Električna karakterizacija međupovršina kristalnih ploha metalnih oksida i otopina elektrolita

Namjesnik, Danijel

Doctoral thesis / Disertacija

2019

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:997944

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Danijel Namjesnik

ELEKTRIČNA KARAKTERIZACIJA MEĐUPOVRŠINA KRISTALNIH PLOHA METALNIH OKSIDA I OTOPINA ELEKTROLITA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2019.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Danijel Namjesnik

ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF METAL OXIDE SINGLE CRYSTAL/ ELECTROLYTE SOLUTION INTERFACES

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2019



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Danijel Namjesnik

ELEKTRIČNA KARAKTERIZACIJA MEĐUPOVRŠINA KRISTALNIH PLOHA METALNIH OKSIDA I OTOPINA ELEKTROLITA

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Tajana Begović

Zagreb, 2019.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Danijel Namjesnik

ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF METAL OXIDE SINGLE CRYSTAL/ ELECTROLYTE SOLUTION INTERFACES

DOCTORAL THESIS

Supervisor: prof. dr. sc. Tajana Begović

Zagreb, 2019

I have never listened to anyone who criticized my taste in space travel, sideshows or gorillas. When this occurs, I pack up my dinosaurs and leave the room.

— Ray Bradbury, Zen in the Art of Writing

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Tajani Begović na vodstvu, savjetima, podršci, motivaciji, razgovorima, te nadasve prijateljskom odnosu tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se i članovima povjerenstva za obranu izv. prof. dr. sc. Snežani Miljanić i doc. dr. Filipu Šupljiki na konstruktivnim savjetima koji su ovaj rad učinili još boljim.

Zahvaljujem dragom profesoru Nikoli Kallayu što me je potaknuo na znanstveni rad i pogurao u ovo *sklisko* područje znanosti na granici krutog i tekućeg, te me je učinio ponosnim pripadnikom njegove škole međupovršinske kemije.

Zahvaljujem dr. Johannesu Lützenkirchenu i dr. Franku Heberlingu s Karlsruhe Institute of Technology na dugogodišnjoj suradnji i plodnim diskusijama.

Naravno, bez zaista ugodne radne okoline ovaj rad ne bi bio moguć, stoga jedno veliko hvala dugujem svim djelatnicima Zavoda za fizikalnu kemiju. Hvala prof. Vladislavu Tomišiću i prof. Davoru Kovačeviću na poticanju i razumijevanju; hvala Danijeli i tehničarkama Mirjani, Valentini i Đurđici na razbijanju monotonije i podizanju raspoloženja. Hvala Dragutinu i Saši na tehničkim savjetima i podršci; Hvala kolegicama i kolegama Andrei, Antunu, Ani, Atiđi, Branimiru, Gordanu, Jasmini, Josipu, Karlu, Katarini J., Katarini L., Nikoli B., Nikoli C., Tinu i Zoe na svakodnevnim ugodnim razgovorima! Hvala i svim ostalim djelatnicima Kemijskog odsjeka, suradnicima iz Hrvatskog kemijskog društva, te svim svojim najbližima i prijateljima.

Svega ovoga ipak ne bi bilo bez moje Martine, stoga ovaj rad posvećujem njoj uz najveće moguće HVALA!

Sadržaj

SAŽETAK ..... **XV**

ABSTRACT ..... **XVII**

§ 1. UVOD **1**

§ 2. LITERATURNI PREGLED **4**

2.1. Površine metalnih oksida **4**

2.2. Polariziranost kristala i površine metalnih oksida **6**

2.2.1. Moguć pristup objašnjenju "starenja" ili "transformacije" površina kristala, te općenito električke nabijenosti površina *6*

2.2.2. Kriteriji za polarnost površina *9*

2.2.3. Klasifikacija površina s obzirom na stabilnost *10*

2.2.4. Elektrostatsko poništavanje polarnosti površina *11*

2.2.5. Slučaj α-Fe_2O_3 (0001) *14*

2.3. Električki međupovršinski sloj **14**

2.3.1. Povijesni pregled razvoja teorije međupovršinskog sloja *14*

2.4. Struktura i modeli električkog međupovršinskog sloja **18**

2.5. Stanja na površini i međupovršini **23**

2.6. Površinske reakcije na međupovršini metalni oksid / vodena otopina elektrolita **25**

2.6.1. Ionizacija vode u otopini *25*

2.6.2. Ionizacija molekula vode na međupovršini *28*

2.6.3. Distribucija iona između otopine i međupovršine *30*

2.7. Površinsko kompleksiranje **33**

2.7.1. Povijesni razvoj *33*

2.7.2. 1-pK model *34*

2.7.3. 2-pK model *36*

2.7.4. MUSIC model *39*

2.7.5. CD MUSIC model *43*

2.7.6. Usporedba modela površinskih reakcija *44*

2.7.7. Stanje elektroneutralnosti površine *45*

2.8. Metode određivanja elektrokinetičkog potencijala **47**

2.8.1. Elektroforeza *47*

2.8.2. Potencijal strujanja *49*

2.9. Metode određivanja površinskog potencijala (Ψ_0) **50**

2.10. Metode istraživanja fizikalnih svojstava površina 52
2.10.1. Pretražna elektronska mikroskopija 52
2.10.2. Mikroskopija atomskih sila 53
§ 3. TEORIJSKA OSNOVICA 54
3.1. Opis modela 55
3.1.1. Fizikalni model 55
3.1.2. Faktor jakosti plohe 56
3.1.3. Mjerenje zajedničkog potencijala dvije elektrode s različitim plohama kristala 57
3.1.4. Računalna simulacija ekvivalentnog strujnog kruga s dva kondenzatora 58
§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO 64
4.1. Materijali 64
4.1.1. Priprema deionizirane i degazirane vode 65
4.1.2. Elektrode 65
4.1.3. Instrumenti 65
4.2. Metodologija 66
4.3. Električna svojstva monokristala metalnih oksida 66
4.4. Mjerenje električnog otpora pojedinih kristala 68
4.5. Procjena dielektričnosti pojedinih kristala 70
4.6. Konstrukcija visoko-impedancijskog voltmetra 70
4.7. Mjerenje površinskog potencijala, Ψ_0 monokristalnim elektrodama 71
4.8. Stabilnost i ponovljivost mjerenja površinskog potencijala SCrE 74
4.9. Analiza površine metodom fotoelektronske spektroskopije X-zračenjem 76
4.10. Analiza površine elektronskom mikroskopijom (SEM) 76
4.11. Površinska svojstva metalnih oksida na primjeru cerijeva dioksida (CeO_2) 77
4.11.1. Analiza površine monokristala metodom XPS 77
4.11.2. Površinski potencijal na međupovršini CeO_2 / vodena otopina elektrolita 77
4.12. Površinska svojstva metalnih oksida na primjeru rutila (TiO_2) 78
4.12.1. Analiza površine monokristala metodom XPS 78
4.12.2. Provjera površine snimanjem SEM elektronskim mikroskopom 78
4.12.3. Potenciometrijska titracija dvije plohe, obrada programom P3R 78
4.13. Površinska svojstva metalnih oksida na primjeru hematita (α-Fe_2O_3) 79
4.13.1. Analiza površine monokristala metodom XPS 79
4.13.2. Potenciometrijska titracija dvije plohe, obrada programom P3R 79
4.14. Utjecaj različitih vrsta aniona i kationa na površinski potencijal kvarca (SiO_2) 80
4.14.1. Ovisnost površinskog potencijala SiO_2 o sastavu otopine 80
4.15. Utjecaj protoka otopine uz površinu monokristala na izmjereni potencijal 81

§ 5. REZULTATI I RASPRAVA 83
5.1. Mjerenje električnog otpora pojedinih kristala 83
5.2. Procjena dielektričnosti pojedinih kristala 84
5.3. Svojstva ploha monokristala CeO_2 85
5.3.1. Analiza površine monokristala metodom XPS 85
5.3.2. Površinski potencijal na međupovršini CeO_2 / vodena otopina elektrolita 87
5.3.3. Struktura površina CeO_2 (111) i (100) 89
5.3.4. Površinske reakcije na CeO_2 (111) i (100) 90
5.4. Svojstva ploha monokristala rutila (TiO_2) 93
5.4.1. Provjera čistoće površine metodom XPS 93
5.4.2. Analiza površine elektronskom mikroskopijom (SEM) 95
5.4.3. Struktura površina rutila, TiO_2 (110) i (100) 96
5.4.4. Površinski potencijal na međupovršini TiO_2 / vodena otopina elektrolita 96
5.4.5. Zajednički potencijal monokristalnih elektroda TiO_2 (100) i (110) 98
5.5. Svojstva ploha monokristala α-Fe_2O_3 100
5.5.1. Utvrđivanje kemijskog sastava površine monokristalā α-Fe_2O_3 metodom XPS 100
5.5.2. Struktura površina hematita, α-Fe_2O_3 (001) i (101) 101
5.5.3. Potenciometrijska titracija dvije plohe, obrada u P3R 102
5.6. Utjecaj različitih vrsta aniona i kationa na površinski potencijal kvarca (SiO_2) 104
5.6.1. Ovisnost površinskog potencijala SiO_2 o sastavu otopine 104
5.6.2. Usporedba s računalnim modelom razdiobe iona uz površinu kvarca, SiO_2 (0001) 107
5.7. Utjecaj protoka otopine uz površinu monokristala na izmjereni potencijal monokristalne elektrode 110
5.7.1. Ovisnost utjecaja miješanja otopine na potencijal monokristalnih elektroda o pH 110
§ 6. ZAKLJUČAK 117
§ 7. POPIS KRATICÂ 121
§ 8. LITERATURNI IZVORI 122
§ 9. ŽIVOTOPIS 129

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

ELEKTRIČNA KARAKTERIZACIJA MEĐUPOVRŠINA KRISTALNIH PLOHA METALNIH OKSIDA I OTOPINA ELEKTROLITA

Danijel Namjesnik
Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska

Svojstva međupovršine čvrsto/tekuće ovise o stanjima i električnim svojstvima površine raspršenog materijala. Ta stanja povezana su s površinskim potencijalom. U ovoj disertaciji obrađen je nastanak zajedničkog potencijala izloženih različitih ploha čestice kristala u otopini elektrolita. Mjerena su električna svojstava (električni otpor, dielektričnost) odabranih monokristala metalnih oksida. Čistoća pojedinih kristala (CeO_2, TiO_2, Fe_2O_3) provjerena je elektronskom mikroskopijom (SEM i XPS). Površinski potencijal mjeren je korištenjem modificiranih monokristalnih elektroda. Nakon utvrđivanja stabilnosti i ponovljivosti mjerenja, metodom potenciometrijske titracije proučavan je utjecaj pH, ionske jakosti, sastava otopine i protoka otopine uz površinu monokristala na potencijal elektroda izrađenih od monokristala CeO_2, TiO_2, Fe_2O_3 i SiO_2. Potenciometrijska mjerenja napravljena su i na parovima pojedinih monokristala različitih orijentacija, kako bi se odredio utjecaj pojedinih ploha na zajednički potencijal. Rezultati mjerenja površinskih potencijala na monokristalima obrađeni su numeričkim simulacijama upotrebom modela površinskog kompleksiranja. Utvrđen je doprinos pojedinih ploha zajedničkom površinskom potencijalu, a rezultati su uspoređeni s površinskim potencijalima nanočestica istog kemijskog sastava. Uveden je i opisan ekvivalentni električni krug temeljen na kapacitetima te pripadajući računalni model koji povezuju različite tehnike istraživanja površina i omogućavaju bolje razumijevanje i predviđanje svojstava čestica u ovisnosti o morfologiji.

(131 stranica, 49 slika, 7 tablica, 172 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: površinske reakcije, površinski potencijali, metalni oksidi, otopine elektrolita.

Mentor: prof. dr. sc. Tajana Begović

Rad prihvaćen:

Ocjenitelji:
1. Izv. prof. dr. sc. Snežana Miljanić
2. Prof. dr. sc. Tajana Begović
3. Doc. dr. sc. Filip Šupljika

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF METAL OXIDE SINGLE CRYSTAL/ELECTROLYTE SOLUTION INTERFACES

Danijel Namjesnik
Faculty of Science, Department of Chemistry, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia

Properties of solid/liquid interfaces are relevant to many physicochemical phenomena in nature and technology. Interfacial properties are related to the state of the surface of dispersed material, which is extremely large in the case of colloidal and nano- dispersions. Surface properties such as reactivity and ability of adsorption depends on the surface electrical properties. One of important such properties is the surface potential, which occurs as a result of charged surface groups formation, surface reactions, and distribution of ions between the interface and bulk. As contrary to particles, surface potentials of crystals can be measured directly by single crystal electrodes. Measured surface potentials contribute to the understanding of thermodynamic and kinetic of surface reactions. The measurements of individual, and common potentials of different crystallographic planes of the same mineral were used to determine their contribution to common potential. Individual surface potentials and common surface potentials of the same crystal were calculated using surface complexation models, and compared to the measured values. An equivalent electrical circuit based on capacities has been introduced and described, as well as its associated computing model which links different techniques of surface investigation, thus enabling better understanding and prediction of particles' properties in dependence on morphology.

(131 pages, 49 figures, 7 tables, 172 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: surface reactions, surface potentials, metal oxides, electrolyte solutions.

Supervisor: Dr. Tajana Begović, Prof.

Thesis accepted:

Reviewers:

1. Dr. Snežana Miljanić, Assoc. Prof.
2. Dr. Tajana Begović, Prof.
3. Dr. Filip Šupljika, Asst. Prof.

§ 1. UVOD

Svojstva površina metalnih oksida i kemijska ravnoteža na međupovršinama metalnih oksida i vodenih otopina elektrolita važan su predmet istraživanja kako s teorijskog tako i s eksperimentalnog gledišta odnosno u svrhe praktične primjene (mineralogija, geokemija, kataliza, elektrokemija, elektronika, itd.), te pri proučavanju procesa poput korozije, trenja i sl. Zanimanje za proučavanje površina metalnih oksida uvelike je potaknuto raznolikošću svojstava i pojava koje u složenim međusobnim odnosima rezultiraju mjerljivim površinskim svojstvima poput električnog potencijala na različitim udaljenostima od površine, adsorpcije ionskih i neionskih vrsta, te katalitičkih svojstava.

U usporedbi s metalima ili poluvodičima, istraživanja površinskih svojstava metalnih oksida započela su znatno kasnije zbog tehnoloških ograničenja u sintezi monokristala dobro definiranih površina.

Tradicionalno se procese koji se odvijaju na međupovršinama opisivalo kao adsorpciju tvari, a molekularne i ionske vrste su smatrane vezanim na površinu bilo zbog van der Waalsovih, elektrostatskih i/ili kemijskih interakcija.[1] Adsorpcija se razmatrala prema načinu vezanja, stvaranju jednostrukih ili višestrukih slojeva te uzimajući u obzir da vrste na površini međusobno reagiraju ili disociraju.[1–3] U slučaju formiranja jednostrukog sloja, ravnoteža adsorpcije obično se tumačila bilo izvornom Langmuirovom jednadžbom ili njezinim proširenim oblicima uzimajući u obzir interakcije među adsorbiranim vrstama. U nekim slučajevima koristila se empirijska Freundlichova izoterma. Prije četrdesetak godina razvijen je model adsorpcije prema kojem se adsorpcija smatrala reakcijom jedinki tvari s aktivnim površinskim mjestima, a ne kao njihovo vezanje na (homogenu) površinu. Teorijski koncept uključivao je reakcije površinskih mjesta s potencijal-odredbenim ionima (PDI) koji su zatim uzrokovali nastajanje površinskog električnog naboja, asocijacije (ionskog sparivanja) protuiona sa suprotno nabijenim površinskim vrstama i distribuciju iona unutar difuznog sloja međupovršine. Ovaj široko korišteni model nazvan je model površinskog kompleksiranja (engl. *Surface Complexation Model, SCM*), ili model površinskog vezanja (engl. *Site Binding Model, SBM*), a proširen je i na adsorpciju velikih organskih iona, odnosno na "specifičnu adsorpciju".[1] Termodinamički pristup bio je usmjeren na interpretiranje eksperimentalnih podataka kako bi

se procijenili ravnotežni parametri (termodinamičke konstante ravnoteža reakcija na međupovršini), i na taj način predvidjelo ponašanje međupovršinskih i koloidnih sustava. Međutim, pristup temeljen na fenomenološkoj termodinamici ne uključuje nikakve informacije o strukturi i građi površine i površinskih kompleksa. Prije tridesetak godina, napredniji Multi-Site Complexation (MUSIC),[2,4] i Charge Distribution Multi-Site Complexation (CD-MUSIC)[3,5] teorijski koncepti razvijeni su uzimajući u obzir površinske strukture i heterogenost površine (mogućnost da se na površini nalaze različite površinske skupine čiji naboj i svojstva ovise o koordinaciji i naboju atoma na površini).[4,5] Ovi modeli pružaju informacije o mehanizmima međupovršinskih reakcija na pojedinim kristalnim plohama i omogućuju procjenu vrijednosti odgovarajućih međupovršinskih konstanti ravnoteža.[6–9]

U slučaju čestica, različite kristalne plohe s različitim površinskim potencijalima mogu utjecati jedna na drugu električnim interakcijama kroz tijelo kristala, mijenjajući ravnotežne procese koji se odvijaju na drugim plohama, odnosno tvoreći ukupni zajednički potencijal čestice koji se po iznosu nalazi između potencijala svih pojedinih ploha.

Svojstva međupovršine metalni oksid/vodena otopina elektrolita najčešće se određuju mjerenjem površinske gustoće naboja i elektrokinetičkih potencijala u ovisnosti o pH, pri različitim ionskim jakostima. Ove su metode brze i pouzdane za suspenzije koloidnih i nanočestica koje s jedne strane imaju veliku površinu te se lako može mjeriti količina adsorbiranih specija i s druge strane dovoljno su male da raspršuju vidljivu svjetlost te se lako može odrediti njihova pokretljivost u električnom polju. Površinske gustoće naboja i elektrokinetički potencijali koriste se za opisivanje stanja na međupovršinama pomoću SCM i naprednijih MUSIC i CD-MUSIC teorijskih modela.[1,4,5,9] Glavni problem u testiranju i primjeni MUSIC i CD-MUSIC modela leži u činjenici da su dostupni eksperimentalni podaci dobiveni s koloidnim česticama koje imaju različite kristalne plohe izložene tekućem mediju[10] tako da se nisu mogli utvrditi ravnotežni parametri pojedinih kristalnih ploha, nego svojevrsni prosječni parametri. Jedna od važnih veličina koje karakteriziraju površinu je površinski potencijal. Površinski potencijal nastaje uslijed formiranja nabijenih površinskih skupina, površinskih reakcija i distribucije iona između međupovršine i ostatka otopine. Površinski potencijal čestica ne može se direktno mjeriti, no površinski potencijali pojedinih ploha kristala mogu se mjeriti monokristalnim elektrodama.

Numeričke simulacije korištenjem CD-MUSIC (Charge Distribution MUltiSIte Complexation) modela predviđaju termodinamička svojstva različitih kristalnih ploha na površini suspendiranih čestica.[4,5] U slučaju karakterizacije koloidnih čestica, upotrebom klasičnih metoda dobivaju se prosječne vrijednosti površinskih gustoća naboja i termodinamičkih konstanti ravnoteže, što fenomenološki daje zadovoljavajuće rezultate, no kvantitativno ne opisuje dovoljno procese na površinama koji doprinose izmjerenim veličinama. Površinski potencijali pojedinih kristalnih ploha ne mogu se mjeriti u slučaju koloidnih čestica, no mogu se izravno mjeriti posebno konstruiranim monokristalnim elektrodama. U realnim sustavima te plohe nisu odvojene nego su električki izravno spojene kroz sam kristal, te se uspostavlja zajednički potencijal. Vrijednost tog potencijala nalazi se između vrijednosti potencijala pojedinih ploha kristala.[11] Tijekom procesa uravnoteženja može se dogoditi da jedna ploha dominira nad drugom, te da je zajednički potencijal bliži potencijalu te dominantne plohe. Eksperimentalno je pokazano da zajednički potencijal dvije različite monokristalne elektrode nije jednostavno samo prosječna vrijednost dva zasebna potencijala, već pojedine plohe više doprinose tom zajedničkom potencijalu.[11]

Da bi se u potpunosti razumjeli i objasnili procesi i pojave na površinama metalnih oksida izloženim otopinama elektrolita, osim promatranja zbivanja u otopini, potrebno je obratiti pažnju i na procese koji se odvijaju s druge strane međupovršine — na površinske slojeve i unutrašnjost kristala. Povezivanje površinskih svojstva s kristalnom strukturom daje potpuniji uvid u složena međudjelovanja kristala i otopine, koja rezultiraju gotovo svim svojstvima realnih površina metalnih oksida.

Ovo istraživanje doprinosi razumijevanju procesa na međupovršini metalni oksidi/vodene otopine elektrolita; razrađene su postojeće i razvijene nove metode za proučavanje električnih svojstava različitih kristalnih površina metalnih oksida u kontaktu s vodenim otopinama elektrolita.

Saznanja dobivena proučavanjem međudjelovanja različitih ploha istoga kristala dovela su do boljeg razumijevanja površinskih reakcija i utjecaja međudjelovanja susjednih kristalnih ploha na površinska svojstva koloidnih odnosno nanočestica.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Površine metalnih oksida

Oksidi metala u prirodi javljaju se u gotovo svim kristalografskim sustavima i strukturama (korunda, spinela, inverznog spinela, vurcita, perovskita, ...), a karakterizira ih i širok spektar ionsko-kovalentnog karaktera veza.[12,13] Poseban slučaj su oksidi s miješanim valencijama poput magnetita (Fe_3O_4), a kontroliranjem eksperimentalnih uvjeta sinteze, poput parcijalnog tlaka kisika, mogu se dobiti i stabilni oksidi drugih stehiometrijskih omjera atoma metala - u dva ili više oksidacijska stanja.[14]

Vjerojatno najzanimljivija kategorija površina metalnih oksida za istraživanje su polarne površine. Njihov značaj dolazi iz kombinacije orijentacije i terminacije koje su odgovorne za postojanje makroskopskih polarizacija okomitih na površinu, te nestabilnosti površine elektrostatske prirode. Te površine nestabilne su i podložne su različitim mehanizmima stabilizacije.[15]

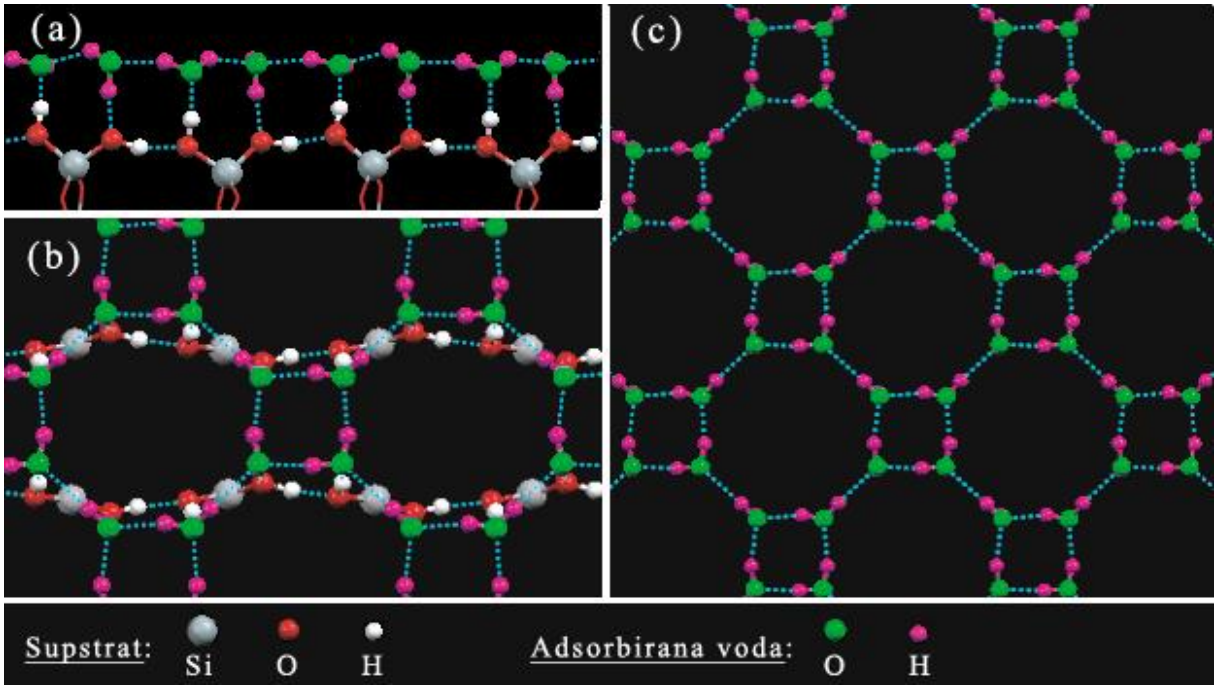
Da bi se površina stabilizirala nužan je nastanak depolarizacijskog polja, što se može postići na više načina: restrukturiranjem površine (uz moguće i promjene u simetriji); modifikacijom površinske elektronske strukture; popunjavanjem nepopunjenih površinskih elektronskih orbitala; mijenjanjem površinske stehiometrije; adsorpcijom istovrsnih ili stranih iona ili molekula; desorpcijom atoma ili iona iz površinskog sloja. Koja vrsta procesa će nastupiti ovisi najviše o termodinamičkim i kinetičkim profilima pojedinog procesa, a koji ovise i o okolini u kojoj se površina nalazi (npr. vakuum ili otopina elektrolita).

Najčešći rezultat ovih procesa je promjena u kiselosti/bazičnosti površinskih atoma metala ili kisika — što uzrokuje većinu makroskopskih svojstava površina.[16]

U vodenim otopinama elektrolita jedan od najdominantnijih procesa u depolarizaciji površine je adsorpcija molekula vode. Adsorbirane molekule vode podložne su disocijaciji, a nastala kemijska ravnoteža povezuje površinski potencijal sa svojstvima otopine pH, c_{K^+}, c_{A^-}, I_c, ϑ).

U slučaju jako polarnih površina poput TiO_2 ili nekih silikata, adsorbirane molekule vode mogu stvoriti stabilni sloj molekula vode koje su i pri sobnoj temperaturi povezane u strukture poput leda (engl. *ice-water*). U takvom sloju sve vodikove veze orijentirane su prema

molekulama unutar sloja ili prema površinskim atomima kisika.[17] Na Slici 2.1. prikazana je MD simulacija sloja "ledolike" vode na površini hidratiziranog β-kristobalita (SiO_2).



Slika 2.1. Optimizirana struktura vode, na površini hidratiziranog β-kristobalita (SiO_2): (a) pogled sa strane; (b) pogled odozgo, (c) pogled odozgo bez atoma supstrata (radi jasnoće). Zamjetan je izostanak postojanja slobodnih OH skupina u smjeru od površine prema otopini.[17]

U posljednje vrijeme razvijene su tehnike za proučavanje pojedinih kristalnih ploha poput mikroskopije atomskih sila (engl. *atomic force microscopy*, AFM),[18] generacija harmonika drugog reda (engl. *second harmonic generation*, SHG),[19] elektrokinetički potencijal strujanja i metode mjerenja potencijala strujanja (electrokinetic streaming current/potential method).[20,21] Ove metode omogućavaju određivanje površinskih svojstva na i uz međupovršinu pojedinih kristalnih ploha.

U laboratoriju Zavoda za fizikalnu kemiju (Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu) uvedena je i razvijena je metoda za mjerenje površinskog potencijala pomoću monokristalnih elektroda.[22,23] Ova metoda omogućuje određivanje površinskih potencijala pojedinih kristalnih ploha[24–26] koji izravno utječu na stanje ionskih vrsta vezanih na određene kristalne plohe, te je stoga bitan parametar koji utječe na površinsku ravnotežu.[27–29]

Ranija istraživanja pokazuju da je funkcija Ψ_0(pH) kod kristalnih ploha nekih metalnih oksida nelinearna, s infleksijom, odnosno u širokom rasponu pH površinski potencijal je zanemariv, dok u vrlo kiselim poprima pozitivnu vrijednost, a u vrlo bazičnim područjima negativnu vrijednost.[30] Takvo ponašanje podržava primjenjivost CD-MUSIC modela.

Primjena ovih eksperimentalnih metoda omogućuje ispitivanje, doradu i primjenu teorijskih MUSIC i CD-MUSIC modela površinskih reakcija.[31]

Za razumijevanje procesa koji se odvijaju na površinama metalnih oksida, treba uzeti u obzir i utjecaj međupovršinske vode. Utjecaj međupovršinske vode istraživan je za inertne površine (plin, Teflon, kapljice ugljikovodika, itd.) u kontaktu s vodenim otopinama elektrolita.[21,32,33] Inertne površine nemaju električki nabijene skupine na površini, no zbog interakcija s hidrofobnom površinom dolazi do orijentacije molekula vode u međupovršinskom sloju i promjene svojstava međupovršine. Iako postoji konsenzus da je stanje vode na međupovršini važan čimbenik još uvijek postoje prijepori između teorijskih zaključaka[34–36] i eksperimentalnih rezultata[37,38] o tome je li voda uz inertne površine pozitivno ili negativno nabijena. Eksperimentalno je određeno da je izoelektrična točka za međupovršinu inertna površina/voda između pH = 3 i pH = 4, što znači da je iznad pH > 5, površinska voda negativno nabijena. Može se pretpostaviti da međupovršinska voda također uz površinsko kompleksiranje utječe na površinska svojstva metalnih oksida pa tako i na površinski potencijal.

