektrokinetički potencijal predstavlja otpor kidanju nabijenih slojeva oko čestice i ima karakterističnu vrijednost za neki sustav.

Zbog uvjeta elektroneutralnosti sustava, ukupna gustoća naboja na površini jednaka je nuli:

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0. \quad (22)$$

Iz tog proizlazi da je površinska gustoća naboja u difuznom sloju jednaka po iznosu, ali suprotnog predznaka gustoći naboja vezanog za površinu (σ_s).

Na temelju modela električnog trosloja, unutarnji Helmholtzov sloj može se smatrati pločastim kondenzatorom kojeg čine dvije plohe: 0- i β -ploha. S obzirom da je udaljenost između ravnina određena efektivnom veličinom ionskih vrsta, kapacitet C_1 izražava se po jedinici površine, te ovisi o udaljenosti d i permitivnosti:

$$C_1 = \frac{\varepsilon}{d}. \quad (23)$$

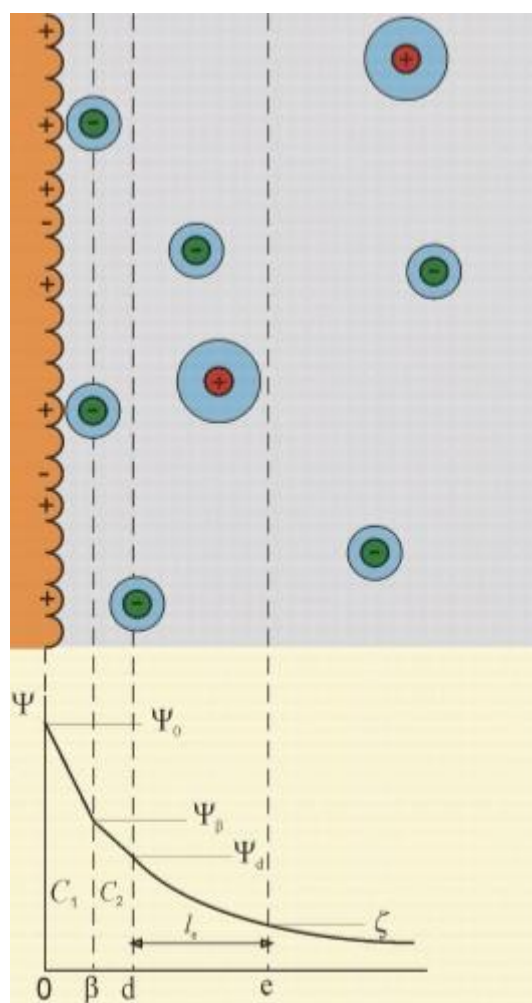
Pretpostavlja se da je kapacitet C_1 konstantan, te se može definirati:

$$C_1 = \frac{\sigma_0}{\psi_0 - \psi_\beta}. \quad (24)$$

Vanjski sloj, odnosno sloj između β - i d-plohe može se smatrati drugim kondenzatorom kapaciteta C_2 :

$$C_2 = \frac{\sigma_s}{\psi_\beta - \psi_d} = \frac{-\sigma_d}{\psi_\beta - \psi_d}. \quad (25)$$

Kao i u slučaju kapaciteta C_1 , i kapacitet C_2 pretpostavlja se konstantnim.²⁰



Slika 5. Opći model električnog međupovršinskog sloja.²¹

2.3.4. Ravnoteže u međupovršinskom sloju

Površina čestice metalnog oksida u vakuumu sastoji se od atoma metala i atoma kisika. Uranjanjem takve čestice u otopinu elektrolita dolazi do hidrolize površine i nastajanja hidroksidnih površinskih skupina ($\equiv\text{MOH}$). Na površini takvih čestica potencijal-odredbeni ioni reagiraju s površinskim skupinama te dolazi do nabijanja površine. Za metalne okside, potencijal-odredbeni ioni su vodikovi i hidroksidni ioni. Na nabijene površinske skupine mogu se asocirati protuioni ili može doći do stvaranja kompleksa navedenih protuiona s ionima, što se naziva specifična adsorpcija. Proces električnog nabijanja površine metalnog oksida u vodenom mediju opisuje se modelom površinskog kompleksiranja (engl. *Surface Complexation Model*, SCM). Taj model pretpostavlja reakciju nabijene površine s

protuionima, te u obzir uzima strukturu električnog međupovršinskog sloja. Do nabijanja površine može doći različitim mehanizmima: mehanizam protonacije u jednom koraku (1-pK), mehanizam protonacije u dva koraka (2-pK), MUSIC model (engl. *multi-site complexation*) itd.

Ravnoteža u međupovršinskom sloju može se prikazati uobičajenim termodinamičkim opisom, ukoliko se aktiviteti i međupovršinske vrste prikladno definiraju. Termodinamička konstanta ravnoteže, K° , definirana je izrazom:

$$K^\circ = \prod_B a_B^{\nu_B} \quad (26)$$

gdje je a_B relativni aktivitet, a ν_B stehiometrijski koeficijent vrste B koja sudjeluje u reakciji. Relativni aktivitet ovisi o odabiru standardnog stanja, a za međupovršinske vrste, jednak je:

$$a_B = \gamma_B \cdot \frac{\Gamma_B}{\Gamma^\circ} \quad (27)$$

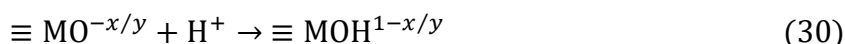
gdje je Γ_B površinska koncentracija. Standardna vrijednost površinske koncentracije je $\Gamma^\circ = 1 \text{ mol m}^{-2}$. Koeficijent aktiviteta γ_B povezan je s razlikom kemijskih potencijala između idealnog i realnog stanja. Idealno stanje definirano je kao stanje u kojem nema elektrostatskih interakcija, odnosno odgovarajući elektrostatski potencijal ima vrijednost nula. Sukladno tome, za vrstu B, nabojnog broja z_B , na koju djeluje elektrostatski potencijal Ψ_B vrijedi:

$$RT \ln \gamma_B = \Delta \mu_B = \mu_B^{\text{real}} - \mu_B^{\text{ideal}} = z_B \cdot F \cdot \Psi_B. \quad (28)$$

Za ionske asocijate u međupovršinskom sloju u obzir se mora uzeti činjenica da se ponašaju kao orijentirani dipoli, tako da su dvije nabijene skupine izložene različitim elektrostatskim potencijalima. Primjerice, asocijacijom jednovalentnih protiona C^+ s površinom S^- nastaje ionski par $S^- \cdot C^+$. Ti ionski parovi orijentirani su tako da je nabijena strana S^- izložena potencijalu Ψ_0 , dok je strana C^+ okrenuta prema tekućoj fazi i izložena potencijalu Ψ_β . Na temelju toga, vrijedi sljedeća jednakost:

$$RT \ln \gamma_{S^{-}C^{+}} = F(-\Psi_0 + \Psi_\beta). \quad (29)$$

Prema 1-pK mehanizmu, ravnoteža na površini opisuje se reakcijom protonacije u jednom koraku:

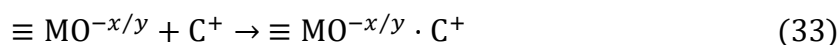
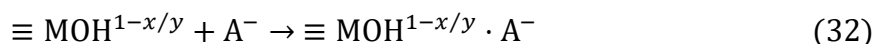


gdje su $-x/y$ i $1-x/y$ nabojni brojevi površinskih skupina koji ovise o koordinaciji metalnog atoma u metalnom oksidu.²²

Izraz za termodinamičku konstantu ravnoteže glasi:

$$K_{x/y}^\circ = \exp(\Psi_0 F/RT) \cdot \frac{\{\equiv MOH^{1-x/y}\}}{\{\equiv MO^{-x/y}\} \cdot a_{H^+}}. \quad (31)$$

Efektivni naboj površine smanjuje se asocijacijom aniona A^- i kationa C^+ na suprotno nabijena površinska mjesta:



Termodinamičke konstante ravnoteže tih površinskih reakcija su:

$$K_{A1}^\circ = \exp(-\Psi_\beta F/RT) \cdot \frac{\{\equiv MOH^{1-x/y} \cdot A^-\}}{\{\equiv MOH^{1-x/y}\} \cdot a_{A^-}} \quad (34)$$

$$K_{C1}^\circ = \exp(\Psi_\beta F/RT) \cdot \frac{\{\equiv MO^{-x/y} \cdot C^+\}}{\{\equiv MO^{-x/y}\} \cdot a_{C^+}}. \quad (35)$$

Prema 2-pK mehanizmu, protonacija površinskih skupina metalnog oksida događa se u dva koraka:





Jednadžbe se također mogu napisati u suprotnom smjeru, odnosno može doći do deprotonacije amfoternih $\equiv\text{MOH}$ skupina. Termodinamičke konstante ravnoteže tih površinskih reakcija su:

$$K_1^\circ = \exp(\Psi_0 F / RT) \cdot \frac{\{\equiv \text{MOH}\}}{\{\equiv \text{MO}^-\} \cdot a_{\text{H}^+}} \quad (38)$$

$$K_2^\circ = \exp(\Psi_0 F / RT) \cdot \frac{\{\equiv \text{MOH}_2^+\}}{\{\equiv \text{MOH}\} \cdot a_{\text{H}^+}} \quad (39)$$

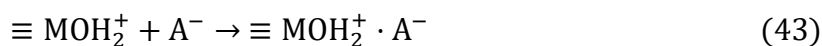
pri čemu su koeficijenti aktiviteta površinskih skupina:

$$\gamma(\equiv \text{MO}^-) = \exp(-F\Psi_0 / RT) \quad (40)$$

$$\gamma(\equiv \text{MOH}_2^+) = \exp(F\Psi_0 / RT) \quad (41)$$

$$\gamma(\equiv \text{MOH}) = 1. \quad (42)$$

Na temelju 2-pK mehanizma, do smanjenja efektivnog naboja površine također dolazi asocijacijom protuiona na slobodna mjesta na površini:



pri čemu su odgovarajuće termodinamičke konstante ravnoteže:

$$K_{\text{A}2}^\circ = \exp(-\Psi_\beta F / RT) \cdot \frac{\{\equiv \text{MOH}_2^+ \cdot \text{A}^-\}}{\{\equiv \text{MOH}_2^+\} \cdot a_{\text{A}^-}} \quad (45)$$

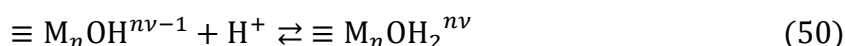
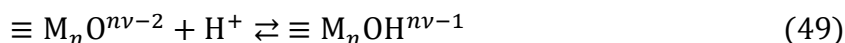
$$K_{\text{C}2}^\circ = \exp(\Psi_\beta F / RT) \cdot \frac{\{\equiv \text{MO}^- \cdot \text{C}^+\}}{\{\equiv \text{MO}^-\} \cdot a_{\text{C}^+}} \quad (46)$$

Koeficijenti aktiviteta ionskih parova jednaki su:

$$\gamma(\equiv \text{MO}^{-}\cdot\text{C}^{+}) = \exp(F(-\Psi_0 + \Psi_\beta)/RT) \quad (47)$$

$$\gamma(\equiv \text{MOH}_2^{+} \cdot \text{A}^{-}) = \exp(F(-\Psi_0 - \Psi_\beta)/RT). \quad (48)$$

MUSIC model u obzir uzima činjenicu da je površina metalnog (hidr)oksida heterogena, u smislu da određene površinske skupine mogu imati različitu reaktivnost. Afinitet prema protonima, koji je povezan s formalnim nabojem kisika na površini, opisan je sljedećim jednadžbama:



gdje je n broj metalnih iona, a v je red veze. Odgovarajuće konstante ravnoteže dane su izrazima:

$$K_{nv-2}^{\circ} = \exp(\Psi_0 F/RT) \cdot \frac{\{\equiv \text{M}_n\text{OH}^{nv-1}\}}{\{\text{M}_n\text{O}^{nv-2}\} \cdot a_{\text{H}^{+}}} \quad (51)$$

$$K_{nv-1}^{\circ} = \exp(\Psi_0 F/RT) \cdot \frac{\{\equiv \text{M}_n\text{OH}_2^{nv}\}}{\{\text{M}_n\text{OH}^{nv-1}\} \cdot a_{\text{H}^{+}}} \quad (52)$$

MUSIC model razmatra ravnoteže na međupovršini uzimajući u obzir kristalografsku raspodjelu površinskih mjesta na dominantnoj kristalografskoj plohi čestica. Ravnotežu reakcija koje se događaju na površini moguće je opisati korištenjem uobičajenih termodinamičkih izraza. Prednost takvog pristupa leži u činjenici da je iz tih izraza lako doći do ostalih termodinamičkih parametara, poput Gibbsove energije, entalpije i entropije. Također, moguće je povezati konstante površinskih reakcija sa konstantama reakcija u otopinama.²⁰

2.3.5. Elektroneutralnost površine

Elektroneutralnost površine opisuje se trima veličinama: točkom nul-naboja (engl. *point of zero charge*, pH_{pzc}), izoelektričnom točkom (engl. *isoelectric point*, pH_{iep}) i točkom nul-potencijala (engl. *point of zero potential*, pH_{pzp}).

Točka nul-naboja opisuje stanje površine kada je površinska gustoća naboja na 0-plohi jednaka nuli. Naboj na 0-plohi određen je aktivitetom potencijal-odredbenih iona. Izoelektrična točka je pH vrijednost u kojoj elektrokinetički potencijal doseže vrijednost 0 mV i mijenja predznak. U tom trenutku prisutna je jednaka količina pozitivnog i negativnog naboja, što daje neto naboj površine nula. Za mjerenje izoelektrične točke koriste se elektrokinetičke metode, primjerice, elektroforeza. Točka nul-potencijala opisuje stanje sustava kad je površinski potencijal (Ψ_0) jednak nuli.

U slučaju kada sustav sadrži samo potencijal-odredbene ione, izoelektrična točka jednaka je točkama nul-potencijala i nul-naboja. S druge strane, ukoliko sustav sadrži još neke ione, dolazi do adsorpcije te se izoelektrična točka i točka nul-potencijala razlikuju. Taj efekt posebno je izražen pri višim ionskim jakostima. Ukoliko dolazi do specifične adsorpcije aniona, izoelektrična točka pomiče se prema nižim pH vrijednostima, a točka nul-potencijala prema višim pH vrijednostima, dok je kod adsorpcije kationa promjena suprotna.

Asocijacija protuiona većinom se ne smatra specifičnom adsorpcijom, posebno u slučaju 1:1 elektrolita. Takva adsorpcija, uslijed koje ne dolazi do pomaka izoelektrične točke, kao ni točke nul-potencijala, naziva se simetrična specifična adsorpcija. U odsutnosti specifične adsorpcije iona i u slučaju neznatne simetrične asocijacije protuiona, svi međupovršinski potencijali su jednaki nuli pa se sve tri točke koje karakteriziraju stanje elektroneutralnosti površine podudaraju.³

Uvjet elektroneutralnosti zadovoljen je pri pH vrijednosti jednakoj pH_{eln} , koja je povezana s konstantama ravnoteže reakcija protonacije:

$$\text{pH}_{\text{eln}} = \frac{1}{2} \log(K_1^\circ \cdot K_2^\circ). \quad (53)$$

Eksperimentalno, uvjet elektroneutralnosti može se postići pri niskim ionskim jakostima, te u tim uvjetima vrijedi:

$$\text{pH}_{\text{eln}} = \text{pH}_{\text{iep}} = \text{pH}_{\text{pzp}} = \text{pH}_{\text{pzc}} \quad (54)$$

$$\sigma_0 = \sigma_s = 0; \Psi_0 = \zeta = 0. \quad (55)$$

2.3.6. Površinski potencijal

Jedna od bitnih varijabli koje utječu na ravnotežu na međupovršini metalnog oksida i vodene otopine je elektrostatski potencijal unutarnje plohe Helmholtzovog sloja, odnosno 0-plohe, koji se zove površinski potencijal, Ψ_0 , a prema 1-pK modelu jednak je:

$$\Psi_0 = \frac{RT \ln 10}{F} \left(\log \frac{K_{x/y}^\circ (y-x)}{x} - \text{pH} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\{\equiv \text{MOH}^{1-x/y}\} \cdot (y-x)}{\{\equiv \text{MO}^{-x/y}\} \cdot x} \right), \quad (56)$$

dok je prema 2-pK modelu jednak:

$$\Psi_0 = \frac{RT \ln 10}{F} \left(\frac{1}{2} \log(K_1^\circ \cdot K_2^\circ) - \text{pH} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\{\equiv \text{MOH}_2^+\}}{\{\equiv \text{MO}^-\}} \right). \quad (57)$$

Prvi član s desne strane jednadžbi (44) i (45) je „Nernstovog tipa“, što sugerira da bi nagib funkcije ovisnosti površinskog potencijala o pH vrijednosti trebao biti -59,2 mV pri 25 °C, no drugi član smanjuje nagib. Poznavanje vrijednosti površinskog potencijala nužno je za račun koeficijenata aktiviteta nabijenih vrsta izravno vezanih na površinu.

Jasno je da bi mjerenja površinskog potencijala bila dobar kriterij za ispitivanje teorijskih modela ravnoteža na međupovršini. Prvi pokušaji mjerenja uključivali su vodljivu žicu prekrivenu koloidnim česticama metalnog oksida, te se potencijal takve elektrode mjerio kao funkcija pH vrijednosti. Međutim, radi poroznosti oksidnog sloja, na potencijal su iznimno utjecale redoks reakcije, te topljivost oksida. Problem poroznosti riješen je konstrukcijom ledene elektrode.²³ Kompaktni sloj leda nanesen je na platinu, te je mjereni potencijal bio posljedica reakcija na međupovršini. Ova mjerenja, kao i elektrokinetička mjerenja, omogućila su određivanje konstanti ravnoteže reakcija na međupovršini led/voda. Ovakav dizajn temelj je dizajna monokristalnih elektroda (engl. *single-crystal electrode*, SCrE) različitih metalnih oksida.

Mjerenja monokristalnim elektrodama pokazala su da ovisnost površinskog potencijala o pH vrijednosti otopine elektrolita nije u skladu s Nernstovom jednačbom. Dobiveni nagibi bili su znatno manji, u skladu s jednačbama (44) i (45). Međutim, postoji nekoliko problema koji se javljaju pri mjerenju površinskog potencijala korištenjem monokristalnih elektroda. S obzirom da takva mjerenja daju relativne vrijednosti površinskog potencijala, nužno je poznavati točku nul-potencijala. Dodatan problem predstavlja činjenica da je postizanje ravnoteže na međupovršini sporo, te dolazi do histereze, odnosno pojave da se mjereno svojstvo razlikuje pri istoj pH vrijednosti, ovisno o tome provodi li se titracija iz kiselog ili lužnatog područja.²⁴ Histereza je uočena u pH području blizu neutralnog, gdje su koncentracije potencijal-odredbenih iona niske. S druge strane, u kiselim i lužnatim područjima uspostavljanje ravnoteže je brzo. Ove pojave objašnjene su kinetikom površinskih reakcija.