2.2. Polariziranost kristala i površine metalnih oksida

2.2.1. Moguć pristup objašnjenju "starenja" ili "transformacije" površina kristala, te općenito električke nabijenosti površina

Površine metalnih oksida predstavljaju zajedničku točku različitih smjerova istraživanja: geologija, kataliza, elektrokemija, elektronika itd. Svojstva slojeva oksida utječu na kemijska i mehanička svojstva promatrane tvari (korozija, trenje, katalitička svojstva ...).

Poznato je npr. u polju katalize, da najučinkovitije površine nisu nužno najsavršenije. Drugim riječima, učinkovitije su one površine na kojima je izražena nesavršenost u obliku mikropukotina i mikrostepenica koje karakteriziraju rubovi s atomima niske koordinacije. Savršene plohe ne moraju biti katalitički aktivne dok plohe čestica iste tvari mogu imati izražena katalitička svojstva. Ta pojava povezana je s karakterističnim elektronskim stanjima ovisnim o tim nesavršenostima. Sve zajedno čini nanočestice posebno zanimljivim u

istraživanju katalize, i to ne samo zbog povećane površine već i zbog ovisnosti katalitičkih svojstava o obliku u kojem se tvar nalazi.

Pri proučavanju površina metalnih oksida posebnu važnost imaju polarne površine. One nastaju iz kristalne rešetke u kojoj su posložene jedinke čiji dipolni moment u smjeru okomitom na plohu ima neku vrijednost različitu od nule. Ovako nastali makroskopski dipol karakterizira izrazita površinska elektrostatska nestabilnost. Ta nestabilnost može se ukloniti kompenziranjem nabojem dovedenim na površinu izvana; dubinskom modifikacijom površinske elektronske strukture (što može dovesti i do pojave djelomične površinske metalizacije); ili promjenama u površinskoj stehiometriji.[12] Polarna svojstva površina posebno su od interesa u proučavanju svojstava poluvodiča, no radi se o svojstvima koja nisu strogo vezana uz poluvodiče, već mogu biti značajna i u proučavanju svojstava površina drugih materijala, posebno površina metalnih oksida gdje postoji suptilno miješanje kovalentnog i ionskog karaktera veza između atoma metala i kisika.

Na idealnim površinama kristala međuatomske udaljenosti su jednake onima u tijelu kristala, međutim, u stvarnosti se na površinama događaju pomaci u položaju atomā zbog razlika u broju, karakteru i usmjerenosti veza. Te promjene uglavnom obuhvaćaju jedan do dva vanjska sloja, iako je moguće prenošenje ovog efekta i na atome u dubljim slojevima.

Vrste ovih promjena dijele se prema zadržanoj simetriji:

i) ako atomi u površinskim slojevima nakon razmještanja zadržavaju istu simetriju kao i u glavnini kristala tada se radi o **relaksaciji**

ii) ako preraspodjela atoma u površinskim slojevima uzrokuje promjenu simetrije ili periodičnosti tada je riječ o **rekonstrukciji**

Stabilnost površine

Zbog velikog broja mogućih procesa koji se mogu i istovremeno odvijati, nemoguće je precizno odrediti razloge zašto je neka površina stabilnija od druge, kao niti sa sigurnošću predvidjeti terminaciju određene plohe.

Ionske površine

U ionskim kristalima međuatomske veze isključivo su elektrostatske prirode. U slučaju alkalnih halida (kao grupe spojeva sa 100 % udjelom ionskog karaktera međuatomskih veza), ovisno o radijusima iona kristalizacija se odvija u strukturi tipa NaCl ili CsCl.[39]

Elektrostatski potencijal izvan kristalne strukture može se dobiti Madelungovim sumiranjem.[40] Izvan površine, iznos potencijala može se izraziti jednadžbom:

$$\varphi\left(z \to \infty\right) = \varphi_G \exp\left(\frac{-2\pi z}{a}\right) + 2\pi\sigma_\perp \tag{2.1}$$

gdje je φ električni potencijal, z je broj slojeva, a je udaljenost između slojeva, a $\sigma_\perp$ površinska gustoća dipolnog momenta okomitog na ravninu.[41] Dakle, ako se u kristalu nalaze normalni dipoli, vrijednost potencijala asimptotski se približava vrijednosti $2\pi\sigma_\perp$, no ako dipola nema, potencijal se gubi eksponencijalno s debljinom kristala. To je slučaj kod nepolarnih površina, koje time dobivaju na stabilnosti. Pošto je formiranje polarnih slojeva energetski nepovoljno, takve površine obično su manje stabilne. Znatno veća stabilnost nepolarnih površina uzrokuje kristalizaciju alkalnih halida s nepolarnom, gotovo idealnom terminacijom bez rekonstrukcije ili relaksacije (na primjer površine orijentacija (100)).

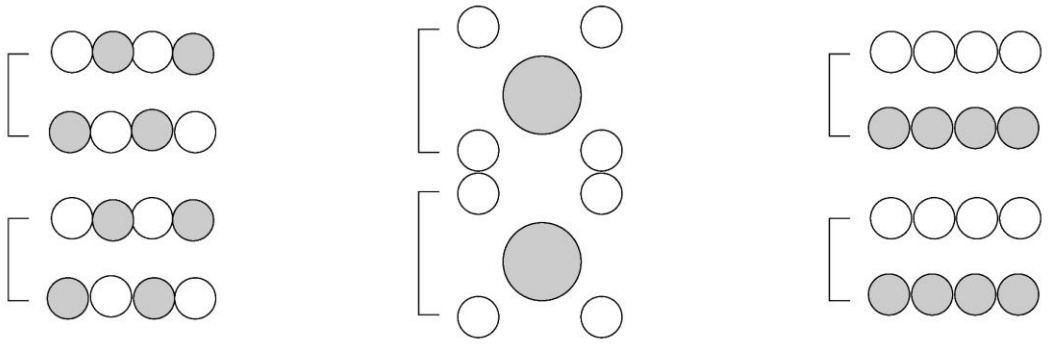
Površine metalnih oksida nije moguće objasniti jednostavno poput strogo ionskih kristala zbog nezanemarivog utjecaja kovalentnog karaktera pojedinih veza. Također, oksidi kristaliziraju u složenijim kristalnim strukturama. Primjer takve površine jest površina safira, α-Al_2O_3 (0001), koja je i teorijski[42,43] i eksperimentalno[44,45] intenzivno proučavana zbog svoje važnosti i primjene u tehnologiji. Slojevita struktura može se opisati kao primitivna trigonska ćelija s dvije Al_2O_3 jedinice, ili kao heksagonska ćelija s 12 Al i 18 O atoma. Zbog slojevite strukture ploha (0001) nema nepolarnu terminaciju, a na sobnoj temperaturi nije opažena rekonstrukcija površine.[44,46] Istraživanja kemijskog potencijala kisikovih atoma za različite terminacije[42,43] pokazala su da je terminacija u obliku stehiometrijskog trosloja AlO_3Al energetski daleko najpovoljnija. Ova činjenica razumljiva je sama po sebi jer AlO_3Al trosloj nema dipolni moment, dok ga sve ostale kombinacije slojeva imaju (to što trosloj nema dipolni moment ne znači ujedno da je površina nepolarna). Iskustveno je poznato da kod površina ionskih oksida elektrostatski doprinosi sniženju površinske energije (odnosno stabilizaciji površine) imaju veću ulogu nego popunjavanje veza. Međutim, pokazalo se da je situacija ipak puno složenija jer je primijećena jaka relaksacija površine u obliku povlačenja vanjskog sloja Al atoma prema unutra tako da atomi Al postaju koplanarni s atomima O. Ovaj proces prema elektrostatskoj prirodi uzrokuje dipolni moment najgornjeg sloja (naizgled energijski nepovoljan i u sukobu s elektrostatikom trosloja). Ovakvu situaciju moguće je objasniti rehibridizacijom atoma Al u sp^2 konfiguraciju koja je planarna. Pokazalo se da je većina

površina metalnih oksida terminirana kisikovim atomima, što je iznenađujuće jer su takve terminacije izrazito visokoenergetske i nepovoljne, međutim, veliki površinski dipolni moment i slobodne veze s kisikovih atoma mogu se kompenzirati adsorpcijom vodika. Takve površine imaju najnižu moguću energiju u rasponu fizikalno mogućih i očekivanih energija.[47]

2.2.2. Kriteriji za polarnost površina

Prema klasičnim kriterijima elektrostatike, stabilnost površine čvrste tvari ovisi o distribuciji naboja unutar strukturnih jedinica koje se ponavljaju u smjeru okomitom na površinu (Slika 2.2.)

Površine tipa 1 ili 2 — koje se razlikuju u naboju pojedinih slojeva — imaju dipolni moment $\mu = 0$, te se radi o stabilnim površinama. Nasuprot tome, površine tipa 3 karakterizira elektrostatska površinska energija koja divergira zbog prisutnosti dipolnog momenta $\mu \neq 0$ kroz čitavo tijelo kristala.[48]



Površina tipa 1 ($Q = 0$; $\mu = 0$) | Površina tipa 2 ($Q \neq 0$; $\mu = 0$) | Površina tipa 3 ($Q \neq 0$; $\mu \neq 0$)

Slika 2.2. Klasifikacija površina izolatora prema Taskeru.[49] Q i μ su gustoća naboja pojedinog sloja i dipolni moment u ponavljajućoj jedinici u smjeru okomito na površinu.

Najjednostavniji prikaz presjeka kristalne tvari duž smjera dipolnog momenta prikazan je na Slici 2.2a. Dva nejednaka sloja suprotnih naboja $\pm\sigma$ izmjenjuju se duž okomice na površinu. Razmaci među slojevima označeni su kao R_1 i R_2. Svaka ponavljajuća jedinica nosi dipolni moment $\mu = \sigma R_1$, što rezultira monotonim rastom elektrostatskog potencijala duž sustava za $\delta V = 4\pi\sigma R_1$ po svakom dvosloju. δV je velikog iznosa, reda veličine nekoliko desetaka eV u tipičnom ionskom materijalu poput MgO. Ukupni dipolni moment $M = N\sigma R_1$ za N dvostrukih slojeva proporcionalan je debljini kristala, a elektrostatska energija iznosi $E = 2\pi N R_1 \sigma^2$. Iznos

energije velik je čak i za tanke slojeve. Za $N \to \infty$, elektrostatski doprinos površinskoj energiji po jedinici površine divergira, što je uzrok nestabilnosti površine.

2.2.3. Klasifikacija površina s obzirom na stabilnost

Klasifikacija površina s obzirom na stabilnost zasnovana je na svojstvu polariziranosti tijela kristala, orijentaciji površine, te prirodi terminacije površinskog sloja. U novije vrijeme u upotrebi se našla i poopćena definicija kriterija električne polariziranosti tijela kristala izvedena iz Wannierove funkcije zauzetih energetskih vrpci.[50]

U većini slučajeva, jednostavni modeli elektronske strukture mogu biti dobri indikatori polarnosti ili nepolarnosti površine. U binarnim tvarima razlika u elektronegativnosti konstituenata ukazuje na pojavu prijenosa naboja među ionima. Tako je za jednostavne kristalne strukture i orijentacije u kojima se izmjenjuju slojevi kationa i aniona npr. (100) i (111), prisutnost dipolnog momenta je neupitna, te su i površine stoga sigurno polarne. Isto vrijedi i za pojedine ternarne tvari poput (110) i (111) orijentacija strukture perovskita (ABO_3) U slučaju $SrTiO_3$, orijentacije ploha (110) i (111) sadrže izmjenjujuće slojeve SrTiO i O_2 u prvom slučaju, odnosno slojeve SrO_3 i Ti u drugom slučaju — koji su nesumnjivo nabijeni jer se u oba slučaja najmanje jedan sloj sastoji isključivo od jedne vrste atoma. Nešto manje očit slučaj je kod strukture perovskita orijentacije (100). Kod $SrTiO_3$, izmjenjujući slojevi sastoje se od SrO i TiO_2. Kada se ionima dodijele formalni naboji (Sr^{2+}, Ti^{4+}, i O^{2-}), svaki sloj je električki neutralan, ponavljajuće jedinice nemaju dipolni moment, te bi ta orijentacija trebala biti nepolarna. Međutim, $SrTiO_3$ nije u cijelosti ionski spoj. Energetska razlika između valentne i vodljive vrpce od 3 eV znači da se radi o spoju na granici između izolatora i poluvodiča, a Ti–O veze uvode nezanemariv udio veze kovalentnog karaktera. Prema tome, stvarni naboji vjerojatno ne odgovaraju u potpunosti dodijeljenim formalnim nabojima, uz to, vrlo je mala vjerojatnost da se stvarni naboji unutar slojeva (QSr + QO i QTi + 2QO) poništе. $SrTiO_3$ (100) prema tome ima polarni karakter. Prethodni primjer demonstrira nužnost pažljivog razmatranja svih aspekata koji utječu na procjenu polarnosti kristala odnosno površine. Dodatno, sama orijentacija površine ne može sama za sebe biti dovoljna da bi se procijenio polarni karakter površine, posebno kada su moguće različite terminacije površinskog sloja. U slučaju strukture rutila, u kojoj kristaliziraju neki oksidi prijelaznih metala (MO_2), u smjeru (110) postoje tri različita sloja sastavljena od O i $(MO)_2$, odnosno postoje tri kemijski različite terminacije: sloj kisikovih atoma (slijed $O|(MO)_2|O$), dva kisikova atoma (slijed $O|O|(MO)_2$), ili sloj u kojemu

se nalaze pomiješani metalni kationi i kisikovi atomi (slijed $(MO)_2|O|O$). Samo u prvom slučaju površina je nepolarna. Slično prethodnom primjeru, površina (0001) strukture korunda (poput nekih oksida tipa M_2O_3), moguće su tri kemijski različite terminacije od kojih je samo jedna nepolarna (ta najčešće nastaje kod standardnih metoda preparacije iz vodenih otopina) Kada eksperimentalni uvjeti variraju (npr. u procesima preparacije ultratankih slojeva), ili uslijed prisutnosti posebno oksidirajućih ili reducirajućih reagensa, moguće su varijacije u stehiometriji površine, što može utjecati i na polarnost.

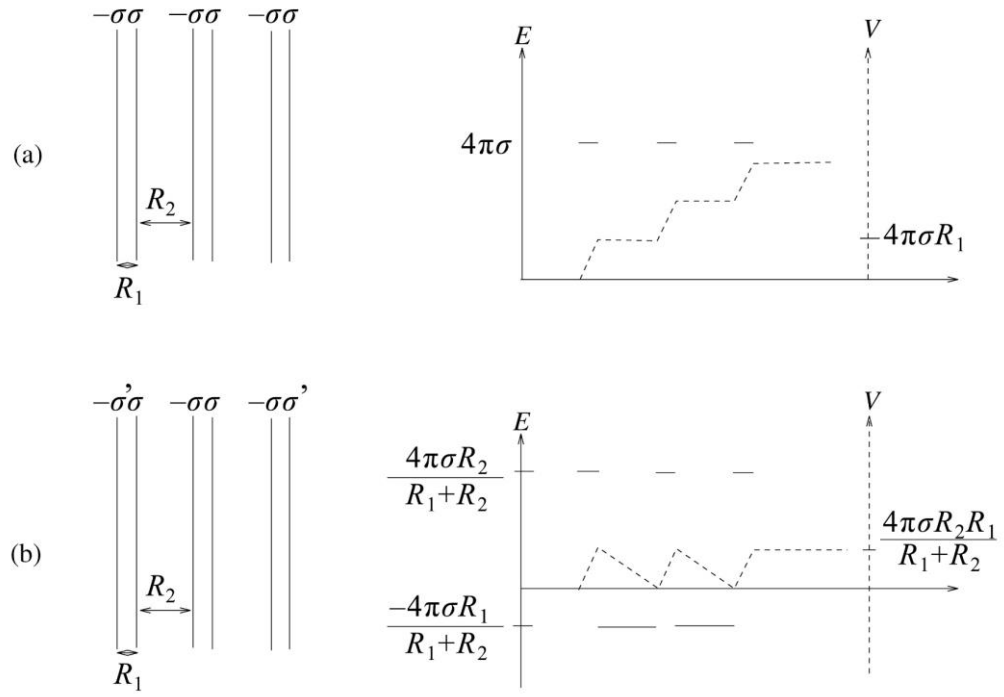
2.2.4. Elektrostatsko poništavanje polarnosti površina

Klasična elektrostatika pokazuje da su idealno polarne površine nestabilne i teže depolarizaciji na najjednostavniji mogući način.[14,49] Modifikacije površinske gustoće naboja mogu poništiti makroskopsku komponentu dipolnog momenta i time neutralizirati površinsku polarnost. Na Slici 2.3. prikazano je shematski kako se može postići neutraliziranje makroskopskog dipolnog momenta dodavanjem određene gustoće naboja $\sigma' = \sigma R_2/(R_1 + R_2)$ na vanjske slojeve kristala — što rezultira ukupnim dipolnim momentom $M = \sigma R_1 R_2/(R_1 + R_2)$ koji više ne ovisi o debljini ploče kristala. Postupni rast elektrostatskog potencijala na ovaj način također je uklonjen. Općenito, kada je m vanjskih slojeva modificirano ($|\sigma_j| \neq \sigma$ za $1 \leq j \leq m$ i $|\sigma_{m+1}| = \sigma$), uvjet za poništenje makroskopskog dipolnog momenta jest:[15]

$$\sum_{j=1}^{m} \sigma_j = -\frac{\sigma_{m+1}}{2}\left[\left(-1^m\right) - \frac{R_2 - R_1}{R_2 + R_1}\right] . \tag{2.2}$$

gdje je σ gustoća naboja, R_1 i R_2 su razmaci između slojeva, a m broj vanjskih modificiranih slojeva. Sukladno navedenim tvrdnjama, polarna površina može se stabilizirati ako se ispuni uvjet kompenzacije naboja dan jednadžbom (1). To znači da je površina modificirana ili promjenom naboja, ili promjenom stehiometrije površine u odnosu na tijelo kristala. Moguće je zamisliti nekoliko različitih scenarija kako se može poništiti polarnost površine kristala:

- Stehiometrijski sastav jednog (ili nekoliko) gornjih slojeva razlikuje se od sastava glavnine kristala po broju šupljina u kristalnoj rešetci (može uzrokovati rekonstrukciju površine).
- Strani atomi ili ioni mogu se adsorbirati i time ispuniti uvjet kompenzacije naboja.
- Polarno elektrostatsko polje može uzrokovati preraspodjelu elektronske gustoće na vanjskim slojevima, odnosno na elektronskim orbitalama vanjskih atoma.



Slika 2.3. Prostorne varijacije električnog polja *E* i potencijala *V* u tijelu kristala izrezanog duž smjera polarnosti.

Koji od navedenih procesa će se odvijati prvenstveno ovisi o energijskim uvjetima, a moguće je i da neutralizacija naboja bude postignuta istovremeno s više procesa s različitim udjelom u postizanju konačnog stanja površine, što ovisi ne samo o termodinamičkoj stabilnosti konačnog stanja nego i o kinetičkim parametrima pojedinog procesa.

Relaksacija površinskih slojeva. Uvriježeno je mišljenje da površinska relaksacija ima veliku ulogu u stabilizaciji polarnih površina.[12,14,49] Nužno je razlikovati dva gledišta ovog problema: prvo, što se tiče poništenja polarnosti, važno je naglasiti da sama relaksacija bez dodanih naboja nema veliki utjecaj na smanjenje polarnosti, no može značajno smanjiti površinsku energiju. Makroskopski dipolni moment potpuno je određen nabojima i razmacima između slojeva kroz čitavo tijelo kristala. Slijedom toga, promjena razmaka između slojeva bližih površini bez promjene naboja nikada ne može poništiti polarnost kristala odnosno dipolni moment. Međutim, kada se uvede i kompenzacija naboja (kojim god mehanizmom), dolazi do sniženja površinske energije odnosno stabilizacije površine. Relaksacija površinskih slojeva više dolazi do izražaja kod atoma s nižom koordinacijom. Primjerice, u slučaju α-Al_2O_3 (0001), površina je terminirana slojem trostruko koordiniranih atoma Al, za razliku od svojih unutrašnjih

ekvivalentnih kationa koji su šesterostruko koordinirani, te se javlja jako izražena relaksacija prema unutra.

Popunjavanje površinskih mjesta. Na stehiometrijski uređenim polarnim površinama, kompenzaciju nabojem moguće je postići jedino djelomičnom ili potpunom populacijom elektronske vodljive vrpce ili depopulacijom valentne vrpce. Koji proces će se odvijati ovisi o formalnim nabojima i udaljenosti među slojevima.

Promjena stehiometrije. Kompenzacija naboja može biti postignuta i promjenom gustoće atoma u vanjskim slojevima, odnosno uklanjanjem određenog broja površinskih atoma, čime se mijenja stehiometrija, no postiže se kompenzacija naboja. Navedeni mehanizam posebno je istaknut u slučaju površine MgO (111), gdje se potpuna kompenzacija naboja postiže uklanjanjem 50 % atoma Mg s površinskog sloja. Ovaj proces ima ionski karakter - i to bez obzira na udjel kovalentnog karaktera u vezama unutar kristala. Ovakvi kristali gdje je postignuta potpuna kompenzacija naboja svejedno pokazuju zanimljiva površinska svojstva poput povećanja bazičnosti površinskih kisikovih atoma ili povećanja kiselosti površinskih atoma metala — što su pojave uzrokovane upravo smanjenjem koordinacijskog broja atoma.

U ovom poglavlju dan je sažet pregled najvažnijih pojava u unutrašnjosti kristala, a koje su ključne za razumijevanje procesa na površinama kristala izloženih vodenim otopinama elektrolita.

Polarne površine metalnih oksida pokazuju širok spektar raznih električnih i kemijskih svojstava koja ovise o kristalnoj strukturi, udjelu ionskog karaktera u vezama između atoma metala i kisika, kristalne orijentacije površine, te površinske stehiometrije.

Priroda mikroskopskih procesa odgovornih za poništavanje polarnosti uvodi mogućnost klasifikacije takvih površina:

- **Slabo polarne površine** nastaju u slučajevima kada je dipolni moment isključivo rezultat elektronskih prijelaza na vezama duž smjera ponavljajućih jedinica.
- **Potpuno polarne površine** nastaju kada je osim zbog elektronskih prijelaza, polarnost postignuta i tzv. *cjelobrojnim doprinosima* (koje čine naboji iona u slučaju pretežno ionskog karaktera veze).

Pokazano je da promjena karaktera veze među atomima u površinskim slojevima, kao i relaksacija površinskih slojeva nikada ne može potpuno kompenzirati naboje. Samo promjene u popunjenosti površinskih elektronskih orbitala/vrpci ili promjena stehiometrijskog sastava mogu u potpunosti kompenzirati naboj.

2.2.5. Slučaj α-Fe_2O_3 (0001)

Jedan od najzanimljivijih (ali i najnezahvalnijih) metalnih oksida za proučavanje površinskih svojstava jest hematit.[13,51] Na primjeru površine hematita orijentacije (0001) pokazana je sva kompleksnost površina metalnih oksida. Kristali hematita mogu biti terminirani nerekonstruiranom ili rekonstruiranom površinom orijentacije (0001) — ovisno o eksperimentalnim uvjetima preparacije.[52–54] Visokotemperaturni proces rezultira djelomičnom redukcijom površinskih atoma željeza i pojavom površinskog sloja Fe_3O_4 (111). Rast tankih slojeva α-Fe_2O_3 moguć je na različitim supstratima. Heksagonski kristali supstrata rezultiraju formiranjem α-Fe_2O_3, dok je na supstratima u kubičnom sustavu favorizirano stvaranje metastabilnog maghemita γ-Fe_2O_3. α-Fe_2O_3 (0001) površina je nerekonstruirana.[55] Priroda površinske terminacije ovako nastalog oksida ovisi o parcijalnom tlaku kisika tijekom preparacije: ako je pO_2 reda veličine 1 mbar, terminacija kisikovim atomima u potpunosti stabilizira površinu, dok pri udjelu kisika u rasponu $10^{-4} < pO_2 < 10^{-1}$ koegzistiraju terminacije kisikovim i željezovim atomima u različitim omjerima.

Kalanjem (ili mrvljenjem) kristala hematita, kao i rastom (nano)čestica iz otopina nastaju visokoenergetske površine različitih orijentacija i terminacija, na kojima u relativno kratkom vremenu također dolazi do relaksacije i depolarizacije u skladu s opisanim principima i ovisno o eksperimentalnim uvjetima (prisutnost kisika, inertnog plina, ili iona u vodenim otopinama elektrolita).

2.3. Električki međupovršinski sloj

2.3.1. Povijesni pregled razvoja teorije međupovršinskog sloja

Dio elektrolitne otopine, koji se nalazi u direktnom kontaktu sa nabijenom površinom, naziva se električki međupovršinski sloj (engl. *Electrical Interfacial Layer*, EIL).[56,57] Njega čine nabijena čvrsta površina te ioni i molekule vode iz elektrolitne otopine vezani za površinu elektrostatskim silama[58] ili nekim drugim neelektrostatskim interakcijama (van der Waalsove interakcije, vodikove veze i dr.). Neelektrostatske interakcije ovise o vrsti i veličini iona, dok su elektrostatske sile jednake za sve ione iste valencije.

Prvi model za električki međupovršinski sloj uz površinu metalnih elektroda predložio je Helmholtz 1879. godine (Slika 2.4.).[58] Prema njemu, međufazna granica ima svojstva dvosloja koji se sastoji od naboja na površini, koju neutralizira jednaka količina suprotno nabijenih iona

iz elektrolitne otopine.[59] Takav dvosloj trebao bi imati svojstva pločastog kondenzatora s konstantnim kapacitetom

$$C = \frac{\sigma}{\Delta\Psi} = \frac{\varepsilon}{d} \tag{2.3}$$

pri čemu je C kapacitet podijeljen s površinom, σ gustoća naboja, $\Delta\Psi$ razlika električnih potencijala, ε permitivnost, a d razmak između ploha kondenzatora.

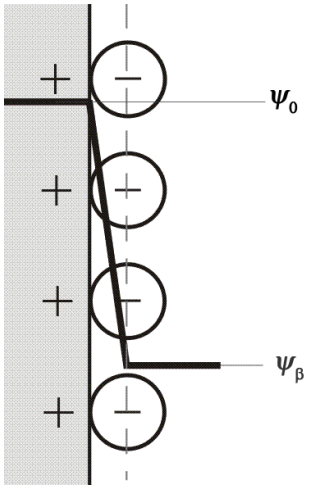
Ovaj model predviđa postojanje isključivo dvije plohe, 0-ploha određena potencijalom Ψ_0 i površinskom gustoćom naboja σ_0 te β-ploha određena potencijalom Ψ_β i gustoćom naboja σ_β, a odnos između σ_0 i σ_β prikazan je sljedećom jednadžbom:

$$\sigma_0 = -\sigma_\beta \tag{2.4}$$

Potencijal Ψ_x se linearno smanjuje s udaljenosti od površine (x) prema jednadžbi

$$\Psi_x = \Psi_0 - \sigma \cdot \frac{x}{\varepsilon} \tag{2.5}$$

Budući da Helmholtzov model električkog međupovršinskog sloja zanemaruje gibanje asociranih protuiona, rezultati značajno odstupaju od stvarnog stanja na međupovršini.



Slika 2.4. Helmholtzov model električkog međupovršinskog sloja.

Gouy (1910.) i Chapman (1913.) pretpostavili su statističku Poisson-Boltzmannovu raspodjelu iona u međupovršinskom sloju, pri čemu ioni tvore difuzni sloj (Slika 2.5.). Prema njihovoj teoriji ioni su prikazani kao točkasti naboji, dok se zanemaruje njihova veličina. Pretpostavlja se da je permitivnost medija konstantna, a otapalo je strukturni kontinuum. Početak difuznog sloja predstavlja d-ploha, koju određuju gustoća naboja σ_d i potencijal Ψ_d

$$\sigma_d = -\sqrt{8\,R\,T\,\varepsilon\,I_c}\;\cdot\;\mathrm{sh}\left(\frac{\Psi_d\,F}{2\,R\,T}\right) \tag{2.6}$$

$$\Psi_\mathrm{d} = -\frac{2\,R\,T}{F}\cdot\mathrm{Ar\,sh}\left(\frac{\sigma_\mathrm{d}}{\sqrt{8\,R\,T\,\varepsilon\,I_c}}\right) \tag{2.7}$$

gdje F predstavlja Faradayevu konstantu, R opću plinsku konstantu, T termodinamičku temperaturu, a I_c ionsku jakost otopine.

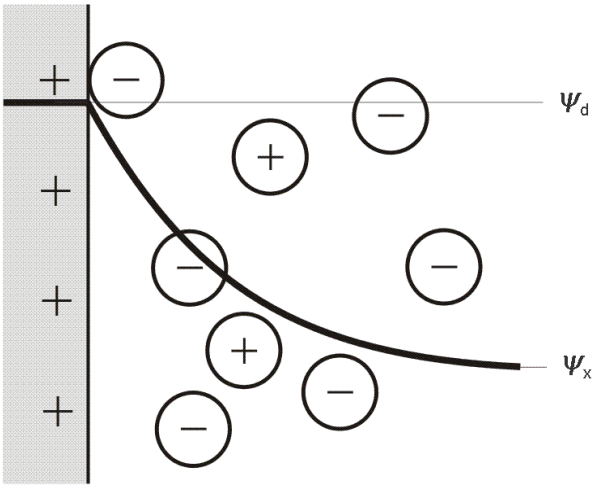
Potencijal na početku difuznog sloja Ψ_d i potencijal Ψ_x na udaljenosti x od površine povezani su sljedećim jednadžbama

$$\Psi_\mathrm{d} = \frac{2\,R\,T}{F}\ln\frac{\exp\left(-\kappa\,x\right)+\mathrm{th}\left(\frac{\Psi_x\,F}{4\,R\,T}\right)}{\exp\left(-\kappa\,x\right)-\mathrm{th}\left(\frac{\Psi_x\,F}{4\,R\,T}\right)} \tag{2.8}$$

$$\Psi_x = \frac{4\,R\,T}{F}\cdot\mathrm{Ar\,th}\left(\frac{\exp\left(-\kappa\,x\right)\cdot\left(\exp\left(\frac{\Psi_\mathrm{d}\,F}{2\,R\,T}\right)-1\right)}{1+\exp\left(\frac{\Psi_\mathrm{d}\,F}{2\,R\,T}\right)}\right) \tag{2.9}$$

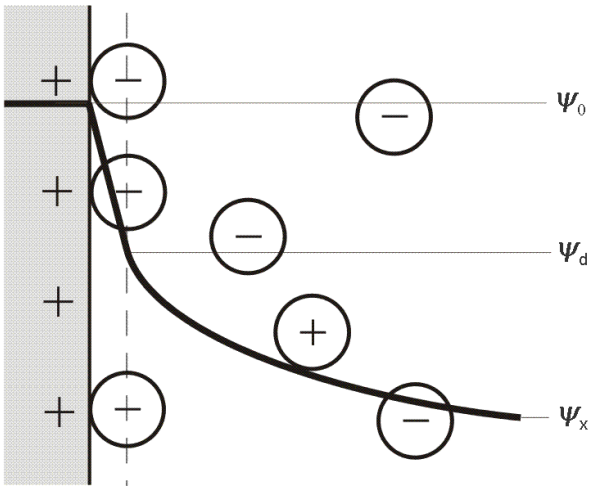
pri čemu je κ recipročna Debye-Hückelova udaljenost definirana izrazom

$$\kappa = \sqrt{\frac{2\,F^2\,I_c}{\varepsilon\,R\,T}} \tag{2.10}$$



Slika 2.5. Gouy-Chapmanov model električkog međupovršinskog sloja.

Stern je 1924. postavio model, koji predstavlja kombinaciju Helmholtzovog i Gouy-Chapmanovog modela (Slika 2.6.).[60] Na površini su asocirani ioni, koji tek djelomično neutraliziraju naboj površine. Potencijal se u tom dijelu međusloja linearno mijenja s udaljenosti od površine. Za potpunu neutralizaciju površine zaslužan je difuzni sloj, kod kojeg se potencijal mijenja u skladu s Gouy-Chapmanovom teorijom.[61] Ovakav model ponekad se naziva i Gouy-Chapman-Sternov model.



Slika 2.6. Sternov model električkog međupovršinskog sloja.

Daljnjim razvojem modela Grahame,[62–64] a kasnije i Devanathan,[56,65] uvode mogućnost specifične adsorpcije iona na površinu, odnosno vezanje iona na površinu neelektrostatskim

interakcijama. Uvodi se još jedan dodatni sloj u odnosu na Sternov model, koji postaje trosloj sa unutarnjim i vanjskim Helmholtzovim slojem te difuznim slojem. Razmatranjem specifične adsorpcije molekula vode na površinu,[66,67] čime dolazi do smanjenja permitivnosti vode, postavljen je temelj za opis strukture realnog električkog međupovršinskog sloja.[68]

2.4. Struktura i modeli električkog međupovršinskog sloja

Pri kontaktu inertne površine s vodenom otopinom elektrolita, kao dio i rezultat procesa depolarizacije površine, dolazi do raspodjele potencijal-odredbenih iona (u slučaju vode to su H^+ i OH^- ioni) između međupovršinskog sloja i unutrašnjosti otopine. Nastali električki međupovršinski sloj može se opisati kao niz zamišljenih ploha koje su paralelne s površinom. Pod slojem se podrazumijeva prostor između ploha. Svaka ploha određena je udaljenošću od površine, elektrostatskim potencijalom (Ψ) i površinskim nabojem (σ)[24] kao što je prikazano na Slici 2.7.

Međupovršinski sloj sastoji se od dva dijela:

i) unutarnji dio (engl. *inner layer*, IL) gdje se akumuliraju potencijal-odredbeni ioni (sloj između 0-plohe i β-plohe)

ii) difuzni dio (engl. *diffuse layer*, DL) gdje su ioni raspoređeni prema Boltzmannovoj raspodjeli (difuzni sloj obuhvaća prostor između β-plohe, preko e-plohe pa sve do ostatka vodene otopine).

Opći model električkog međupovršinskog sloja postavljen je za metalne okside/hidrokside, a sastoji se od četiri plohe sa odgovarajućim potencijalima (Slika 2.7.).[69,70] Površinske skupine čine 0-plohu potencijala Ψ_0. Asocirani protuioni tvore β-plohu potencijala Ψ_β. Potencijal se linearno mijenja s udaljenosti između te dvije plohe, što je opisano pomoću konstantnog kapaciteta C_1 (kapaciteta po površini)

$$\Psi_0 - \Psi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1} \tag{2.11}$$

Početak difuznog sloja predstavlja d-ploha potencijala Ψ_d. Pad potencijala između β- i d-plohe također je linearan i opisan kapacitetom C_2 (kapacitetom po površini)

$$\Psi_\beta - \Psi_d = \frac{\sigma_s}{C_2} \tag{2.12}$$

pri čemu je σ_s ukupna gustoća naboja vezanog uz površinu.

Gustoća naboja u difuznom sloju (σ_d) je, prema Gouy-Chapmanovoj teoriji, povezana s potencijalom Ψ_d prema jednadžbama (2.13) i (2.14).

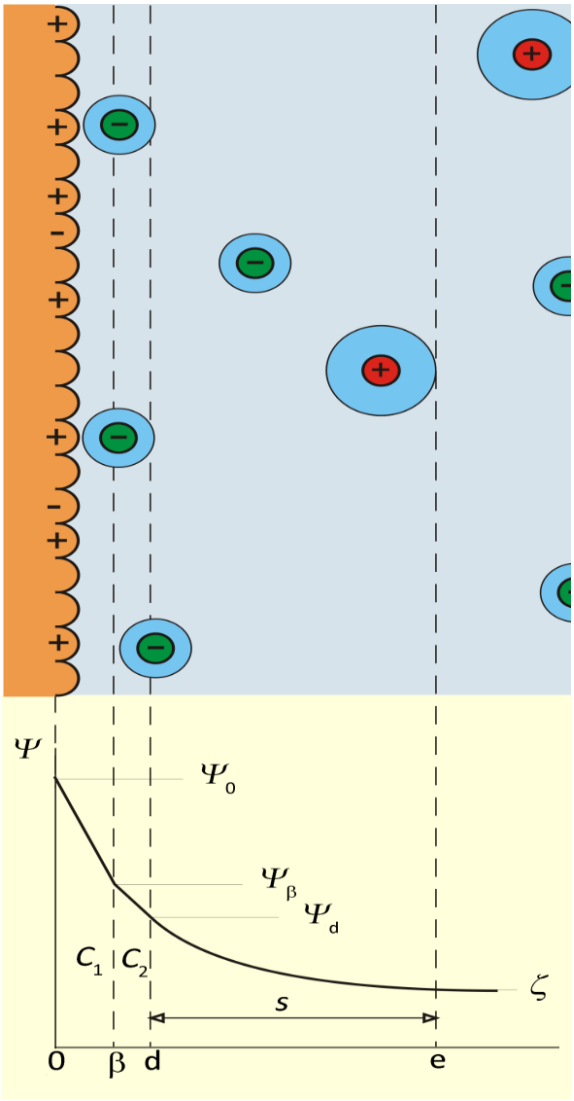
Elektrokinetička, klizna ili e-ploha, predstavlja granicu između difuznog sloja vezanog uz površinu elektrostatskim silama i iona koji se slobodno gibaju u elektrolitu. Određena je elektrokinetičkim potencijalom (ζ), koji je povezan s potencijalom Ψ_d, na temelju jednadžbi

$$\Psi_d = \frac{2R \cdot T}{F} \cdot \ln\left(\frac{\exp(-s \cdot \kappa) + \text{th}\left(\frac{F \cdot \zeta}{4R \cdot T} \right)}{\exp(-s \cdot \kappa) - \text{th}\left(\frac{F \cdot \zeta}{4R \cdot T} \right)} \right) \tag{2.13}$$

$$\zeta = \frac{4RT}{F} \cdot \text{Ar th}\left(\frac{\exp(-s \cdot \kappa) \cdot \left(\exp\left(\frac{\Psi_d F}{2RT} \right) - 1 \right)}{1 + \exp\left(\frac{\Psi_d F}{2RT} \right)} \right) \tag{2.14}$$

gdje je *s* udaljenost klizne plohe od d-plohe.

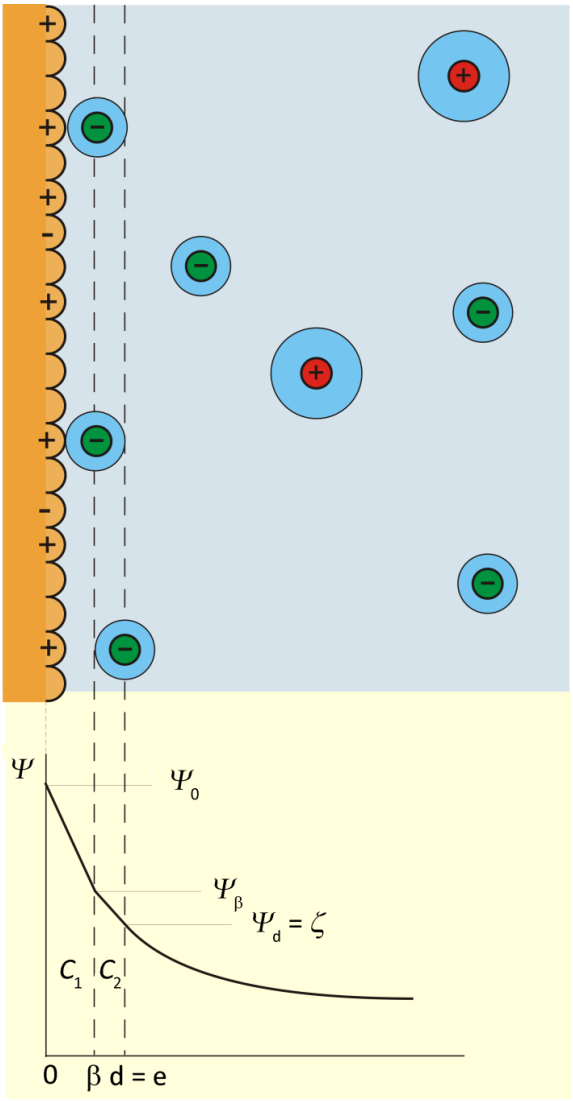
Udaljenost između d- i e- plohe ovisno o materijalu koji se promatra (oksidi, hidroksidi i srebrovi halogenidi) varira između 0,5 nm i 2 nm.[71,72]



Slika 2.7. Opći model električkog međupovršinskog sloja.[69]

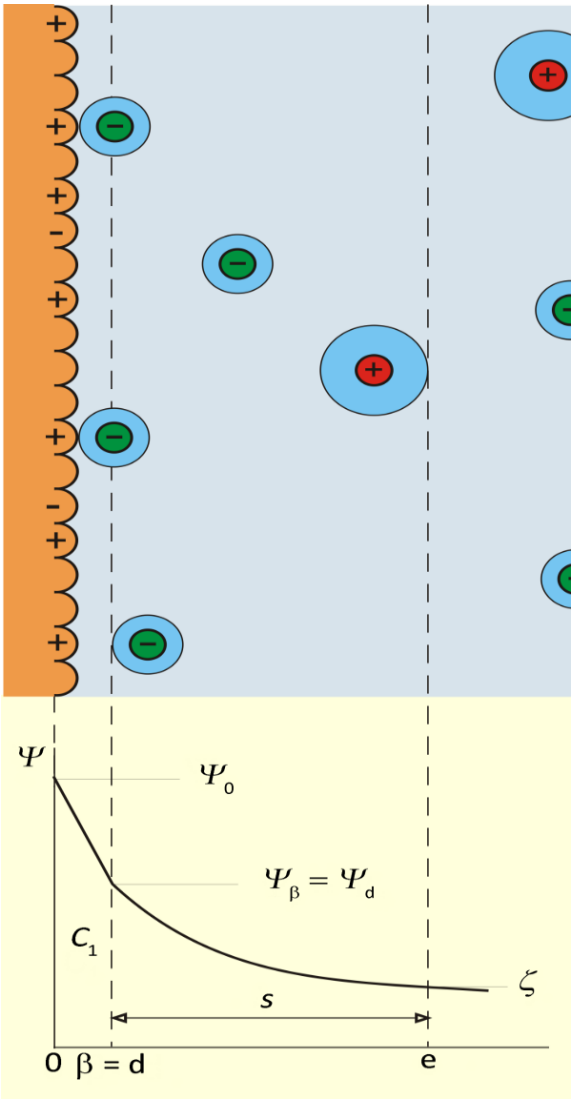
Prilikom interpretacije eksperimentalnih rezultata najčešće se koriste pojednostavljeni modeli. Prvi u nizu je model tzv. električkog dvosloja, koji se može prikazati na dva načina.[73–75]

U prvom pojednostavljenju pretpostavlja se da su difuzijski (Ψ_d) i elektrokinetički (ζ) potencijal jednaki, tj. da vrijedi $|\Psi_0| > |\Psi_\beta| > |\Psi_d| = |\zeta|$ (Slika 2.8.).[76–78]



Slika 2.8. Model električkog dvosloja uz uvjet da je $\psi_d = \zeta$.[76–78]

Prema drugom pojednostavljenju pretpostavlja se da su Ψ_β i Ψ_d jednaki, odnosno da vrijedi $|\Psi_0| > |\Psi_\beta| = |\Psi_d| > |\zeta|$ (Slika 2.9.).[79,80] Ovaj slučaj pretpostavlja beskonačno velik kapacitet C_2 ($C_2 \rightarrow \infty$).



Slika 2.9. Model električkog dvosloja uz uvjet $\psi_\beta = \psi_d$.[79,80]

Najjednostavniji model električkog međupovršinskog sloja je onaj kod kojeg su definirane samo dvije plohe, 0- i β-ploha.[81] Kod njega vrijedi $|\Psi_0| > |\Psi_\beta| = |\Psi_d| = |\zeta|$, što je za interpretaciju većine eksperimentalnih rezultata pregruba aproksimacija.

Postoji također i tzv. model električkog četverosloja (*Four-Layer Model*) kod kojeg se ploha koju tvore središta asociranih aniona smatra različitom od one koje tvore središta asociranih kationa.[82,83] Model četverosloja može se tretirati kao model električkog trosloja, s time da se uzimaju različite vrijednosti kapaciteta za anione i katione.

Od potencijala u električkom međupovršinskom sloju mjerljivi su površinski potencijal (Ψ_0) i elektrokinetički potencijal (ζ), dok se ostali mogu dobiti matematičkim transformacijama iz navedenih veličina, uz određene aproksimacije.[84]

2.5. Stanja na površini i međupovršini

Prije opisa termodinamičkih ravnoteža vrsta na međupovršini metalni oksid / vodena otopina elektrolita nužno je definirati standardna stanja i koeficijente aktiviteta s obzirom na vrstu i dimenzionalnost medija.[85] Termodinamička konstanta ravnoteže prvenstveno ovisi o definiciji i izboru standardnih stanja. Kemijski potencijal definiran je kao parcijalna molarna Gibbsova energija nekog sastojka B:

$$\mu_{\mathrm{B}} = \left(\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}} \right)_{T,p,n_{\mathrm{i}} \neq n_{\mathrm{B}}}, \tag{2.15}$$

a može se izraziti kao:

$$\mu_{\mathrm{B}} = \mu_{\mathrm{B}}^{\ominus} + RT \ln a_{\mathrm{B}} + \int_{p}^{p^{\ominus}} V \mathrm{d}p \tag{2.16}$$

gdje je μ_{B} kemijski potencijal vrste B, $\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}$ je standardni kemijski potencijal vrste B, R je plinska konstanta, T je termodinamička temperatura, a_{B} je relativna aktivnost, V je volumen sustava, p je tlak sustava, a $p^{\ominus}$ je standardni tlak ($p^{\ominus}$ = 1 bar). Treći član u jednadžbi (2.16) ima vrijednost samo u slučaju vrsta u plinovitim stanju, te se može zanemariti. Relativna aktivnost vrste B definira se kao

$$a_{\mathrm{B}} = y_{\mathrm{B}} r_{\mathrm{B}} \tag{2.17}$$

gdje je y_{B} koeficijent aktiviteta vrste B kojim je opisano odstupanje od idealnosti, a r_{B} relativni sastav vrste B koji ovisi o sastavu sustava.

U Tablici 2.1. dane su relativne aktivnosti za kondenzirane smjese, plinovite smjese, otopine (otopljena tvar i otapalo) prema preporukama IUPAC-a.[86] Definicija standardnog stanja međupovršinskih vrsta razlikuje se od standardnih stanja koja su definirana za kondenzirane smjese, plinovite smjese i otopine (otapalo i otopljena tvar).[85] Standardni sastav vrsta na međupovršini može se definirati pomoću:

i) množinskog udjela, x_{B}

$$x_{\mathrm{B}} = \frac{n_{\mathrm{B}}}{\sum_{i} n_i} \tag{2.18}$$

i tom slučaju standardni sastav vrste B jednak je $x_{\mathrm{B}}^{\ominus} = 1$. Relativni sastav vrste B na međupovršini tada je jednak $r_{\mathrm{B}} = x_{\mathrm{B}}$, a relativna aktivnost, $a_{\mathrm{B}} = y_{\mathrm{B}} x_{\mathrm{B}}$;

ii) površinske koncentracije Γ_{B}, koja se definira kao

$$\Gamma_{\mathrm{B}} = \frac{n_{\mathrm{B}}}{A} \tag{2.19}$$

gdje je Γ_{B} površinska koncentracija vrste B, n_{B} je množina vrste B, a A je površina. Standardna vrijednost površinske koncentracije (2.4.) jednaka je $\Gamma^{\ominus} = 1\ \mathrm{mol\ m^{-2}}$, a relativni sastav vrste B na međupovršini jednak je $r_{\mathrm{B}} = \frac{\Gamma_{\mathrm{B}}}{\Gamma_{\mathrm{B}}^{\ominus}}$. Relativna aktivnost u ovom slučaju jednaka je $a_{\mathrm{B}} = y_{\mathrm{B}} \frac{\Gamma_{\mathrm{B}}}{\Gamma_{\mathrm{B}}^{\ominus}}$.

Tablica 2.1. Relativne aktivnosti za kondenzirane smjese, plinovite smjese, otopine (otopljena tvar i otapalo) prema preporukama IUPAC-a.[86]

Sustav	Relativna aktivnost, $a_{\mathrm{B}} = y_{\mathrm{B}} r_{\mathrm{B}}$
Kondenzirana smjesa	$a_{\mathrm{B}} = y_{\mathrm{B}} x_{\mathrm{B}}$, $x^{\ominus} = 1$
Plinovita smjesa	$a_{\mathrm{B}} = y_{\mathrm{B}} \frac{p_{\mathrm{B}}}{p^{\ominus}}$, $p^{\ominus} = 10^5$ Pa
Otapalo	$a_{\mathrm{B}} = y_{\mathrm{B}} x_{\mathrm{B}}$, $x^{\ominus} = 1$
Otopljena tvar	$a_{\mathrm{B}} = y_{\mathrm{B}} \frac{c_{\mathrm{B}}}{c^{\ominus}}$, $c^{\ominus} = 1\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$ $a_{\mathrm{B}} = y_{\mathrm{B}} \frac{b_{\mathrm{B}}}{b^{\ominus}}$, $b^{\ominus} = 1\ \mathrm{mol\ kg^{-1}}$

Kemijski potencijal vrste na međupovršini koja je u realnom stanju definira se izrazom

$$\mu_{\equiv\mathrm{B}}^{\mathrm{real}} = \mu_{\equiv\mathrm{B}}^{\ominus} + RT \ln a_{\equiv\mathrm{B}}\ , \tag{2.20}$$

a kemijski potencijal vrste na međupovršini koja je u idealnom stanju jednadžbom

$$\mu_{\equiv\mathrm{B}}^{\mathrm{ideal}} = \mu_{\equiv\mathrm{B}}^{\ominus} + RT \ln r_{\equiv\mathrm{B}} \tag{2.21}$$

Prilikom interpretacije ravnoteže na međupovršini u obzir se uzima utjecaj elektrostatskog potencijala na nabijene međupovršinske skupine.[87] Idealno stanje definira se kao stanje pri kojem je elektrostatski potencijal jednak nuli. U realnom slučaju vrsta B, nabojnog broja z_B, koja se nalazi na međupovršini izložena je djelovanju elektrostatskog potencijala, Ψ_B. Potencijal Ψ_B jednak je elektrostatskom potencijalu koji djeluje na vrstu B i vrstu koja se nalazi u otopini. Razlika kemijskog potencijala realnog i idealnog stanja vrste B dana je izrazom

$$\Delta\mu_{\equiv B} = \mu_{\equiv B}^{\text{real}} - \mu_{\equiv B}^{\text{ideal}} = RT \ln y_{\equiv B} = z_{\equiv_B} F\Psi_B \tag{2.22}$$

Prema tome aktivnosni koeficijent vrste B na međupovršini jednak je

$$y_{\equiv B} = \exp\left(\frac{z_{\equiv B} F\Psi_B}{RT}\right) \tag{2.23}$$

2.6. Površinske reakcije na međupovršini metalni oksid / vodena otopina elektrolita

2.6.1. Ionizacija vode u otopini

Disocijacija molekula vode u otopini može se prikazati slijedećom jednadžbom

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \tag{2.24}$$

Termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije vode $K_w^{\ominus}$ je

$$K_w^{\ominus} = \frac{a(H_3O^+)\cdot a(OH^-)}{a(H_2O)^2} \tag{2.25}$$

Definicija relativne aktivnosti vrsta u vodenim otopinama nalazi se u Tablici 2.1., gdje je sastav otapala izražen pomoću množinskog udjela, a sastav otopljene tvari pomoću množinske koncentracije.

$$K_{w,c}^{\ominus} = \frac{\frac{c(H_3O^+)}{c^{\ominus}}\, y(H_3O^+)\cdot \frac{c(OH^-)}{c^{\ominus}}\cdot y(OH^-)}{\left(\frac{x(H_2O)}{x^{\ominus}}\, y(H_2O)\right)^2} \tag{2.26}$$

Voda slabo disocira pa je množinski udio vode približno jednak jedan. Aktivnosni koeficijent je jednak jedan jer je voda nenabijena vrsta te izraz (2.26) poprima oblik

$$K^{\ominus}_{\mathrm{w},\,c} = \frac{c\left(\mathrm{H_3O^+}\right)}{c^{\ominus}}\, y\left(\mathrm{H_3O^+}\right) \cdot \frac{c\left(\mathrm{OH^-}\right)}{c^{\ominus}} \cdot y\left(\mathrm{OH^-}\right) \tag{2.27}$$

U nastavku teksta radi pojednostavljenog pisanja, umjesto oznake H_3O^+ za vodikov ion, koristit će se oznaka H^+.

U čistoj vodi i razrijeđenim otopinama ($I_c \leq 10^{-4}$ mol dm^{-3}) koeficijenti aktiviteta H^+ i OH^- iona približno su jednaki jedan te jednadžba (2.27) postaje

$$K^{\ominus}_{\mathrm{w},\,c} \approx \frac{c\left(\mathrm{H^+}\right)}{c^{\ominus}} \cdot \frac{c\left(\mathrm{OH^-}\right)}{c^{\ominus}} \tag{2.28}$$

Jednadžbom (2.28) opisana je termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije vode gdje je sastav otopljene tvari izražen preko množinske koncentracije otopljene tvari. Prilikom disocijacije vode, koncentracije H^+ i OH^- iona koji nastaju su jednake, $c(H^+) = c(OH^-) = 10^{-7}$ mol dm^{-3}. Da bi se termodinamičke konstante ravnoteže disocijacije vode i međupovršinske vode (što će biti kasnije izvedeno) mogle uspoređivati, potrebno je termodinamičku konstantu ravnoteže disocijacije vode definirati pomoću množinskog udjela. Poznavajući vrijednost termodinamičke konstante ravnoteže disocijacije vode[88] ($K^{\ominus}_{\mathrm{w},c} = 1{,}0023 \cdot 10^{-14}$ pri $\vartheta = 25$ °C) može se izračunati termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije vode gdje je sastav otopljene tvari izražen pomoću množinskog udjela, $K^{\ominus}_{\mathrm{w},x}$.

Množinska koncentracija vrste B dana je izrazom

$$c_{\mathrm{B}} = \frac{n_{\mathrm{B}}}{V} \tag{2.29}$$

a množinski udio vrste B izrazom

$$x_{\mathrm{B}} = \frac{n_{\mathrm{B}}}{n_{\mathrm{ukupno}}} \tag{2.30}$$

Veza množinske koncentracije i množinskog udjela vrste B dana je jednadžbom

$$c_{\mathrm{B}} = \frac{n_{\mathrm{B}}}{V} = x_{\mathrm{B}} \cdot \frac{n_{\mathrm{ukupno}}}{V} \tag{2.31}$$

Ukupna množina odgovara množini molekula vode jer voda slabo disocira. Prema tome množinski udio vrste B u vodi može se napisati kao

$$x_{\mathrm{B}} \approx \frac{c_{\mathrm{B}}}{c\left(\mathrm{H_2O}\right)} \tag{2.32}$$

Množinska koncentracija molekula vode jednaka je $c(H_2O) = 55{,}56$ mol dm^{-3} pri $\vartheta = 25$ °C te se prema tome termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije vode gdje je sastav otopljene tvari izražen preko množinskog udjela može napisati kao

$$K^{\ominus}_{\mathrm{w},x} = x\left(\mathrm{H^+}\right)\cdot x\left(\mathrm{OH^-}\right) = \frac{\dfrac{c\left(\mathrm{H^+}\right)}{c^{\ominus}}\cdot\dfrac{c\left(\mathrm{OH^-}\right)}{c^{\ominus}}}{\left(\dfrac{c\left(\mathrm{H_2O}\right)}{c^{\ominus}}\right)^2} \tag{2.33}$$

odnosno

$$K^{\ominus}_{\mathrm{w},x} = \frac{K^{\ominus}_{\mathrm{w},c}}{\left(\dfrac{c\left(\mathrm{H_2O}\right)}{c^{\ominus}}\right)^2} \tag{2.34}$$

Na taj način izračunata je termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije vode, $K^{\ominus}_{\mathrm{w},x}$ gdje je sastav otopljene tvari definiran pomoću množinskog udjela iz $K^{\ominus}_{\mathrm{w},c}$. Pri ϑ = 25 °C termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije vode gdje je sastav otopljene tvari definiran pomoću množinskog udjela iznosi $K^{\ominus}_{\mathrm{w},x} = 3{,}2470\cdot10^{-18}$.

Stupanj disocijacije vode, α može se odrediti prema jednadžbi

$$\mathrm{H_2O(l)} \rightleftharpoons \mathrm{H^+(aq) + OH^-(aq)} \tag{2.35}$$

pri čemu je ukupna koncentracija vode jednaka $c_{\mathrm{uk}} = c(H_2O) + c(H^+) + c(OH^-)$.

Veza između termodinamičke konstante ravnoteže i stupnja disocijacije vode dana je izrazom

$$K^{\ominus}_{\mathrm{w},c} = \frac{\dfrac{c\left(\mathrm{H^+}\right)}{c^{\ominus}}\cdot\dfrac{c\left(\mathrm{OH^-}\right)}{c^{\ominus}}}{\dfrac{c\left(\mathrm{H_2O}\right)}{c^{\ominus}}} = \frac{c^2\cdot\alpha^2}{c-c\alpha}\cdot\frac{1}{c^{\ominus}} = \frac{c\cdot\alpha^2}{(1-\alpha)}\cdot\frac{1}{c^{\ominus}} \approx \frac{c\cdot\alpha^2}{c^{\ominus}} \tag{2.36}$$

U jednadžbi (2.36) član $(1 - \alpha)$ može se zanemariti jer mali broj molekula vode disocira pri pH ≈ 7. Stupanj disocijacije vode pri pH ≈ 7 dan je izrazom

$$\alpha_c = \sqrt{\frac{K^{\ominus}_{\mathrm{w},c} \cdot c^{\ominus}}{c}} \tag{2.37}$$

$\alpha_c \approx 1{,}34 \times 10^{-8}$ pri $\vartheta = 25$ °C.

U slučaju termodinamičke konstante ravnoteže čiji je relativni sastav definiran pomoću množinskog udjela, stupanj disocijacije može se odrediti prema izrazu

$$\alpha_x = \sqrt{\frac{K^{\ominus}_{\mathrm{w},x} \cdot x^{\ominus}}{x(\mathrm{H_2O})}} \tag{2.38}$$

$\alpha_x \approx 1{,}81 \times 10^{-9}$ pri $\vartheta = 25$ °C.