Monokristalne elektrode omogućuju dodatno proučavanje međupovršinskog sloja, te omogućuju temeljitu interpretaciju ravnoteža na međupovršini. Također, moguće je mjeriti površinski potencijal svake kristalne plohe zasebno, što je važno kada se u obzir uzima heterogenost površine.²⁰

2.3.7. *Elektrokinetički fenomeni*

Važna posljedica postojanja naboja na površini je činjenica da pod utjecajem električnog polja dolazi do pojave pojedinih fenomena, povezanih s kretanjem dijela međupovršinskog sloja. Takve pojave općenito se nazivaju elektrokinetički fenomeni, te se dijele u četiri glavne skupine: elektroforeza, elektroosmoza, potencijal strujanja i sedimentacijski potencijal.¹⁷

Elektroforeza je kretanje nabijenih koloidnih čestica ili polielektrolita (i njihove ionske atmosfere), pod utjecajem vanjskog električnog polja. Elektroforetska pokretljivost jednaka je brzini podijeljenoj s jakosti električnog polja. Pokretljivost je pozitivna ukoliko se čestice kreću prema nižem potencijalu (negativna elektroda), a negativna je u suprotnom slučaju.²⁵ Iz mjerene pokretljivosti moguće je odrediti elektrokinetički potencijal korištenjem odgovarajućeg modela. Elektroforetska mjerenja omogućuju razumijevanje električne prirode površine, te utjecaja različitih parametara na naboj na površini. Također, moguće je ispitivati adsorpciju surfaktanata ili polimera na površinu jer adsorpcijom dolazi do promjene pokretljivosti čestice.¹⁷

Elektroosmoza je kretanje tekućine na nepomičnom poroznom materijalu, primjerice membranama, kapilarama ili čepovima, pod utjecajem električnog polja. Posljedica je Coulombove sile koja nastaje primjenom električnog polja, te djeluje na nabijene čestice u tekućini, unutar kapilare ili pore. Ioni sa svojom sferom kreću se brzinom koja se naziva elektroosmotska brzina, a najčešće se mjeri tok kroz kapilaru, membranu ili poru.¹⁶

Potencijal strujanja je posljedica nakupljanja naboja unutar kapilare ili pore, te predstavlja razliku potencijala nastalu protjecanjem tekućine pod utjecajem gradijenta tlaka. Razlika se najčešće mjeri na krajevima kapilare.²⁵

Sedimentacijski potencijal stvara se kad nabijene čestice sedimentiraju pod utjecajem gravitacije ili prilikom centrifugiranja. U tom se slučaju nabijene čestice kreću, a tekućina je nepomična. U suspenziji koja sadrži mnogo čestica, potencijal sedimentacije definira se kao razlika potencijala između dvije jednake elektrode na različitim položajima, kad je struja nula. U slučaju centrifuge, promatraju se dvije udaljenosti od centra rotacije. Sedimentacijski potencijal je negativan ukoliko je donja elektroda pozitivna.¹⁹

2.3.8. Elektrokinetička teorija

Elektrokinetički fenomeni povezani su s prirodom pokretnog dijela međupovršinskog sloja, stoga se iz takvih mjerenja ne mogu direktno računati potencijali unutarnjih ploha električnog međupovršinskog sloja. Od četiri opisana elektrokinetička fenomena, najviše se primjenjuje elektroforeza, i to u svrhu određivanja elektrokinetičkog potencijala iz mjerene elektroforetske pokretljivosti.

Za zakrivljene površine međupovršinski sloj može se opisati bezdimenzijskom veličinom κa koja predstavlja omjer radijusa čestice i debljine sloja. Ukoliko je vrijednost κa mala, nabijena čestica može se tretirati kao točkasti naboj, a ukoliko je velika, međupovršinski sloj smatra se ravnom površinom.¹⁶

Općeniti izraz prema kojem se izračunava elektrokinetički potencijal za sferične čestice iz elektroforetske pokretljivosti je Henryjeva jednačba:

$$\mu = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} f(\kappa a) \quad (58)$$

pri čemu je μ elektroforetska pokretljivost, ε permitivnost, ζ elektrokinetički potencijal, η viskoznost medija, a $f(\kappa a)$ je Henryjeva funkcija.²⁶ Aproksimativno rješenje Henryjeve funkcije dao je Ohshima:²⁷

$$f(\kappa a) = 1 + \frac{1}{2 \left(1 + \frac{5}{2\kappa a} (1 + 2 \exp(-\kappa r)) \right)^3} \quad (59)$$

Ovisno o vrijednostima Debyeve duljine i radijusa čestica, postoje dva ograničenja Henryjeve jednadžbe. Hückelova jednadžba vrijedi kad je $\kappa a \ll 1$ i glasi:

$$\mu = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta}. \quad (60)$$

S druge strane, ukoliko je $\kappa a \gg 1$, koristi se model Smoluchowskog:

$$\mu = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta}. \quad (61)$$

U praksi se Hückelova jednadžba rijetko koristi jer većina sustava ne zadovoljava uvjet za korištenje tog modela, te se većina instrumenata za mjerenje elektrokinetičkog potencijala temelji na jednadžbi Smoluchowskog za izračun iz elektroforetske pokretljivosti. Međutim, Hückelova jednadžba primjenjiva je za mjerenja u nevodenim medijima niske provodnosti.¹⁶

2.4. Polielektroliti

Polielektroliti su polimeri koji sadrže ponavljajuće jedinice koje mogu disocirati te disocijacijom nastaju nabijene podjedinice. Ovisno o naboju, mogu se podijeliti u polikatione, polianione i poliamfolite koji posjeduju i pozitivno i negativno nabijene podjedinice. Soli polielektrolita nazivaju se polisoli.

Prema kiselosti funkcionalnih skupina, polielektroliti se dijele na polikiseline, polibaze i polisoli. Prema gustoći naboja na lancu dijele se na one visoke i niske gustoće naboja. Kod polikiselina i polibaza gustoća naboja ovisi o pH vrijednosti otopine, dok je kod polisoli

definirana razmakom među nabijenim funkcionalnim skupinama, odnosno ovisi samo o uvjetima tijekom sinteze, a ne o pH vrijednosti otopine.²⁸

Ovisno o podrijetlu, polielektroliti se dijele na prirodne i sintetske. Neki od primjera prirodnih polielektrolita su pektin, alginat i polipeptidi, dok su najpoznatiji sintetski polielektroliti poli(akrilna kiselina), poli(stirensulfonska kiselina), te njihove soli.

Otopine polielektrolita provode električnu struju, te viskoznost takvih otopina ovisi o molarnoj masi i koncentraciji polimera. Disocirajuće skupine polielektrolita određuju njegovu topljivost u vodi i ostalim polarnim otapalima. Primjerice, sulfonirani polistiren topljiv je u vodi, dok je sam polistiren netopljiv.²⁹

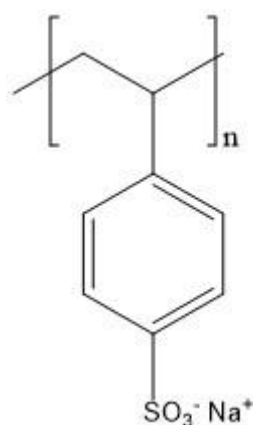
Broj ponavljajućih podjedinica određuje primarnu strukturu polielektrolita, odnosno njegovu kemijsku prirodu i molarnu masu. Uz to, kao i za sve polimere, može se izračunati indeks polidisperznosti koji govori o uniformnosti sustava, odnosno o raspodjeli molekulskih masa unutar polimera. Nadalje, ukoliko polimer sadrži više od jedne vrste ponavljajućih jedinica, na njegova svojstva značajno utječe i sekundarna struktura.²⁸

Zbog nepovoljnih (odbojnih) elektrostatskih interakcija među monomerima na polielektrolitnom lancu, dolazi do elektrostatskog vezanja suprotno nabijenih iona. Navedeni proces zove se ionska kondenzacija. Utjecaj vrste i koncentracije elektrolita na konformaciju polielektrolita u otopini posljedica je navedenog fenomena. Pri većoj ionskoj jakosti, ionska kondenzacija je pojačana čime se smanjuju nepovoljne interakcije na lancu te se konformacija polielektrolita mijenja iz izdužene u konformaciju nalik klupku.³⁰

Polielektroliti imaju široku primjenu. Koriste se za destabilizaciju koloidnih suspenzija i poticanje flokulacije i precipitacije. Uz to, mogu se koristiti i za nabijanje površine neutralnih čestica, što omogućava njihovu upotrebu kao ionskih izmjenjivača, pročišćivača i slično. S obzirom na njihovu topljivost u vodi, nalaze primjenu i u biokemiji i medicini, pa se koriste kao zaštitni slojevi implantata ili lijekova kod kojih se zahtijeva kontrolirano otpuštanje. Uzastopnom adsorpcijom suprotno nabijenih polielektrolita nastaju polielektrolitni višeslojevi, što omogućava pripremu površine željenog naboja i debljine. Uz to, ukoliko se polielektrolitni višeslojevi adsorbiraju na čestice, moguće je pripremiti čestice velike površine. Nakon oblaganja, koloidne čestice mogu se ukloniti otapanjem ili razgradnjom u kiselini, te ostaje prazna sfera pogodna za enkapsulaciju manjih molekula i kontrolirano otpuštanje tvari.³¹

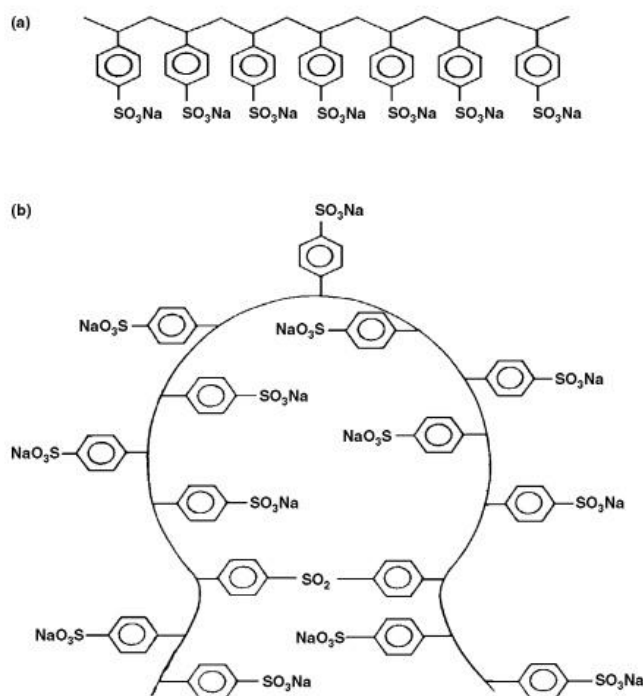
2.4.1. Poli(natrijev stirensulfonat) (NaPSS)

Poli(natrijev stirensulfonat) jedan je od najčešće korištenih polielektrolita za ispitivanje svojstava i pojava u polielektrolitnim sustavima. Koncept na kojem se temelji istraživanje ponašanja poli(natrijeva stirensulfonata) bazira se na postojanju elektrostatskih i hidrofobnih interakcija. Elektrostatske interakcije posljedica su prisustva nabijenih skupina u vodenim otopinama, dok se hidrofobne interakcije pripisuju rezidualnim, nesulfoniranim aromatskim dijelovima makromolekule.



Slika 6. Struktura poli(natrijeva stirensulfonata).

Metoda sinteze značajno utječe na svojstva i strukturu poli(natrijeva stirensulfonata). Generalno, moguća su dva načina sinteze: sulfonacija polistirena ili polimerizacija sulfoniranog monomera, pri čemu je metoda sulfonacije daleko raširenija. Pokazano je da u slučaju naknadne sulfonacije polistirena, dolazi do unutarmolekulskog povezivanja sulfonatnih skupina pri čemu nastaju omče, te se takva struktura razlikuje od one nastale polimerizacijom sulfoniranih monomera, s obzirom da u tom slučaju nastaje linearna struktura (slika 7 a)). Također je pokazano da je molekula nelinearne strukture hidrofobnija od one linearne.³²

Slika 7. a) Linearna struktura NaPSS, b) Nelinearna struktura NaPSS. ³²

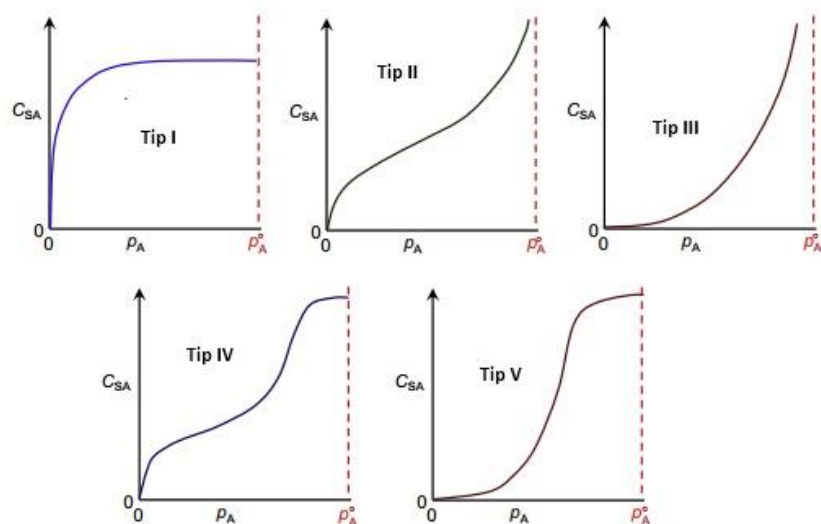
2.5. Adsorpcija

Adsorpcija na međupovršinama kruto-tekuće generalno se dijeli na dva procesa: fizisorpcija i kemisorpcija. Kemisorpciju karakterizira nastanak kemijskih veza, što za posljedicu ima vrlo visoke vrijednosti reakcijske entalpije, usporedive s onima klasičnih kemijskih reakcija, te su takvi procesi često ireverzibilni. Kemisorpcija je, za razliku od fizisorpcije, izražena i pri višim temperaturama, dok se fizisorpcija smanjuje s porastom temperature. Kod fizisorpcije moguć je nastanak višeslojeva, te su vrijednosti reakcijske entalpije mnogo manje, kao posljedica elektrostatskih interakcija. Termodinamika adsorpcije može se proučavati na temelju eksperimentalno dobivenih izoterma ili kalorimetrijskim mjerenja. Adsorpcijske izoterme mogu se izvesti iz funkcija stanja, particijskih funkcija statističkom termodinamikom ili iz kinetičkih mjerenja.¹⁷

Adsorpcijska mjerenja provode se pri konstantnoj temperaturi, te se empirijski ili teorijski prikaz tih podataka naziva adsorpcijska izoterma.³³

S obzirom da površine krutih čestica u većini slučajeva nisu homogene, te posjeduju mnogo pora malih dimenzija, pri adsorpcijskim mjerenjima se uvodi pretpostavka da sva adsorpcijska mjesta imaju jednak afinitet za vezanje adsorbenda.

Adsorpcijske izoterme generalno se mogu podijeliti u 5 tipova koji se međusobno razlikuju ovisno o stupnju adsorpcije (monosloj ili višesloj), mehanizmu adsorpcije, svojstvima površine adsorbenda, te jačini interakcija adsorbens-adsorbend.



Slika 8. Podjela adsorpcijskih izotermi, pri čemu je C_{SA} koncentracija adsorbiranog plina, p_A je parcijalni tlak plina, a p_A^0 je tlak pri kojem dolazi do zasićenja. U slučaju adsorpcije iz otopine, tlak se zamjenjuje koncentracijom.³⁴

Izoterma tipa I ponekad se naziva i izotermom Langmuirovog tipa, te ju karakterizira velika brzina adsorpcije s povećanjem tlaka, sve dok se ne dođe do granične vrijednosti. Graničnom vrijednosti obično se smatra stvaranje monosloja, stoga se ovakav tip izoterme može očekivati u slučaju kemisorpcije gdje je sustav limitiran na nastanak monosloja. Također se može javiti u slučaju kada postoje jake privlačne interakcije između adsorbenda i adsorbensa, a interakcije između molekula adsorbenda su slabe. Izoterme tipa II mnogo su češće u slučaju fisorpcije, te se u tom slučaju molekule adsorbenda jako međusobno privlače, što dovodi do nastanka višeslojeva. Početni dio izoterme tipa II odgovara izotermi Langmuirovog tipa, te taj dio opisuje stvaranje monosloja, dok ostatak krivulje odgovara nastanku višeslojeva. Tipovi III i V relativno su rijetki te odgovaraju sustavima u kojima je interakcija između molekula adsorbenda jača od interakcija između adsorbenda i adsorbensa. U tom slučaju, brzina adsorpcije je mala sve dok prekrivenost površine nije dovoljna da interakcije između adsorbenda i slobodnih molekula počnu dominirati, stoga se ovaj proces

ponekad naziva i autokatalitičkim. Tip IV sličan je tipu II te odgovara sustavima u kojima dolazi do ulaska molekula adsorbenda u pore krutina. Karakteristika ove izoterme je da nakon ulaska molekule u sve šupljine nije moguća adsorpcija kojom bi se stvorili višeslojevi, što upućuje na relativno slabe interakcije između molekula adsorbenda.¹⁷

Iako se većina adsorpcijskih mjerenja odnosi na sustave u kojima se tekuća faza adsorbira na krutinu, svi modeli prvotno su izvedeni za sustave u kojima se plin adsorbira na krutu površinu.

2.5.1. Langmuirova izoterma

Langmuirov model temelji se na pretpostavci da nastaje monosloj. Također se pretpostavlja da je brzina adsorpcije proporcionalna parcijalnom tlaku adsorbenda i broju mjesta na površini na kojima nije došlo do adsorpcije, dok je brzina desorpcije proporcionalna broju mjesta na kojima je došlo do adsorpcije. Molekule adsorbenda ravnomjerno se adsorbiraju na adsorpcijska mjesta, te se u obzir ne uzimaju steričke smetnje. Također se pretpostavlja da između adsorbiranih molekula nema interakcija.³⁵

Langmuirova izoterma izvedena je iz kinetičkog pristupa, na temelju činjenice da su brzine adsorpcije i desorpcije u ravnoteži jednake. Brzina adsorpcije, v_{ads} , jednaka je:

$$v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}}cS(1 - aLT) \quad (62)$$

gdje je k_{ads} koeficijent brzine adsorpcije, c koncentracija molekula u otopini, S površina adsorbensa, a površina koju zauzima jedna adsorbirana molekula, a L Avogadrova konstanta. Na analogan način može se zapisati i brzina desorpcije, v_{des} , koja je jednaka:

$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}}aLST \quad (63)$$

pri čemu je k_{des} koeficijent brzine desorpcije. U ravnoteži, brzine adsorpcije i desorpcije su jednake, a koncentracija adsorbenda poprima ravnotežnu vrijednost, c_{eq} . Konstanta adsorpcijske ravnoteže jednaka je omjeru koeficijenata brzina adsorpcije i desorpcije:

$$K = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} \quad (64)$$

Maksimalna površinska koncentracija adsorbenda definira se kao:

$$\Gamma_{\max} = \frac{1}{aL} \quad (65)$$

te se uvrštavanjem dobiva izraz za Langmuirovu izotermu:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} K c_{\text{eq}}}{1 + K c_{\text{eq}}}. \quad (66)$$

Najčešće korišteni linearizirani oblik Langmuirove izoterme glasi:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{K c_{\text{eq}} \Gamma_{\max}} \quad (67)$$

iz čega je vidljiva linearna ovisnost recipročne površinske koncentracije o recipročnoj ravnotežnoj koncentraciji. Iz odsjeka se može izračunati maksimalna površinska koncentracija adsorbenda, a iz nagiba pravca konstanta adsorpcijske ravnoteže. Ukoliko skup eksperimentalnih podataka nije moguće prikazati linearnim oblikom Langmuirove izoterme, na način da nema značajnih odstupanja teorijski izračunatih vrijednosti od eksperimentalnih podataka, ovaj model nije prikladan za opis.