2.6.2. Ionizacija molekula vode na međupovršini

Stanje molekula vode na međupovršini metalni oksid / vodena otopina elektrolita razlikuje se od stanja molekula u unutrašnjosti vodene otopine jer dolazi do ionizacije istih. Disocijacija međupovršinske vode može se prikazati slijedećom jednadžbom

$$\equiv \mathrm{H_2O} + \equiv \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{H_3O^+} + \equiv \mathrm{OH^-} \tag{2.39}$$

Termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije međupovršinske vode $K^{\ominus}_{\equiv\mathrm{w}}$ dana je izrazom

$$K^{\ominus}_{\equiv\mathrm{w}} = \frac{a(\equiv \mathrm{H_3O^+}) \cdot a(\equiv \mathrm{OH^-})}{a(\equiv \mathrm{H_2O})^2} \tag{2.40}$$

Kako je relativna aktivnost međupovršinskih vrsta definirana jednadžbom (2.17), jednadžba (2.40) prelazi u

$$K^{\ominus}_{\equiv\mathrm{w}} = \frac{y(\equiv \mathrm{H_3O^+}) \cdot \{\equiv \mathrm{H_3O^+}\} \cdot y(\equiv \mathrm{OH^-}) \cdot \{\equiv \mathrm{OH^-}\}}{\left(y(\equiv \mathrm{H_2O}) \cdot \{\equiv \mathrm{H_2O}\}\right)^2} \tag{2.41}$$

gdje je *y* aktivnosni koeficijent vrste na međupovršini dan jednadžbom (2.23), a u vitičastim zagradama nalazi se relativni sastav odgovarajuće vrste. Termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije međupovršinske vode iznosi $K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{w}} = 2{,}04 \times 10^{-6}$, a stupanj disocijacije $\alpha_{\mathrm{int}} = 4{,}5 \times 10^{-4}$ prema radu Lützenkirchena i suradnika.[24] Aktivnosni koeficijent međupovršinske vode je jednak jedan jer je međupovršinska voda nenabijena

$$K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{w}} = \frac{\exp\left(\frac{\Psi_0 F}{RT}\right) \cdot \left\{\equiv \mathrm{H}^+\right\} \cdot \exp\left(-\frac{\Psi_0 F}{RT}\right) \cdot \left\{\equiv \mathrm{OH}^-\right\}}{\left\{\equiv \mathrm{H_2O}\right\}^2} \tag{2.42}$$

gdje je Ψ_0 površinski potencijal kojem su izloženi $\mathrm{H^+}$ i $\mathrm{OH^-}$ ioni.

Uređivanjem jednadžbe (2.42) dobiva se izraz

$$K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{w}} = \frac{\left\{\equiv \mathrm{H}^+\right\} \cdot \left\{\equiv \mathrm{OH}^-\right\}}{\left\{\equiv \mathrm{H_2O}\right\}^2} \tag{2.43}$$

U Tablici 2.2. prikazan je relativni sastav vrsta koje se nalaze na međupovršini i odgovarajuće termodinamičke konstante ravnoteže.

Tablica 2.2. Relativni sastav vrsta na međupovršini i odgovarajuće termodinamičke konstante ravnoteže.

Relativni sastav		Termodinamička konstanta ravnoteže	
Množinski udio	$\left\{\equiv \mathrm{H}^+\right\}_x = \frac{x_{\equiv \mathrm{H}^+}}{x^{\ominus}}$ $\left\{\equiv \mathrm{OH}^-\right\}_x = \frac{x_{\equiv \mathrm{OH}^-}}{x^{\ominus}}$ $\left\{\equiv \mathrm{H_2O}\right\}_x = \frac{x_{\equiv \mathrm{H_2O}}}{x^{\ominus}}$	$K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{w},\,x} = \frac{\left\{\equiv \mathrm{H}^+\right\}_x \cdot \left\{\equiv \mathrm{OH}^-\right\}_x}{\left\{\equiv \mathrm{H_2O}\right\}_x^2}$ $\left\{\equiv \mathrm{H_2O}\right\}_x \to 1$ $K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{w},\,x} = \left\{\equiv \mathrm{H}\right\}_x \cdot \left\{\equiv \mathrm{OH}^-\right\}_x$	(2.44)
Površinska koncentracija	$\left\{\equiv \mathrm{H}^+\right\}_\Gamma = \frac{\Gamma_{\equiv \mathrm{H}^+}}{\Gamma^{\ominus}}$ $\left\{\equiv \mathrm{OH}^-\right\}_\Gamma = \frac{\Gamma_{\equiv \mathrm{OH}^-}}{\Gamma^{\ominus}}$ $\left\{\equiv \mathrm{H_2O}\right\}_\Gamma = \frac{\Gamma_{\equiv \mathrm{H_2O}}}{\Gamma^{\ominus}}$	$K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{w},\,\Gamma} = \frac{\left\{\equiv \mathrm{H}^+\right\}_\Gamma \cdot \left\{\equiv \mathrm{OH}^-\right\}_\Gamma}{\left\{\equiv \mathrm{H_2O}\right\}_\Gamma^2}$ $\left\{\equiv \mathrm{H_2O}\right\}_\Gamma \to 1$ $K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{w},\,\Gamma} = \left\{\equiv \mathrm{H}^+\right\}_\Gamma \cdot \left\{\equiv \mathrm{OH}^-\right\}_\Gamma$	(2.45)

2.6.3. Distribucija iona između otopine i međupovršine

Električko nabijanje međupovršinske vode izmjenom H^+ i OH^- iona između otopine i međupovršinske vode može se prikazati slijedećim jednadžbama

$$H^+(aq) \rightleftharpoons \equiv H^+ \tag{2.46}$$

$$OH^-(aq) \rightleftharpoons \equiv OH^- \tag{2.47}$$

a odgovarajuće termodinamičke konstante ravnoteže dane preko množinskog udjela su

$$K^{\ominus}_{\equiv H^+,\,x,\,c} = \frac{\exp\left(\frac{\Psi_0 F}{RT}\right)\cdot x_{\equiv H^+}}{a_{H^+}} \tag{2.48}$$

$$\begin{aligned} K^{\ominus}_{\equiv OH^-,\,x,\,c} &= \frac{\exp\left(-\frac{\Psi_0 F}{RT}\right)\cdot x_{\equiv OH^-}}{a_{OH^-}} \\ &= \frac{\exp\left(-\frac{\Psi_0 F}{RT}\right)\cdot x_{\equiv OH^-}\cdot a_{H^+}}{K^{\ominus}_{w,c}} \end{aligned} \tag{2.49}$$

Termodinamičke konstante ravnoteže definirane pomoću površinske koncentracije jednake su

$$K^{\ominus}_{\equiv H^+,\,\Gamma,\,c} = \frac{\exp\left(\frac{\Psi_0 F}{RT}\right)\cdot \Gamma_{\equiv H^+}}{a_{H^+}} \tag{2.50}$$

$$\begin{aligned} K^{\ominus}_{\equiv OH^-,\,\Gamma,\,c} &= \frac{\exp\left(-\frac{\Psi_0 F}{RT}\right)\cdot \Gamma_{\equiv OH^-}}{a_{OH^-}} \\ &= \frac{\exp\left(-\frac{\Psi_0 F}{RT}\right)\cdot \Gamma_{\equiv OH^-}\cdot a_{H^+}}{K^{\ominus}_{w,c}} \end{aligned} \tag{2.51}$$

Površinski potencijal, Ψ_0, određuje ravnotežu reakcija nabijanja međupovršinskog sloja vode akumulacijom H^+ i OH^- iona. Ovisnost površinskog potencijala o pH može se izvesti iz distribucijskog modela površinskih reakcija iz jednadžbi (2.46)–(2.49)

$$\Psi_0 = \frac{RT}{2F}\ln\frac{K^{\ominus}_{\equiv H^+,\,x}}{K^{\ominus}_{\equiv OH^-,\,x}\cdot K^{\circ}_{w}} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{x_{\equiv H^+}}{x_{\equiv OH^-}} - \frac{RT\cdot\ln a\left(H^+\right)}{F}$$
$$= \frac{RT\cdot\ln 10}{F}\left(pH_{eln} - pH\right) - \frac{RT\cdot\ln 10}{2F}\log\frac{x_{\equiv H^+}}{x_{\equiv OH^-}} \qquad (2.52)$$

Nagib funkcije Ψ_0 = f(pH) niži je od Nernstovog nagiba ($\frac{RT\ln 10}{F}$). Odstupanja proizlaze iz ovisnosti nabijenih površinskih skupina o pH. U slučaju da je funkcijska ovisnost Ψ_0 = f(pH) linearna u nekom pH području, odstupanje od Nernstovog potencijala iskazuje se koeficijentom α' koji obično poprima vrijednost između 0,5 i 1 te izraz (2.52) poprima izgled

$$\Psi_0\left(pH\right) = \alpha'\frac{RT\ln 10}{F}\left(pH_{eln} - pH\right) \qquad (2.53)$$

Akumulacija kationa i aniona na međupovršini metalni oksid / vodena otopina elektrolita može se opisati slijedećim jednadžbama:

$$K^+\left(aq\right) \rightleftharpoons \equiv K^+ \qquad (2.54)$$

$$A^-\left(aq\right) \rightleftharpoons \equiv A^- \qquad (2.55)$$

gdje su termodinamičke konstante ravnoteže akumulacije kationa i aniona dane preko množinskog udjela jednake

$$K^{\ominus}_{\equiv K^+,\,x,\,c} = \frac{\exp\left(\frac{\Psi_\beta F}{RT}\right)\cdot x_{\equiv K^+}}{a_{K^+}} \qquad (2.56)$$

$$K^{\ominus}_{\equiv A^-,\,x,\,c} = \frac{\exp\left(-\frac{\Psi_\beta F}{RT}\right)\cdot x_{\equiv A^-}}{a_{A^-}} \qquad (2.57)$$

Termodinamičke konstante ravnoteže akumulacije kationa i aniona mogu se izraziti i preko površinskih koncentracija prema izrazima

$$K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{K}^+,\,\Gamma,\,c} = \frac{\exp\left(\dfrac{\Psi_\beta F}{RT}\right)\cdot \Gamma_{\equiv \mathrm{K}^+}}{a_{\mathrm{K}^+}} \tag{2.58}$$

$$K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{A}^-,\Gamma,\,c} = \frac{\exp\left(-\dfrac{\Psi_\beta F}{RT}\right)\cdot \Gamma_{\equiv \mathrm{A}^-}}{a_{\mathrm{A}^-}} \tag{2.59}$$

U Tablici 2.3. prikazane su termodinamičke konstante ravnoteže distribucije iona iz vodene otopine elektrolita na površinu. Relativan sastav kao što je već bilo spomenuto može se izraziti na nekoliko načina za vrste na međupovršini i vrste u vodenoj otopini elektrolita.

Tablica 2.3. Relativni sastav vrsta na međupovršini i u vodenoj otopini elektrolita i odgovarajuće termodinamičke konstante ravnoteže.

Relativni sastav vrste na međupovršini	Relativni sastav vrste u vodenoj otopini elektrolita	Termodinamička konstanta ravnoteže
Množinski udio $\left\{\equiv \mathrm{i}\right\}_x = \dfrac{x_{\equiv \mathrm{i}}}{x^{\ominus}}$	Množinski udio $\left\{\mathrm{i,\ aq}\right\}_x = \dfrac{x_{\mathrm{i,\ aq}}}{x^{\ominus}}$	$K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{i},x,\,x} = \dfrac{\exp\left(\dfrac{\Psi_\mathrm{i} F}{RT}\right)\cdot x_{\equiv \mathrm{i}}}{\dfrac{x_{\mathrm{i,\ aq}}}{x^{\ominus}}}$ (2.60)
Množinski udio $\left\{\equiv \mathrm{i}\right\}_x = \dfrac{x_{\equiv \mathrm{i}}}{x^{\ominus}}$	Množinska koncentracija $\left\{\mathrm{i,\ aq}\right\}_c = \dfrac{c_{\mathrm{i,\ aq}}}{c^{\ominus}}$	$K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{i},x,\,c} = \dfrac{\exp\left(\dfrac{\Psi_\mathrm{i} F}{RT}\right)\cdot x_{\equiv \mathrm{i}}}{\dfrac{c_{\mathrm{i,\ aq}}}{c^{\ominus}}}$ (2.61)
Površinska koncentracija $\left\{\equiv \mathrm{i}\right\}_\Gamma = \dfrac{\Gamma_{\equiv \mathrm{i}}}{\Gamma^{\ominus}}$	Množinska koncentracija $\left\{\mathrm{i,\ aq}\right\}_c = \dfrac{c_{\mathrm{i,\ aq}}}{c^{\ominus}}$	$K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{i},\Gamma,\,c} = \dfrac{\exp\left(\dfrac{\Psi_\mathrm{i} F}{RT}\right)\cdot \Gamma_{\equiv \mathrm{i}}}{\dfrac{c_{\mathrm{i,\ aq}}}{c^{\ominus}}}$ (2.62)

Termodinamičke konstante ravnoteže distribucije iona iz vodene otopine elektrolita na površini međusobno su povezane kao što je prikazano izrazima (2.63) i (2.64)

$$K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{i},x,\,c} = \frac{K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{i},x,\,x}}{\rho_{\mathrm{H_2O}}} \cdot \frac{M_{\mathrm{H_2O}}}{c^{\ominus}} \tag{2.63}$$

$$K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{i},x,\,\Gamma} = \frac{K^{\ominus}_{\equiv \mathrm{i},x,\,\mathrm{c}}}{N \cdot A} \tag{2.64}$$

gdje je N broj slojeva vode, a A je površina koju zauzima jedna molekula vode.

2.7. Površinsko kompleksiranje

2.7.1. Povijesni razvoj

Prva mjerenja adsorpcije H^+ iona na površinu metalnog oksida (hematita) metodom potenciometrijske titracije napravili su Parks i De Bruyn,[89] čime je započeo razvoj modela površinskih reakcija. Morgan i Stumm[90] su svoja istraživanja provodili na manganovom dioksidu pri čemu su zaključili da površinske skupine metalnih oksida imaju amfoterna svojstva, odnosno da mogu vezati i otpuštati H^+ ione s površine. Atkinson, Posner i Quirk[91] zaključili su da površinske skupine hematita također imaju amfoterna svojstva. Parks[92] je prikazao općenite reakcije vezanja H^+ i OH^- iona na površinu metalnog oksida, čime je postavio temelj razvoju 2–p*K* modela površinskih reakcija. Prvu konkretnu analizu reakcija na površini metalnog oksida napravili su Berube i De Bruyn[87,93] na primjeru rutila. Na temelju svog istraživanja postavili su općenite jednadžbe protonacije i deprotonacije na površini metalnog oksida. Također su pretpostavili da se te reakcije odvijaju u skladu s Nernstovom jednadžbom, no to nisu mogli provjeriti jer još nisu bile razvijene metode za mjerenje površinskog potencijala. Schindler i Kamber[94] proučavali su reakcije na površini silicijevog dioksida pri čemu su odredili intrinzičnu konstantu ravnoteže. Stumm, Huang i Jenkins[95] su detaljno obradili općeniti mehanizam vezanja i otpuštanja H^+ iona s površine metalnog oksida, ali i mehanizam vezanja protuiona te nastajanje ionskih parova. Takav model primijenili su Schindler i Gamsjäger[96] na istraživanja površinskih reakcija anatasa.

Prve kritike modela koji su postavili Berube i De Bruyn[87,93] prikazali su Yates, Levine i Healy.[97] Pokazali su da nagib funkcije površinskog potencijala u ovisnosti o pH za metalne

okside može biti niži od Nernstovog potencijala. Daljnje usavršavanje 2–p*K* modela površinskih reakcija može se pronaći u radovima Leckie i suradnika,[73–75] te Sposita.[98]

Za razliku od 2–p*K* modela površinskih reakcija, kod kojih je ravnoteža na površini prikazana s dvije reakcije, protonacije i deprotonacije kod metalnih oksida, razvijen je 1-p*K* model,[99] kod kojeg je ravnoteža na površini prikazana samo jednom reakcijom.

Kasnije su razvijeni složeniji modeli MUSIC[2–4,100] (*MUltiSIte Complexation model*) i CD-MUSIC[5,101] (*Charge Distribution MUltiSIte Complexation model*), koji pretpostavljaju postojanje više različitih površinskih skupina na kojima se odvijaju reakcije.

2.7.2. 1-pK model

Ravnoteža na površini metalnih oksida opisana je samo jednom reakcijom

$$\equiv \mathrm{MO}^{-x/y} + \mathrm{H}^{+}\left(\mathrm{aq}\right) \rightleftharpoons \equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y} \tag{2.65}$$

gdje nabojni brojevi površinskih skupina ($-x/y$ i $1-x/y$) ovise o koordinaciji metalnih atoma u metalnim oksidima. Ovaj model pretpostavlja da na površini nema neutralnih površinskih skupina. Površinske skupine $\equiv \mathrm{MO}^{-x/y}$ i $\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y}$ nalaze se na plohi potencijala Ψ_0. Termodinamička konstanta ravnoteže reakcije (2.65) definirana je jednadžbom

$$K^{\ominus}_{x/y} = \frac{\gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y}\right)}{\gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y}\right)} \cdot \frac{\dfrac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y}\right)}{\Gamma^{\ominus}}}{\dfrac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y}\right)}{\Gamma^{\ominus}} \cdot a_{\mathrm{H}^+}} = \frac{\exp\left(\dfrac{\left(1-x/y\right)\cdot\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)}{\exp\left(\dfrac{\left(-x/y\right)\cdot\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)} \cdot \frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y}\right)}{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y}\right)\cdot a_{\mathrm{H}^+}}$$

$$K^{\ominus}_{x/y} = \exp\left(\frac{\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right) \cdot \frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y}\right)}{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y}\right)\cdot a_{\mathrm{H}^+}} \tag{2.66}$$

Koeficijenti aktiviteta površinskih skupina definirani su jednadžbom

$$\gamma_{\mathrm{S}} = \exp\left(\frac{z_{\mathrm{S}}\, F\, \Psi}{R\, T}\right) \tag{2.67}$$

Na β-plohu EIL-a uz površinu metalnog oksida mogu se vezati protuioni, kationi (C^+) i anioni (A^-), što je opisano sljedećim reakcijama

$$\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y} + \mathrm{A}^{-}\left(\mathrm{aq}\right) \rightleftharpoons \equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y}\cdot\mathrm{A}^{-} \tag{2.68}$$

$$\equiv \mathrm{MO}^{-x/y} + \mathrm{C}^{+}\left(\mathrm{aq}\right) \rightleftharpoons \equiv \mathrm{MO}^{-x/y} \cdot \mathrm{C}^{+} \tag{2.69}$$

Površinske skupine $\equiv \mathrm{MO}^{-x/y}$ i $\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y}$ nalaze se na potencijalu Ψ_0, a protuioni na potencijalu Ψ_β pa se koeficijenti aktiviteta nastalih ionskih parova računaju prema jednadžbi

$$\gamma_{\mathrm{S\cdot C}} = \exp\left(\frac{\left(z_{\mathrm{S}}\,\Psi_0 + z_{\mathrm{C}}\,\Psi_\beta\right)\cdot F}{R\,T}\right) \tag{2.70}$$

Odgovarajuća termodinamička konstanta ravnoteže vezanja aniona, prikazana reakcijom (2.68), dana je jednadžbom

$$K_{\mathrm{A}}^{\ominus} = \frac{\exp\left(\dfrac{\left((1-x/y)\cdot\Psi_0 + (-1)\cdot\Psi_\beta\right)\cdot F}{R\cdot T}\right)}{\exp\left(\dfrac{(1-x/y)\cdot\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)} \cdot \frac{\dfrac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y}\cdot \mathrm{A}^{-}\right)}{\Gamma^{\ominus}}}{\dfrac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y}\right)}{\Gamma^{\ominus}}\cdot a_{\mathrm{A}^{-}}}$$

$$K_{\mathrm{A}}^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Psi_\beta\cdot F}{R\cdot T}\right)\cdot\frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y}\cdot \mathrm{A}^{-}\right)}{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y}\right)\cdot a_{\mathrm{A}^{-}}} \tag{2.71}$$

dok je termodinamička konstanta ravnoteže vezanja kationa, prikazana reakcijom (2.69), dana jednadžbom

$$K_{\mathrm{C}}^{\ominus} = \frac{\exp\left(\dfrac{\left((-x/y)\cdot\Psi_0 + 1\cdot\Psi_\beta\right)\cdot F}{R\cdot T}\right)}{\exp\left(\dfrac{(-x/y)\cdot\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)} \cdot \frac{\dfrac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y}\cdot \mathrm{C}^{+}\right)}{\Gamma^{\ominus}}}{\dfrac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y}\right)}{\Gamma^{\ominus}}\cdot a_{\mathrm{C}^{+}}}$$

$$K_{\mathrm{C}}^{\ominus} = \exp\left(\frac{\Psi_\beta\cdot F}{R\cdot T}\right)\cdot\frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y}\cdot \mathrm{C}^{+}\right)}{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y}\right)\cdot a_{\mathrm{C}^{+}}} \tag{2.72}$$

Površinske gustoće naboja na 0- i β-plohi ovise o površinskim koncentracijama aktivnih površinskih skupina

$$\sigma_0 = \frac{1}{2}F\cdot\left(\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y}\right) + \Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y}\cdot \mathrm{A}^{-}\right) - \Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y}\right) - \Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y}\cdot \mathrm{C}^{+}\right)\right) \tag{2.73}$$

$$\sigma_\beta = F \cdot \left(\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y} \cdot \mathrm{C}^+ \right) - \Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y} \cdot \mathrm{A}^- \right) \right) \tag{2.74}$$

Ukupna površinska gustoća naboja vezanog uz površinu jednaka je zbroju gustoća naboja na 0- i β-plohi

$$\sigma_\mathrm{s} = -\sigma_\mathrm{d} = \sigma_0 + \sigma_\beta \tag{2.75}$$

$$\sigma_\mathrm{s} = \frac{1}{2} F \cdot \left(\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y} \right) - \Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y} \right) - \Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y} \cdot \mathrm{A}^- \right) + \Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y} \cdot \mathrm{C}^+ \right) \right) \tag{2.76}$$

Ukupna površinska koncentracija aktivnih površinskih skupina jednaka je zbroju površinskih koncentracija svih nabijenih skupina

$$\Gamma_\mathrm{tot} = \Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y} \right) + \Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y} \right) + \Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y} \cdot \mathrm{A}^- \right) + \Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y} \cdot \mathrm{C}^+ \right) \tag{2.77}$$

Ovisnost površinskog potencijala o pH može se izraziti iz jednadžbe (2.66)

$$\Psi_0 = \frac{R \cdot T \ln 10}{F} \cdot \lg K^\circ_{x/y} - \frac{R \cdot T \ln 10}{F} \cdot \lg \frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y} \right)}{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y} \right)} - \frac{R \cdot T \ln 10}{F} \mathrm{pH} \tag{2.78}$$

Zbroj prvog i trećeg člana jednadžbe (2.87) prikazuje Nernstov potencijal, dok o drugom članu ovisi odstupanje od Nernstovog potencijala. Omjer površinskih koncentracija nabijenih skupina,

$$\frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{1-x/y} \right)}{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-x/y} \right)}$$

u pravilu smanjuje nagib funkcije Ψ_0(pH). U slučaju kada su površinske koncentracije nabijenih skupina velike, a njihov omjer približno jednak drugi član jednadžbe teži k nuli pa se sustav ponaša u skladu s Nernstovom jednadžbom.

2.7.3. 2-pK model

Ravnoteža na površini metalnih oksida, prema 2-p*K* modelu,[102–104] opisana je pomoću dvije reakcije (deprotonacije i protonacije) amfoternih površinskih skupina $\equiv \mathrm{MOH}$

$$\equiv \mathrm{MOH} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{MO}^- + \mathrm{H}^+ \left(\mathrm{aq} \right) \tag{2.79}$$

$$\equiv \mathrm{MOH} + \mathrm{H^+(aq)} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{MOH_2^+} \tag{2.80}$$

Površinske skupine nastale deprotonacijom ($\equiv \mathrm{MO^-}$) ili protonacijom ($\equiv \mathrm{MOH_2^+}$) amfoternih površinskih skupina ($\equiv \mathrm{MOH}$) nalaze se na potencijalu Ψ_0, te se njihov koeficijent aktiviteta računa prema jednadžbi

$$\Delta\mu_\mathrm{S} = z_\mathrm{S}\, F\, \Psi \tag{2.81}$$

Termodinamička konstanta ravnoteže deprotonacije opisana je jednadžbom

$$K_\mathrm{d}^\ominus = \frac{\exp\left(\dfrac{(-1)\cdot\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)}{\exp\left(\dfrac{0\cdot\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)} \cdot \frac{\dfrac{\Gamma(\equiv \mathrm{MO^-})}{\Gamma^\ominus}\cdot a_{\mathrm{H^+}}}{\dfrac{\Gamma(\equiv \mathrm{MOH})}{\Gamma^\ominus}}$$

$$K_\mathrm{d}^\ominus = \exp\left(-\frac{\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)\cdot\frac{\Gamma(\equiv \mathrm{MO^-})\cdot a_{\mathrm{H^+}}}{\Gamma(\equiv \mathrm{MOH})} \tag{2.82}$$

dok je termodinamička konstanta ravnoteže protonacije opisana jednadžbom

$$K_\mathrm{p}^\ominus = \frac{\exp\left(\dfrac{1\cdot\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)}{\exp\left(\dfrac{0\cdot\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)} \cdot \frac{\dfrac{\Gamma(\equiv \mathrm{MOH_2^+})}{\Gamma^\ominus}}{\dfrac{\Gamma(\equiv \mathrm{MOH})}{\Gamma^\ominus}\cdot a_{\mathrm{H^+}}}$$

$$K_\mathrm{p}^\ominus = \exp\left(\frac{\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)\cdot\frac{\Gamma(\equiv \mathrm{MOH_2^+})}{\Gamma(\equiv \mathrm{MOH})\cdot a_{\mathrm{H^+}}} \tag{2.83}$$

Na nabijene površinske skupine mogu se vezati protuioni (kationi i anioni), pri čemu nastaju ionski parovi

$$\equiv \mathrm{MOH_2^+} + \mathrm{A^-(aq)} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{MOH_2^+}\cdot\mathrm{A^-} \tag{2.84}$$

$$\equiv \mathrm{MO^-} + \mathrm{C^+(aq)} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{MO^-}\cdot\mathrm{C^+} \tag{2.85}$$

Površinske skupine $\equiv \mathrm{MOH_2^+}$ i $\equiv \mathrm{MO^-}$ nalaze se na potencijalu Ψ_0, a protuioni na potencijalu Ψ_β pa se koeficijenti aktiviteta nastalih ionskih parova računaju prema jednadžbi (2.70).

Termodinamička konstanta ravnoteže vezanja aniona na pozitivno nabijene površinske skupine dana je jednadžbom

$$K_{\mathrm{A}}^{\ominus} = \frac{\exp\left(\frac{\left(1\cdot\Psi_0+(-1)\cdot\Psi_\beta\right)\cdot F}{R\cdot T}\right)}{\exp\left(\frac{1\cdot\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)}\cdot\frac{\frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH_2^+}\cdot \mathrm{A^-}\right)}{\Gamma^{\ominus}}}{\frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH_2^+}\right)}{\Gamma^{\ominus}}\cdot a_{\mathrm{A^-}}}$$

$$K_{\mathrm{A}}^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Psi_\beta\cdot F}{R\cdot T}\right)\cdot\frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH_2^+}\cdot \mathrm{A^-}\right)}{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH_2^+}\right)\cdot a_{\mathrm{A^-}}} \tag{2.86}$$

dok je termodinamička konstanta ravnoteže vezanja kationa na negativno nabijene površinske skupine opisana jednadžbom

$$K_{\mathrm{C}}^{\ominus} = \frac{\exp\left(\frac{\left((-1)\cdot\Psi_0+1\cdot\Psi_\beta\right)\cdot F}{R\cdot T}\right)}{\exp\left(\frac{(-1)\cdot\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)}\cdot\frac{\frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO^-}\cdot \mathrm{C^+}\right)}{\Gamma^{\ominus}}}{\frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO^-}\right)}{\Gamma^{\ominus}}\cdot a_{\mathrm{C^+}}}$$

$$K_{\mathrm{C}}^{\ominus} = \exp\left(\frac{\Psi_\beta\cdot F}{R\cdot T}\right)\cdot\frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO^-}\cdot \mathrm{C^+}\right)}{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO^-}\right)\cdot a_{\mathrm{C^+}}} \tag{2.87}$$

Površinske gustoće naboja na 0- i β-plohi ovise o površinskim koncentracijama aktivnih površinskih skupina

$$\sigma_0 = F\cdot\left(\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH_2^+}\right)+\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH_2^+}\cdot \mathrm{A^-}\right)-\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO^-}\right)-\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO^-}\cdot \mathrm{C^+}\right)\right) \tag{2.88}$$

$$\sigma_\beta = F\cdot\left(\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO^-}\cdot \mathrm{C^+}\right)-\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH_2^+}\cdot \mathrm{A^-}\right)\right) \tag{2.89}$$

Ukupna površinska gustoća naboja vezanog uz površinu jednaka je zbroju gustoća naboja na 0- i β-plohi

$$\sigma_{\mathrm{s}} = -\sigma_{\mathrm{d}} = \sigma_0+\sigma_\beta = F\cdot\left(\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH_2^+}\right)-\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO^-}\right)\right) \tag{2.90}$$

Ukupna površinska koncentracija aktivnih površinskih skupina jednaka je zbroju površinskih koncentracija svih nabijenih skupina

$$\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma\left(\equiv \text{MOH}\right) + \Gamma\left(\equiv \text{MOH}_2^+\right) + \Gamma\left(\equiv \text{MO}^-\right) + \Gamma\left(\equiv \text{MO}^- \cdot \text{C}^+\right) + \Gamma\left(\equiv \text{MOH}_2^+ \cdot \text{A}^-\right) \quad (2.91)$$

Površinski potencijal određuje ravnotežu reakcija nabijanja površinskih skupina vezanjem potencijal-odredbenih iona. Ovisnost površinskog potencijala o pH može se izvesti iz jednadžbi (2.82) i (2.83)

$$\Psi_0 = \frac{R \cdot T \ln 10}{2F} \cdot \log \frac{K_{\text{p}}^{\ominus}}{K_{\text{d}}^{\ominus}} - \frac{R \cdot T \ln 10}{2F} \cdot \log \frac{\Gamma\left(\equiv \text{MOH}_2^+\right)}{\Gamma\left(\equiv \text{MO}^-\right)} - \frac{R \cdot T \ln 10}{F} \cdot \text{pH} \quad (2.92)$$

Zbroj prvog i trećeg člana jednadžbe (2.92) prikazuje Nernstov potencijal, dok o drugom članu ovisi odstupanje od Nernstovog potencijala. Nagib funkcije Ψ_0(pH) u pravilu je niži od Nernstovog nagiba, a odstupanja potječu od ovisnosti omjera površinskih koncentracija nabijenih skupina,

$$\left(\frac{\Gamma\left(\equiv \text{MOH}_2^+\right)}{\Gamma\left(\equiv \text{MO}^-\right)} \right)$$

o pH. U slučaju kada su površinske koncentracije skupina $\equiv \text{MOH}_2^+$ i $\equiv \text{MO}^-$ velike, te kada je njihov omjer približno jednak, drugi član u jednadžbi (2.92) teži k nuli. Pri takvim uvjetima sustav se ponaša u skladu s Nernstovom jednadžbom te nema odstupanja od Nernstovog potencijala.

2.7.4. MUSIC model

Prema MUSIC modelu[2–4,100] površinskih reakcija postoji nekoliko različitih vrsta površinskih skupina, ovisno o koordinaciji metalnih iona oko kisika ili hidroksilne skupine na površini, koje imaju različite afinitete za vezanje protona. Afinitet vezanja protona na aktivne površinske skupine ovisi o formalnom naboju atoma kisika ili hidroksilne skupine na površini, što je prikazano sljedećim ravnotežama

$$\equiv \text{M}_n\text{O}^{nv-2} + \text{H}^+\left(\text{aq}\right) \rightleftharpoons \equiv \text{M}_n\text{OH}^{nv-1} \quad (2.93)$$

$$\equiv \text{M}_n\text{OH}^{nv-1} + \text{H}^+\left(\text{aq}\right) \rightleftharpoons \equiv \text{M}_n\text{OH}_2^{nv} \quad (2.94)$$

gdje *n* predstavlja broj metalnih iona koji okružuju atom kisika ili hidroksilnu skupinu na površini, a *v* formalnu valenciju veze ili snagu elektrostatske veze. Najzastupljenije su površinske skupine koje imaju formalni naboj između –1 i 1, dok je zastupljenost ostalih površinskih skupina zanemariva. Formalnu valenciju veze prvi je definirao Pauling[105] na sljedeći način

$$v = \frac{z_{\mathrm{C}}}{N_{\mathrm{M}}} \tag{2.95}$$

gdje z_{C} predstavlja naboj kationa, a N_{M} koordinacijski broj metalnog iona.

Novu definiciju valencije veze dao je Brown,[106] a ona je dobivena pomoću računa na temelju kristalografskih podataka (*Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD)

$$s = \exp\left(\frac{r_0 - r}{D}\right) \tag{2.96}$$

gdje *r* predstavlja duljinu M–O veze, a r_0 i *D* su ugodivi parametri specifični za određeni kation-anion par. Konstanta *D* je približno jednaka za većinu parova kation-anion i iznosi $D \approx 37$ pm. Zbroj svih valencija veza između kationa *i* te aniona *j* daje oksidacijsko stanje kationa v_i

$$v_i = \sum_j s_{ij} = \sum_j \exp\left(\frac{r_0' - r_{ij}}{D}\right) \tag{2.97}$$

pri čemu se r_0' računa za različite ligande u različitoj koordinaciji vezane za kation metala prema ICSD.

Termodinamička konstante ravnoteže reakcije (2.93) dana je jednadžbom

$$K^{\ominus}_{nv-2} = \frac{\exp\left(\dfrac{(nv-1)\cdot\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)}{\exp\left(\dfrac{(nv-2)\cdot\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)} \cdot \frac{\dfrac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{M}_n\mathrm{OH}^{nv-1}\right)}{\Gamma^{\ominus}}}{\dfrac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{M}_n\mathrm{O}^{nv-2}\right)}{\Gamma^{\ominus}}\cdot a_{\mathrm{H}^+}}$$

$$K^{\ominus}_{nv-2} = \exp\left(\frac{\Psi_0\cdot F}{R\cdot T}\right)\cdot\frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{M}_n\mathrm{OH}^{nv-1}\right)}{\Gamma\left(\equiv \mathrm{M}_n\mathrm{O}^{nv-2}\right)\cdot a_{\mathrm{H}^+}} \tag{2.98}$$

a termodinamička konstanta ravnoteže reakcije (2.94) dana je jednadžbom

$$K^{\ominus}_{nv-1} = \frac{\exp\left(\dfrac{n \cdot v \cdot \Psi_0 \cdot F}{R \cdot T}\right)}{\exp\left(\dfrac{(nv-1) \cdot \Psi_0 \cdot F}{R \cdot T}\right)} \cdot \frac{\dfrac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{M}_n\mathrm{OH}_2^{nv}\right)}{\Gamma^{\ominus}}}{\dfrac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{M}_n\mathrm{OH}^{nv-1}\right)}{\Gamma^{\ominus}} \cdot a_{\mathrm{H}^+}}$$

$$K^{\ominus}_{nv-1} = \exp\left(\frac{\Psi_0 \cdot F}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{M}_n\mathrm{OH}_2^{nv}\right)}{\Gamma\left(\equiv \mathrm{M}_n\mathrm{OH}^{nv-1}\right) \cdot a_{\mathrm{H}^+}} \tag{2.99}$$

Metalni oksidi / hidroksidi najčešće imaju više aktivnih površinskih skupina, koje se mogu nalaziti na različitim kristalnim plohama. Svaka od tih skupina ima karakterističan afinitet za vezanje protona, a samim time i karakterističnu vrijednost standardne konstante vezanja protona $K^{\ominus}$, koja je definirana jednadžbom

$$\log K^{\ominus} = A - B \cdot n \cdot \frac{v}{l} \tag{2.100}$$

Konstante *A* i *B* dane su sljedećim jednadžbama

$$A = -\frac{z_{\mathrm{H}} \cdot z_{\mathrm{O(H)}} \cdot L \cdot e^2}{\ln 10 \cdot R \cdot T \cdot 4\pi \cdot \varepsilon_1 \cdot r} - \frac{\Delta G^{\ominus}_{*}}{\ln 10 \cdot R \cdot T} \tag{2.101}$$

$$B = \frac{z_{\mathrm{H}} \cdot L \cdot e^2}{\ln 10 \cdot R \cdot T \cdot 4\pi \cdot \varepsilon_2 \cdot l} \tag{2.102}$$

pri čemu je *l* duljina M–H veze, $z_{\mathrm{H}} = 1$ valencija adsorbiranog protona, $z_{\mathrm{O(H)}} = -2$ ili $z_{\mathrm{O(H)}} = -1$ valencija atoma kisika na površini, *L* Avogadrova konstanta, ε_1 i ε_2 permitivnosti, $\Delta G^{\ominus}_{*}$ elektrostatski doprinos standardnoj Gibbsovoj energiji.

Na vrijednost konstante $K^{\ominus}$ utječe niz parametara kao što su valencija metalnog iona i njegova elektronska konfiguracija, broj i vrsta (okso ili hidrokso) liganada te mnogi drugi. Iz eksperimentalnih podataka, upotrebom MUSIC modela, ne može se izračunati karakteristična konstanta vezanja protona, osim ako je u određenom području pH aktivna samo jedna površinska skupina, a vezanje protona je opisano samo jednom reakcijom.

Ovisnost površinskog potencijala o pH može se izvesti iz jednadžbi (2.98) i (2.99)

$$\Psi_0 = \frac{R\,T\,\ln 10}{2\,F}\log\left(K^{\ominus}_{nv-2} \cdot K^{\ominus}_{nv-1}\right) - \frac{R\,T\,\ln 10}{2\,F}\log\left(\frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{M}_n\mathrm{OH}_2^{nv}\right)}{\Gamma\left(\equiv \mathrm{M}_n\mathrm{O}^{nv-2}\right)}\right) - \frac{R\,T\,\ln 10}{F}\mathrm{pH} \tag{2.103}$$

Zbroj prvog i trećeg člana jednadžbe (2.103) prikazuje Nernstov potencijal, a o drugom članu ovisi odstupanje od Nernstovog potencijala. Nagib funkcije Ψ_0(pH) u pravilu je niži od Nernstovog nagiba, a odstupanja potječu od ovisnosti omjera površinskih koncentracija nabijenih skupina $\Gamma\left(\equiv \mathrm{M}_n\mathrm{OH}_2^{nv}\right)/\Gamma\left(\equiv \mathrm{M}_n\mathrm{O}^{nv-2}\right)$ o pH. U slučaju kada je taj omjer približno jednak, drugi član jednadžbe teži k nuli pa se sustav ponaša u skladu s Nernstovom jednadžbom.

MUSIC model može se pojednostaviti do 2-p*K* modela, uz pretpostavku da je na površini prisutna samo jedna aktivna površinska skupina te da je $n \cdot v = 1$. Tada su na površini prisutne sljedeće ravnoteže

$$\equiv \mathrm{MO}^- + \mathrm{H}^+\left(\mathrm{aq}\right) \rightleftharpoons \equiv \mathrm{MOH} \tag{2.104}$$

$$\equiv \mathrm{MOH} + \mathrm{H}^+\left(\mathrm{aq}\right) \rightleftharpoons \equiv \mathrm{MOH}_2 \tag{2.105}$$

Ovisnost površinskog potencijala o pH, izvedena za MUSIC model i dana jednadžbom (2.103), može se napisati za 2-p*K* model

$$\Psi_0 = \frac{R\,T\,\ln 10}{2\,F}\log\left(K_{-1}^{\ominus}\cdot K_0^{\ominus}\right) - \frac{R\,T\,\ln 10}{2\,F}\log\left(\frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}_2\right)}{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^-\right)}\right) - \frac{R\,T\,\ln 10}{F}\,\mathrm{pH} \tag{2.106}$$

što se slaže s jednadžbom (2.92), izvedenoj direktno za 2-p*K* model ($K_{-1}^{\ominus} = K_{\mathrm{p}}^{\ominus}$, $K_0^{\ominus} = 1/K_{\mathrm{d}}^{\ominus}$).

Također, MUSIC model može se pojednostaviti do 1-p*K* modela. S obzirom da je ravnoteža na površini metalnog oksida prema 1-p*K* modelu definirana samo jednom jednadžbom, odabere se samo jedna ravnoteža iz MUSIC modela dana izrazom (2.93). Iz jednadžbe (2.98) može se dobiti ovisnost površinskog potencijala o pH

$$\Psi_0 = \frac{R\,T\,\ln 10}{F}\log K_{nv-2}^{\ominus} - \frac{R\,T\,\ln 10}{F}\log\left(\frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{M}_n\mathrm{OH}^{nv-1}\right)}{\Gamma\left(\equiv \mathrm{M}_n\mathrm{O}^{nv-2}\right)}\right) - \frac{R\,T\,\ln 10}{F}\,\mathrm{pH} \tag{2.107}$$

Ravnoteža na površini metalnog oksida, uz uvjet da je $n = 1$ i $v = \frac{1}{2}$ prikazana je izrazom

$$\equiv \mathrm{MO}^{-3/2} + \mathrm{H}^+\left(\mathrm{aq}\right) \rightleftharpoons \equiv \mathrm{MOH}^{-1/2} \tag{2.108}$$

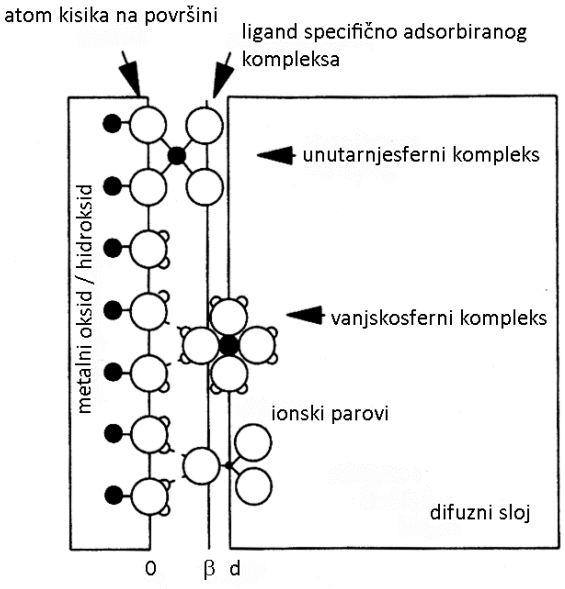
Ovisnost površinskog potencijala o pH, izvedena za MUSIC model i dana jednadžbom (2.107), može se napisati za 1-p*K* model

$$\Psi_0 = \frac{R\,T\,\ln 10}{F}\log K^{\circ}_{-3/2} - \frac{R\,T\,\ln 10}{F}\log\left(\frac{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MOH}^{-1/2}\right)}{\Gamma\left(\equiv \mathrm{MO}^{-3/2}\right)}\right) - \frac{R\,T\,\ln 10}{F}\,\mathrm{pH} \qquad (2.109)$$

što se slaže s jednadžbom (2.78), izvedenoj direktno za 1-p*K* model ($K^{\circ}_{-3/2} = K^{\circ}_{x/y}$).

2.7.5. CD MUSIC model

CD MUSIC model[5,101] je poboljšana verzija MUSIC modela, kod kojeg se nastali površinski kompleksi ne prikazuju kao točkasti naboji, već se pretpostavlja da imaju određenu raspodjelu naboja na međupovršini.[1,107] Specifičnom adsorpcijom iona ili molekula[108] na 0- plohu nastaju unutarnjesferni kompleksi,[8] dok specifičnom adsorpcijom na β- ili d- plohu nastaju vanjskosferni kompleksi (Slika 2.10.).[109] Kod unutarnjesfernih kompleksa ion ili molekula vežu se kovalentnim vezama na kisikov atom metalnog oksida / hidroksida na 0-plohu. Oko iona adsorbiranih na 0-plohu istisnuta je primarna hidratacijska sfera. Na 0-plohu mogu se vezati i molekule vode, a njihova relativna permitivnost tada pada na ε_r = 6.[110] Kod vanjskosfernih kompleksa ion zadržava svoju hidratacijsku sferu i stvara ionski par s atomom kisika na površini metalnog oksida / hidroksida, koji se nalazi na β- ili d-plohi.



Slika 2.10. Shematski prikaz unutarnjesfernih i vanjskosfernih kompleksa na međupovršini.[5]

Unutarnjesferni kompleksi imaju prostornu raspodjelu naboja na međupovršini. Atom kisika na određenoj kristalografskoj plohi metalnog oksida / hidroksida može vezati jedan ili

dva protona, ovisno o pH otopine i afinitetu površinskih skupina za protone. Naboj atoma kisika na površini određen je brojem atoma metala na površini koji ga okružuju, brojem vezanih protona te vrsti nastalog unutarnjesfernog kompleksa (monodentatni, bidentatni...).[111] Udio naboja središnjeg iona adsorbiranog kompleksa koji se nalazi na kisikovom atomu na površini određen je faktorom raspodjele naboja *f*, dok ostatak $(1-f)$ predstavlja udio naboja koji se nalazi na ligandima specifično adsorbiranog kompleksa. Faktor raspodjele naboja se, na temelju Paulingove teorije, može definirati

$$f = n \cdot v \tag{2.110}$$

gdje je n broj atoma kisika na površini koji stvaraju unutarnjesferni kompleks (n = 1 za monodentatni kompleks, n = 2 za bidentatni kompleks...), a v je formalna valencija veze definirana jednadžbom (2.95).

Za neprotonirane bidentatne komplekse vrijednost faktora raspodjele naboja je oko f = 0,5, za neprotonirane monodentatne komplekse je oko f = 0,25, dok je za protonirane bidentatne komplekse oko f = 0,6. Ako je na određenoj kristalografskoj plohi metalnog oksida / hidroksida moguće stvaranje monodentatnih i bidentatnih površinskih kompleksa, trebaju se definirati dva faktora raspodjele naboja.

Nakon adsorpcije može se izračunati promjena naboja na 0- i β- plohi

$$\Delta z_0 = \Delta n_{\mathrm{H}} \cdot z_{\mathrm{H}} + f \cdot z_{\mathrm{I}} \tag{2.111}$$

$$\Delta z_{\beta} = (1-f) \cdot z_{\mathrm{I}} + \sum_j m_j \cdot z_j \tag{2.112}$$

gdje je Δn_{H} promjena broja protona na atomu kisika na površini, z_{H} valencija protona (z_{H} = 1), f faktor raspodjele naboja definiran jednadžbom (2.71), z_{I} valencija središnjeg iona adsorbiranog kompleksa, m_j broj liganada na β- plohi, a z_j naboj liganada. Naboj liganada z_j definiran je na temelju protoniranosti atoma kisika na površini; z_j = 0 za ≡OH_2, z_j = –1 za ≡OH^-, z_j = –2 za ≡O^{2-}.

2.7.6. Usporedba modela površinskih reakcija

Svakim od navedenih modela površinskih reakcija (2-p*K*, 1-p*K*, MUSIC, CD MUSIC) može se zadovoljavajuće opisati tek određeni sustav, no niti jedan model nije univerzalan.[112] Tome u

prilog idu brojna istraživanja u kojima se metodom računalnih simulacija (npr. u programu FITEQL) pokušava objasniti određeni sustav pomoću navedenih modela površinskih reakcija.[101,113] Uz određeni model površinskih reakcija korišteni su različiti elektrostatski modeli električkog međupovršinskog sloja (dvosloj, trosloj).[114] 2-p*K* model površinskih reakcija se najčešće koristi jer je relativno jednostavan te je većina starijih komercijalnih računalnih programa (npr. FITEQL) pisana isključivo za njega. Nedostatak tog modela je relativno velik broj ugodivih parametara potrebnih za opis pojedinog sustava. 1-p*K* model je najjednostavniji, s najmanjim brojem ugodivih parametara, pa se koristi kada se pomoću njega može dovoljno dobro opisati promatrani sustav.[115,116] MUSIC i CD MUSIC modeli realno prikazuju nabijanje međupovršine, ali ne koriste se često jer je obrada podataka kompliciranа. Gledano sa stajališta termodinamike, svi modeli površinskih reakcija su identični.[117]

2.7.7. Stanje elektroneutralnosti površine

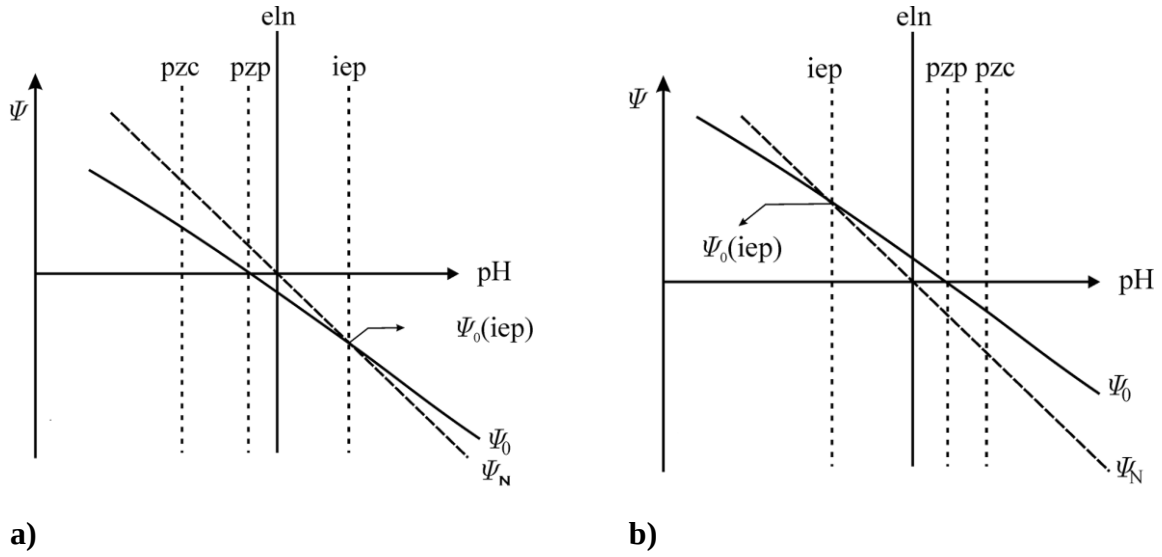
Akumulacijom potencijal-odredbenih iona i protuiona iz otopine na inertnu površinu dolazi do promjene površinskog naboja. Stanje elektroneutralnosti površine opisuje se slijedećim veličinama: točkom nul-naboja (engl. *point of zero charge*, pzc), izoelektričnom točkom (engl. *isoelectric point*, iep) i točkom nul-potencijala (engl. *point of zero* (*surface*) *potential*, pzp).[57] Kako su za vodu potencijal-odredbeni ioni H^+ i OH^-, izoelektrična točka i točka nul-naboja opisuju se pripadnim pH vrijednostima (pH_{iep} i pH_{pzc}).

Točka nul-naboja definira se kao stanje površine u kojem je površinska gustoća naboja na 0-plohi jednaka nuli, $\sigma_0 = 0$. Naboj na 0-plohi nastaje interakcijom aktivnih površinskih mjesta s potencijal-odredbenim ionima te je određen relativnim aktivitetom potencijal-odredbenih iona. Površinski potencijal, Ψ_0, u točki nul-naboja također je jednak nuli i to se stanje površine označava kao pH_{pzp}.

Metode određivanja točke nul-naboja su kiselinsko-bazna titracija[118] pri različitim ionskim jakostima, metoda pH pomaka,[119] elektrolitna titracija[120] i metoda masene titracije.[121] Izoelektrična točka odgovara stanju površine kada je elektrokinetički potencijal jednak nuli, odnosno kada je efektivni naboj površine jednak nuli. Moguće ju je odrediti elektrokinetičkim metodama (elektroforeza, elektroosmoza, sedimentacijski potencijal, potencijal strujanja)[122] ili adhezijskim mjerenjem (određivanje izoelektrične točke vodljivih materijala, kovina).[108] U slučaju da nema ili asocijacije protuiona ili dolazi do simetrične asocijacije (termodinamičke

konstante ravnoteže asocijacije aniona i kationa su podjednake) izoelektrična točka jednaka je točki nul-naboja, odnosno točki elektroneutralnosti, $pH_{iep} = pH_{pzc} = pH_{eln}$.

Slika 2.11. a) i b) prikazuje odnos između točki elektroneutralnosti, pH_{pzc}, pH_{iep} i pH_{pzp} u slučaju kada dolazi do specifične adsorpcije protuiona. Ako dolazi ili do specifične adsorpcije ili asimetrične asocijacije protuiona, pH_{pzc} i pH_{iep} pomiču se u međusobno suprotnim smjerovima na pH skali. Uslijed asocijacije aniona pH_{iep} se pomiče ka nižim vrijednostima pH, a pH_{pzc} prema višim vrijednostima pH u odnosu na stanje kada nema asocijacije.



Slika 2.11. Odnos između točke elektroneutralnosti (eln), točke nul-naboja (pzc), izoelektrične točke (iep) i točke nul-potencijala za sustav metalnih oksida u slučaju kada je a) $K^{\ominus}_{\equiv K^+} > K^{\ominus}_{\equiv A^-}$; b) $K^{\ominus}_{\equiv A^-} > K^{\ominus}_{\equiv K^+}$. Crtkanom linijom prikazan je Nernstov potencijal, dok je punom linijom prikazan površinski potencijal.[123]

Afinitet kationa ili aniona prema ispitivanoj površini moguće je eksperimentalno odrediti potenciometrijskom elektrolitnom titracijom, koja se izvodi se tako da se mjeri pH suspenzije koloidnih čestica u ovisnosti o ionskoj jakosti dodanog elektrolita.[100] Porastom ionske jakosti, početna pH vrijednost suspenzije može ostati nepromijenjena. U tom slučaju ne dolazi do promjene pH ili zbog simetrične ($K^{\ominus}_{\equiv K^+} = K^{\ominus}_{\equiv A^-}$) ili zbog zanemarive asocijacije protuiona ($K^{\ominus}_{\equiv K^+} \to 0, K^{\ominus}_{\equiv A^-} \to 0$). Ako se početni pH suspenzije promijeni porastom ionske jakosti, dolazi do značajnijeg utjecaja protuiona na pH. U slučaju da je pH pomaknut prema nižim pH vrijednostima u odnosu na početni pH, asocijacija kationa veća je od asocijacije aniona. Ako je

pH pomaknut prema višim pH vrijednostima u odnosu na početni pH, asocijacija aniona je veća od asocijacije kationa.

Uvjet za elektroneutralnost površine vrijedi pri niskim ionskim jakostima gdje je asocijacija protuiona ili zanemariva ili simetrična. Prema tome za distribucijski model vrijedi:

$$\log a_{\mathrm{H^+}}(\mathrm{eln}) = \frac{1}{2}\log\frac{K^{\ominus}_{\equiv\mathrm{H},\,x}}{K^{\ominus}_{\equiv\mathrm{OH},\,x}\cdot K^{\ominus}_{\mathrm{w},\,c}} \tag{2.113}$$

odnosno

$$\mathrm{pH_{eln}} = -\frac{1}{2}\log\frac{K^{\ominus}_{\equiv\mathrm{H},\,x}}{K^{\ominus}_{\equiv\mathrm{OH},\,x}\cdot K^{\ominus}_{\mathrm{w},\,c}} \tag{2.114}$$

Uz pretpostavku 1-p*K* modela površinskih reakcija, $\mathrm{pH_{eln}}$ dana je jednadžbom

$$\mathrm{pH_{eln}} = \log K^{\ominus}_{x/y} + \lg\frac{y-x}{x} \tag{2.115}$$

a uz pretpostavku 2-p*K* modela površinskih reakcija jednadžbom

$$\mathrm{pH_{eln}} = \frac{1}{2}\log\frac{K^{\ominus}_{\mathrm{p}}}{K^{\ominus}_{\mathrm{d}}} \tag{2.116}$$

Kod MUSIC i CD-MUSIC modela, $\mathrm{pH_{eln}}$ može se izraziti kao

$$\mathrm{pH_{eln}} = \frac{1}{2}\log\left(K^{\ominus}_{nv-2}\cdot K^{\ominus}_{nv-1}\right) \tag{2.117}$$

2.8. Metode određivanja elektrokinetičkog potencijala

2.8.1. Elektroforeza

Elektroforeza[122] je metoda koja se zasniva na gibanju koloidnih čestica u tekućem mediju pod utjecajem električnog polja. Elektrokinetički potencijal, ζ se ne može direktno mjeriti, već se računa iz elektroforetske pokretljivosti, koja se definira kao

$$\mu = \frac{v}{E} \tag{2.118}$$

gdje je μ elektroforetska pokretljivost, v je brzina čestice u odnosu na medij, a E je jakost električnog polja.

Brzina elektroforetskog gibanja velikih koloidnih čestica tankog električnog dvosloja $\kappa r \gg 1$, gdje je r radijus čestica može se opisati jednadžbom

$$v = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta E}{\eta} \tag{2.119}$$

Elektroforetska pokretljivost može se prema jednadžbi (2.118) i (2.119) izraziti kao

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \tag{2.120}$$

Jednadžba (2.120) poznata je kao jednadžba Smoluchowskog za elektroforetsku pokretljivost. Hückel[122] je također razmatrao problem elektroforeze za slučaj malih koloidnih čestica debelog električnog dvosloja, $\kappa r \ll 1$ te je došao do drukčijeg izraza za elektroforetsku pokretljivost

$$\mu = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3\eta} \tag{2.121}$$

Primjena električnog polja na koloidne čestice uzrokuje gibanje čestica no i gibanje medija. Pojava gibanja medija naziva se elektroforetska retardacija jer uzrokuje smanjenje brzine migrirajuće čestice.[122] Prema Smoluchowskom elektroforetska retardacija je dominantna sila te je gibanje čestica jednako, ali suprotnog smjera u odnosu na medij. Prema Hückelu[122] jednadžba (2.121) vrijedi samo kad je $\kappa r \ll 1$, odnosno kad je elektroforetska retardacija čestica zanemariva, a glavna sila u tome slučaju je sila trenja medija. Smoluchowski i Hückel dobili su drukčije izraze za elektroforetsku pokretljivost jer je u njihovim teorijama pristup prema utjecaju električnog polja u blizini koloidne čestice različit. Prema Smoluchowskom električno polje je uniformno i paralelno s površinom čestice, dok je prema Hückelu polje deformirano. Tim se problemom detaljnije bavio Henry[32] koji je izveo drukčiji izraz za elektroforetsku pokretljivost kad se primijenjeno polje pridoda lokalnom električnom polju oko čestice (2.122).

$$\mu = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3\eta} \cdot f_1(\kappa r) \tag{2.122}$$

gdje je $f_1(\kappa r)$ funkcija koja ovisi o obliku čestice. Henryevi izračuni temeljili su se na pretpostavci da se vanjsko električno polje može pridodati lokalnom električnom polju, no i dalje se nije dobio izraz koji bi vrijedio pri svim κr. Unaprjeđivanje predloženih modela i dalje se nastavilo posebice uvođenjem relaksacijskog efekta. Čestica se uslijed djelovanja električnog polja giba, električni dvosloj mora se reorganizirati. Koliko će doći do promjene ovisi o pokretljivosti čestice i naboju protuiona. Relaksacijski efekt bitan je kod slučaja kad je $\kappa r \sim 1$. Da bi se dobila jednadžba koja će vrijediti pri svim κr moraju se uzeti u obzir svi geometrijski efekti koje je u svoje račune uključio Henry, ali i retardacijski i relaksacijski efekti. Ovaj problem zahtjeva rješavanje nekoliko diferencijalnih jednadžbi čiji će izvod biti izostavljen. Diferencijalne jednadžbe su općenite i mogu se primijeniti na čestice bilo kojeg oblika. Egzaktna rješenja diferencijalnih jednadžbi mogu se dobiti samo kad vrijede granični uvjeti ovisno o obliku čestice.