Langmuirova izoterma često nije primjenjiva u realnim sustavima iz nekoliko razloga. Proces adsorpcije vrlo je kompleksan, te je u njega uključeno mnogo interakcija: otapalo-adsorbens, otapalo-adsorbend, adsorbens-adsorbend. Vrlo je malo krutih površina koje su homogene na molekularnoj razini, stoga se nastali monoslojovi u većini slučajeva ne ponašaju idealno. U Langmuirovom modelu, adsorbirane molekule mogu interagirati s adsorbensom, ali ne i međusobno, što ograničava adsorpciju na monosloj, te se pretpostavlja da jednom kad je površina prekrivena molekulama, ne dolazi do daljnje adsorpcije. Međutim, u realnim sustavima, vrlo je česta pojava da se adsorpcija nastavlja i nakon nastanka monosloja.

2.5.2. Freundlichova izoterma

Freundlichova izoterma prvotno je dobivena empirijski, no može se izvesti i teorijski, korištenjem modela koji pretpostavlja da entalpija adsorpcije nije konstantna, već eksponencijalno ovisi o prekrivenosti površine, te je bila prva poznata adsorpcijska izoterma. Ovaj model primjenjuje se u slučaju neidealne adsorpcije na heterogenim površinama, odnosno površinama na kojima nemaju sva vezna mjesta jednak afinitet za vezanje adsorbenda. Nakon stvaranja monosloja, dolazi do daljnje adsorpcije te nastanka višeslojeva, a može doći i do asocijacije molekula na površinu ili njihove disocijacije s površine. Za razliku od Langmuirove izoterme, ne pretpostavlja se da između adsorbiranih molekula nema interakcija.³⁶

Jednadžba izoterme glasi:

$$\Gamma = \alpha (c_{eq}/\text{mol dm}^{-3})^{1/\beta} \quad (68)$$

pri čemu su α i β Freundlichove konstante karakteristične za adsorpcijski sustav. Linearizirani oblik Freundlichove izoterme dobiva se logaritmiranjem:

$$\log(\Gamma/\text{mol m}^{-2}) = \log(\alpha/\text{mol m}^{-2}) + \frac{1}{\beta} \log(c_{eq}/\text{mol dm}^{-3}). \quad (69)$$

Koeficijent α povezan je s konstantom adsorpcijske ravnoteže, dok β ukazuje na asocijaciju ili disocijaciju adsorbiranih molekula. Po vrijednostima može biti manji i veći od jedan, te ukoliko je veći od jedan, odgovara broju jedinki koje nastaju površinskom disocijacijom molekula. Ukoliko je koeficijent β manji od jedan, recipročna vrijednost odgovara broju molekula koje asociiraju na površini.³³

2.5.3. BET teorija

Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorija zasniva se na pretpostavci lokalizirane adsorpcije. Ne postoji ograničenje na broj slojeva koji mogu nastati, stoga ne dolazi do zasićenja površine, već je svaka adsorbirana molekula novo slobodno mjesto za daljnju adsorpciju. Pretpostavlja se da su brzine adsorpcije i desorpcije u ravnoteži jednake, te da se adsorpcija ili desorpcija na nekom sloju može dogoditi samo ako je taj sloj posljednji.³⁷

Najčešći, linearizirani oblik BET izoterme je:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)p}{V_m c p_0} \quad (70)$$

gdje je V volumen adsorbiranog plina pri standardnim uvjetima, V_m kapacitet monosloja pri standardnim uvjetima, p parcijalni tlak adsorbenda, p_0 tlak pri kojem dolazi do zasićenja adsorbenda, a c je:

$$c \approx \exp \frac{(\Delta H_A - \Delta H_L)}{RT} \quad (71)$$

Vrijednost ΔH_A je entalpija adsorpcije prvog sloja, dok je ΔH_L entalpija kondenzacije plina koji se adsorbira.

BET izoterma primarno je razvijena kao izoterma tipa II (slika 8), kakve se javljaju kod adsorpcije inertnih plinova. Međutim, kad se ograniči na nastanak monosloja, pripada Langmuirovom tipu izoterme. S druge strane, kada je adsorpcija prvog sloja entalpijski povoljnija nego adsorpcija daljnjih slojeva, pripada skupini izoterme tipa III.

Najčešća primjena BET izoterme je u određivanju specifične površine krutina fizisorpcijom. Promatra se nastanak monosloja, na temelju čega je moguće izračunati specifičnu površinu. S obzirom da jednadžba (58) predstavlja linearizirani oblik, nagib i odsječak na y-osi redom su jednaki:

$$a = \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \quad (72)$$

$$b = \frac{1}{V_m c} \quad (73)$$

Iz odsječka i nagiba pravca moguće je izračunati V_m , prema sljedećem izrazu:

$$V_m = \frac{1}{a + b} \quad (74)$$

a potom i specifičnu površinu, s , prema izrazu:

$$s = \frac{V_m \cdot L \cdot A}{m \cdot M_v} . \quad (75)$$

pri čemu je A je površina koju zauzima molekula adsorbiranog plina, a M_v je molarni volumen plina (22,400 dm³ pri standardnim uvjetima).

Najčešći plin koji se koristi u BET analizi je dušik ($A = 0,162 \text{ nm}^2$), Ostali plinovi koji se uobičajeno koriste su kripton i argon. Iako se načelno mogu koristiti svi plinovi kod kojih je poznata vrijednost površine koju zauzima adsorbirana molekula, do potencijalnih problema dolazi radi specifičnih interakcija pojedinog plina s površinom, te lokalizirane adsorpcije.¹⁷

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U radu su korištene sljedeće kemikalije, bez dodatnog pročišćavanja:

- cerijev(III) nitrat heksahidrat, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *p.a.* $\geq 99\%$, Fluka
- natrijeva lužina, NaOH, Fluka
- klorovodična kiselina, HCl, BDH PROLABO
- natrijev klorid, NaCl, *p.a.*, Sigma Aldrich
- poli(dialildimetilamonijev klorid), PDADMAC $M_w < 100000$, vodena otopina, $w = 35,5\%$, Sigma Aldrich
- poli(natrijev stirensulfonat), NaPSS, $M_w = 70000$, Sigma Aldrich
- standardni pufer, pH = 3, Fluka
- standardni pufer, pH = 7, Fluka
- standardni pufer, pH = 10, Fluka
- destilirana voda
- redestilirana voda

3.2. Metode

3.2.1. Sinteza nanočestica cerijevog dioksida

Nanočestice cerijevog dioksida sintetizirane su metodom bazične hidrolize.³⁸ Pripremljena je vodena otopina cerijeva nitrata heksahidrata ($\gamma = 2,5 \text{ g L}^{-1}$, $V = 5 \text{ L}$), u koju je potom dodana vodena otopina natrijeve lužine ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, $V = 125 \text{ mL}$), uz miješanje na magnetskoj miješalici. Nakon dodatka lužine, dolazi do nastanka precipitata tamnoljubičaste boje. Suspenzija je miješana na magnetskoj miješalici 20 sati, na sobnoj temperaturi, nakon čega dolazi do pojave žutog taloga.

Dobivene nanočestice ispirane su destiliranom, te redestiliranom vodom. Nakon svakog ispiranja mjerena je provodnost i pH vrijednost matičnice. Za mjerenje pH vrijednosti korištena je kombinirana (*Metrohm*) elektroda (baždarena pri pH vrijednostima 3, 7, 10) i

pH-metar 827 *pH Lab*, *Metrohm*. Postupak je ponavljan dok provodnost nije postigla vrijednost oko 3-4 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Nakon ispiranja, čestice su sušene na 80 °C.

3.2.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Kako bi se potvrdila struktura sintetiziranog cerijevog oksida te izračunala veličina čestica, korištena je difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. *Powder X-Ray Diffraction*, PXRD). To je jedna od najčešće korištenih metoda za analizu kristalnih uzoraka, a koristi se za određivanje strukture i veličine kristala te kvalitativnu i kvantitativnu faznu analizu. Koristi se monokromatsko rentgensko zračenje, a kao izvor se najčešće koristi klasična rentgenska cijev. Metoda se temelji na interakciji rentgenskog zračenja s kristaličnim materijalom, nakon čega dolazi do difrakcije zračenja, što se bilježi pomoću detektora. Difrakcija rentgenskog zračenja opisuje se Braggovim zakonom, te se kao rezultat dobiva difraktogram koji opisuje ovisnost difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu (2θ). S obzirom da svaka elementarna tvar i kemijski spoj imaju karakterističnu difrakcijsku sliku, difraktogram uzorka koristi se za kvalitativnu analizu nepoznatog uzorka.³⁹

Difraktogram je sniman automatskim rentgenskim difraktogramom, marke *Philips X'Change*. Kao izvor zračenja koristi se rentgenska cijev s bakrenom anodom ($\lambda = 0,1542$ nm). Napon tijekom mjerenja iznosio je 40 kV, a jakost struje 30 mA. Područje snimanja bilo je u rasponu od $2\theta = 5,025^\circ$ do $2\theta = 69,975^\circ$, uz pomicanje brojača za $0,05^\circ$. Struktura dobivenih čestica potvrđena je usporedbom snimljenog difraktograma praha i difraktograma izračunatog iz poznate strukture korištenjem programa *Mercury*.

Prosječna veličina kristalita izračunata je iz Scherrerove jednadžbe⁴⁰:

$$D_p = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} \cos(\theta_m)} \quad (76)$$

pri čemu je D_p srednji promjer kristalita, k je faktor oblika, λ je valna duljina zračenja, $\beta_{1/2}$ je širina na polovici maksimuma na difraktogramu (u radijanima), a θ_m je Braggov kut maksimuma.

3.2.3. Određivanje specifične površine BET analizom

Specifična površina čestica određena je BET analizom. Mjerenje je provedeno na instrumentu *Micromeritics Instrument Corporation*. Na čestice je adsorbiran plinoviti dušik, pri čemu je tlak na kojem dolazi do zasićenja iznosio 101,8750 kPa, masa uzorka iznosila je 0,0882 g, a gustoća uzorka $1,000 \text{ g cm}^{-3}$. Iz jednadžbe pravca, odnosno iz lineariziranog oblika BET izoterme, određena je specifična površina nanočestica cerijevog oksida.

3.2.4. Određivanje izoelektrične točke

Izoelektrična točka određena je mjerenjem elektrokinetičkog potencijala u ovisnosti o pH vrijednosti. Za mjerenje pH vrijednosti korištena je kombinirana (*Metrohm*) elektroda (baždarena pri pH vrijednostima 3, 7, 10) i pH-metar *827 pH Lab* marke *Metrohm*, dok je za mjerenje elektrokinetičkog potencijala korišten instrument *Zeta Potential Analyzer*, *Brookhaven Instruments Corporation*.

Elektroda u uređaju generira električno polje te je uronjena u kivetu s uzorkom. Ovisno o jakosti generiranog polja, čestice uzorka se različito gibaju. Upadna zraka lasera ima određenu frekvenciju te se usmjerava prema uzorku, pri čemu se mjeri frekvencija raspršenog zračenja. Sustav radi na principu Dopplerovog efekta. Što je veća razlika u frekvenciji između upadne i raspršene zrake, veća je pokretljivost čestica u uzorku. Iz pokretljivosti čestica moguće je doći do elektrokinetičkog potencijala, korištenjem modela Smoluchowskog.

U svrhu određivanja izoelektrične točke nanočestica cerijevog oksida provedena je titracija suspenzije ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Prije početka titracije suspenzija je držana u ultrazvučnoj kupelji 25 minuta. Sustav je tijekom cijele titracije termostatan na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ te miješan na magnetskoj miješalici. Sve otopine pripravljene su u redestiliranoj vodi. Izoelektričnoj točki odgovara ona pH vrijednost u kojoj dolazi do promjene predznaka elektrokinetičkog potencijala.

Analogna titracija provedena je i u suspenziji čestica ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaPSS ($c = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$) kako bi se ispitao utjecaj polielektrolita na izoelektričnu točku.

3.2.5. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Dinamičko raspršenje svjetlosti (engl. *Dynamic light scattering*, DLS) je metoda za određivanje veličine malih čestica u suspenziji ili polimera u otopini. Kao izvor zračenja najčešće se koristi laser, odnosno monokromatsko zračenje koje se potom raspršuje na česticama. Svjetlost raspršena na česticama može interferirati konstruktivno pri čemu nastaju maksimumi intenziteta ili destruktivno, pri čemu nastaju minimumi intenziteta. S obzirom da čestice u suspenziji pokazuju nasumično, Brownovo gibanje, intenzitet tijekom vremena fluktuiraju, pri čemu su fluktuacije veće za manje čestice. Na temelju fluktuacija intenziteta moguće je izračunati difuzijske koeficijente čestica.⁴¹ Pod pretpostavkom da su čestice sfernog oblika, moguće je odrediti hidrodinamički promjer prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi:

$$d = \frac{k_B T}{6\pi D \eta} \quad (77)$$

gdje je d hidrodinamički promjer čestice, D difuzijski koeficijent, a η viskoznost medija.

Za mjerenje je korišten instrument *90 Plus, Brookhaven Instruments Corporation*. Čestice su usitnjene u tarioniku s tučkom te je pripravljena suspenzija ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$). Suspenzija je 25 minuta bila u ultrazvučnoj kupelji kako bi došlo do razbijanja nastalih agregata prije početka titracije. Provedena je titracija navedene suspenzije vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), čime je ispitan utjecaj pH vrijednosti na hidrodinamički promjer čestica. Za mjerenje pH vrijednosti korištena je kombinirana (*Metrohm*) elektroda (baždarena pri pH vrijednostima 3, 7, 10) i pH-metar *827 pH Lab, Metrohm*. Sustav je tijekom cijele titracije termostatiran na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ te miješan na magnetskoj miješalici. Sve otopine pripravljene su u redestiliranoj vodi.

Kao i kod određivanja izoelektrične točke, titracija je ponovljena sa suspenzijom čestica ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaPSS ($c = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$). Proučavan je utjecaj pH vrijednosti na agregaciju čestica bez i u prisustvu polielektrolita.

3.2.6. Površinska gustoća naboja

Površinska gustoća naboja čestica određena je korištenjem instrumenta *Mitek PCD-05*.

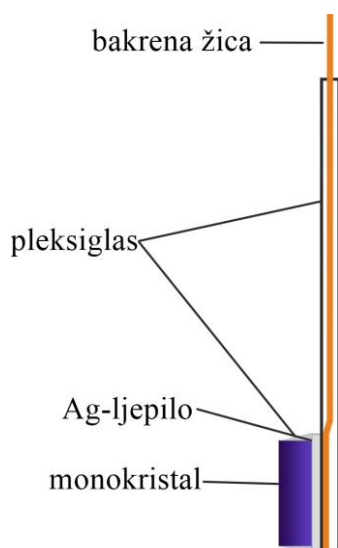
Ukoliko se tekućina kreće preko površine čestica, dolazi do nastanka električnog polja te se mjeri rezultirajući potencijal strujanja. Kretanje tekućine postiže se osciliranjem klipa uronjenog u ćeliju u kojoj se nalazi suspenzija. Na vrhu i dnu ćelije nalaze se elektrode. Početni predznak potencijala strujanja govori da li uzorak ima pozitivan ili negativan naboj te se potom titrira vodenom otopinom suprotno nabijenog polielektrolita. Titracija se provodi do promjene predznaka potencijala strujanja te se iz utrošenog volumena i koncentracije polielektrolita računa površinska gustoća naboja.

Pripremljena je suspenzija čestica cerijevog oksida ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini NaCl i HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$). Ovisno o mjerenju, koncentracija NaCl iznosila je $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ili $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, tako da je ukupna ionska jakost bila jednaka $0,002 \text{ mol dm}^{-3}$, odnosno $0,011 \text{ mol dm}^{-3}$. Suspenzija je držana u ultrazvučnoj kupelji 30 minuta. Dodatkom klorovodične kiseline ili natrijeve lužine pripremljen je niz suspenzija u rasponu pH vrijednosti 2-10, pri čemu se suspenzije cijelo vrijeme miješaju na magnetskoj miješalici. Sve otopine pripremljene su u destiliranoj vodi. Za mjerenje pH vrijednosti korišten je instrument *inoLab pH 730, WTW* i kombinirana elektroda (*inoLab WTW*).

U ćeliju za mjerenje pipetirano je 10 mL suspenzije. Ovisno o početnoj vrijednosti potencijala strujanja, suspenzija je titrirana vodenom otopinom pozitivno (PDADMAC) ili negativno (NaPSS) nabijenog polielektrolita. Korištene su različite koncentracije polielektrolita, ovisno o predviđenoj količini potrebnog volumena za promjenu predznaka potencijala strujanja. Titracija se provodi sve dok potencijal strujanja ne promijeni predznak. Iz volumena utrošenog polielektrolita, izračunat je specifični naboj i površinska gustoća naboja čestica cerijevog oksida, pri različitim pH vrijednostima, te pri dvije ionske jakosti.

3.2.7. Određivanje površinskog potencijala korištenjem monokristalne elektrode

Određivan je površinski potencijal monokristalne elektrode CeO_2 s (111) plohom, pri čemu je korištena elektroda proizvođača *Surfacenet GMBH*.



Slika 9. Shema monokristalne elektrode.

Kako bi se odredio površinski potencijal, mjereno je potencijal monokristalne elektrode u ovisnosti o pH vrijednosti. U tu svrhu provedena je kiselinsko-bazna titracija. Titracija se provodi korištenjem automatskog titratora (*Metrohm Dosimat*). Titrirano je 30 mL vodene otopine HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Sve otopine pripravljene su u redestiliranoj vodi. Kako bi se izbjegao utjecaj ugljikovog dioksida na mjerenja, svi eksperimenti provedeni su u struji argona. S automatskim titratorom povezani su programi *DataLogger* i *WinLpt*. Parametri titracije jednaki su u svim eksperimentima te su prikazani u Tablici 2.

Tablica 2. Parametri titracije vodene otopine klorovodične kiseline ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i natrijevog klorida ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) vodenom otopinom natrijeve lužine ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

V(NaOH) / μL	Vrijeme trajanja miješanja/ min	Vrijeme mjerenja bez miješanja/ min
0	5	-
100	1	9
100	1	9
20	1	14
20	1	14
20	1	14
20	1	14
10	1	14
10	1	14
10	1	14
10	1	14
10	1	14
10	1	14
10	1	14
10	1	14
10	1	14
60	1	9
60	1	9
60	1	9
60	1	9

Površinski potencijal izračunat je iz izmjerenog elektrodnog potencijala monokristalne elektrode. Korištena je kombinirana (*Metrohm*) elektroda koja je prije svakog mjerenja baždarena pri pH vrijednostima 3, 7 i 10. Referentna elektroda je zajednička za monokristalnu i za staklenu elektrodu. Unutar kombinirane elektrode nalazi se Ag/AgCl elektroda. Elektromotivnost članka mjerena je pomoću pH-metra (*827 pH Lab, Metrohm*).

Točka nul-potencijala opisuje stanje sustava kad je površinski potencijal (Ψ_0) jednak nuli. S obzirom da mjerenja monokristalnom elektrodom daju relativne vrijednosti površinskog potencijala, potrebno je poznavati vrijednost točke nul-potencijala kako bi se odredila apsolutna vrijednost površinskog potencijala. Točka nul-potencijala procijenjena je iz točke infleksije krivulje ovisnosti elektrodnog potencijala monokristalne elektrode o pH vrijednosti, te je površinski potencijal izračunat korištenjem jednadžbe:

$$\Psi_0 = E - E(\text{pH}_{\text{pZP}}) \quad (78)$$

Mjerenje je provedeno na isti način i za slučaj kad je u sustav dodan polielektrolit NaPSS ($c = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$), pri čemu je početna razlika elektrodnog potencijala izmjerena direktno pri $\text{pH} = 3$ prije i nakon dodatka polielektrolita. Površinski potencijal u ovisnosti o pH vrijednosti u prisustvu polielektrolita izračunat je na način da je od svake točke na titracijskoj krivulji oduzeta vrijednost koja odgovara razlici elektrodnih potencijala prije i nakon dodatka polielektrolita. Također je ispitana ovisnost elektrodnog potencijala monokristalne elektrode o koncentraciji polielektrolita pri stalnoj pH vrijednosti, $\text{pH} = 3$.

3.2.8. Adsorpcijska mjerenja

Adsorpcija poli(natrijeva stirensulfonata) na čestice cerijevog oksida praćena je spektrofotometrijski, korištenjem uređaja *Cary 50 Scan, Varian* i paketa programa *Cary WinUV*.

Pripremljen je niz vodenih otopina HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaPSS, pri čemu se koncentracija polielektrolita razlikovala u svakoj otopini. Koncentracije NaPSS-a iznosile su: $0,0002 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,0004 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,0006 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,0008 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,0010 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,0015 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,0020 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,0023 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,0027 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,0030 \text{ mol dm}^{-3}$. U svim otopina pH vrijednost bila je približno jednaka i iznosila je $\text{pH} = 3$. Ukoliko je bilo potrebno, pH vrijednost namještala se dodatkom vodene otopine HCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) kako bi se postigla željena vrijednost. .

Pripremljene su suspenzije nanočestica cerijevog oksida u navedenim otopinama ($\gamma(\text{CeO}_2) = 2 \text{ g dm}^{-3}$), te su miješane na miješalici 2 sata i 40 minuta, te centrifugirane 45 minuta.

Iz snimljenih spektara određen je apsorpcijski maksimum, a ovisnost apsorpcije o koncentraciji ispitana je u rasponu koncentracija $0,0002 \text{ mol dm}^{-3} - 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$. Apsorpcijski spektri snimani su u rasponu valnih duljina $200 \text{ nm} - 800 \text{ nm}$. Za račun koncentracija korištene su apsorpcije koje odgovaraju apsorpcijskom maksimumu. Snimljen je apsorpcijski spektar supernatanta svake pripremljene suspenzije, pri čemu su supernatanti u kojima koncentracija NaPSS-a iznosi više od $0,002 \text{ mol dm}^{-3}$ dodatno razrijeđeni u omjeru 1:1 kako bi koncentracija bila unutar područja baždarenja. Kod takvih je

otopina iz dobivene apsorbancije izračunata koncentracija iz koje je određena ravnotežna koncentracija u supernatantu prije razrjeđivanja. Poznavanjem specifične površine čestice, te mase čestica u suspenziji, izračunata je površinska koncentracija polielektrolita, te je iz ovisnosti površinske koncentracije o početnoj koncentraciji NaPSS-a procijenjena maksimalna površinska koncentracija.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sinteza nanočestica cerijevog oksida

Nakon dodatka natrijeve lužine u otopinu cerijeva(III) nitrata heksahidrata, dolazi do nastanka precipitata tamnoljubičaste boje koji nakon 20 sati miješanja poprima žutu boju (slika 10). Čestice su sušene na 80 °C, te je dobiven kruti produkt žute boje (slika 11). Nakon zadnjeg ispiranja redestiliranom vodom, pH vrijednost matičnice iznosila je 6,51, a provodnost 3,50 $\mu\text{S cm}^{-1}$.



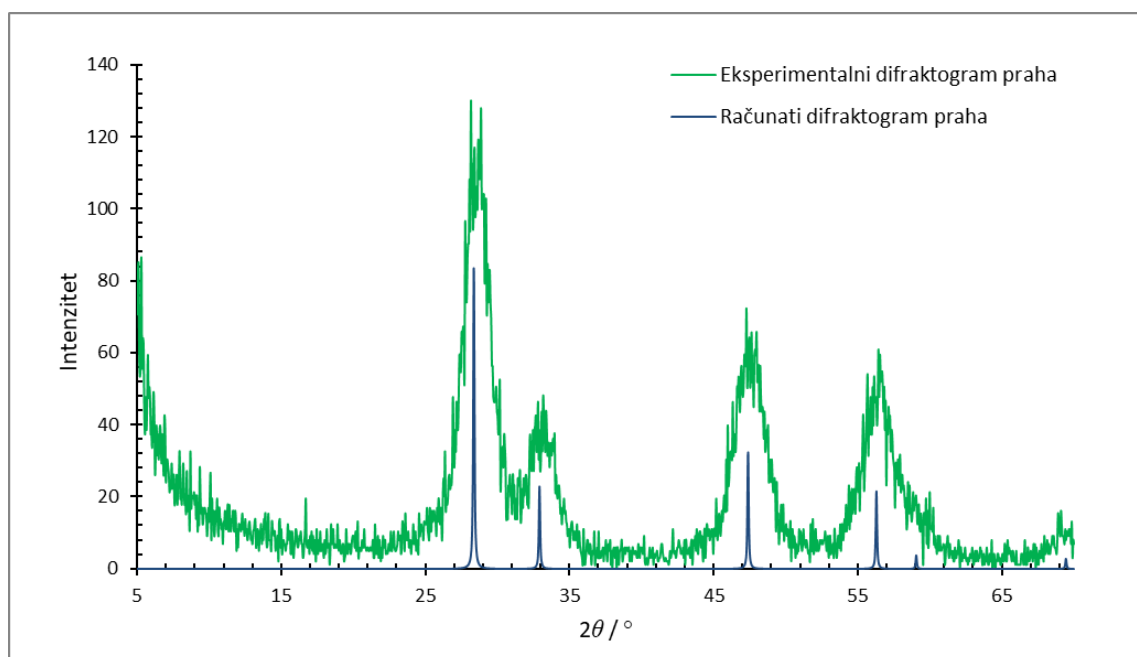
Slika 10. Promjena boje reakcijske smjese tijekom sinteze nanočestica cerijevog oksida.



Slika 11. Sintetizirane nanočestice cerijevog oksida.

4.2. Karakterizacija nanočestica cerijevog oksida

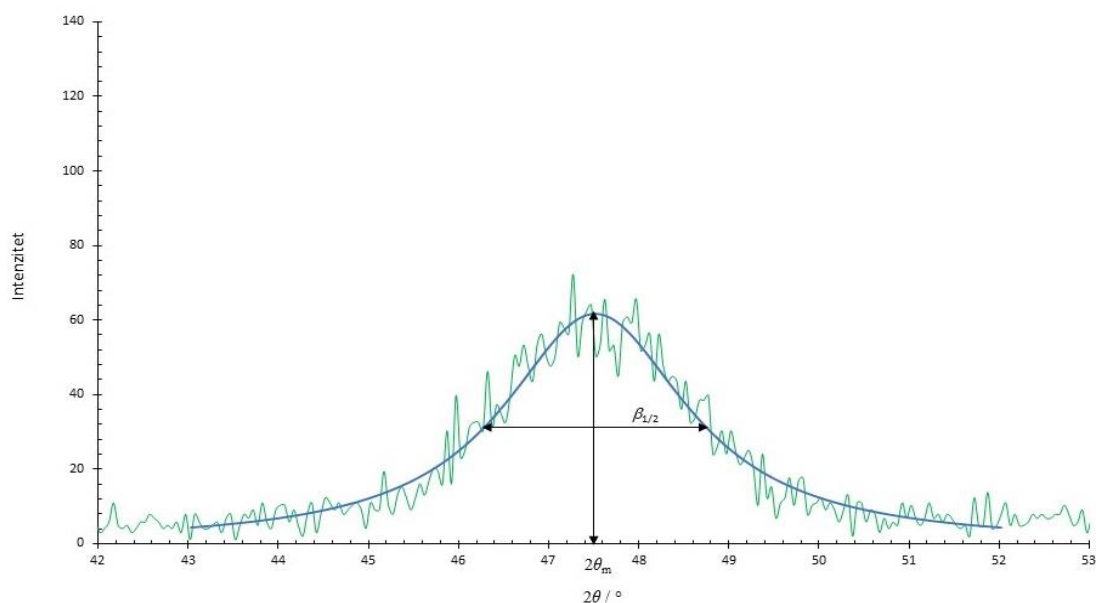
Snimljen je difraktogram praha sintetiziranog cerijevog oksida te je struktura spoja potvrđena usporedbom snimljenog difraktograma praha i difraktograma izračunatog iz poznate strukture korištenjem programa *Mercury*.⁴²



Slika 12. Usporedba eksperimentalnog i računatog difraktograma praha nanočestica cerijevog oksida.

4.2.1. Veličina kristalita cerijevog oksida

Veličina kristalita cerijevog oksida određena je korištenjem rendgenske difrakcije na polikristalnom uzorku, primjenom Scherrerove jednadžbe (jednadžba 76) na difrakcijski maksimum pri $2\theta = 47,5^\circ$ (slika 13).



Slika 13. Difrakcijski maksimum čestica cerijevog oksida pri $2\theta = 47,5^\circ$ aproksimiran Lorentzovom funkcijom u svrhu određivanja parametara korištenih u Scherrerovoj jednadžbi.

$$(k = 0,95; \lambda = 0,1542 \text{ nm}; \beta_{1/2} = 2,50^\circ; \theta_m = 23,76^\circ)$$

Izračunati srednji promjer kristalita iznosi $D_p \approx 3,4 \text{ nm}$.

4.2.2. Određivanje specifične površine BET analizom

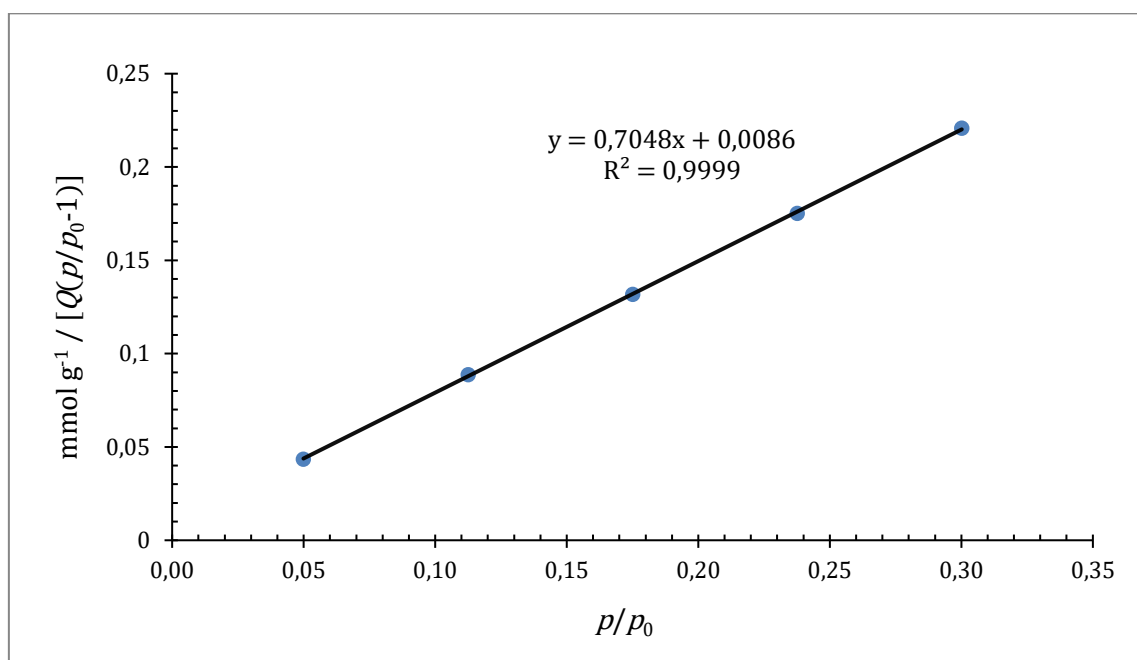
Specifična površina čestica određena je BET analizom, pri čemu je Q količina adsorbiranog plina, te je jednaka:

$$Q = \frac{V}{M_v \cdot m} \quad (79)$$

gdje je V volumen adsorbiranog plina, M_v molarni volumen plina ($22,400 \text{ dm}^3$ pri standardnim uvjetima), a m masa uzorka.

Tablica 3. Linearizirana BET izoterma u svrhu određivanja specifične površine čestica cerijevog oksida ($p_0 = 101,8750$ kPa; $m = 0,0882$ g).

p/p_0	$Q / \text{mmol g}^{-1}$	$\text{mmol g}^{-1} / [Q(p/p_0-1)]$
0,0499	1,20916	0,04344
0,1125	1,42827	0,08875
0,1750	1,60926	0,13186
0,2376	1,77912	0,17518
0,3002	1,94341	0,22069



Slika 14. Linearizirana BET izoterma u svrhu određivanja specifične površine čestica cerijevog oksida ($p_0 = 101,8750$ kPa; $m = 0,0882$ g).

Iz linearizirane BET izoterme izračunata je specifična površina čestica koja iznosi $s = (136,8 \pm 0,8) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

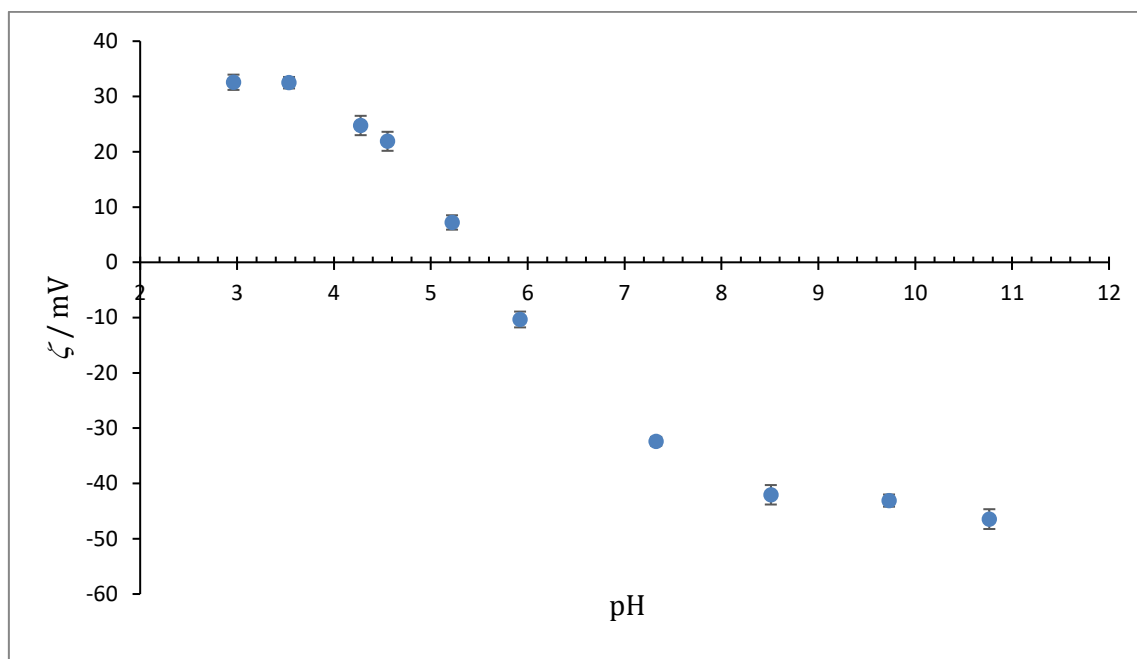
4.2.3. Određivanje izoelektrične točke

Izoelektrična točka nanočestica cerijevog oksida određena je mjerenjem elektroforetske pokretljivosti u ovisnosti o pH vrijednosti suspenzije, pri koncentraciji soli ($c(\text{NaCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$). Pri svakoj pH vrijednosti elektroforetska pokretljivost mjerena je 10 puta, te je odgovarajući rezultat srednja vrijednost tih mjerenja, pri čemu je SE odstupanje

od srednje vrijednosti. Elektrokinetički potencijal izračunat je iz elektroforetske pokretljivosti korištenjem modela Smoluchowskog.