2.8.2. Potencijal strujanja

Potencijal strujanja[124] nastaje kad tekućina u svom prisilnom gibanju primjenom tlaka kroz kapilaru skuplja naboje iz difuznog dijela dvosloja i odvaja ih od suprotnih naboja vezanih uz stjenku kapilare. Posljedica razdvajanja naboja je njihova akumulacija i nastajanje električnog polja koje se očituje kao razlika potencijala na elektrodama. Električno polje uzrokuje protok struje u suprotnom smjeru kroz ostatak tekućine. Razlika potencijala na krajevima elektroda odgovara potencijalu strujanja. Elektrokinetički potencijal može se odrediti iz potencijala strujanja na nekoliko načina.[124] Obično se koristi jednadžba Helmholtza i Smoluchowskog

$$\zeta = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}p} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon_\mathrm{r} \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{K_\mathrm{cell}}{R} \tag{2.123}$$

gdje je $\mathrm{d}U/\mathrm{d}p$ nagib funkcijske ovisnosti potencijala strujanja o primijenjenom tlaku, K_cell je konstanta ćelije (omjer duljine kapilare i površine kapilare kroz koji struji vodena otopina elektrolita), a R je otpor unutar kapilare. Elektrokinetički potencijal određen prema jednadžbi (2.123) uzima u obzir geometriju kapilare.[124] Ako se u obzir uzme provodnost vodene otopine elektrolita, κ_B, koja uzrokuje protok struje unutar mjerne ćelije, jednadžba (2.123) poprima oblik

$$\zeta = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}p} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon_\mathrm{r} \cdot \varepsilon_0} \cdot \kappa_\mathrm{B} \tag{2.124}$$

Prema jednadžbi (2.124) protok struje posljedica je samo provodnosti vodene otopine elektrolita. Ovisno o uvjetima prilikom izvođenja eksperimenta, utjecaj površinske provodnosti može znatno doprinijeti mjerenju potencijala strujanja. Elektrokinetički potencijal određen prema jednadžbi (2.123) ili (2.124) treba se korigirati. Moguća pogreška prilikom određivanja elektrokinetičkog potencijala prema jednadžbi (2.123) ili (2.124) može se ukloniti pristupom Fairbrothera i Mastina. U tom slučaju konstanta ćelije određena je pri ionskoj jakosti vodene otopine elektrolita $I_c = 10^{-1}$ mol dm^{-3} gdje se površinska provodnost može zanemariti.

$$\zeta = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}p} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon_\mathrm{r} \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{K_\mathrm{cell}}{R} \tag{2.125}$$

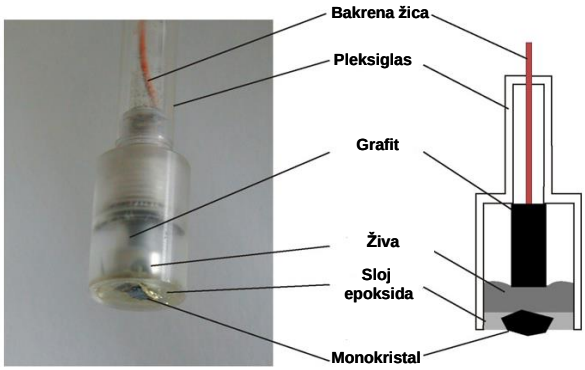
2.9. Metode određivanja površinskog potencijala (Ψ_0)

Prvi pokušaji mjerenja površinskog potencijala razvijali su se u dva različita pravca. Prvi način mjerenja bio je pomoću kemijski osjetljivih elektroničkih uređaja (engl. *Chemically Sensitive Electronic Devices,* CSED),[125] dok je drugi način mjerenja bio pomoću metalnih elektroda prekrivenih slojem odgovarajućeg metalnog oksida.[126,127]

Poznato je više različitih izvedbi CSED, od kojih su najpoznatije ISFET (engl. *Ion–Sensitive Field Effect Transistor*),[128,129] MOSFET (engl. *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*)[130] te MIS (engl. *Metal Insulator Silicon*) diode.[131] Svi ti elektronički sklopovi funkcioniraju na sličan način, na principu električnog polja. Na određeni poluvodič nanese se tanki sloj metalnog oksida, koji se nalazi u kontaktu s elektrolitnom otopinom. Na površini metalnog oksida dolazi do ravnotežnih reakcija pri čemu se H^+ ion veže na površinu, ovisno o njegovom aktivitetu u otopini. Povećanje naboja na površini uzrokuje prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu poluvodiča, što registriraju elektronički uređaji. Izmjerena ovisnost površinskog potencijala o pH otopine nije uvijek linearna te je u pravilu niža od potencijala predviđenog Nernstovom jednadžbom ($|\Psi_0| < |\Psi_\mathrm{N}|$).

Drugi pokušaj mjerenja površinskog potencijala bio je pomoću metalnih elektroda prekrivenih slojem odgovarajućeg metalnog oksida.[126,127] Ove elektrode ponašaju se kao redoks elektrode u skladu s Nernstovom jednadžbom. Sloj metalnog oksida nanesen na metal često je porozan, što je karakteristika elektroda druge vrste.

Problem poroznosti sloja metalnog oksida riješen je pomoću monokristalnih elektroda, prvi put pomoću ledene elektrode.[132,133] Daljnji razvoj ideje doveo je do konstrukcije općenite monokristalne elektrode (Slika 2.13.).



Slika 2.13. Fotografija i shematski prikaz monokristalne elektrode.

Kućište monokristalne elektrode napravljeno je od pleksiglasa, na čijem kraju je pomoću epoksidne smole zalijepljen monokristal (hematit,[22,97,125,132] anatas,[27] rutil[134]). Unutarnji električni kontakt ostvaren je pomoću žive u koju je uronjen grafitni štapić, na kojeg se nastavlja bakrena žica. U navedenom sustavu postoji nekoliko razlika potencijala na svakoj granici faze; na kontaktima bakrena žica/grafitni štapić, grafitni štapić/živa, živa/monokristal te monokristal/vodena otopina elektrolita. Jedina razlika potencijala koja ovisi o aktivitetu potencijal–odredbenih iona je između monokristala i vodene otopine elektrolita, koja predstavlja površinski potencijal Ψ_0, dok su sve ostale razlike potencijala konstantne.

Površinski potencijal određuje se iz elektromotivnosti članka (E) koji se sastoji od monokristalne elektrode i referentne elektrode

$$\Psi_0 = E - E_{\mathrm{pzp}} \tag{2.126}$$

E_{pzp} je elektromotivnost članka izmjerena pri točki nul–potencijala,[135] pri čemu se za točku nul–potencijala uzima vrijednost točke nul–naboja ili izoelektrične točke.[136]

Površinski potencijal izmjeren pomoću monokristalnih elektroda je u pravilu niži od potencijala predviđenog Nernstovom jednadžbom ($|\Psi_0| < |\Psi_{\mathrm{N}}|$).[137]

Monokristalnim elektrodama mogu se ispitivati površinska svojstva kristala metalnih oksida točno određenih kristalografskih ploha na način da se mjeri ovisnost potencijala elektrode o promjeni sastava otopine (pH, I_c) odnosno potenciometrijskom titracijom.

Apsolutni iznosi potencijala koji se dobiju mjerenjima nemaju analitičku važnost jer ne predstavljaju iznos površinskog potencijala, već sumarnu vrijednost svih potencijala u mjernom strujnom krugu (referentna elektroda sa svojim difuzijskim potencijalima, elektromehanički elementi, kontakti), a uključeni su i potencijali ostalih slojeva iona na elektrodi koje nije moguće izmjeriti zasebno, a koji dodatno zasjenjuju površinski potencijal (Ψ_β, Ψ_d, ...).

Krivulje potenciometrijskih titracija, odnosno ovisnosti izmjerenog potencijala o pH odlikuju se karakterističnim oblicima iz kojih se — primjenom jednostavnih metoda geometrijske analize — može doći do zaključaka o prirodi reakcija na površini. Konkretno, krivulje pokazuju veću ovisnost o pH pri jako niskim ili jako visokim pH vrijednostima, dok se ovisnost potencijala o pH smanjuje približavanjem točki nul-potencijala koju je tada moguće odrediti s preciznošću i do 0,1 pH jedinice

pH pri kojem je površinski potencijal jednak nuli (pH_{pzp}) je pH pri kojem je postignuta elektroneutralnost površine (pH_{eln}):[6]

$$pH_{eln} = pH_{pzp} = pH_{pzc} = pH_{iep}$$
$$\Psi_0 = \sigma_0 = \zeta = 0$$

Izmjereni potencijal (E) u točki nul-potencijala najčešće ima neki iznos različit od nule. Logično je za pretpostaviti da svi potencijali u strujnom krugu koji nisu konstantni, u toj točki jednaki nuli, a da je izmjerena vrijednost rezultat sume preostalih "konstantnih" potencijala. Za taj ΔE korigiraju se sve točke na krivulji, što dovodi do pomaka čitave krivulje. Tim postupkom dobiva se krivulja ovisnosti površinskog potencijala (Ψ_0) o pH.

Primjenom odabranog modela površinskih reakcija moguće je numeričkim metodama izračunati konstante asocijacije površine i pojedinih iona prisutnih u otopini (PDI, *potential determing ions*).

Zbog velikog broja arbitrarnih parametara, takav sustav nije moguće analitički riješiti i postaviti jednoznačni model koji bi bio primjenjiv na bilo koji sustav.

2.10. Metode istraživanja fizikalnih svojstava površina

2.10.1. Pretražna elektronska mikroskopija

Elektronski mikroskopi umjesto vidljive svjetlosti i optičkih leća koriste zraku elektrona koju usmjerava elektromagnetsko polje. Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning*

Electron Microscopy, SEM)[138] je metoda pretraživanja površine uzorka. Sliku oblikuje pomoću elektrona koji se odbijaju od vanjske površine uzorka. Pretražna elektronska mikroskopija je korisna tehnika zbog dojma dubine koji se stječe promatranjem struktura, a koristi se za proučavanje površina uzoraka i njihovih sastava. Zbog male prodorne snage elektrona, uzorci koji se pripremaju za elektronsko mikroskopiranje moraju biti iznimno tanki.

2.10.2. Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila (engl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) je metoda koja omogućava vizualizaciju površine ispitivanog uzorka. Metoda se dosta koristi zbog velike rezolucije, ali i zbog primjenjivosti za različite vrste uzorka bez prethodne pripreme. Snimanje se može obavljati na zraku, u inertnoj atmosferi, u vakuumu ili tekućem mediju.[139]

Osim same topografije uzorka, AFM-om se mogu proučavati mehanička, magnetska i električna svojstva te inter- i intramolekulske veze. Princip rada AFM-a zasniva se na silama međudjelovanja između probe koja pretražuje površinu uzorka. Sile međudjelovanja između probe i površine uzorka mogu biti van der Waalsova sila, odbojna sila kratkog dosega, elektrostatske sile, kapilarne sile, sile adhezije i dr. Doprinos pojedine sile ovisi o uzorku kao i o mediju u kojem se odvija eksperiment. Proba koja se sastoji od poluge (SiN_3, SiO_2, ugljikove nanocijevi) sa šiljkom dovede se u neposrednu blizinu uzorka i pomiče iznad ili se pomiče po uzorku. Iznad vodljive poluge sa šiljkom nalazi se pločica koja s nosačem uzorka i uzorkom čini kondenzator. Proučavanje topografije uzorka temelji se na promjeni razmaka između šiljka i uzorka, odnosno promjeni razmaka između ploča kondenzatora.

Način rada AFM-a može biti oslikavajući koji daje informaciju o topografiji ispitivanog uzorka ili neoslikavajući (spektroskopija sile) kojim se mogu ispitivati mehanička, magnetska i električna svojstva te inter- i intramolekulske veze. Oslikavajući način rada može biti statički (kontaktni) i dinamički (tapkajući i nekontaktni). U kontaktnom načinu rada AFM-a, šiljak se nalazi vrlo blizu površine ispitivanog uzorka u režimu odbojnih sila. U dinamičkom načinu rada šiljak oscilira iznad površine ispitivanog uzorka. Ovisno o udaljenosti šiljka i uzorka razlikuju se tapkajući (područje privlačnih i odbojnih sila) i nekontaktni (područje privlačnih sila) način rada.

§ 3. TEORIJSKA OSNOVICA

Za razliku od osnovnih 1-p*K* i 2-p*K* modela[102–104] međupovršinskih reakcija, kasnije razvijeni MUSIC i CD-MUSIC modeli[4,5] više se oslanjaju na površinske elektronske strukture, odnosno električna svojstava samog kristala, stoga su se ti modeli prirodno nametnuli kao polazišna točka za stvaranje modela koji opisuje svojstva električki spojenih ploha kristala.

Važnost istraživanja i postavljanja modela koji opisuje električki spojene plohe kristala leži u mogućnosti povezivanja teorijskog pristupa (do sada vezanog isključivo uz pojedinačne plohe) i eksperimentalnih metoda istraživanja koloidnih čestica.

Ovaj pristup doprinijet će razumijevanju električnih fenomena vezanih uz strukture međupovršina metalni oksid/vodena otopina elektrolita, te objašnjenju opaženih razlika između podataka dobivenih različitim eksperimentalnim metodama.

Nanočestice metalnih oksida suspendirane u vodenoj otopini elektrolita imaju različite plohe izložene otopini. Svaka od tih ploha zaseban je sustav s jedinstvenim svojstvima (od kojih je ovisnost međupovršinskih potencijala o pH najviše istraživano). Plohe kristala nisu međusobno neovisni sustavi, već su električki spojene kroz tijelo kristala. Međusobni utjecaj potencijala različitih ploha pri tome se ne može izbjeći. Krajnji učinak ovih međudjelovanja je ukupni potencijal čestice koji je mjerljiv različitim metodama istraživanja čestica opisanim u poglavlju Literaturni pregled.

Niti jedna eksperimentalna metoda ne može razlučiti međusobni električni utjecaj različitih ploha koloidnih čestica, no modeliranje površinskih reakcija moguće je na makroskopskim sustavima (monokristalima) čija površinska svojstva su točno definirana (kristalna orijentacija, dimenzije, čistoća, ...). Eksperimentalne metode na makro-sustavima (mjerenje površinskog, odnosno Ψ_0-potencijala monokristalnim elektrodama i ζ-potencijala iz potencijala strujanja), uz pomoć odabranih modela površinskih reakcija mogu dati informacije o procesima na pojedinoj plohi, no te informacije u većini slučajeva ne mogu se učinkovito primijeniti na čestice upravo zbog kristalografske heterogenosti površina čestica.

Da bi se eksperimentalne tehnike korištene na monokristalima mogle primijeniti na realnim sustavima, postavljen je model, te su razrađene eksperimentalne i računske metode kojima je ostvaren napredak u konvergenciji rezultata dobivenih različitim eksperimentalnim metodama.

Realni kristali odnosno koloidne čestice vrlo su kompleksni sustavi sastavljeni od više kristalografski različitih ploha na kojima se može nalaziti više različitih aktivnih površinskih skupina. Osim toga, prirodne ili sintetizirane čestice u većini slučajeva nisu uniformnog oblika i veličine već se radi o svojstvima koja podliježu normalnoj raspodjeli.

3.1. Opis modela

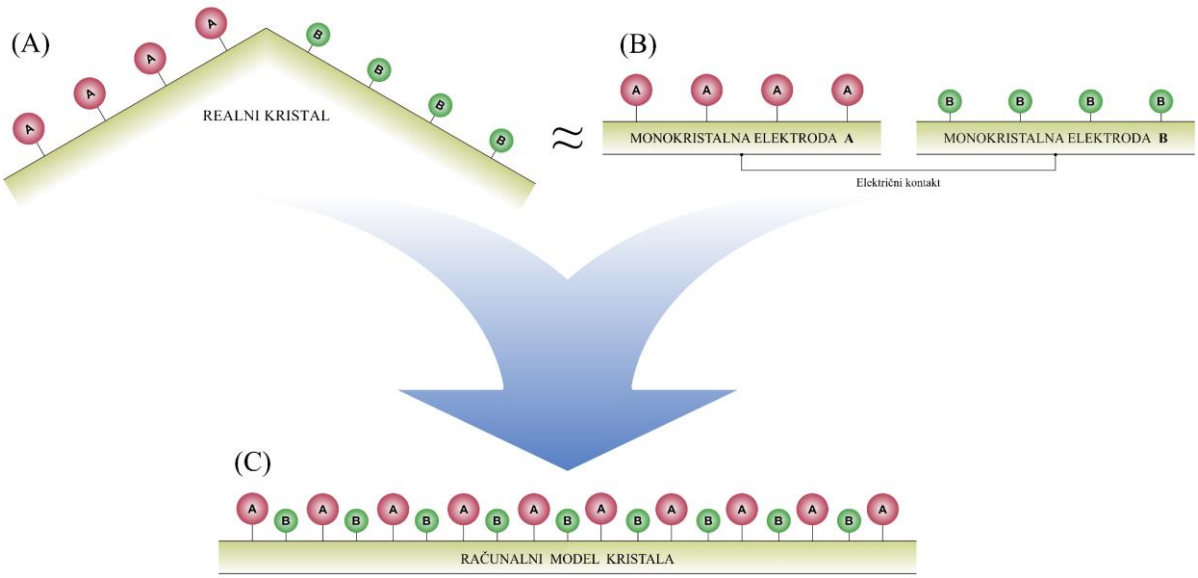
3.1.1. Fizikalni model

Za opis novog modela izabrana je hipotetska čestica sastavljena od dvije kristalografski različite plohe istih dimenzija. Na svakoj plohi nalaze se aktivne površinske skupine A i B, površinskih koncentracija Γ_A odnosno Γ_B. Svaka ploha za sebe tvori sustav kojega karakteriziraju različita svojstva (međupovršinski potencijali, pH_{iep}, ...).

Kristal sastavljen od navedene dvije plohe tvori novi sustav kojega karakteriziraju svojstva koja su rezultat međudjelovanja dvije plohe (Slika 3.1.a).

Pretpostavka je da će se u slučaju dvije električki spojene plohe različitih površinskih potencijala $\Psi_{0,A}$ i $\Psi_{0,B}$ uspostaviti novi, zajednički ravnotežni potencijal $\Psi_{0,AB}$, koji po iznosu neće biti zbroj pojedinih potencijala, niti će biti veći od jednog ili drugog potencijala već će biti u rasponu vrijednosti između njih. Odstupanje od aritmetičke sredine ovisi o površinskom sastavu plohe kristala (površinske koncentracije i vrste aktivnih skupina), te o električnim svojstvima unutrašnjosti kristala u smjeru okomitom na pojedine uključene plohe (u slučaju izraženije dielektrične anizotropije). Ova svojstva zapravo su povezana jer oba proizlaze iz kristalne strukture.[13,15,51,140]

Iako model opisuje sustav od samo dvije plohe (zbog jednostavnije izvedbe eksperimenata), iste pretpostavke vrijede i za sustav od *n* različitih ploha, odnosno realne kristale s više različitih ploha, različitih dimenzija izloženih otopinama.



Slika 3.1. Shematski prikaz osnovice modela za računalnu simulaciju realnih kristala na primjeru pojednostavljenog (dvoplošnog) kristala: (A) "Realni" kristal koji se sastoji od dvije različite plohe, svaka sa po jednom aktivnom skupinom A odnosno B. (plohe su električki spojene kroz tijelo kristala); (B) dvije monokristalne elektrode A i B, od kojih je svaka ekvivalentna odgovarajućoj plohi na realnom kristalu, električki su spojene vodičem struje (Ag, Cu). (C) Računalni model realnog kristala, karakterizira ga jedna ploha s dvije različite skupine A odnosno B površinskih gustoća identičnih pojedinim kristalima.

3.1.2. Faktor jakosti plohe

Odnos između zajedničkog i pojedinih potencijala opisan u fizikalnom modelu može se opisati jednadžbom:

$$\Psi_{0,\mathrm{AB}} = f_{\mathrm{AB}}\,\Psi_{0,\mathrm{A}} + (1-f_{\mathrm{AB}})\,\Psi_{0,\mathrm{B}}\,. \tag{3.1}$$

gdje je definirana nova iskustvena veličina f (faktor jakosti plohe) kako bi se kvantitativno opisao relativni odnos različitih samostalnih potencijala ploha i zajednički potencijal spojenih ploha. Faktor f može se definirati s obzirom na jednu ili drugu plohu:

$$f_{\mathrm{A}} = \frac{\left|E_{\mathrm{AB}} - E_{\mathrm{B}}\right|}{\left|E_{\mathrm{B}} - E_{\mathrm{A}}\right|}, \quad f_{\mathrm{B}} = \frac{\left|E_{\mathrm{AB}} - E_{\mathrm{A}}\right|}{\left|E_{\mathrm{B}} - E_{\mathrm{A}}\right|} \tag{3.2}$$

gdje su:

E_A ..... potencijal 1. elektrode

E_B ..... potencijal 2. elektrode

E_{AB} ... zajednički potencijal električki spojene 1. i 2. elektrode

f_A ..... faktor jakosti 1. plohe (elektrode)

f_B ..... faktor jakosti 2. plohe (elektrode)

Ovako definiran koeficijent *f* označava udio potencijala jedne od elektroda u zajedničkom potencijalu spojenih elektroda ($0 < f < 1 \; \forall \; E_1 \neq E_2$), odnosno odstupanje zajedničkog potencijala od prosječnog potencijala. Važno je naglasiti da se radi o potencijalima izmjerenim istovremeno, u istom sustavu/otopini i pri istim uvjetima. Apsolutne vrijednosti koriste se zbog mogućnosti pozitivnih i negativnih izmjerenih potencijala. Koeficijent *f* može ovisiti o pH.

Fizikalno značenje *f* nije moguće jednostavno opisati jer je rezultat složenih procesa unutar gornjih slojeva kristala i na međupovršini. Preliminarna istraživanja su pokazala da *f* tijekom mjerenja ne ovisi o promjenjivim iznosima pojedinih uključenih potencijala tijekom promjene ionske jakosti otopine, iz čega se može zaključiti da ne ovisi niti o veličinama o kojima izmjereni potencijali ovise. Preostale varijable o kojima može ovisiti *f* su serijski spojeni električni kapaciteti dvosloja i unutrašnjosti kristala. U slučaju hipotetskog jednog kristala s dvije različite plohe, obje plohe dijele isti unutrašnji kapacitet, odnosno radi se o konstantnoj vrijednosti, te ga se može zanemariti u daljnjem razmatranju. U slučaju monokristalnih elektroda, svaka ima svoj unutrašnji kapacitet koji je određen kristalnom strukturom i nepromjenjiv pri određenim eksperimentalnim uvjetima, te se njihov utjecaj također može zanemariti. Preostali su kapaciteti dvosloja koji u ovom modelu imaju ulogu glavne varijable.

3.1.3. Mjerenje zajedničkog potencijala dvije elektrode s različitim plohama kristala

Kreiran je električki ekvivalentan sustav od dvije monokristalne elektrode kemijski istih, no kristalografski različitih ploha (Slika 3.1.b). Te monokristalne elektrode su spojene električkim kontaktom kako bi se osiguralo njihovo međudjelovanje. Obje elektrode uronjene su u istu otopinu, a aparatura je izvedena tako da omogućuje mjerenje zasebnog potencijala svake elektrode ($\Psi_{I,}$ Ψ_{II}), te zajedničkog ($\Psi_{I,II}$) kada su elektrode međusobno spojene.

Model se temelji na pretpostavci električnog međudjelovanja različitih ploha čiji rezultat su efektivna međupovršinska svojstva čestice.

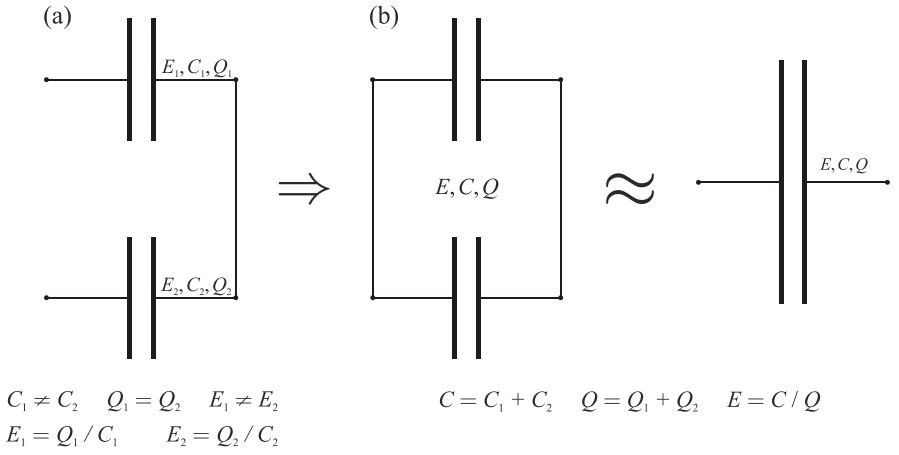
Osnovne premise na koje se model oslanja su sljedeće:

- iznos potencijala ne ovisi o dimenzijama plohe
- postoji međudjelovanje između ploha kristala/čestice, koje je po svojoj prirodi električnog karaktera
- spoj između dvije plohe dva odvojena kristala izveden pomoću električnog vodiča ekvivalentan je električnom spoju između dvije površine jednog kristala.

3.1.4. Računalna simulacija ekvivalentnog strujnog kruga s dva kondenzatora

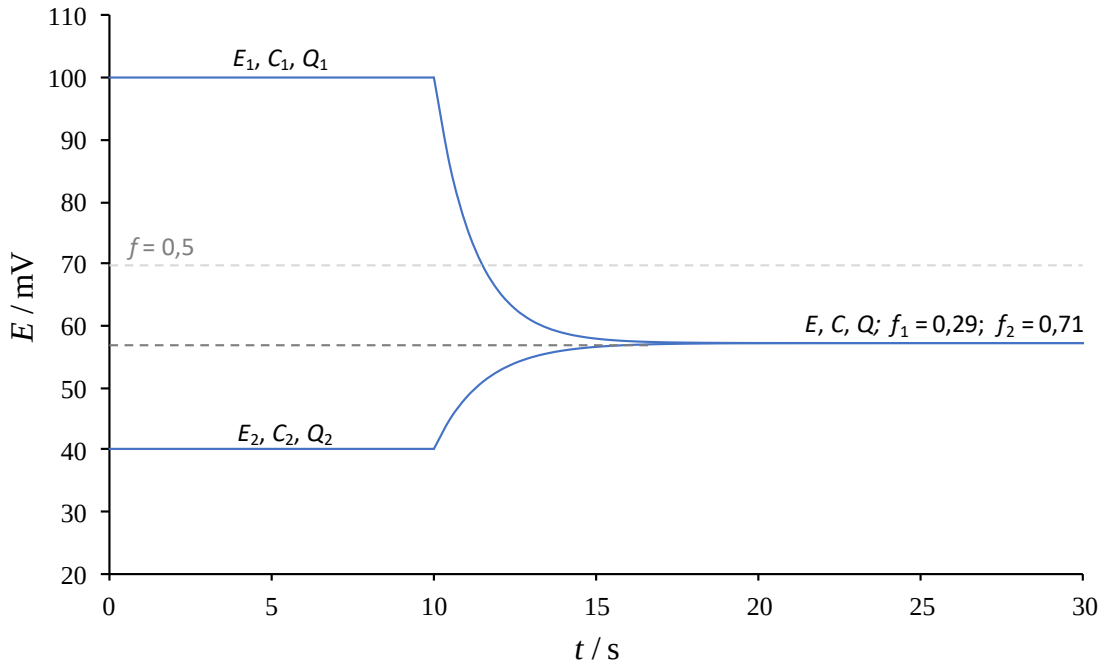
Činjenica da je veličina o kojoj ovisi *f* upravo električni kapacitet, po svojem smislu je sukladna s principima elektrostatike. Ukoliko se pojednostavljeno shematski prikaže spoj dvije plohe pri čemu su radi jednostavnosti izostavljeni svi elementi koji su konstantni, preostaju dva paralelno spojena kondenzatora različitih kapaciteta (Slika 3.2.). Računalno je simuliran i prikazan proces izjednačavanja potencijala različito nabijenih kondenzatora prije i nakon njihovog spajanja. Iz simulacije je vidljivo da je konačni (zajednički) potencijal uvijek po iznosu između dva zasebno izmjerena potencijala (Slika 3.3.). Simulacija je također pokazala i da je zajednički potencijal po iznosu bliži potencijalu kondenzatora većeg kapaciteta. U slučaju jednakih kapaciteta, zajednički potencijal je srednja vrijednost dva pojedinačna potencijala.

Iz općih jednadžbi ovisnosti naboja, Q, potencijala, E i kapaciteta paralelno spojenih kondenzatora, C ($E = Q / C$; $C_{1,2} = C_1 + C_2$) mogu se izračunati ovisnosti koeficijenta jakosti o omjeru kapaciteta kondenzatora



Slika 3.2. Prikaz uravnoteženja pojednostavljenog ekvivalentnog strujnog kruga u kojemu su dva različita kondenzatora u otvorenom strujnom krugu nabijena na različite potencijale (E_1 i E_2) prije (a) i nakon njihova spajanja. Spojeni kondenzatori mogu se zatim prikazati kao jedan kondenzator (b).

Na Slici 3.3 prikazan je primjer jedne simulacije vremenske ovisnosti elektrostatskog stanja (opisanog veličinama E, C, Q) elektroda prije i nakon spajanja.



Slika 3.3. Primjer jedne od niza računalnih simulacija u kojoj je prikazana vremenska ovisnost električnog potencijala dvije elektrode prije i nakon spajanja, te formiranje zajedničkog potencijala, odnosno konačnog ravnotežnog stanja dvije kratko spojene elektrode. Postavljanje različitog omjera C_1/C_2 kao ulaznog parametara rezultira pomakom zajedničkog potencijala prema potencijalu jedne ili druge elektrode – odnosno promjenom faktora *f*. Promjenom E_1 ili E_2 uspostavlja se novi zajednički *E*, ali uz zadržavanje istog faktora *f*.

Simulacija se sastoji od niza točaka dobivenih izračunavanjem potencijala na elektrodama u ovisnosti o vremenu pomoću jednadžbi koje opisuju punjenje ($\Delta E > 0$), odnosno pražnjenje ($\Delta E < 0$) kondenzatora u ovisnosti o vremenu:

$$\begin{aligned} E(t) &= \Delta E\ (e^{-t/RC}) \quad \text{(punjenje)} \\ E(t) &= \Delta E\ (1-e^{-t/RC}) \quad \text{(pražnjenje)} \end{aligned} \tag{3.3}$$

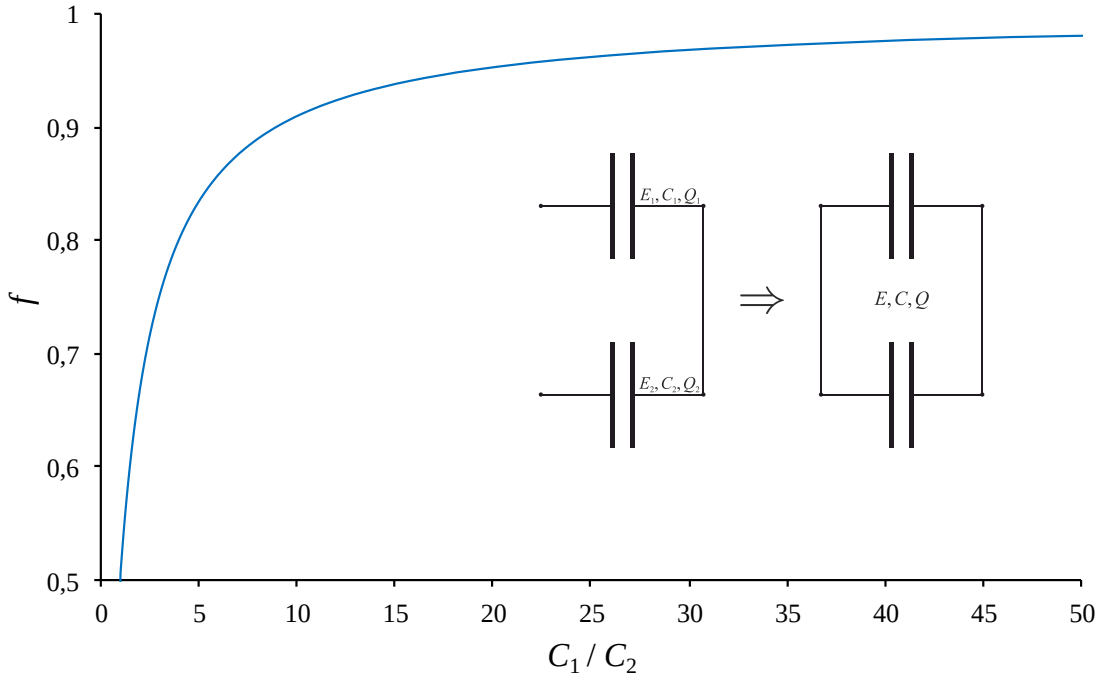
Iz jednadžbe (3.2) izračunat je faktor *f* za proizvoljno odabrane potencijale E_1, E_2 i *E*, te pripadajuće im kapacitete C_1 i C_2. Prvi dio simulacije ($t < 10$ s) prikazuje dvije elektrode (pojednostavljeno predstavljene kondenzatorima) nabijene na potencijale E_1 odnosno E_2. Drugi dio ($10\ \text{s} < t < 20\ \text{s}$) prikazuje potencijale pojedinih kondenzatora nakon kratkog spoja. Krivuljama pražnjenja odnosno punjenja kondenzatora opisane su brze promjene potencijala

elektroda od početnih E_1 i E_2 do konačnog, zajedničkog potencijala (E). Treći period prikazuje ravnotežno stanje kratko spojenih elektroda.

Slika 3.4. sastoji se od niza točaka od kojih je svaka rezultat jedne ovakve simulacije s različitim omjerom C_1/C_2, iz kojega je izračunat zajednički potencijal, te iz njega faktor jakosti jedne elektrode, f. Odabir početnih potencijala E_1 i E_2 ne utječe na rezultat (f).

Prikazan je rezultat simulacije dva paralelno spojena kondenzatora/kristala. Krivulja prikazuje ovisnost izračunatog faktora f o omjeru iznosa kapaciteta pojedinih kondenzatora. Prikazana krivulja sastavljena je od diskretnih točaka odnosno pojedinih simulacija spoja kristalnih ploha od kojih svaka predstavlja jedan zadani omjer kapaciteta, iz kojega su pod pretpostavkom ravnomjerne raspodjele naboja izračunati potencijali na pojedinim kondenzatorima, te iz njih faktor f.

Procesom prilagodbe moguće je dobivene eksperimentalne podatke matematički opisati, pri čemu se kao rezultat dobije omjer efektivnih kapaciteta dvije plohe kristala (C_1/C_2).



Slika 3.4. Ovisnost faktora jakosti kondenzatorā, f, odnosno jakosti pojednostavljenih ploha kristalā o omjeru kapaciteta pojedinih kondenzatora/kristala. U simulaciji su pretpostavljeni različiti kapaciteti kondenzatora, te su za niz omjera kapaciteta $C_1:C_2$, uz pretpostavku ravnomjerne raspodjele naboja na spojenim kondenzatorima, izračunati pripadajući im potencijali prije i nakon spajanja, a iz njih faktor f.

Primjer numeričke simulacije stanja i izračuna faktora *f* za sustav s omjerom kapaciteta 1:10. Zadane proizvoljne vrijednosti prije spajanja:

$C_1 = 10\ \mu F$

$C_2 = 1\ \mu F$

$E_1 = 100\ mV$

$E_2 = 80\ mV$

Nakon što se elektrode spoje može se izračunati ukupni kapacitet (paralelni spoj kondenzatora), te ukupni naboj (zbroj pojedinih naboja na plohama 1 i 2):

$$C_{1,2} = C_1 + C_2 = 11\ \mu F \tag{3.4}$$

$$Q_{1,2} = Q_1 + Q_2 = E_1C_1 + E_2C_2 \tag{3.5}$$

$$E_{1,2} = Q_{1,2} / C_{1,2} = \frac{E_1C_1 + E_2C_2}{C_{1,2}} = 98{,}18\ mV \tag{3.6}$$

Faktor *f* za 1. elektrodu u ovom slučaju iznosit će:

$$f_1 = \frac{\left|E_{1,2} - E_2\right|}{\left|E_2 - E_1\right|} = 0{,}909 \tag{3.7}$$

odnosno za 2. elektrodu:

$$f_2 = \frac{\left|E_{1,2} - E_1\right|}{\left|E_1 - E_2\right|} = 0{,}091 \tag{3.8}$$

Uvrštavanjem kapaciteta i količine naboja (prema izrazu $E = Q / C$) u jednadžbe za *f*, te pojednostavljenjem razlomka u konačnici se dobije:

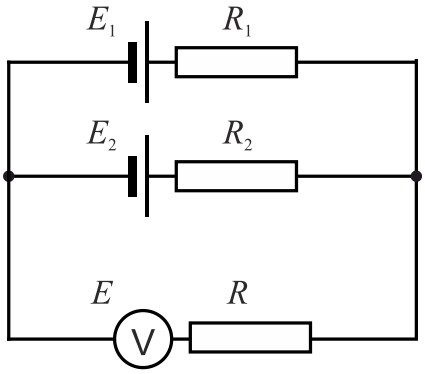
$$f_1 = \frac{C_2}{C_2 + C_1} = 0{,}909 \tag{3.9}$$

odnosno za f_2:

$$f_2 = \frac{C_1}{C_1 + C_2} = 0{,}091 \tag{3.10}$$

Numerička simulacija spoja dva kondenzatora pokazala je da su električni kapaciteti kristala kritični u objašnjenju faktora jakosti ploha, što je dokazano i algebarski.

Nasuprot paralelnom spoju kondenzatora, ekvivalentni strujni krug spojenih kristalnih ploha moguće je predložiti i s otpornicima umjesto kondenzatora (Slika 3.5.).



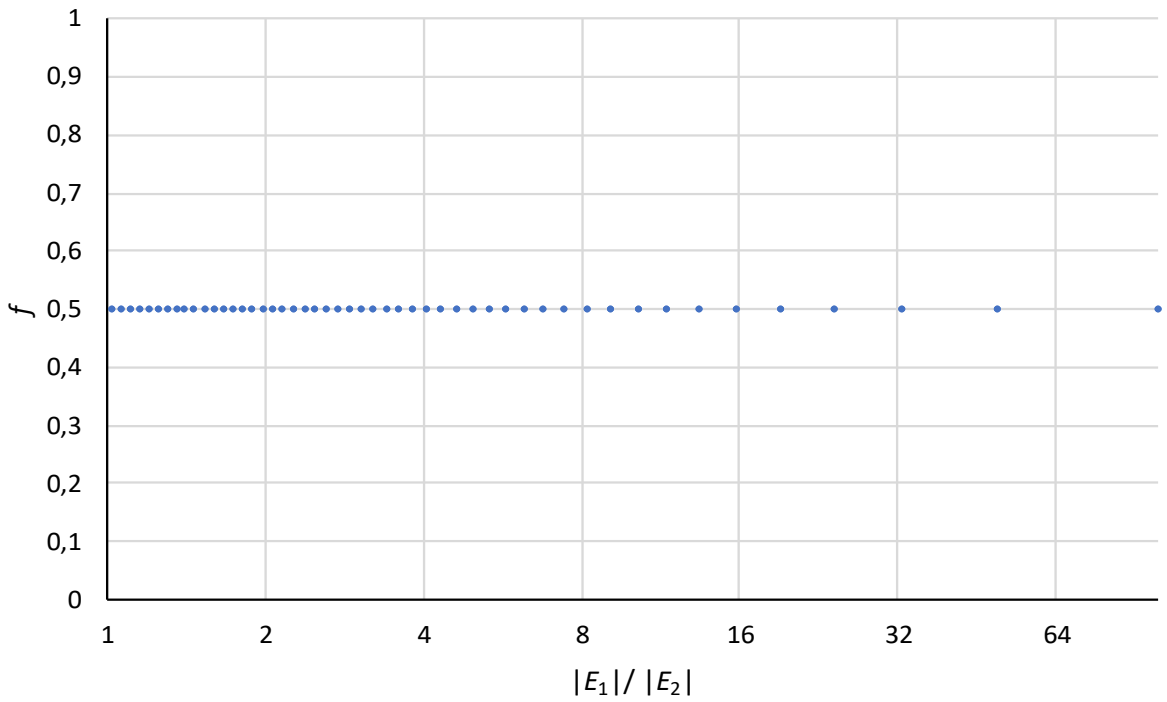
Slika 3.5. Shema paralelnog spoja dva izvora istosmjerne struje (dvije elektrode) i mjernog instrumenta (voltmetra) s pripadajućim unutrašnjim otporima.

U skladu s Kirchoffovim zakonima moguće je izvesti ovisnost ukupno izmjerenog potencijala (E) o pojedinim uključenim potencijalima izvora s pripadajućim otporima.

Otpor R predstavlja unutrašnji otpor voltmetra u strujnom krugu s dva izvora uz pretpostavku vrlo velikih otpora, odnosno kada $I \rightarrow 0$, a pojedini izvori opisani su veličinama E_1 i R_1 odnosno E_2 i R_2:

$$E = \frac{E_1 + E_2 \frac{R_1}{R_2}}{R_1 + (1 + \frac{R_1}{R_2}) \cdot R} \cdot R \tag{3.11}$$

Na slici 3.6. prikazana je numerička simulacija prema jednadžbi (3.11). Iz slike se vidi da za sve omjere ulaznih potencijala E_1 i E_2, izračunate vrijednosti faktora f uvijek iznose 0,5.



Slika 3.6. Računalna simulacija ovisnosti faktora jakosti pojednostavljenih ploha kristalā, *f*, o omjeru potencijala pojedinih kristala, uz pretpostavku da isključivo unutrašnji otpor kristala utječe na zajednički potencijal spojenih elektroda. Radi jednostavnosti, os *x* prikazana je s logaritamskom podjelom. Simulacija pokazuje da je za bilo koji postavljeni omjer potencijala kao rezultat moguće dobiti isključivo faktor $f = 0{,}5$.

Predstavljanje i opisivanje električnih svojstava kristalnih ploha pomoću ekvivalentnog strujnog kruga sastavljenog od kondenzatora kao glavnih elemenata omogućava bolje razumijevanje različitih pojava pri eksperimentalnim mjerenjima, kao i unaprjeđenje samih mjernih tehnika.

Navedene premise utemeljene su na osnovnim principima elektrostatike, a posredno ili neposredno su potvrđene prethodnim istraživanjima, te eksperimentalno u ovom radu.

§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Materijali

Korištene su sljedeće kemikalije

- natrijev klorid, NaCl, *p.a.* (Fluka, Švicarska)
- natrijev nitrat, $NaNO_3$, *p.a.* (Fluka, Švicarska)
- natrijev bromid, NaBr, *p.a.* (Merck, Njemačka)
- kalijev klorid, KCl, *p.a.* (Fluka, Švicarska)
- kalijev nitrat, KNO_3, *p.a.* (Merck, Njemačka)
- kalijev jodid, KI, *p.a.* (Merck, Njemačka)
- natrijev jodid, NaI, *p.a.* (Merck, Njemačka)
- klorovodična kiselina, HCl, 0,1 mol dm^{-3}, titrival (Riedel-de Haën, Njemačka)
- klorovodična kiselina, HCl, 1 mol dm^{-3}, titrival (Riedel-de Haën, Njemačka)
- bromovodična kiselina, HBr, 1 mol dm^{-3}, (Merck, Njemačka)
- jodovodična kiselina, HI, 1 mol dm^{-3}, (Merck, Njemačka)
- natrijeva lužina, NaOH, 0,1 mol dm^{-3}, titrival (Riedel-de Haën, Njemačka)
- natrijeva lužina, NaOH, 1 mol dm^{-3}, titrival (Riedel-de Haën, Njemačka)
- kalijeva lužina, KOH, 0,1 mol dm^{-3}, titrival (Riedel-de Haën, Njemačka)
- $Ce(NO_3)_3 \times 6H_2O$, (Sigma Aldrich, SAD)
- monokristali rutila, TiO_2, orijentacijā (100), (001) i (110), dimenzija $10 \times 10 \times 0{,}5$ mm, površina je izgrađena postupkom epitaksijalnog rasta (engl. *epitaxial growth*, EPI), (SurfaceNet GmbH, Njemačka)
- monokristali CeO_2, orijentacijā (111) i (100), dimenzija $4 \times 4 \times 0{,}5$ mm, površina je izgrađena EPI postupkom, (SurfaceNet GmbH, Njemačka)
- monokristali hematita α-Fe_2O_3, orijentacijā (1010) i (0001), dimenzija $5 \times 5 \times 0{,}5$ mm, površina je izgrađena EPI postupkom, (MaTeck, Jülich, Njemačka)
- monokristal kvarca, SiO_2, orijentacijā $(10\bar{1}1)$, (0001), dimenzija $10 \times 10 \times 0{,}5$ mm, površina je izgrađena EPI postupkom, (MaTeck, Jülich, Njemačka)
- etanol, C_2H_5OH, $w = 96$ % (Merck , Njemačka), za čišćenje
- kloroform, $CHCl_3$, *p.a.* (Kemika, Hrvatska)

- standardni pufer pH = 2 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 3 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 7 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 9 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 10 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 12 (Radiometer Analytical, Njemačka)
- argon 5.0 (> 99,99 % čistoće, Messer, Njemačka)
- dušik 5.0 (> 99,99 % čistoće, Messer, Njemačka)

4.1.1. Priprema deionizirane i degazirane vode

Deionizirana voda električne otpornosti $\rho \approx 18$ MΩ cm degazirana je zagrijavanjem do vrenja i uvođenjem inertnog plina (argon) brzinom protoka $80 - 100$ mL min^{-1} kroz tanku cijev (φ = 1 mm) uz stalno miješanje magnetskom miješalicom, do hlađenja na sobnu temperaturu. Nakon propuhivanja plinom, voda je hermetički zatvorena u staklene boce. Na ovaj način pripremljena voda ne sadrži strane ione ili otopljeni CO_2 u koncentracijama značajnim za potenciometrijska mjerenja.

Mjerni sustavi pripravljeni su iz ishodnih otopina, izravnim razrjeđivanjem u odmjernim tikvicama pogodnih volumena. Potrebne pH vrijednosti otopina postignute su dodatkom odgovarajući kiselina ili lužina.

4.1.2. Elektrode

Za potenciometrijska mjerenja korištene su slijedeće elektrode:

- kombinirana mikoroelektroda s referentnom $Ag\,|\,AgCl\,|\,KCl\,(3\,mol\,dm^{-3})$ elektrodom (6.0234.110, Metrohm)
- monokristalne elektrode vlastite izrade, izrada kojih je opisana u poglavlju 4.7.

4.1.3. Instrumenti

Za potenciometrijska i elektrokinetička mjerenja korišteni su sljedeći instrumenti:

- pH metar (Metrohm 826)
- pH metar vlastite izrade, prema opisu u poglavlju 4.6.
- Dozimati (Metrohm 665)
- Keithley 2401 SourceMeter

- Brookhaven Zeta Plus
- Hameg LC-meter HM 8018 koji ima mogućnost izravnog mjerenja električnog kapaciteta. Kristali su pripremljeni na način da su nasuprotne plohe prvo prekrivene slojem srebrne vodljive boje (Leitsilber L100, Kemo)
- SEM (FESEM Jeol JSM-7800F), s rezolucijom od 0,8 nm, dva detektora sekundarnih iona, jednim uvlačivim detektorom povratno-raspršenih elektrona, jednim detektorom za transmisijski način rada (TSEM), EDS detektorom Oxford X-Max od 80 mm^2.
- XPS (SPECS) s monokromatiziranim Al i Ag izvorima X-zraka, pet MCD-5 detektora, ionskim topom za dubinsku analizu, ionskim topom za čišćenje površine niskoenergetskim snopovima iona Ar, te elektronskim topom za neutralizaciju naboja.

4.2. Metodologija

Konstruirane su monokristalne elektrode različitih metalnih oksida, točno definiranih kristalnih ploha: CeO_2 (plohe (111) i (100)); TiO_2 (plohe (100), (001) i (110)); hematita, α-Fe_2O_3 (plohe (1010) i (0001)) i kvarca, SiO_2 (plohe $(10\bar{1}1)$, (0001)). Dimenzije kristala su bile između 4 × 4 mm i 10 × 10 mm, debljine 0,5 mm. Plohe kristala koje su korištene u eksperimentalnom dijelu su polirane metodom homoepitaksijalnog rasta (EPI-polished), što znači da su lišeni svih defekata koji se mogu očekivati kod kristalnih ploha dobivenih kalanjem (stepenice, brazde itd.).Pojedine površine karakterizirane su u skladu s dostupnim tehnikama (SEM, XPS). Karakterizacije površina (elektronsko)-mikroskopijskim metodama poslužile su u svrhe pokazivanja da mjerene promjene potencijala nisu rezultat površinskih redoks reakcija i/ili otapanja površinskih slojeva, već da promjene potencijala dolaze isključivo od reakcija površinskog kompleksiranja, te u svrhe procjene hrapavosti površine - koja može značajno utjecati na gustoću naboja, a time i na izmjerene potencijale.

4.3. Električna svojstva monokristala metalnih oksida

Prije samih mjerenja električnih svojstava u otopini elektrolita, izmjerena su ili procijenjena osnovna električna svojstva, osjetljivost, te eventualna ograničenja za monokristalne elektrode (hematit, CeO_2 i rutil). Rezultati mjerenja u otopini elektrolita pokazali su da sve monokristalne elektrode odlikuje mjerljiv i stabilan odziv, te zadovoljavajuća reproducibilnost. Izmjereni su

električki otpori odabranih kristala koji iznose između 10^{10} Ω i 10^{13} Ω), ovisno o vrsti i orijentaciji kristala.

Poznato je da se električna struja (signal) kroz tijelo kristala može protjecati na tri različita načina – mehanizma: elektronskim putem, elektrolitičkim, te putem dielektrične provodnosti.[141] Prvi način provođenja struje pomoću slobodnih elektrona najčešći je u elementarnim kristalima metala. U slučaju elektrolitnih otopina, struju prenose solvatizirani ioni. Osim u slučaju vodenih otopina elektrolita, ovaj način prenošenja struje karakterističan je i za dopirane poluvodičke kristale, kao i za kristale prirodnog podrijetla koji su najčešće onečišćeni stranim elementima. Dielektrična provodnost karakteristična je za električne izolatore s vrlo malim brojem slobodnih nositelja naboja. U vanjskom električnom polju elektroni se odmiču od svojeg ravnotežnog položaja, odnosno događa se razdvajanje ili udaljavanje pozitivnih i negativnih naboja (dielektrična polarizacija). Ova pojava predstavlja zapravo električnu struju koja se naziva „struja razdvajanja“. Mjerenja površinskog potencijala kristala metalnih oksida moguće je kada električna struja može prolaziti kroz tijelo kristala. U većini istraživanja koja se provode u drugim laboratorijima[142] koriste se dopirani kristali koji imaju znatno višu električnu provodnost, te su tako izvedena potenciometrijska mjerenja lakša i preciznija.

Kako bi se smanjio utjecaj stranih iona na površinska svojstva kristala, u mjerenjima opisanim u ovom radu korišteni su kristali najveće moguće čistoće, u većini slučajeva umjetnog podrijetla. To znači da, inače zanemariva svojstva poput provodnosti i dielektričnosti imaju velik utjecaj na mjerenja i interpretaciju rezultata. Korištenjem komercijalnih pH metara (Z~10^{12} Ω) i konstrukcijom visokoimpedancijskog voltmetra s linearnim pojačalom INA11 (Z~10^{15} Ω) uspješno se mogu mjeriti površinski potencijali na kristalima otpora R~10^{10} Ω odnosno R~10^{13} Ω. Unatoč činjenici da su pojedini korišteni kristali praktički izolatori koje karakterizira gotovo neizmjeran otpor, dobiveni su prihvatljivi rezultati mjerenja. Može se zaključiti da je u nekim slučajevima presudna upravo dielektrična provodnost kristala metalnog oksida. Primijećeno je da bez obzira koji se mehanizam prijenosa struje kroz kristal javlja, zbog vrlo niskih iznosa struje, sām mehanizam ne utječe na dobivena mjerenja ravnotežnog površinskog potencijala. Međutim, u opisivanju površinskih procesa važni čimbenici u proračunima su upravo električki kapaciteti međupovršinskih slojeva (obično se procjenjuju ili mjere drugim eksperimentalnim tehnikama, poput elektrokemijske

impedancijske spektroskopije, EIS). U ovim mjerenjima, osim električnog kapaciteta dvosloja, kapacitet samog kristala može utjecati na dobivene rezultate jer predstavlja dodatni kapacitet serijski spojen u mjerni električni strujni krug, i ne bi se trebao zanemariti.

Električni otpori pojedinih kristala mjereni su pomoću uređaja *Keithley 2401 SourceMeter*, i to izvan otopine, kako bi se umanjio utjecaj međupovršinskih slojeva na mjerenje. Električni kontakt s kristalom postignut je pomoću srebrene boje (po sastavu suspenzija srebrnih čestica u lako hlapljivom organskom otapalu), kojom su premazane nasuprotne strane monokristala. Te strane kristala zatim su spojene na instrument kojim su izvršena mjerenja.

Mjerenja električnih otpora kristala nije imalo za cilj utvrđivanje točnih vrijednosti. U literaturi ima vrlo malo podataka za usporedbe, a električna otpornost također uvelike ovisi o podrijetlu kristala, obradi, kao i prisutnim nečistoćama. Glavni razlog mjerenja otpora kristala je procjenjivanje pogodnosti kristala za mjerenja površinskih potencijala opisanim metodama.

4.4. Mjerenje električnog otpora pojedinih kristala

Mjerenje potencijala u određenom strujnom krugu zahtijeva dobro poznavanje električnih svojstava svih uključenih elemenata. Bitna karakteristika pojedinih elemenata u strujnom krugu istosmjerne struje je Ohmski otpor. U ovoj izvedbi mjerne aparature za većinu elemenata otpor je poznat, odnosno lako se može izravno izmjeriti (ili je zanemarivo malog iznosa). Otpor kristala jest zapravo onaj otpor koji predstavlja otpor čitavog strujnog kruga, jer je za nekoliko redova veličine veći od svih ostalih elemenata zajedno. Otpor kristala proučavanih metalnih oksida može iznositi od nekoliko stotina MΩ do nekoliko stotina GΩ, pa i više.

Jedna od početnih ideja bila je da se pomoću Ohmovog zakona, te poznate promjene potencijala i električkog otpora u strujnom krugu izračuna količina naboja koja je protekla krugom, a koja odgovara razlici naboja na površini kristala nastaloj uslijed promjene kemijskog sastava otopine (pH, I_c) ili temperature. Iz tih podataka bilo bi moguće izračunati broj (odnosno površinsku koncentraciju) aktivnih mjesta na površini kristala, te bi se dobiveni podatci mogli iskoristiti za usporedbu s kristalografskim značajkama pojedinih ploha.

Kasnija mjerenja pokazala su da mehanizam prijenosa struje kroz kristal ne slijedi nužno Ohmov zakon.

Da bi se dobio uvid u prirodu materijala, te donio zaključak o mehanizmu prijenosa struje, nužno je bilo napraviti mjerenja električkih otpora kristala izvan otopine.

Uobičajeni komercijalni multimetri nisu u mogućnosti izmjeriti otpore vrijednosti iznad 20 MΩ, stoga je otpor mjeren instrumentom veće preciznosti i šireg opsega mjerenja (Keithley 2401 SourceMeter).

Ovisno o rezultatima mjerenja otpora, ovisi i pretpostavka o mehanizmu prijenosa struje kroz kristal:

- Ukoliko je otpor kristala najmanje dva reda veličine manji od unutrašnjeg otpora voltmetra, tada se može pretpostaviti Ohmski prolaz struje kroz kristal, a prema Ohmovom zakonu u tom slučaju pogreška mjerenja je 1 % ili manje. U slučaju da je otpor kristala reda veličine impedancije instrumenta, pogreška mjerenja može iznositi i više od 50 % — što znači da voltmetar pokazuje samo 50 % stvarnog iznosa potencijala.
- U slučaju da je otpor kristala veći od impedancije instrumenta, tada prema Ohmovom zakonu ne bi trebalo uopće biti moguće izmjeriti vrijednost potencijala u strujnom krugu. Činjenica da su i u ovakvim slučajevima površinski potencijali eksperimentalno uspješno izmjereni navodi na preispitivanje pretpostavljenog mehanizma prijenosa struje kroz kristal, te dovodi do zaključka da je struja kroz kristal prenesena kapacitivnim putem, odnosno putem svojstva dielektričnosti kristala.

Važno je napomenuti da sâm mehanizam prijenosa struje u mjernom strujnom krugu ne utječe na rezultate koji se odnose na promjene potencijala (ovisnost površinskog potencijala o pH i I_c), no mogu dovesti do krivih zaključaka ukoliko se dobiveni potencijali primjenom Ohmovog zakona iskoriste kako bi se procijenili iznosi promjene naboja, odnosno površinske gustoće naboja na površini kristala.