Tablica 4. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije čestica CeO_2 ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

pH	$(\zeta \pm \text{SE}) / \text{mV}$
2,96	$32,57 \pm 1,38$
3,54	$32,49 \pm 1,04$
4,28	$24,75 \pm 1,75$
4,55	$21,89 \pm 1,72$
5,22	$7,21 \pm 1,30$
5,92	$-10,34 \pm 1,43$
7,33	$-32,38 \pm 0,80$
8,51	$-42,05 \pm 1,76$
9,73	$-43,10 \pm 1,10$
10,76	$-46,45 \pm 1,79$



Slika 15. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije čestica CeO_2 ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

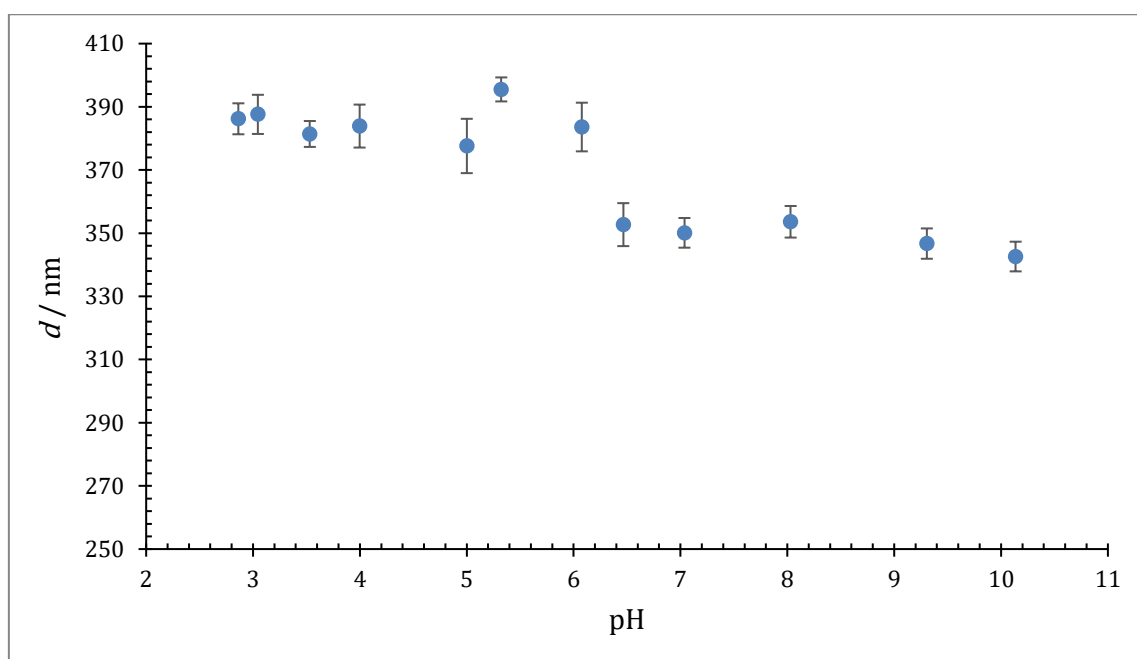
Iz dobivenih rezultata je vidljivo da do promjene predznaka elektrokinetičkog potencijala dolazi pri $\text{pH} \approx 5,5$, što odgovara izoelektričnoj točki. Eksperimentalno dobivena vrijednost nešto je niža literaturno poznatih vrijednosti.⁴³⁻⁴⁵

4.2.4. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Hidrodinamički promjer čestica cerijevog oksida određen je metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti, pri različitim pH vrijednostima, korištenjem Stokes-Einsteinove jednadžbe (jednadžba 77).

Tablica 5. Ovisnost hidrodinamičkog promjera čestica CeO_2 o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

pH	$(d \pm \text{SE}) / \text{nm}$
2,86	$386,2 \pm 4,9$
3,05	$387,6 \pm 6,2$
3,53	$381,4 \pm 4,1$
4,00	$383,9 \pm 6,8$
5,00	$377,6 \pm 8,6$
5,32	$395,5 \pm 3,8$
6,08	$383,6 \pm 7,7$
6,46	$352,7 \pm 6,8$
7,04	$350,1 \pm 4,7$
8,03	$353,6 \pm 5,0$
9,31	$346,7 \pm 4,8$
10,14	$342,6 \pm 4,7$

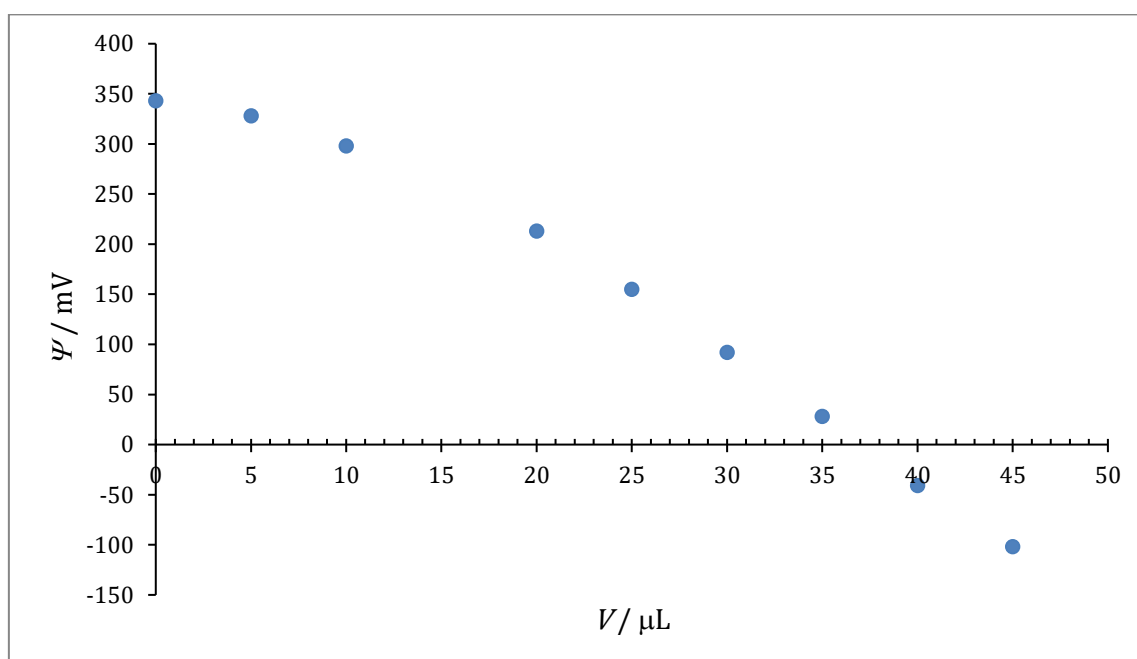


Slika 16. Ovisnost hidrodinamičkog promjera čestica CeO_2 o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Vrijednosti hidrodinamičkog promjera pri svim pH vrijednostima značajno su veći nego u literaturi, te se može zaključiti da su čestice cerijevog oksida prisutne kao agregati.^{43,44} Najveći hidrodinamički promjer javlja se pri $\text{pH} \approx 5,3$, što je pH vrijednost bliska eksperimentalno dobivenoj izoelektričnoj točki ($\text{pH}_{\text{iep}} \approx 5,5$). Takva pojava je u skladu s očekivanjima, s obzirom da je u toj pH vrijednosti približno jednak broj pozitivno i negativno nabijenih površinskih skupina, što pogoduje agregaciji. Nasuprot tome, u pH područjima ispod i iznad izoelektrične točke dolazi do smanjenja veličine čestica, odnosno do raspadanja nastalih agregata na manje, što rezultira nižim vrijednostima hidrodinamičkih promjera.

4.2.5. Površinska gustoća naboja

Površinska gustoća naboja određena je metodom koja se temelji na mjerenju potencijala strujanja i titraciji suspenzije vodenom otopinom polielektrolita do promjene predznaka (slika 17).

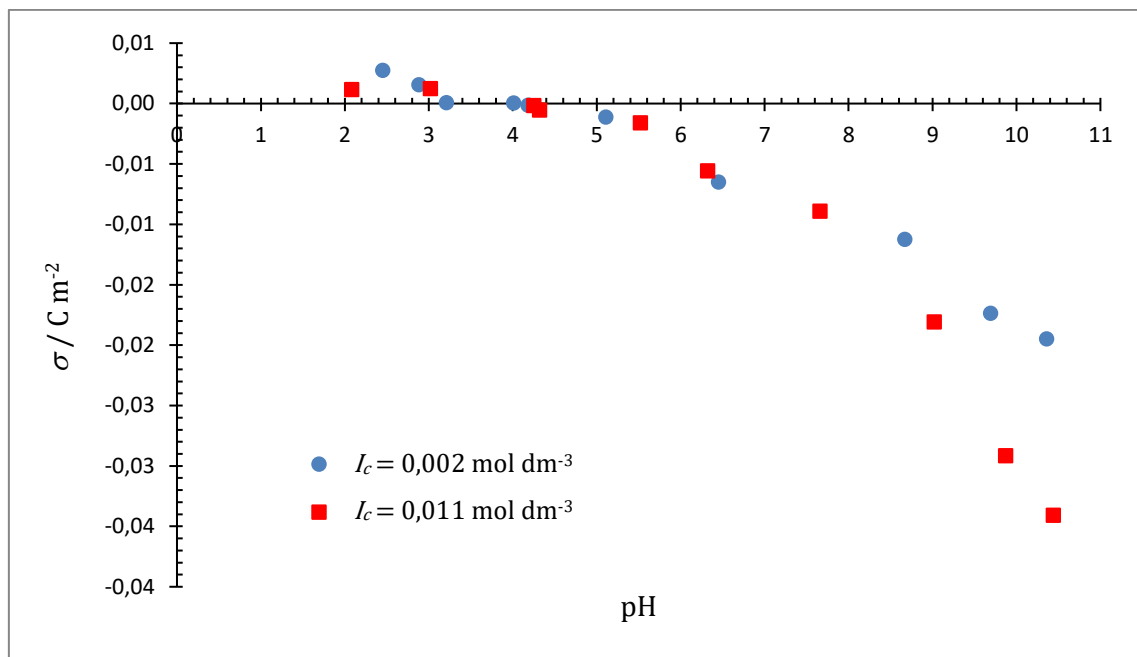


Slika 17. Ovisnost potencijala strujanja suspenzije CeO_2 ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaCl ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) o volumenu dodanog polielektrolita ($c(\text{NaPSS}) = 4,83 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Mjerenje je provedeno pri različitim pH vrijednostima te pri dvije ionske jakosti. S obzirom da je koncentracija dodanog polielektrolita u suspenziji mnogo manja od koncentracije soli, zanemaren je utjecaj polielektrolita na ukupnu ionsku jakost.

Tablica 6. Ovisnost površinske gustoće naboja čestica CeO_2 ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$, $s = 137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) o pH vrijednosti pri ionskim jakostima $I_{c1} = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_{c2} = 0,011 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

$I_c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$		$I_c = 0,011 \text{ mol dm}^{-3}$	
pH	$\sigma / \text{C m}^{-2}$	pH	$\sigma / \text{C m}^{-2}$
2,45	0,00275	2,08	0,00116
2,88	0,00155	3,02	0,00122
3,21	0,00007	4,25	-0,00017
4,01	0,00004	4,32	-0,00055
4,18	-0,00013	5,52	-0,00160
5,11	-0,00112	6,32	-0,00559
6,45	-0,00650	7,66	-0,00891
8,67	-0,01124	9,02	-0,01808
9,69	-0,01737	9,87	-0,02915
10,36	-0,01949	10,44	-0,03408



Slika 18. Ovisnost površinske gustoće naboja čestica CeO_2 ($\gamma(CeO_2) = 0,1 g dm^{-3}$, $s = 137 m^2 g^{-1}$) o pH vrijednosti pri ionskim jakostima $I_{c1} = 0,002 mol dm^{-3}$ i $I_{c2} = 0,011 mol dm^{-3}$, $\theta = 25 ^\circ C$.

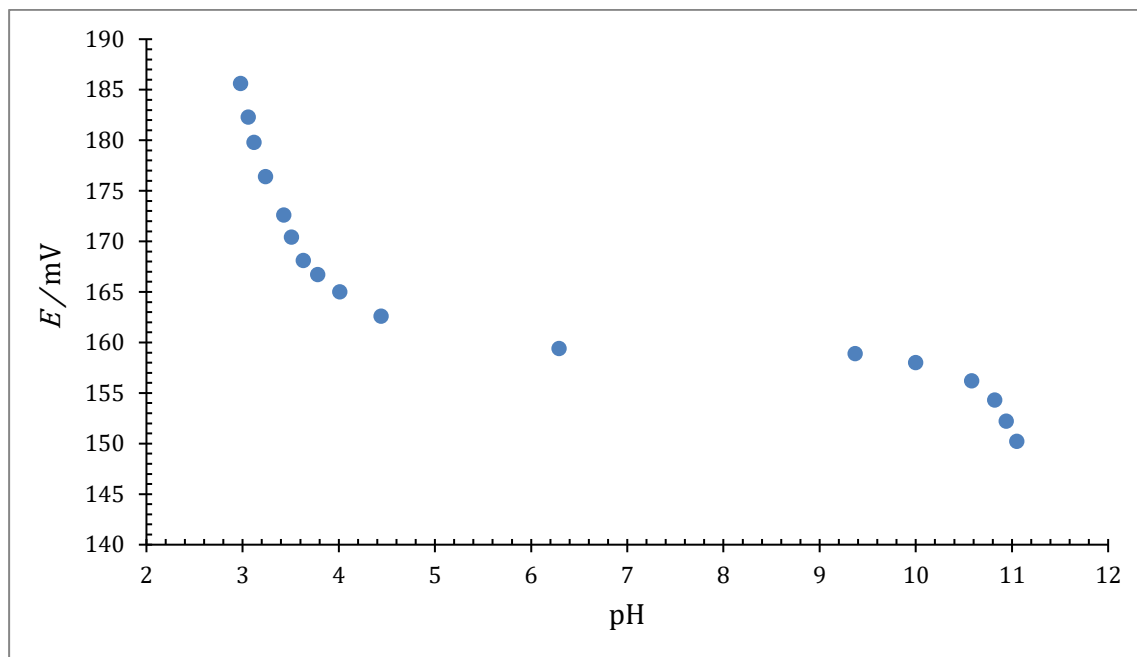
Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je površinska gustoća naboja po iznosu veća pri višoj ionskoj jakosti, što je u skladu s očekivanjima i literaturnim podacima.^{2,3,46} Iako se takav trend ne uočava u kiselom području, u lužnatom području je vrlo izražen. Zanimarive razlike u gustoći površinskog naboja pri različitim ionskim jakostima u kiselom pH području vjerojatno su posljedica niskih vrijednosti površinske gustoće naboja koje nije moguće pouzdano mjeriti, s obzirom da se radi o pH području u blizini točke nul naboja. Također, iako se točka nul-naboja ne može pouzdano odrediti iz ovih mjerenja, vidljivo je da ima nižu vrijednost od izoelektrične točke. Činjenica da se izoelektrična točka i točka nul-naboja ne podudaraju upućuje na asimetričnu asocijaciju iona iz otopine na površinu, te bi pomak točke nul-naboja prema nižim pH vrijednostima u odnosu na izoelektričnu točku sugerirao povoljniju asocijaciju kationa.³ Međutim, s obzirom da se eksperimentalno određena točka nul-naboja značajno razlikuje od literaturno poznatih vrijednosti^{43,47} ($pH_{pzc,lit} \approx 8,4$), može se zaključiti da rezultati dobiveni ovom metodom nisu dovoljno pouzdani za interpretaciju u kontekstu asocijacije protuiona na površinu.

4.2.6. Određivanje površinskog potencijala korištenjem monokristalne elektrode

Površinski potencijal kristalne plohe (111) određen je korištenjem monokristalne elektrode. Prilikom titracije praćena je ovisnost elektrodnog potencijala monokristalne elektrode i pH vrijednosti otopine o vremenu. Obradom podataka dobivena je ovisnost elektrodnog potencijala monokristalne elektrode o pH vrijednosti otopine. Površinski potencijal izračunat je korištenjem jednadžbe (66), uz pretpostavku da točka nul-potencijala odgovara točki infleksije krivulje ovisnosti elektrodnog potencijala monokristalne elektrode o pH vrijednosti otopine.

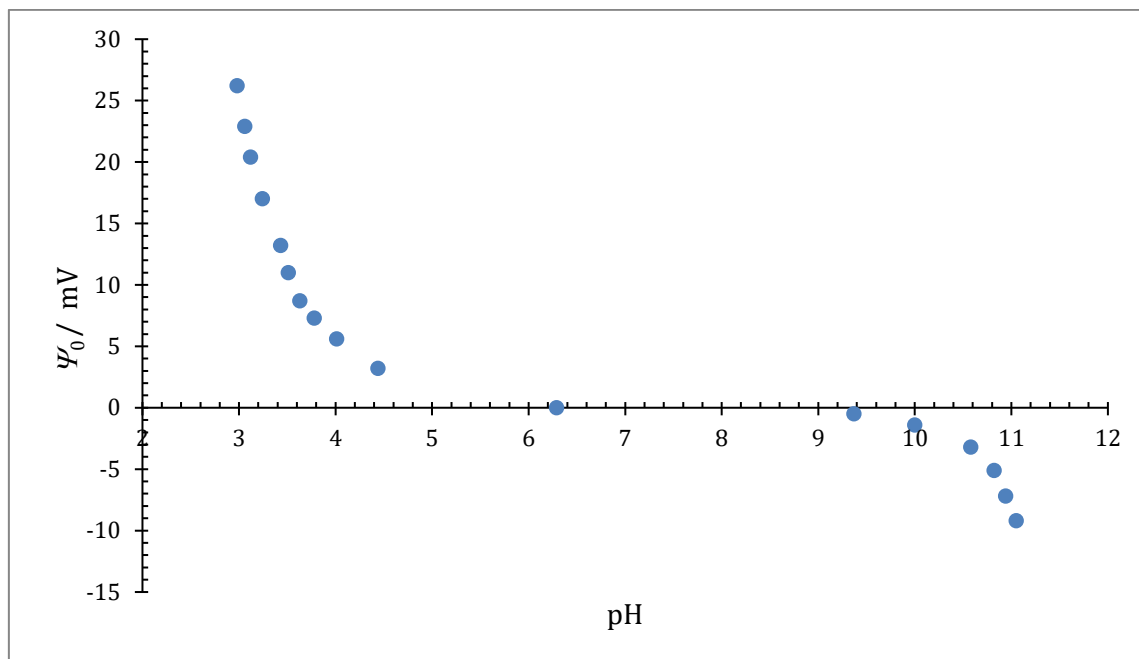
Tablica 7. Ovisnost elektrodnog potencijala monokristalne elektrode i površinskog potencijala plohe (111) cerijevog oksida o pH vrijednosti otopine ($c(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) tijekom titracije otopine vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

pH	E / mV	Ψ_0 / mV
2,98	185,6	26,2
3,06	182,3	22,9
3,12	179,8	20,4
3,24	176,4	17,0
3,43	172,6	13,2
3,51	170,4	11,0
3,63	168,1	8,7
3,78	166,7	7,3
4,01	165,0	5,6
4,44	162,6	3,2
6,29	159,4	0,0
9,37	158,9	-0,5
10,00	158,0	-1,4
10,58	156,2	-3,2
10,82	154,3	-5,1
10,94	152,2	-7,2
11,05	150,2	-9,2



Slika 19. Ovisnost elektrodnog potencijala monokristalne elektrode o pH vrijednosti otopine ($c(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) tijekom titracije otopine vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Iz ovisnosti prikazane na slici 19 procijenjena je točka nul-potencijala, $\text{pH}_{\text{pzp}} \approx 7,3$. Ta vrijednost je za jednu pH jedinicu niža od literaturne vrijednosti točke nul-potencijala za istu plohu.⁴³ Oduzimanjem elektrodnog potencijala pri navedenoj pH vrijednosti od svih izmjerenih vrijednosti, dobivene su vrijednosti površinskog potencijala (slika 20).



Slika 20. Ovisnost površinskog potencijala kristalne plohe (111) cerijevog oksida o pH vrijednosti otopine ($c(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) tijekom titracije otopine vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na temelju oblika krivulje ovisnosti površinskog potencijala o pH vrijednosti, pretpostavlja se da je odgovarajući mehanizam protonacije površinskih skupina cerijevog oksida u ovom slučaju 2- pK , pri čemu u jednoj reakciji dolazi do nabijanja površine u kiselom mediju, a u drugoj reakciji dolazi do nabijanja površine u lužnatom mediju (jednadžbe 34,35).

4.3. Procjena parametara u električnom međupovršinskom sloju

S obzirom da se unutarnji i vanjski Helmholtzov sloj smatraju pločastim kondenzatorima, moguće je na temelju eksperimentalnih podataka izračunati kapacitete navedenih kondenzatora pri različitim pH vrijednostima. Za neku fiksnu udaljenost između d-plohe i elektrokinetičke plohe, kapacitet kondenzatora trebao bi biti stalan, neovisno o pH vrijednosti sustava. Kapacitet je računat prema jednadžbi:

$$C = \frac{\sigma_0}{\psi_0 - \psi_d} \quad (80)$$

U difuznom sloju ovisnost potencijala o udaljenosti od površine određena je Gouy-Chapmanovom jednačbom te je iz elektrokinetičkog potencijala moguće izračunati potencijal Ψ_d :

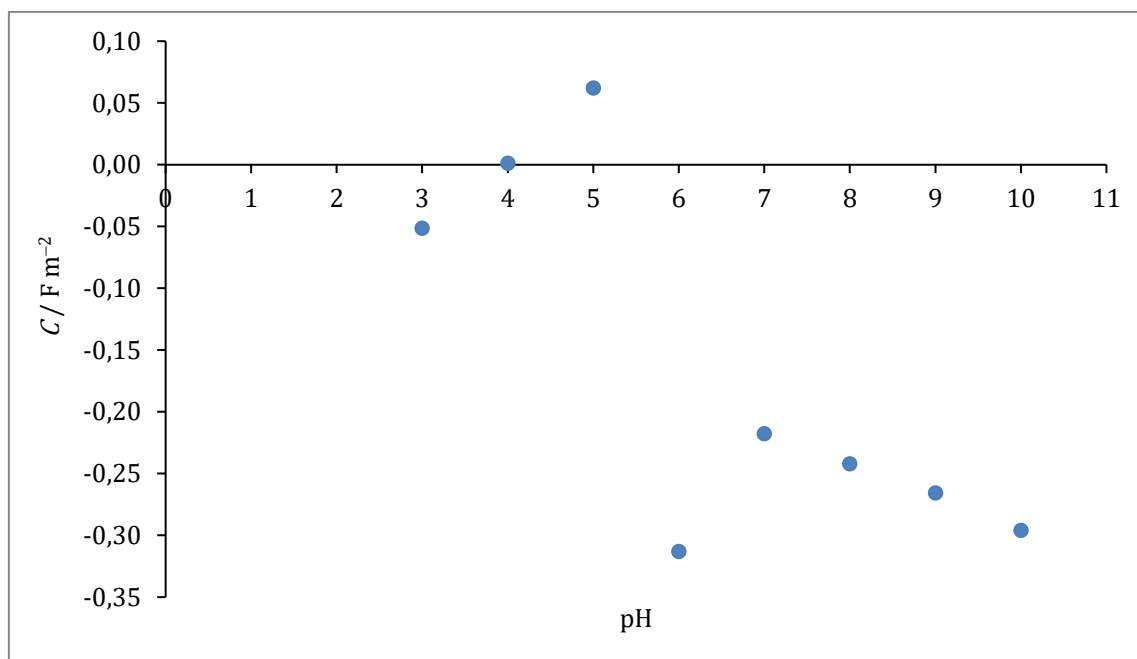
$$\Psi_d = 2RTF^{-1} \ln \left(\frac{\exp(-lk) + \tanh(F\zeta/4RT)}{\exp(-lk) - \tanh(F\zeta/4RT)} \right), \quad (81)$$

pri čemu je Ψ_d potencijal granične plohe d od koje počinje difuzni sloj, a l udaljenost između elektrokinetičke i d -plohe.

Iz eksperimentalno dobivenih krivulja ovisnosti površinskog potencijala, elektrokinetičkog potencijala i površinske gustoće naboja o pH vrijednosti, procijenjene su vrijednosti u rasponu $3 < \text{pH} < 10$, te su izračunati kapaciteti kondenzatora. Udaljenost između elektrokinetičke i d -plohe pretpostavljena je na temelju literaturnih vrijednosti⁴⁸, $l = 20 \text{ \AA}$. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 8.

Tablica 8. Ovisnost kapaciteta pločastog kondenzatora o pH vrijednosti suspenzije čestica cerijevog oksida ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), $l = 20 \text{ \AA}$. Površinski potencijal procijenjen je iz ovisnosti potencijala monokristalne elektrode cerijevog oksida o pH vrijednosti navedene otopine; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

pH	$C / \text{F m}^{-2}$
3	-0,051
4	0,001
5	0,062
6	-0,313
7	-0,218
8	-0,242
9	-0,266
10	-0,296



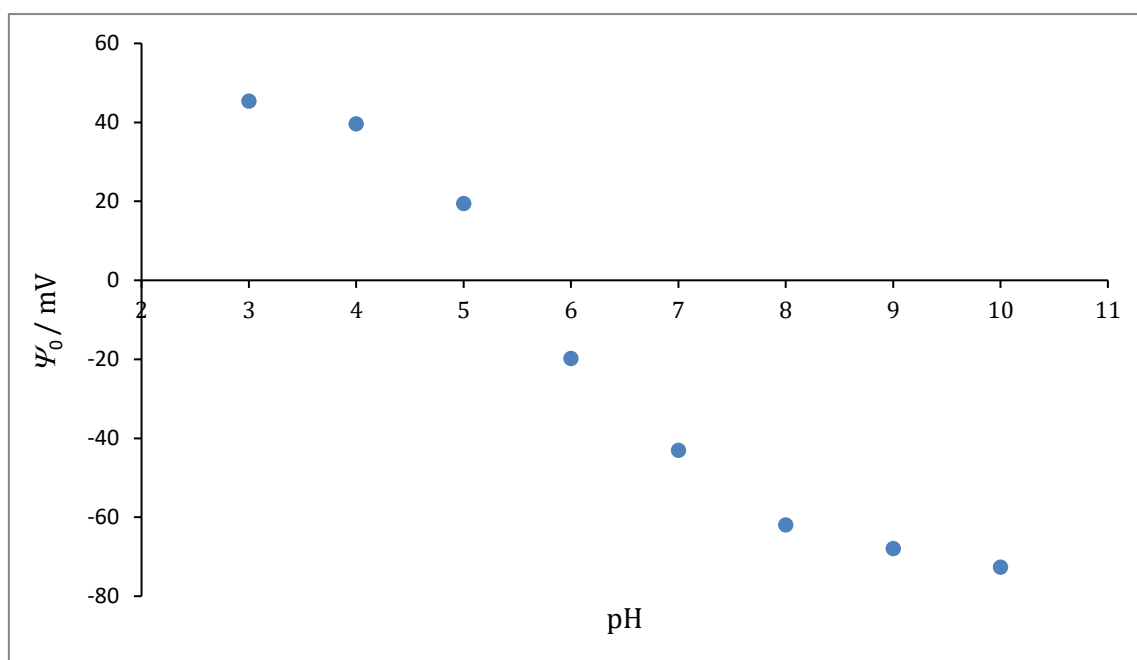
Slika 21. Ovisnost kapaciteta pločastog kondenzatora o pH vrijednosti suspenzije čestica cerijevog oksida ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), $l = 20 \text{ \AA}$. Površinski potencijal procijenjen je iz ovisnosti potencijala monokristalne elektrode cerijevog oksida o pH vrijednosti navedene otopine; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Iz dobivenih rezultata je vidljivo da se izračunate vrijednosti kapaciteta značajno razlikuju ovisno o pH vrijednosti, što nije u skladu s pretpostavkama modela električnog međupovršinskog sloja. Uz to, većina vrijednosti je negativna, a one pozitivne se za nekoliko redova veličina razlikuju od literaturnih vrijednosti.⁴⁹ Iz tog razloga, ovakav pristup nije prikladan za opis promatranog sustava, te nije moguće pouzdano izračunati vrijednosti kapaciteta pločastog kondenzatora. Glavni razlog leži u činjenici da se za mjerenje površinskog potencijala koristi monokristalna elektroda, dok su za mjerenje elektrokinetičkog potencijala i površinske gustoće naboja korištene sferne čestice cerijevog oksida. Sferne čestice posjeduju više različitih kristalnih ploha koje su izložene vodenoj otopini elektrolita i mogu različito doprinositi vrijednostima elektrokinetičkog potencijala i površinske gustoće naboja. S druge strane, monokristalna elektroda ima izloženu samo (111) plohu te izmjenom površinskom potencijalu doprinose samo površinske skupine navedene kristalne plohe. Zbog toga nije moguće poistovjetiti podatke dobivene mjerenjima na česticama i one dobivene mjerenjem monokristalnom elektrodom.

U prilog navedenom problemu govore i različiti trendovi ovisnosti površinskog i elektrokinetičkog potencijala te površinske gustoće naboja o pH vrijednosti. Na slici 20 vidljivo je da površinski potencijal ima vrijednosti nula u širokom rasponu pH vrijednosti, što nije slučaj kod elektrokinetičkog potencijala i površinske gustoće naboja, stoga matematički, nije moguće dobiti konstantne vrijednosti kapaciteta u ovisnosti o pH vrijednosti. Iz tog razloga, uzeta je literaturna vrijednost²⁰ kapaciteta pločastog kondenzatora ($C = 1,7 \text{ F m}^{-2}$) te je analognim računom predviđena ovisnost površinskog potencijala o pH vrijednosti (tablica 9, slika 22).

Tablica 9. Ovisnost površinskog potencijala cerijevog oksida o pH vrijednosti otopine HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) uz pretpostavljen stalan kapacitet pločastog kondenzatora ($C = 1,7 \text{ F m}^{-2}$), $l = 20 \text{ \AA}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

pH	Ψ_0 / mV
3	45,41
4	39,64
5	19,49
6	-19,79
7	-43,06
8	-61,91
9	-67,93
10	-72,60



Slika 22. Ovisnost površinskog potencijala cerijeovog oksida o pH vrijednosti otopine HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) uz pretpostavljen stalan kapacitet pločastog kondenzatora ($C = 1,7 \text{ F m}^{-2}$), $l = 20 \text{ \AA}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Iz grafičkog prikaza na slici 22 vidljivo je da krivulja ovisnosti površinskog potencijala o pH vrijednosti ima drugačiji oblik nego ona dobivena eksperimentalno te je oblikom sličnija krivuljama ovisnosti elektrokinetičkog potencijala i površinske gustoće naboja o pH vrijednosti. Takav zaključak dodatno ide u prilog činjenici da mjerenja površinskog potencijala monokristalnom elektrodom nije moguće koristiti za račun kapaciteta, te je potrebno osmisliti metodu kojom bi se eksperimentalno mogao mjeriti površinski potencijal sfernih čestica, odnosno konstruirati elektroda koja bi se sastojala od više kristalnih ploha izloženih otopini. Pretpostavlja se da bi u tom slučaju krivulja ovisnosti površinskog potencijala o pH vrijednosti imala oblik analogan računski predviđenom.

4.4. Adsorpcija polielektrolita na nanočestice cerijevog oksida

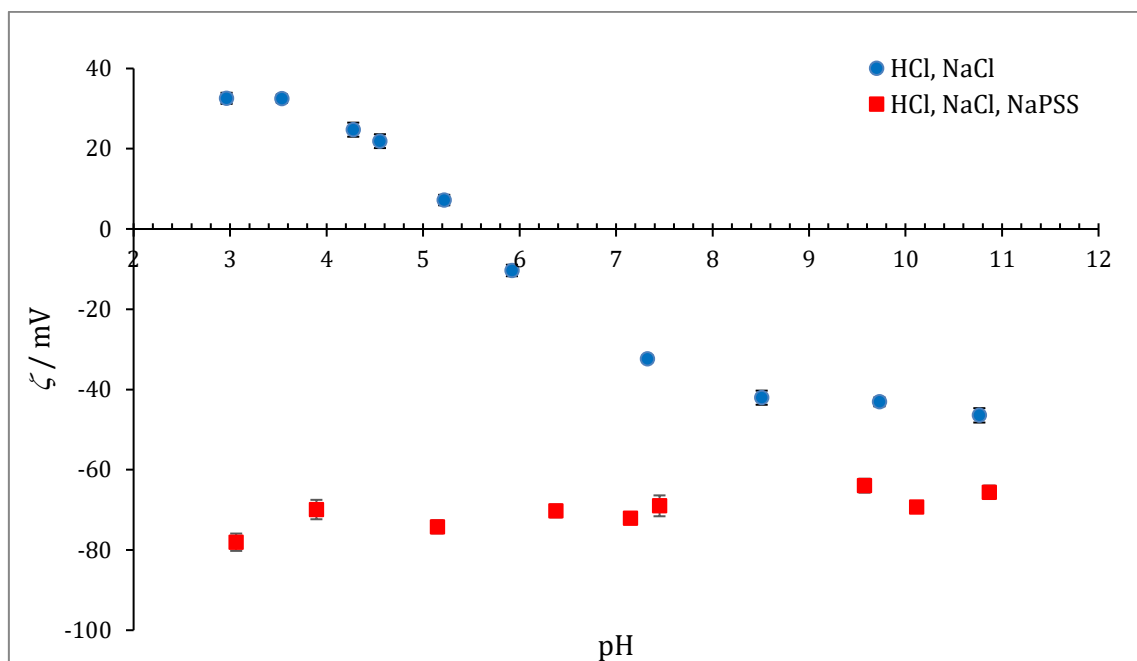
4.4.1. Određivanje izoelektrične točke

Određivanje izoelektrične točke provedeno je na analogan način i u prisustvu polielektrolita. Provedena je kiselinско-bazna titracija suspenzije čestica cerijevog oksida ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i negativno nabijenog polielektrolita NaPSS ($c = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$) natrijevom lužinom ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$).

Tablica 10. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije čestica CeO_2 ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) u prisustvu NaPSS ($c = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$) vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

pH	$(\zeta \pm \text{SE}) / \text{mV}$
3,06	$-78,07 \pm 2,16$
3,89	$-69,93 \pm 2,42$
5,15	$-74,24 \pm 1,62$
6,38	$-70,28 \pm 1,58$
7,15	$-72,07 \pm 1,07$
7,45	$-69,00 \pm 2,60$
9,57	$-63,98 \pm 1,74$
10,12	$-69,34 \pm 1,11$
10,87	$-65,63 \pm 1,67$

Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima prikazanim u poglavlju 4.2.3.



Slika 23. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije čestica CeO_2 ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) prije i nakon dodatka polielektrolita ($c(\text{NaPSS}) = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$) vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Iz rezultata je vidljivo da dodatkom polielektrolita površina postaje negativno nabijena u širokom rasponu pH vrijednosti. Početna pH vrijednost suspenzije iznosila je $\text{pH} = 3$, te je elektrokinetički potencijal čestica cerijevog oksida pri toj pH vrijednosti pozitivan, što znači da su čestice pozitivno nabijene. Dodatkom negativno nabijenog polielektrolita dolazi do adsorpcije i pre nabijanja površine te u cijelom području pH vrijednosti ne dolazi do značajne promjene elektrokinetičkog potencijala, što je u skladu s očekivanjima. Dodatak polielektrolita utječe na $\text{p}K$ vrijednosti za protonaciju i deprotonaciju površinskih skupina, te se pomak izoelektrične točke javlja kao posljedica specifične adsorpcije polianiona, zbog čega izoelektričnu točku nije moguće odrediti.

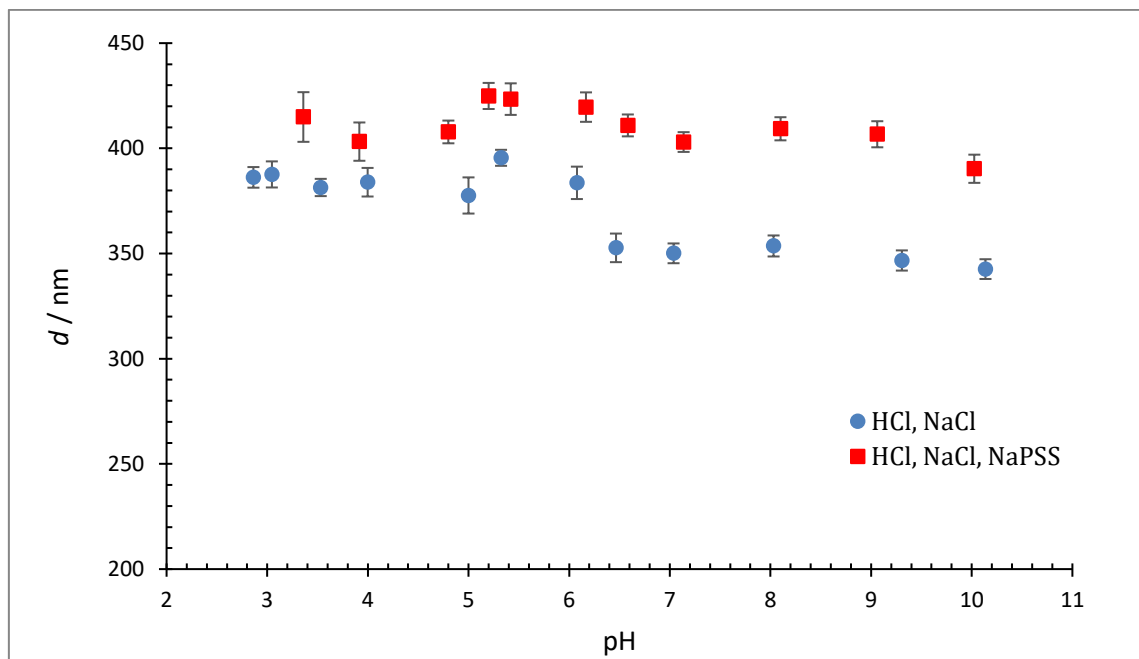
4.4.2. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Izmjeren je i hidrodinamički promjer čestica cerijevog oksida u prisutnosti poliektrolita pri različitim pH vrijednostima. Provedena je kiselinsko-bazna titracija suspenzije čestica cerijevog oksida ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i negativno nabijenog poliektrolita NaPSS ($c = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$) natrijevom lužinom ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$).

Tablica 11. Ovisnost hidrodinamičkog promjera čestica CeO_2 o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) u prisutnosti NaPSS ($c = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$) vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

pH	$(d \pm \text{SE}) / \text{nm}$
3,36	$414,9 \pm 11,8$
3,92	$403,2 \pm 9,1$
4,80	$407,8 \pm 5,4$
5,42	$423,4 \pm 7,5$
5,20	$424,9 \pm 6,2$
6,17	$419,6 \pm 7,0$
6,58	$410,9 \pm 5,2$
7,14	$403,0 \pm 4,7$
8,10	$409,3 \pm 5,5$
9,06	$406,7 \pm 6,2$
10,03	$390,3 \pm 6,7$

Kao i u slučaju mjerenja elektrokinetičkog potencijala, rezultati su uspoređeni s rezultatima prije adsorpcije poliektrolita.



Slika 24. Ovisnost hidrodinamičkog promjera čestica CeO_2 o pH vrijednosti tijekom titracije suspenzije ($\gamma(\text{CeO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) prije i nakon dodatka polielektrolita ($c(\text{NaPSS}) = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$) vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

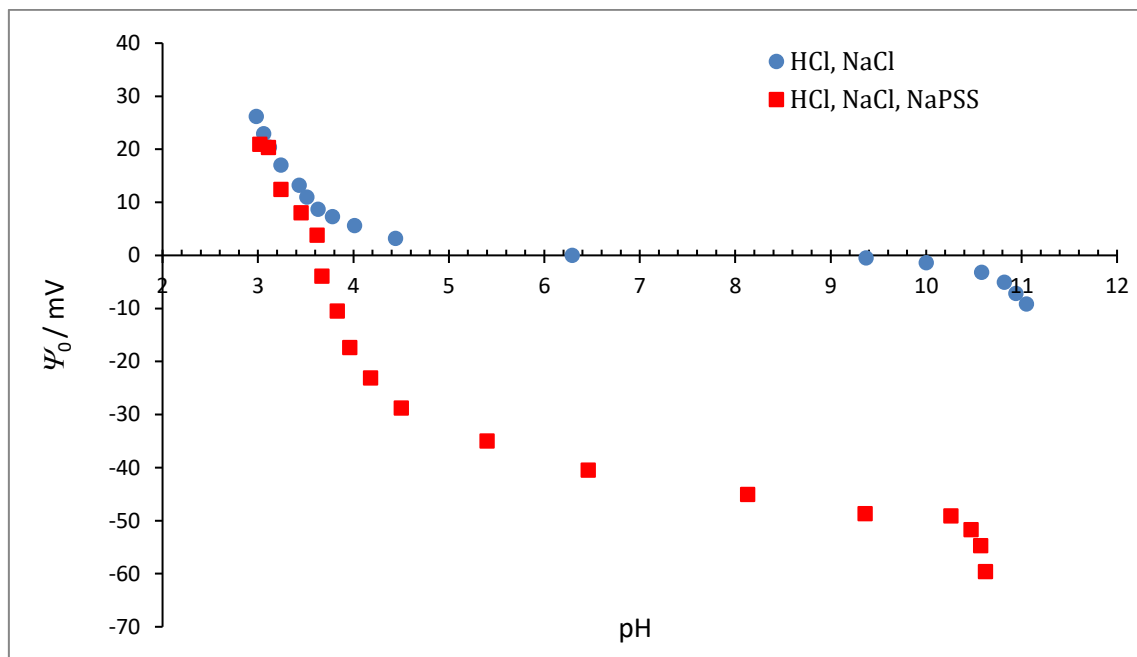
Iz dobivenih rezultata vidljivo je da dodatkom polielektrolita dolazi do povećanja hidrodinamičkog promjera, odnosno do njegove adsorpcije na čestice cerijevog oksida. Maksimalan hidrodinamički promjer, kao i u slučaju čestica prije adsorpcije, uočava se u pH području bliskom izoelektričnoj točki. Međutim, u pH području iznad izoelektrične točke, smanjenje agregata nije toliko izraženo, što sugerira da ne dolazi do značajne promjene u stabilnosti čestica pri višim pH vrijednostima, odnosno ne dolazi do značajne promjene naboja na površini čestica s promjenom pH vrijednosti ukoliko je u sustavu prisutan polielektrolit. U cijelom pH području čestice su veće u prisustvu polielektrolita, što se može pripisati adsorpciji polielektrolita, bez utjecaja na agregaciju.

4.4.3. Određivanje površinskog potencijala korištenjem monokristalne elektrode

Površinski potencijal određen je i u prisustvu polielektrolita u ovisnosti o pH vrijednosti otopine te su vrijednosti površinskog potencijala iz izmjerenog elektrodnog potencijala izračunate na način opisan u poglavlju 3.2.7.

Tablica 12. Ovisnost elektrodnog potencijala monokristalne elektrode i površinskog potencijala plohe (111) cerijevog oksida o pH vrijednosti otopine u prisutnosti polielektrolita ($c(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaPSS}) = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$) tijekom titracije otopine vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

pH	E / mV	Ψ_0 / mV
3,02	204,5	20,9
3,11	203,9	20,3
3,24	196,0	12,4
3,45	191,6	8,0
3,62	187,4	3,8
3,67	179,7	-3,9
3,83	173,1	-10,5
3,96	166,2	-17,4
4,18	160,5	-23,1
4,50	154,8	-28,8
5,40	148,6	-35,0
6,46	143,1	-40,5
8,13	138,5	-45,1
9,36	134,9	-48,7
10,26	134,5	-49,1
10,47	131,9	-51,7
10,57	128,9	-54,7
10,62	124,0	-59,6



Slika 25. Ovisnost potencijala monokristalne elektrode i površinskog potencijala plohe (111) cerijevog oksida o pH vrijednosti otopine ($c(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) tijekom titracije otopine vodenom otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) prije i nakon dodatka polielektrolita ($c(\text{NaPSS}) = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

U neovisnom eksperimentu određena je razlika u elektrodnom potencijalu monokristalne elektrode prije i nakon dodatka polielektrolita. Dodatkom polielektrolita došlo je do smanjenja elektrodnog potencijala monokristalne elektrode cerijevog oksida za 5,3 mV, te je površinski potencijal nakon dodatka polielektrolita prikazan tako da je početna točka titracije ($\text{pH} \approx 3$) korigirana kako bi odgovarala toj razlici, a sve ostale točke korigirane su za jednak iznos:

$$\Psi_{0,\text{PSS}} = E_{\text{PSS}} - (E_{\text{PSS}}(\text{pH} = 3) - \Psi_0(\text{pH} = 3) + 5,3 \text{ mV}). \quad (82)$$

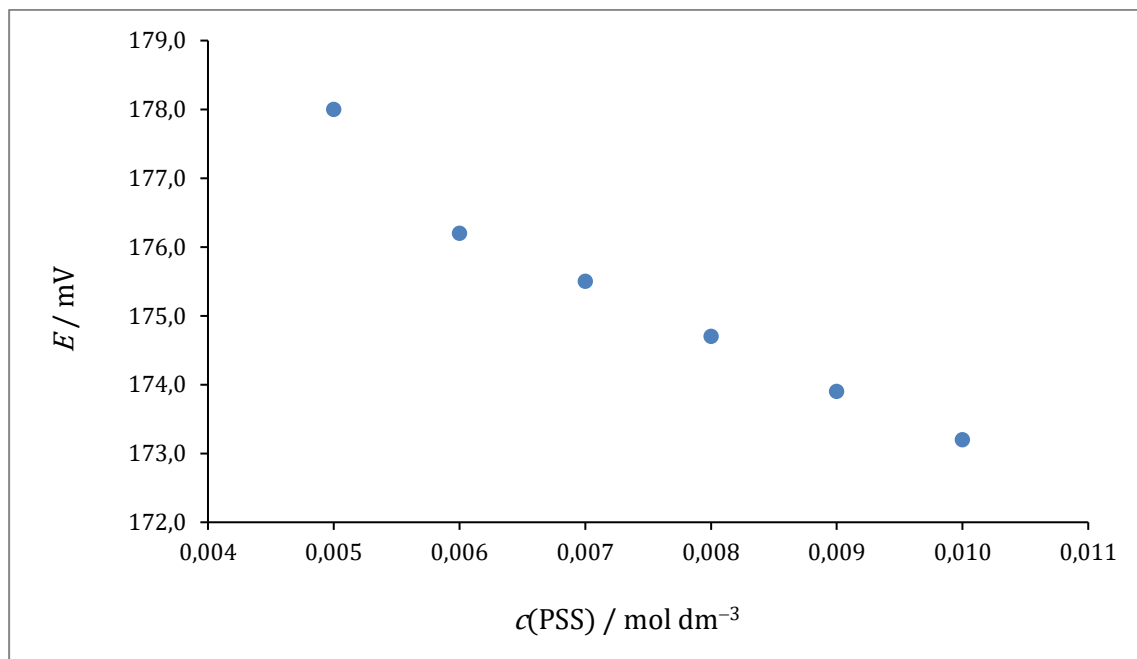
Smanjenje elektrodnog potencijala u skladu je s očekivanjima, s obzirom da je pri $\text{pH} = 3$ površina čestica cerijevog oksida pozitivno nabijena, a polielektrolit je negativno nabijen te dolazi do privlačnih interakcija između pozitivno nabijenih površinskih skupina i negativno nabijenih funkcionalnih skupina polielektrolita, što rezultira smanjenjem elektrodnog potencijala. Povećanjem pH vrijednosti otopine dolazi do značajnije razlike površinskog potencijala u prisustvu polielektrolita, te pomaka točke nul-potencijala prema nižim pH

vrijednostima ($\text{pH}_{\text{pzp}} \approx 3,7$). S obzirom na značajan pomak točke nul-potencijala u prisustvu polielektrolita, može se zaključiti da do negativiranja površine dolazi pri vrlo niskim pH vrijednostima. Takva zapažanja u skladu su i s mjerenjima elektroforetske pokretljivosti sfernih čestica u prisustvu polielektrolita, gdje je površina čestica bila negativno nabijena u cijelom pH području. S porastom pH vrijednosti, razlika površinskog potencijala prije i nakon dodatka polielektrolita sve je izraženija, kao posljedica činjenice da je u sustavu, uz negativno nabijeni polielektrolit, prisutan sve veći broj negativno nabijenih površinskih skupina. Uz to, iz oblika krivulje ovisnosti površinskog potencijala o pH vrijednosti u prisustvu polielektrolita, vidljivo je da dodatak polielektrolita značajno utječe na mehanizam nabijanja površine, te uzrokuje preraspodjelu iona uz samu površinu.

Kako bi se dodatno istražio utjecaj polielektrolita na elektrodni potencijal, ispitana je koncentracijska ovisnost potencijala monokristalne elektrode pri $\text{pH} = 3$.

Tablica 13. Ovisnost elektrodnog potencijala monokristalne elektrode o koncentraciji polielektrolita u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

$c(\text{NaPSS}) / \text{mol dm}^{-3}$	E / mV
0,005	178,0
0,006	176,2
0,007	175,5
0,008	174,7
0,009	173,9
0,010	173,2

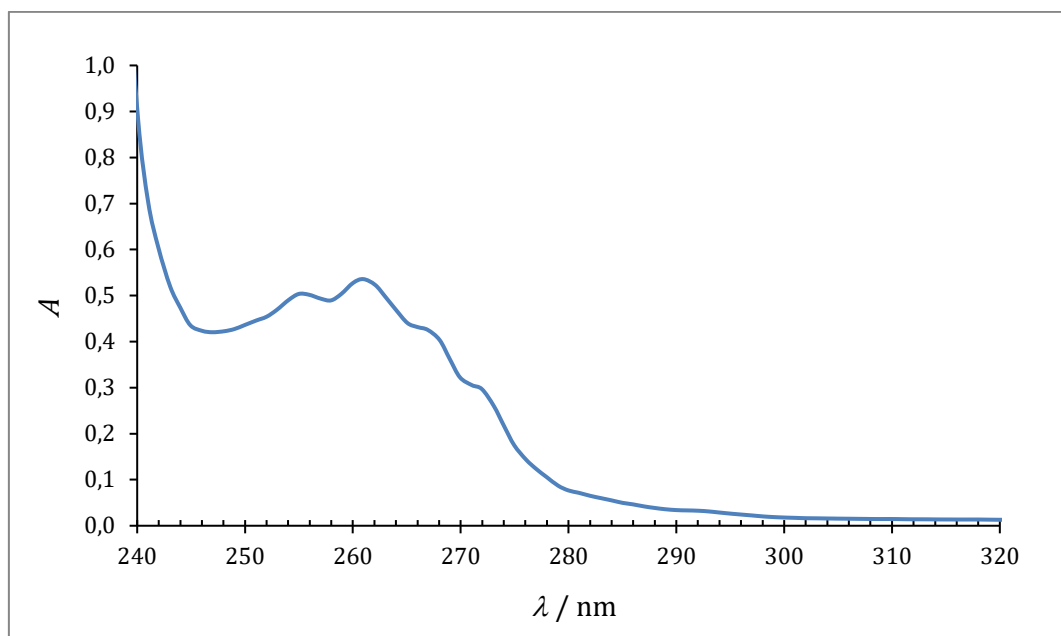


Slika 26. Ovisnost elektrodnog potencijala monokristalne elektrode o koncentraciji polielektrolita u vodenoj otopini HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

U skladu s očekivanjima, pri $\text{pH} = 3$, kad je površina cerijevog oksida pozitivno nabijena, povećanjem koncentracije polielektrolita dolazi do smanjenja elektrodnog potencijala.

4.4.4. Adsorpcijska mjerenja

Ravnotežna koncentracija NaPSS-a nakon adsorpcije na nanočestice cerijevog oksida određena je UV-VIS spektrofotometrijski. Apsorpcijski maksimum NaPSS-a određen je snimanjem spektra u području valnih duljina 200 nm – 800 nm.

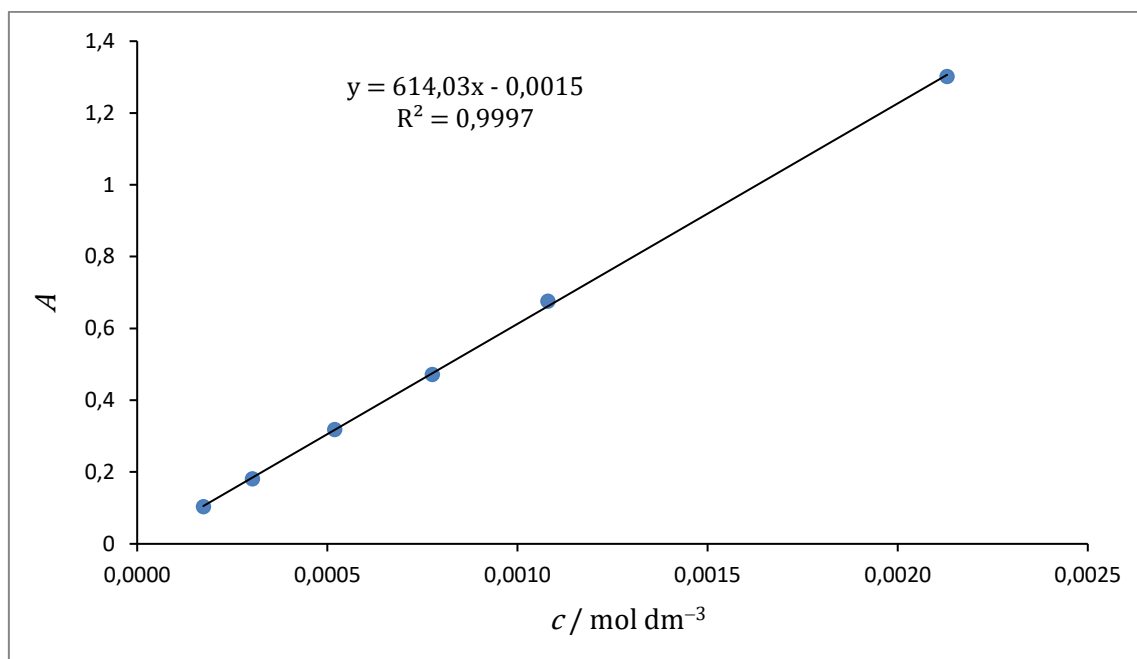


Slika 27. Apsorpcijski spektar vodene otopine NaPSS ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), HCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), $l = 1 \text{ cm}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

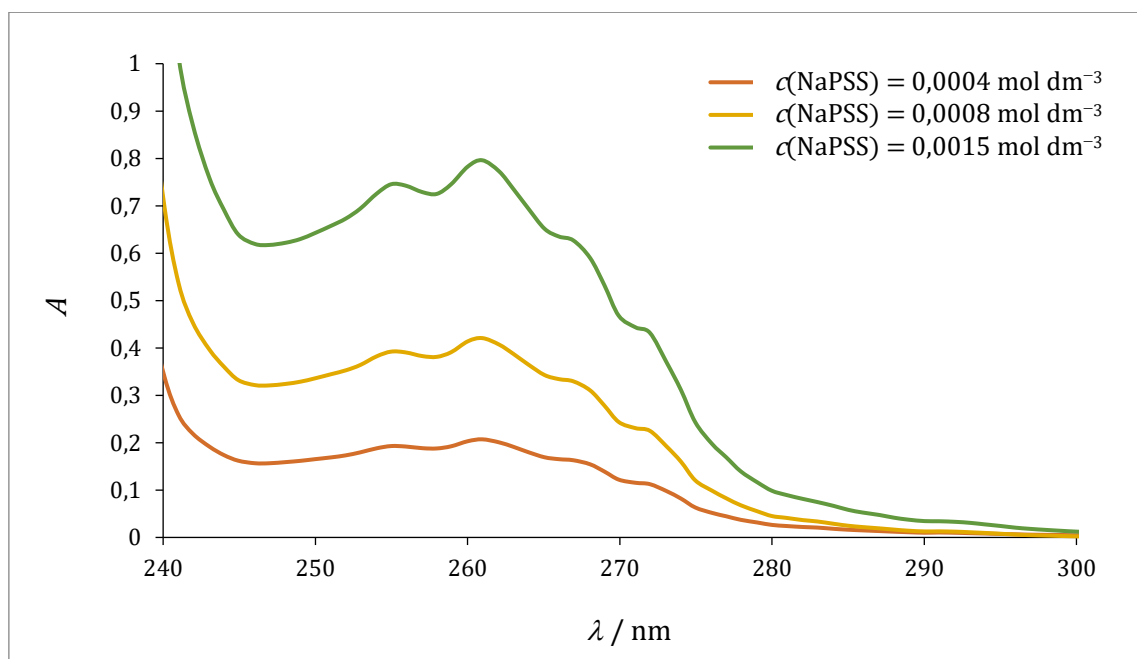
Iz snimljenog spektra vidljivo je da NaPSS ima apsorpcijski maksimum pri $\lambda = 261 \text{ nm}$, te je koncentracija NaPSS-a u supernatantima nakon adsorpcije na čestice određivana iz izmjerene apsorpcije pri navedenoj valnoj duljini. Mjerenjem apsorpcije u ovisnosti o koncentraciji NaPSS-a (tablica 14, slika 28), odnosno primjenom Beer-Lambertovog zakona, određen je molarni apsorpcijski koeficijent pri $\lambda = 261 \text{ nm}$, te iznosi $\varepsilon = 614,03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Tablica 14. Koncentracijska ovisnost apsorpcije vodene otopine NaPSS, $\lambda = 261 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

$c / \text{mol dm}^{-3}$	A
0,000174	0,102989
0,000303	0,180704
0,000519	0,318367
0,000776	0,471082
0,001080	0,675965
0,002130	1,301012



Slika 28. Koncentracijska ovisnost apsorbancije vodene otopine NaPSS, $\lambda = 261 \text{ nm}$,
 $l = 1 \text{ cm}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



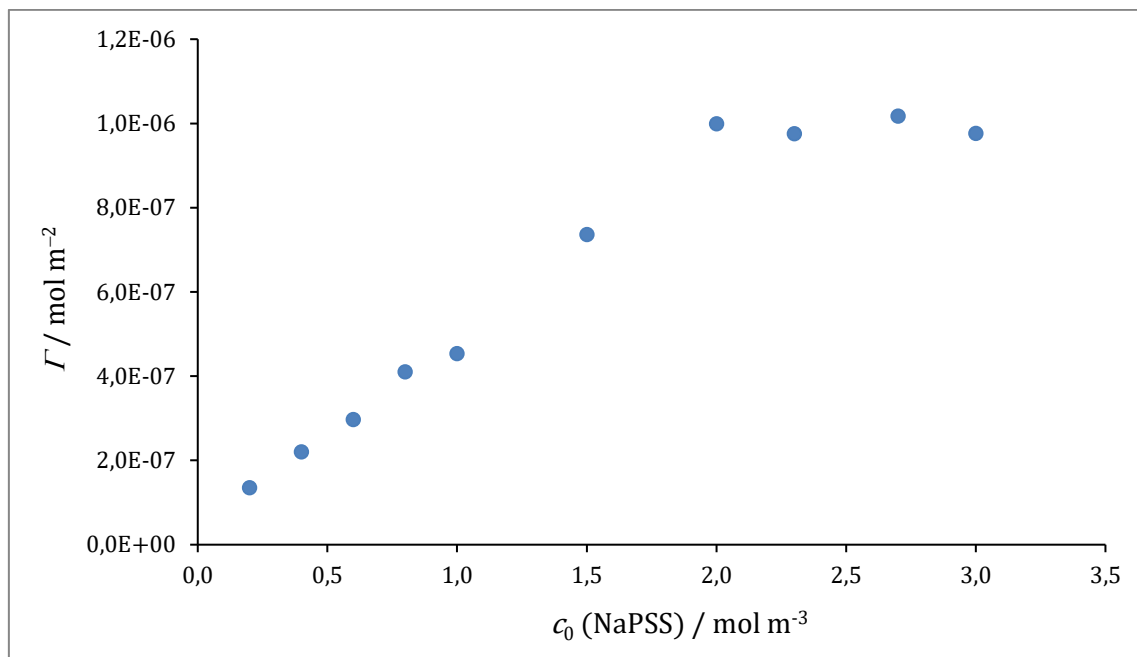
Slika 29. Koncentracijska ovisnost spektra vodene otopine NaPSS, HCl
($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), NaCl ($c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), $l = 1 \text{ cm}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na slici 29 prikazani su spektri otopina NaPSS-a različitih koncentracija, te je vidljivo da povećanjem koncentracije ne dolazi do promjene oblika spektra, već samo do porasta apsorbancije. Također je vidljivo da ne dolazi do značajnog pomaka bazne linije s povećanjem koncentracije NaPSS-a, što omogućava uspješno praćenje adsorpcije NaPSS-a na čestice cerijevog oksida opisanom metodom.

Adsorpcija NaPSS-a istražena je pri deset različitih koncentracija u rasponu vrijednosti $0,0002 \text{ mol dm}^{-3} - 0,003 \text{ mol dm}^{-3}$, pri čemu su tri supernatanta najvećih koncentracija NaPSS-a dodatno razrijeđena prije snimanja spektra, kako bi izmjerena apsorbancija poprimila vrijednost unutar područja obuhvaćenog baždarenjem. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 15 i na slici 30.

Tablica 15. Ovisnost površinske koncentracije NaPSS-a adsorbiranog na čestice cerijevog oksida ($\gamma(\text{CeO}_2) = 2 \text{ g dm}^{-3}$) o početnoj koncentraciji otopine NaPSS-a ($c(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, t (miješanja) = 160 min.

c_0 (PSS) / mol m^{-3}	$10^7 \Gamma$ / mol m^{-2}
0,20	1,3494
0,40	2,2031
0,60	2,9647
0,80	4,1013
1,00	4,5333
1,50	7,3578
2,00	9,9913
2,30	9,7506
2,70	1,0172
3,00	9,7630



Slika 30. Ovisnost površinske koncentracije NaPSS-a adsorbiranog na čestice cerijevog oksida ($\gamma(\text{CeO}_2) = 2 \text{ g dm}^{-3}$) o početnoj koncentraciji otopine NaPSS-a ($c(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaCl}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, t (miješanja) = 160 min.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da povećanjem koncentracije NaPSS-a u otopini prvotno dolazi do približno linearnog povećanja površinske koncentracije. Daljnjim povećanjem koncentracije, iznad $c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$, ne dolazi do promjene površinske koncentracije, stoga je vrijednost maksimalne površinske koncentracije jednaka $\Gamma_{\text{max}} \approx 1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$.

§ 5. ZAKLJUČAK

Nanočestice cerijeovog oksida sintetizirane su metodom lužnate hidrolize te je struktura dobivenih čestica potvrđena difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Iz eksperimentalno dobivenog difraktograma izračunat je srednji promjer kristalita, $D_p \approx 3,4$ nm. Specifična površina čestica određena je BET analizom, te iznosi $(136,8 \pm 0,8) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Ispitana su međupovršinska svojstva na granici faza metalni oksid/vodena otopina elektrolita. Izoelektrična točka čestica određena je mjerenjem elektrokinetičkog potencijala u ovisnosti o pH vrijednosti, te iznosi $\text{pH}_{\text{iep}} \approx 5,5$. Agregacija čestica cerijeovog oksida ispitana je praćenjem ovisnosti hidrodinamičkog promjera u ovisnosti o pH vrijednosti suspenzije. Opaženo je da je agregacija najizraženija u pH području bliskom izoelektričnoj točki, što je posljedica prisustva približno jednake količine pozitivno i negativno nabijenih površinskih skupina, odnosno prosječnog naboja čestica bliskog nuli. Pri nižim i višim pH vrijednostima od izoelektrične točke raste i količina pozitivnog, odnosno negativnog naboja na površini, pri čemu je agregacija manje izražena zbog odbojnih elektrostatskih interakcija među česticama.

Površinska gustoća naboja praćena je u ovisnosti o pH vrijednosti pri dvije različite ionske jakosti. Potvrđena je hipoteza da povećanjem ionske jakosti dolazi do povećanja iznosa površinske gustoće naboja, što je izraženije u lužnatom pH području. Točku nul-naboja nije bilo moguće pouzdano odrediti, ali je procijenjeno da ima nižu vrijednost od izoelektrične točke.

Površinski potencijal kristalne plohe (111) određen je korištenjem monokristalne elektrode. Iz ovisnosti elektrodnog potencijala o pH vrijednosti, dobivena je ovisnost površinskog potencijala o pH vrijednosti. Na temelju oblika krivulje $\Psi_0(\text{pH})$ zaključeno je da je odgovarajući mehanizam protonacije površinskih skupina cerijeovog oksida 2-pK mehanizam, te je procijenjena točka nul-potencijala, $\text{pH}_{\text{pzp}} \approx 7,3$.

Dobiveni rezultati interpretirani su u skladu s modelom električnog međupovršinskog sloja, pri čemu su izračunati i kapaciteti pločastog kondenzatora kojeg čine plohe unutar međupovršinskog sloja. Izračunati kapaciteti nisu imali fizikalno značenje, a razlog tomu leži u činjenici da vrijednosti površinskog potencijala dobivene mjerenjem pomoću monokristalne elektrode nije moguće usporediti s mjerenjima elektrokinetičkog potencijala i površinske

gustoće naboja na česticama. Čestice, za koje se pretpostavlja da su sfernog oblika, posjeduju više kristalnih ploha te su prilikom mjerenja različite plohe u dodiru s vodenom otopinom elektrolita, dok monokristalna elektroda ima izloženu samo jednu kristalnu plohu.

Nakon ispitivanja međupovršinskih svojstava metalni oksid/vodena otopina elektrolita, istražena su i svojstva čestica cerijevog oksida u prisutnosti negativno nabijenog polielektrolita, NaPSS-a.

Mjerenjem ovisnosti elektrokinetičkog potencijala o pH vrijednosti suspenzije nakon adsorpcije polielektrolita, zaključeno je da dolazi do pre nabijanja površine te je elektrokinetički potencijal negativan u cijelom pH području, odnosno čestica je negativno nabijena. Istražen je i utjecaj polielektrolita na hidrodinamički promjer čestica te je uočeno da u cijelom pH području dolazi do porasta hidrodinamičkog promjera u odnosu na sustav u koji nije dodan polielektrolit, što je dodatna potvrda da je došlo do adsorpcije. Uz to, uočava se analogan trend, pri čemu je hidrodinamički promjer najveći u pH području bliskom izoelektričnoj točki.

Ispitan je utjecaj polielektrolita na površinski potencijal monokristalne elektrode cerijevog oksida, te je uočeno da dodatkom polielektrolita dolazi do smanjenja elektrodnog potencijala. Točka nul-potencijala pomiče se prema nižim pH vrijednostima, te iznosi $\text{pH}_{\text{pZP}} \approx 3,7$, što je dodatna potvrda činjenice da već pri vrlo niskim pH vrijednostima dolazi do pre nabijanja površine. Razlika u površinskim potencijalima izraženija je u lužnatom području, što je posljedica postojanja sve većeg broja negativno nabijenih površinskih skupina, koje uz negativno nabijeni polielektrolit pridonose negativnom naboju na površini. Istražena je i koncentracijska ovisnost elektrodnog potencijala monokristalne elektrode, te je uočeno da elektrodni potencijal pada s porastom koncentracije polielektrolita. S obzirom da je mjerenje provedeno pri pH vrijednosti pri kojoj je površina cerijevog oksida pozitivno nabijena, takav rezultat u skladu je s očekivanjima.

Adsorpcija polielektrolita na čestice cerijevog oksida praćena je spektrofotometrijski. Određen je apsorpcijski maksimum NaPSS-a, pri $\lambda = 261$ nm. Molarni apsorpcijski koeficijent iznosi $\varepsilon = 614,03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Ispitana je ovisnost površinske koncentracije NaPSS-a adsorbiranog na čestice cerijevog oksida o početnoj koncentraciji vodene otopine NaPSS-a, te je određena maksimalna površinska koncentracija, $\Gamma_{\text{max}} \approx 1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

BET	Brunauer, Emmett, Teller
CNP	nanočestice cerijevog oksida (engl. <i>cerium oxide nanoparticles</i>)
DLS	dinamičko raspršenje svjetlosti (engl. <i>dynamic light scattering</i>)
EIL	električni međupovršinski sloj (engl. <i>electrical interfacial layer</i>)
MUSIC	engl. <i>multi-site complexation</i>
NaPSS	poli(natrijev stirensulfonat)
PDADMAC	poli(dialildimetilamonijev klorid)
pH _{eln}	točka elektroneutralnosti (engl. <i>electroneutrality point</i>)
pH _{iep}	izoelektrična točka (engl. <i>isoelectric point</i>)
pH _{pzc}	točka nul-naboja (engl. <i>point of zero charge</i>)
pH _{pzp}	točka nul-potencijala (engl. <i>point of zero potential</i>)
PXRD	difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. <i>powder X-ray diffraction</i>)
RNS	reaktivne dušikove vrste (engl. <i>reactive nitrogen species</i>)
ROS	reaktivne kisikove vrste (engl. <i>reactive oxygen species</i>)
SCM	model površinskog kompleksiranja (engl. <i>surface complexation model</i>)
SCrE	monokristalna elektroda (engl. <i>single-crystal electrode</i>)
SOD	superoksid dismutaza (engl. <i>superoxide dismutase</i>)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. A. V. Dobrynin, A. Deshkovski, M. Rubinstein, *Macromolecules* **34** (2001) 3421–3436.
2. M. Bouby, J. Lützenkirchen, K. Dardenne, T. Preocanin, M. A. Denecke, R. Klenze, H. Geckeis, *J. Colloid Interface Sci.* **350** (2010) 551–561.
3. T. Preočanin, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* **79** (2006) 95–106.
4. T. Preočanin, N. Kallay, *Adsorption* **19** (2013) 259–267.
5. J. T. Dahle, Y. Arai, *Int. J. Environ. Res. Public Health* **12** (2015) 1253–1278.
6. I. E. Wachs, in *Met. Oxides Chem. Appl.* (ed. Fierro, J.) , CRC Press, 2006, 1–31.
7. S. Deshpande, S. Patil, S. V. Kuchibhatla, S. Seal, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 1–3.
8. S. Das, J. M. Dowding, K. E. Klump, J. F. McGinnis, W. Self, S. Seal, *Nanomedicine* **8** (2013) 1483–1508.
9. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry* , W. H. Freeman and Company, New York, 2007, str. 517-519.
10. C. Korsvik, S. Patil, S. Seal, W. T. Self, *Chem. Commun.* (2007) 1056.
11. T. Pirmohamed, J. M. Dowding, S. Singh, B. Wasserman, E. Heckert, A. S. Karakoti, J. E. S. King, S. Seal, W. T. Self, *Chem. Commun.* **46** (2010) 2736.
12. A. Y. Estevez, S. Pritchard, K. Harper, J. W. Aston, A. Lynch, J. J. Lucky, J. S. Ludington, P. Chatani, W. P. Mosenthal, J. C. Leiter, S. Andreescu, J. S. Erlichman, *Free Radic. Biol. Med.* **51** (2011) 1155–1163.
13. J. B. Hedrick, S. P. Sinha, *J. Alloys Compd.* **207–208** (1994) 377–382.
14. A. Vincent, T. M. Inerbaev, S. Babu, A. S. Karakoti, W. T. Self, A. E. Masunov, S. Seal, *Langmuir* **26** (2010) 7188–7198.
15. R. Petrucci, *General Chemistry: Principles & Modern Application* , Upper Saddle River, New Jersey, 2007
16. D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* , Butterworth & Co, London, 1980, str. 1-45,182.
17. D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications* , John Wiley & Sons, New York, 1999, str. 40-64,198.
18. P. Muller, *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 1077–1184.

19. J. H. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume II: Solid-Liquid Interfaces*, Academic Press, 1995, str. 46.
20. D. Kovačević, T. Preočanin, S. Žalac, A. Čop, *Croat. Chem. Acta* **80** (2007) 287–301.
21. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, J. Lutzenkirchen, E. Chibowski, *Croat. Chem. Acta* **83** (2010) 357.
22. R. H. Yoon, T. Salman, G. Donnay, *J. Colloid Interface Sci.* **70** (1979) 483–493.
23. N. Kallay, D. Čakara, *J. Colloid Interface Sci.* **232** (2000) 81–85.
24. W. Piasecki, *Langmuir* **19** (2003) 9526–9533.
25. A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.* **309** (2007) 194–224.
26. H. Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.* **252** (2002) 119–125.
27. H. Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.* **163** (1994) 474–483.
28. G. Maurer, S. Lammertz, L. N. Schäfer in *Polymer Thermodynamics* (ed. B. Wolf, S. Enders), Springer, Berlin, 2010, 67–136.
29. P. H. Toy, *e-EROS Encycl. Reagents Org. Synth.* **1** (2003) 1–4.
30. S. Dodoo, R. Steitz, A. Laschewsky, R. von Klitzing, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 10318–10325.
31. J. A. Jaber, J. B. Schlenoff, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **11** (2006) 324–329.
32. A. K. Sen, S. Roy, V. A. Juvekar, *Polym. Int.* **56** (2007) 167–174.
33. K. Y. Foo, B. H. Hameed, *Chem. Eng. J.* **156** (2010) 2–10.
34. S. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* **450** (2015) 224–238.
35. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2002, str. 989-994.
36. S. M. G. Demneh, B. Nasernejad, H. Modarres, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **88** (2011) 108–114.
37. P. C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1986, str. 398-412, 525.
38. F. Zhang, S. W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, I. P. Herman, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 127–129.
39. R. Feidenhans'l, *Surf. Sci. Rep.* **10** (1989) 105–188.
40. A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, *World J. Nano Sci. Eng.* **2** (2012) 154–160.
41. B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry*,

- Biology, and Physics*, Dover Publications Inc., New York, str. 10-86.
42. G. Brauer, H. Gradinger, *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **277** (1954) 89–95.
 43. D. Namjesnik, S. Mutka, D. Iveković, A. Gajović, M. Willinger, T. Preočanin, *Adsorption* **22** (2016) 825–837.
 44. K. M. Buettner, C. I. Rinciog, S. E. Mylon, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **366** (2010) 74–79.
 45. G. A. Parks, *Chem. Rev.* **65** (1965) 177–198.
 46. J. Liu, J. D. Miller, X. Yin, V. Gupta, X. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **432** (2014) 270–277.
 47. M. Nabavi, O. Spalla, B. Cabane, *J. Colloid Interface Sci.* **160** (1993) 459–471.
 48. D. Kovačević, N. Kallay, I. Antol, A. Pohlmeier, H. Lewandowski, H. D. Narres, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **140** (1998) 261–267.
 49. N. Kallay, T. Preočanin, J. Marković, D. Kovačević, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **306** (2007) 40–48.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Anja Sadžak

Datum rođenja: 29. rujna 1993.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2000.-2008. Osnovna škola Ivana Filipovića, Zagreb

2008.-2012. XV. gimnazija, Zagreb

2012.-2015. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

2015.-danas Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Smjer: istraživački, grane: fizikalna i analitička kemija

2017. Međunarodna studentska razmjena, CEEPUS, mrežna razmjena, Zdravstvena Fakulteta Sveučilišta u Ljubljani

Nagrade i priznanja

2013. Posebna Rektorova nagrada za akademsku godinu 2012./2013. za organizaciju i izvedbu cjelodnevnih događanja 6. Otvorenog dana Kemijskog odsjeka PMF-a

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013. 6. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2014. Smotra Sveučilišta u Zagrebu

2014. 7. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

-
- | | |
|-------|--|
| 2015. | 8. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu |
| 2016. | 9. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu |
| 2017. | 10. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagreb |

Publikacije

1. J. Salopek, A. Sadžak, D. Kuzman, J. Požar, D. Kovačević, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 281-287