Kako bi se procijenila mogućnost konstrukcije monokristalnih elektroda od pojedinih kristala, izmjereni su njihovi električni otpori. Aparatura za mjerenje sastojala se od jednostavnog strujnog kruga u kojem je mjerni instrument (namješten na mjerenje struje u rasponu do 10^{-11} A) ujedno je i izvor stabilnog i kontroliranog električnog napona do 20,00000 V, što omogućuje mjerenje otpora reda veličine 10^{12} Ω.

4.5. Procjena dielektričnosti pojedinih kristala

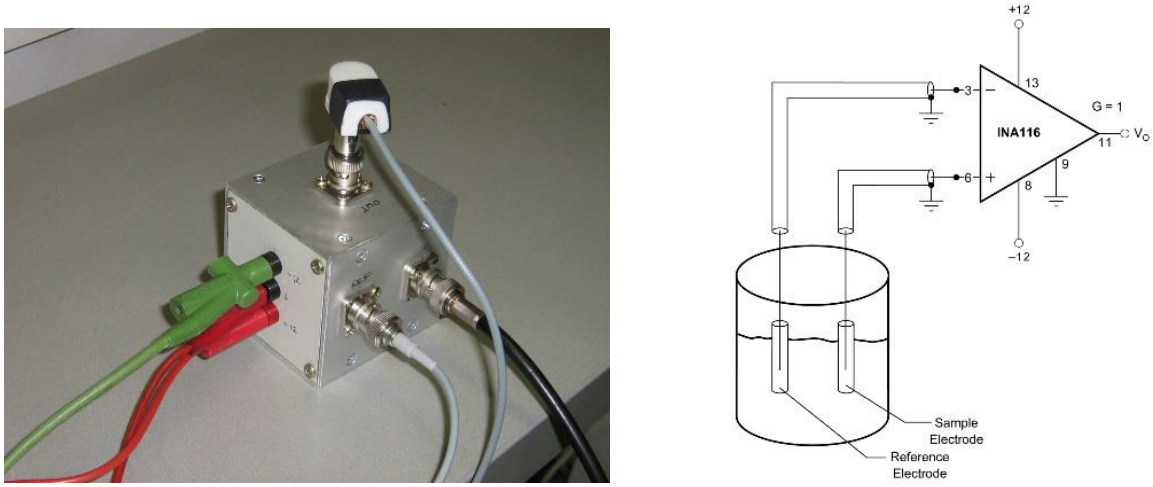
Osim mjerenja električnih otpora pojedinih kristala, izvedena su i mjerenja izvan otopine koja su poslužila za procjenu dielektričnih svojstava pojedinih kristala, te za izračun individualnih električnih kapaciteta tijela kristala.

Mjerenja su izvršena pomoću instrumenta Hameg LC-meter HM 8018 koji ima mogućnost izravnog mjerenja električnog kapaciteta. Kristali su pripremljeni na način da su nasuprotne plohe prvo prekrivene slojem srebrne vodljive boje (Leitsilber L100, Kemo) kako bi se osigurala točno određena ploština dobivenog kondenzatora (nije moguće točkastim kontaktima izmjeriti kapacitet kondenzatora jer isti izravno ovisi o ploštini).

Tako pripremljene plohe spojene su na terminale instrumenta uz osiguran dobar električni kontakt, aparatura je smještena u Faradayev kavez, te su izravno izmjereni električni kapaciteti.

4.6. Konstrukcija visoko-impedancijskog voltmetra

Kristali čistog kemijskog sastava, bez značajnijih defekata i nečistoća imaju najmanji mogući broj nosača naboja (šupljina) u svojim kristalnim rešetkama. To se očituje izrazito visokim električnim otpornostima. Električni otpor takvih kristala može biti i veći od 10^{11} Ω, što mjerenja komercijalnim pH metrima ($Z \approx 10^{12}$ Ω) čini netočnim i gotovo nemogućim. Da bi se uspješno mjerio potencijal kroz tijelo monokristala tako velikog otpora, nužno je koristiti voltmetre impedancije barem dva reda veće od reda veličine otpora kristala. Na Zavodu za fizikalnu kemiju konstruiran je visoko-impedancijski voltmetar posebno za te namjene. Voltmetar je napravljen pomoću linearnog pojačala INA116 (s deklariranom impedancijom od 10^{15} Ω). Ovo pojačalo pogodno je za mjerenja u sustavima čija ukupni električki otpor ne prelazi 10^{13} Ω, Slika 4.1. Osjetljivost je dodatno poboljšana korištenjem Faradayevog kaveza u kojega je smješten čitav eksperimentalni postav, čime je šum u mjerenom signalu zadržan na niskim razinama – ne višim od ± 0,1 mV.



Slika 4.1. Visoko-impedancijski voltmetar ($Z \approx 10^{15}$ Ω) za mjerenja elektrodnih potencijala monokristalnih elektroda visokih električnih otpornosti. Osjetljivost je postignuta korištenjem integriranog linearnog pojačala INA116 prema shemi (desno).

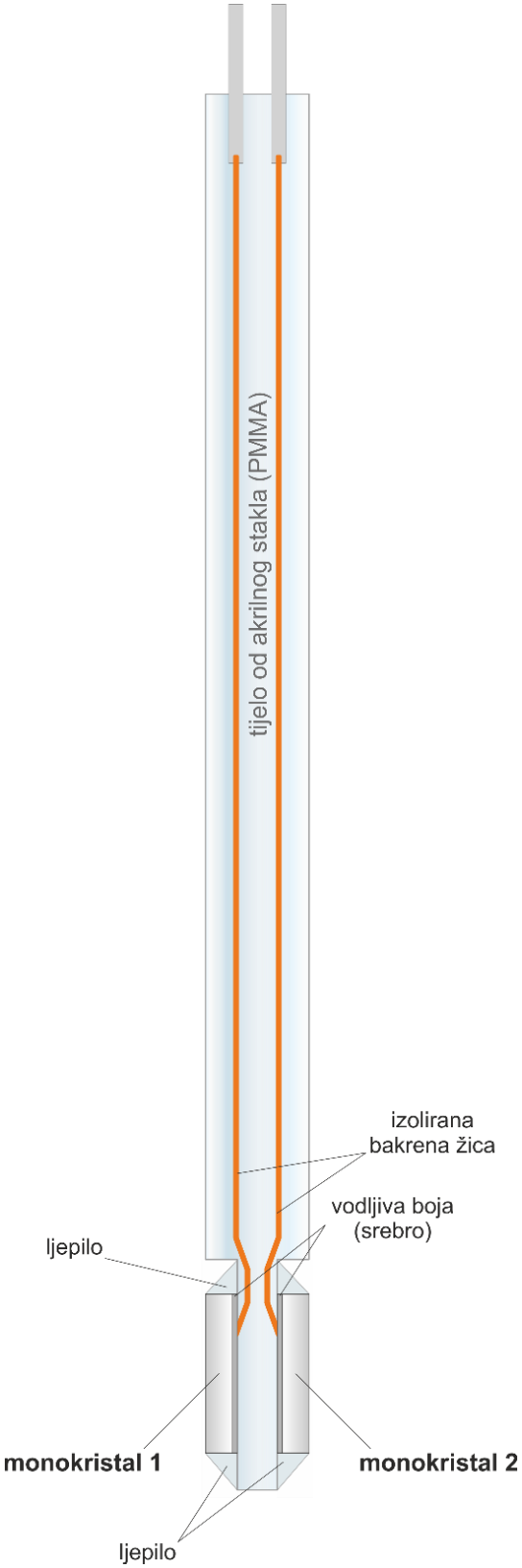
4.7. Mjerenje površinskog potencijala, Ψ_0 monokristalnim elektrodama

Površinski potencijali kristala mjereni su pomoću konstruiranih monokristalnih elektroda (Single Crystal Electrode, SCrE) (Slike 2.13. i 4.2).[22,23] Mjerna aparatura za automatiziranu titraciju sastoji se od dozimata (Metrohm 665), pH-metra (Metrohm 713) (odnosno voltmetra visoke impedancije (10^{15} Ω) izrađenog u elektroničkoj radionici Zavoda, Slika 4.1.), uz uporabu uzemljenog Faradayevog kaveza. Za kontrolu pH korištena komercijalna staklena (kombinirana) mikroelektroda (Metrohm 6.0234.100). Struja je mjerena pikoamper-metrom.Elektrode su uronjene u 30 mL deionizirane vode. Tijekom čitavog eksperimenta temperatura otopine je održavana termostatom (t = 25 ± 0,1 °C). Osim toga, otopina je degazirana propuhivanjem inertnim plinovima argon 5.0 ili dušik 5.0 (Messer).

Referentna $\mathrm{Ag\,|\,AgCl\,|\,KCl\,(3\,mol\,dm^{-3})}$ elektroda koja je sastavni dio kombinirane mikroelektrode ujedno je poslužila i za mjerenje potencijala radne elektrode.

S obzirom da se radi o mjerenjima izrazito niskih potencijala i malih struja, posebna pažnja posvećena je zaštiti sustava od neželjenih električkih smetnji iz okoline. Mjerenja su se obavljala u posebno konstruiranom i uzemljenom Faradayevom kavezu.

Dozimati su kontrolirani putem posebno izrađenog sučelja vezanog na LPT ulaz računala, i računalnim programom (WndLpt 0.2.7) da dodaju točno određene volumene kiseline odnosno lužine u otopinu tijekom zadanog vremenskog perioda.



Slika 4.2. Shematski prikaz sustava dvije monokristalne elektrode.

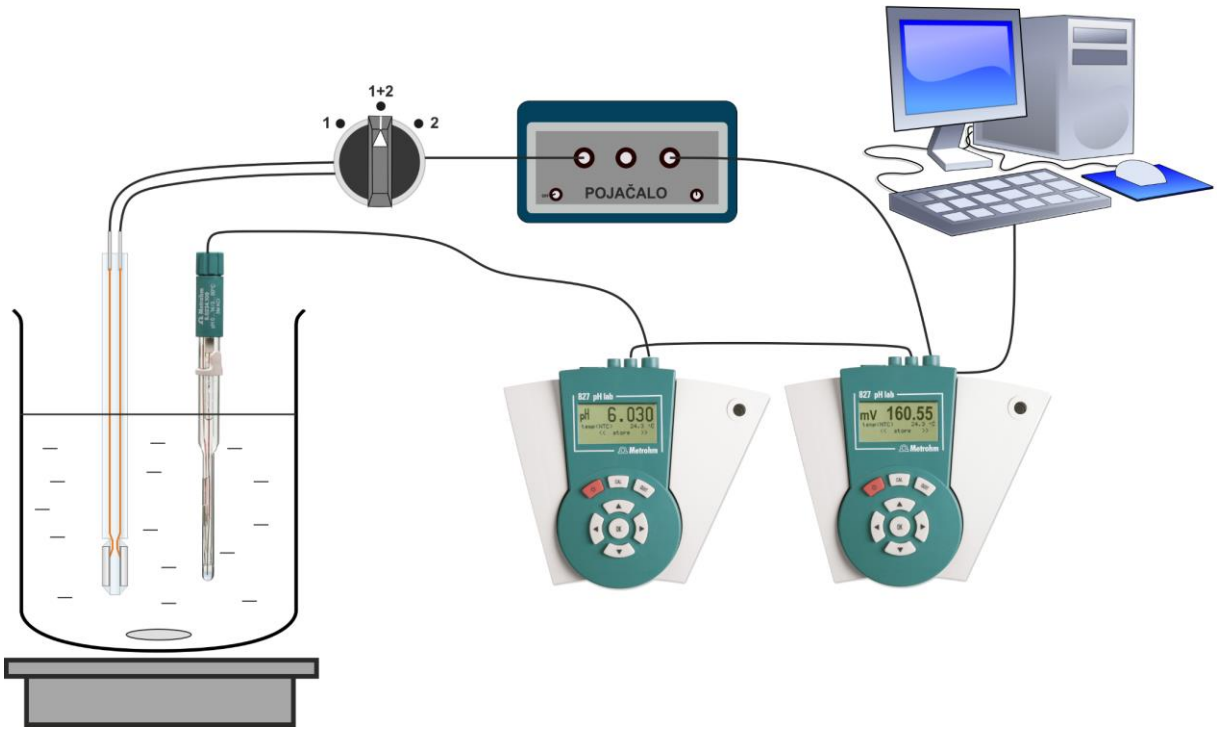
Čitavo vrijeme izvođenja eksperimenta, pH-metri su bili spojeni na računalo koje je kontinuirano prikupljalo izmjerene podatke (potencijal staklene elektrode, te jedne ili više SCrE, Slika 4.3.). Potencijal staklene elektrode preračunavan je u pH u realnom vremenu pomoću podataka prethodno dobivenih baždarenjem s tri pufera (pH = 3,00; pH = 7,04 i pH = 11,00; Reagecon).

Prikupljanje i obrada podataka obavljena je pomoću vlastitih MS Excel makro-programa, uz korištenje pomoćnog programa Eltima Software RS-232 Data Logger 2.7.

Potenciometrijska mjerenja izvedena su tako da se (najčešće) kisela otopina elektrolita titrirala otopinom lužine. Istovremeno s mjerenjem potencijala kristalne elektrode, staklenom elektrodom pratila se promjena pH, što se na kraju prikazuje prvo kao ovisnost promjene potencijala elektrode o pH, a zatim se potencijal elektrode može preračunati u površinski potencijal. Nakon eksperimentalnog dijela, odabirom prikladnog modela međupovršinskih reakcija i primjenom numeričkih izračuna moguće je izračunati konstante ravnoteže reakcija uključenih u model.

U prvoj fazi mjerenja proučena su i opisana električka svojstva kristala korištenih u konstrukciji monokristalnih elektroda. Određena je osjetljivost, ponovljivost, te električni kapaciteti i otpori elektroda.

Izmjereni su pojedinačni potencijali odvojenih elektroda, a zatim su se odabrani parovi električki povezali kako bi se utvrdili njihovi zajednički potencijali. Prema preliminarnim mjerenjima struja između dvije takve elektrode se smanjuje tijekom vremena i dostiže nulu u ravnoteži. To sugerira da je za razmjenu naboja i međusobno uravnoteženje dvije promatrane površine (što je rezultiralo u konačnom stabilnom zajedničkom potencijalu) odgovorna isključivo promjena ionske ravnoteže na međupovršini, a ne neki drugi procesi, poput redoks procesa, u slučaju kojih bi struja između elektroda bila stabilnija i postojanija kroz dulje vrijeme. Pokusi su izvedeni kako bi se odredio mehanizam interakcije između dvije različite plohe.



Slika 4.3. Skica aparature potenciometrijske titracije.

4.8. Stabilnost i ponovljivost mjerenja površinskog potencijala SCrE

Preciznost rezultata napravljenih potenciometrijskih mjerenja u ovom radu nije kvantitativno izražena iz nekoliko razloga; u znanstvenim istraživanjima uobičajeno je preciznost računati iz većeg broja ponovljenih mjerenja, no samo kada mjerenja ne ovise o neodređenim; neodredivim i/ili parametrima specifičnim za pojedini uzorak kao što je to slučaj kod različitih kristala. Naime, osim temeljnih razlika u svojstvima kristala i mehanizmima nastanka površinskih naboja, dokazani su i sekundarni, kinetički spori fizikalno-kemijski procesi koji se odvijaju na površinama elektroda izloženih zraku ili otopini elektrolita, ti procesi često su opisani jednostavno kao "transformacija površine". Zbog ovih fenomena nije moguće napraviti statistički valjana ponovljena mjerenja. Osim toga, izmjerene promjene potencijala često su bliske rezoluciji korištenih instrumenata, što se također ne ide u prilog statističkoj obradi podataka.

S druge strane, tijekom jednog mjerenja relativno lako se može odrediti stabilnost mjerenja, odnosno otkloniti mogućnost da je očitana razlika potencijala (na primjer pri promjeni pH) rezultat utjecaja šuma ili nasumičnih smetnji u strujnom krugu.

Upotrebom posebno izrađenog Faradayevog kaveza (Slika 4.4.), te dodatnim uzemljenjem referentne elektrode i svih uključenih instrumenata razina šuma svedena je na najmanju mjeru i postigla se stabilnost mjerenja bliska rezoluciji samog instrumenta.



Slika 4.4. Eksperimentalni postav za potenciometrijska mjerenja u uzemljenom Faradayevom kavezu.

Većina elektroda s kojima su rađena potenciometrijska mjerenja ne pokazuju odmah po uranjanju u otopinu elektrolita stabilnu razinu potencijala. Potencijal najčešće vrlo sporo eksponencijalno pada i asimptotski se približava nekoj ravnotežnoj vrijednosti (što ovisi o prethodno spomenutim kinetički "sporim" procesima na površini). Ovisno o vrsti kristala, to vrijeme stabilizacije može biti i 12–24 sata. Iako se potencijal elektrode neprekidno prati, s eksperimentom se uglavnom nije počinjalo dok se nije postigla određena prihvatljiva vrijednost $\Delta E/\Delta t$ (najčešće 5 mV/h).

4.9. Analiza površine metodom fotoelektronske spektroskopije X-zračenjem

Kako bi se provjerio stehiometrijski sastav površine, otkrile moguće nečistoće, ili otklonila mogućnost utjecaja nečistoća na mjerenja, napravljena je analiza metodom fotoelektronske spektroskopije X-zračenjem (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS).

Metoda XPS korištena je jer je upravo ograničenje metode na površinske slojeve materijala i kemijska specifičnosti, odnosno jasno kvalitativno i kvantitativno razlikovanje elemenata i stanja u kojima se nalaze ključno za razlikovanje površinskih svojstava od svojstava u unutrašnjosti.

Metoda XPS može dati odgovore na sljedeća pitanja:

1. Koji elementi su prisutni na površini?
2. U kojem stanju se nalaze prisutni elementi (elementarno stanje, oksidacijski broj)?
3. Omjer različitih kemijskih stanja elemenata na površini?

Analize XPS metodom napravljene su u uvjetima ultra-visokog vakuuma (engl. *ultra-high vacuum*, UHV). Metoda XPS uključuje analizu elektrona izbačenih djelovanjem X-zračenja određene valne duljine. Tako nastali fotoelektroni niskih su energija (20–2000 eV). Kao ulazno zračenje obično se koristi „meko“ X-zračenje AlKα ili MgKα tipa.

4.10. Analiza površine elektronskom mikroskopijom (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM)[138] je metoda pretraživanja površine uzorka. Sliku oblikuje pomoću elektrona koji se odbijaju od vanjske površine uzorka. Pretražna elektronska mikroskopija je korisna tehnika zbog dojma dubine koji se stječe promatranjem struktura, a koristi se za proučavanje površina uzoraka i njihovih sastava. Pri proučavanju površinskih svojstava kristala ovom metodom mogu se dobiti informacije o eventualnim defektima površine, onečišćenjima ili oštećenjima nastalim uslijed drugih eksperimentalnih metoda.

4.11. Površinska svojstva metalnih oksida na primjeru cerijeva dioksida (CeO_2)

4.11.1. Analiza površine monokristala metodom XPS

Snimljeni su XPS spektri za oba uzorka, (100) i (111). S obzirom na pretpostavljeni sastav površine, promatrana je fotoemisija oko Ce 3d i O 1s razina.

4.11.2. Površinski potencijal na međupovršini CeO_2 / vodena otopina elektrolita

Napravljene su monokristalne elektrode od dva monokristala (SurfaceNet GmbH) s plohama (111) i (100) izloženim otopini. Dimenzije kristala su 4 × 4 × 0,5 mm, aktivna strana obrađena je postupkom epitaksijalnog rasta, koji omogućava dobivanje ploha točno određene orijentacije, ali bez fizičkih nepravilnosti koje mogu nastati mehaničkim postupcima (kalanje, poliranje i sl.). Tijelo elektrode izrađeno je od Plexiglasa, dok je monokristal pričvršćen epoksidnom smolom. Unutarnji električki kontakt ostvaren je nanošenjem srebrove (vodljive) boje na stražnju stranu kristala, na koju se prislanja i učvršćuje bakrena žica koja vodi na kontakte pH-metra.

Potencijali obje elektrode mjereni su istovremeno kao funkcija pH. pH je mjeren korištenjem kombinirane pH elektrode (Metrohm 6.0234.100 s $\mathrm{Ag\,|\,AgCl\,|\,KCl\,(3\,mol\,dm^{-3})}$). Referentna elektroda za sve tri elektrode je $\mathrm{Ag\,|\,AgCl\,|\,KCl}$ elektroda iz kombinirane elektrode. Otopine NaOH (Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH; c = 0,1 mol dm^{-3}, razrijeđena na c = 0,01 mol dm^{-3}) i HCl (VWR International S.A.S. c = 0,01 mol dm^{-3}) su korištene za podešavanje pH.

Svaka monokristalna elektroda bila je spojena na zasebni pH metar tipa Metrohm 713, dok je pH elektroda bila spojena na pH metar tipa Metrohm 827. Otopina je čitavo vrijeme bila termostatirana na 25 °C, u atmosferi argona (Ar 5.0). Umjesto očitavanja pH, pH metri su bili podešeni da mjere potencijal (E / mV). Dobivene vrijednosti potencijala kasnije su preračunate u površinski potencijal (Ψ_0 / mV) pomoću jednadžbe (2.126).

Pojedina mjerenja bilježena su automatski svake dvije sekunde, što je približno s kontinuiranim mjerenjem. S obzirom da vrijeme stabilizacije elektrode između dodataka kiseline ili lužine može biti 15–30 minuta (ovisno o trenutnom pH), podešen je automatski dozimat (Metrohm 665), kontroliran računalom, programiran da dodaje dodatke tijekom 8–12 sati. Svi podatci kontinuirano su se prikupljali na računalo.

Pokusi su osmišljeni tako da se početna otopina HCl (ishodna otopina razrijeđena deioniziranom vodom, degazirana argonom, pH podešen na 3) titrira otopinom NaOH do

postizanja konačnog pH = 11. Titracija je provedena tri puta u istim uvjetima. Mjerenja potencijala izvode se uz ugašeno miješanje, nakon svakog dodatka NaOH iza kojega je slijedilo vrijeme uravnoteženja podešeno na optimalnih 15 minuta. Izmjereni potencijali monokristalnih elektroda grafički su prikazani kao ovisnost E_{SCr}(pH) o pH, a točka 0-potencijala određena je iz točke infleksije dobivene krivulje.[143]

Parametri površinske ravnoteže izračunati su metodom numeričkih simulacija uz pretpostavljeni MUSIC model.

4.12. Površinska svojstva metalnih oksida na primjeru rutila (TiO_2)

4.12.1. Analiza površine monokristala metodom XPS

Metodom XPS snimljena je površina TiO_2 s ciljem provjere stehiometrije, ali i utvrđivanja postojanja sloja nečistoća ili kovalentno vezanih stranih atoma.

4.12.2. Provjera površine snimanjem SEM elektronskim mikroskopom

Površina TiO_2 snimljena je tehnikom SEM kako bi se, između ostalog, otklonila mogućnost da su monokristali oštećeni izlaganjem visokim pH vrijednostima u prethodnim potenciometrijskim mjerenjima. Snimke su dobivene instrumentom tipa FESEM (engl. *Field Emission Scanning Electron Microscopy***)** Jeol JSM-7800F rezolucije 0,8 nm, s dva detektora za sekundarne ione, te jednim detektorom raspršenih elektrona.

4.12.3. Potenciometrijska titracija dvije plohe, obrada programom P3R

Napravljena je simultana dvoplošna potenciometrijska titracija rutila, TiO_2, plohe (110) i (100). Površine ploha kristala bile su 1 cm × 1 cm. Korišteni su sustavi od dvije monokristalne elektrode kemijski istih, no kristalografski različitih ploha koje su spojene električnim kontaktom (Slika 4.2.). Aparatura je izvedena tako da omogućuje mjerenje zasebnog potencijala svake elektrode te zajedničkog potencijala kada su elektrode međusobno spojene električkim kontaktom (Slika 4.3).

Mjerene su vrijednosti potencijala monokristalnih elektroda u ovisnosti o pH vrijednosti otopine. pH vrijednost otopine mjerena je kombiniranom pH elektrodom. Potencijal svih elektroda mjeren je u odnosu na zajedničku referentnu elektrodu (Ag | AgCl | KCl (3 mol dm^{-3})).

Provedena je titracija vodene otopine HCl (30 ml, c(HCl) = 0,001 mol dm^{-3}) vodenom otopinom NaOH (c(NaOH) = 0,1 mol dm^{-3}) pri temperaturi od 25 ºC, uz propuhivanje argonom, do željene pH vrijednosti otopine, odnosno u rasponu pH vrijednosti pri kojem ne dolazi do kemijske promjene kristala. Pri svakoj promjeni pH, osim potencijala zasebnih ploha kristala, mjeren je i zajednički potencijal električki spojenih monokristalnih elektroda. Potencijal se mjerio dok je miješalica bila ugašena, nakon perioda stabilizacije elektroda. Na ovaj su način dobivene krivulje ovisnosti potencijala dviju elektroda o pH vrijednosti otopine te krivulja ovisnosti zajedničkog potencijala o pH vrijednosti otopine.

Termodinamički parametri dobiveni su postupkom parametarske prilagodbe eksperimentalnim podacima u programu P3R (*engl*. **P**ython **P**hreeqC **P**arameter **R**efinement, P3R).[144] Program koristi pozadinsku aplikaciju PhreeqC[145] za proračun koncentracija ionskih vrsta u zadanim uvjetima (korištenjem CD-MUSIC modela), za svaku točku titracije, te ih iterativno prilagođava na način koji rezultira najboljim setom parametara za cijelu titracijsku krivulju.

4.13. Površinska svojstva metalnih oksida na primjeru hematita (α-Fe_2O_3)

4.13.1. Analiza površine monokristala metodom XPS

Napravljena je analiza površinskog kemijskog sastava metodom XPS. S obzirom na pretpostavljeni sastav površine, analiza je fokusirana na fotoemisiju oko Fe 2p i O 1s razina.

4.13.2. Potenciometrijska titracija dvije plohe, obrada programom P3R

Napravljena je simultana dvoplošna potenciometrijska titracija za slučajeva hematita, α-Fe_2O_3 (plohe: (001) i (101)). Površine ploha kristala bile su jednake (0,5 cm × 0,5 cm). Korišteni su sustavi od dvije monokristalne elektrode kemijski istih, no kristalografski različitih ploha koje su spojene električnim kontaktom (Slika 4.2.). Aparatura je izvedena tako da omogućuje mjerenje zasebnog potencijala svake elektrode te zajedničkog potencijala kada su elektrode međusobno spojene električkim kontaktom (Slika 4.3.).

Mjerene su vrijednosti potencijala monokristalnih elektroda u ovisnosti o pH vrijednosti otopine. pH vrijednost otopine mjerena je kombiniranom pH elektrodom. Potencijal svih elektroda mjeren je u odnosu na zajedničku referentnu elektrodu (Ag | AgCl | KCl (3 mol dm^{-3})).

Provedena je titracija vodene otopine HCl (30 ml, c(HCl) = 0,001 mol dm^{-3}) vodenom otopinom NaOH (c(NaOH) = 0,1 mol dm^{-3}) pri temperaturi od 25 ºC, uz propuhivanje argonom, do željene pH vrijednosti otopine, odnosno u rasponu pH vrijednosti pri kojem ne dolazi do kemijske promjene kristala. Pri svakoj promjeni pH, osim potencijala zasebnih ploha kristala, mjeren je i zajednički potencijal električki spojenih monokristalnih elektroda. Potencijal se mjerio dok je miješalica bila ugašena, nakon perioda stabilizacije elektroda. Na ovaj su način dobivene krivulje ovisnosti potencijala dviju elektroda o pH vrijednosti otopine te krivulja ovisnosti zajedničkog potencijala o pH vrijednosti otopine.

4.14. Utjecaj različitih vrsta aniona i kationa na površinski potencijal kvarca (SiO_2)

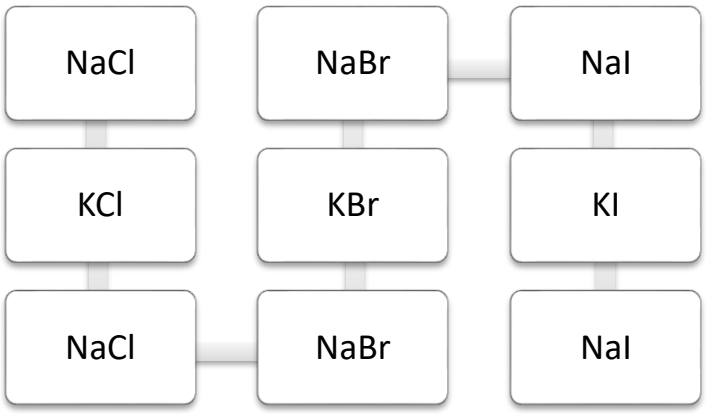
4.14.1. Ovisnost površinskog potencijala SiO_2 o sastavu otopine

Kvarc (SiO_2) je jedan od najrasprostranjenijih minerala u prirodi. Ploha (0001) je najstabilnija s najnižom površinskom energijom i često se koristi u svrhe modeliranja općenito materijala na bazi SiO_2.[146] U vodenim otopinama elektrolita, Si atomi reagiraju s vodom stvarajući ≡SiOH silanolne površinske skupine. Površinska protonacija i deprotonacija silanolnih skupina ovisi o pH i o sastavu otopine. Površinske koncentracije pozitivnih i negativnih površinskih skupina određuju sveukupni površinski naboj, a utječu i na distribuciju iona i orijentaciju molekula vode u međupovršinskom sloju.

Provedene su potenciometrijske titracije na kvarcu (SiO_2) s ciljem proučavanja utjecaja različitih iona na površinski potencijal. Mjerene su vrijednosti potencijala monokristalne elektrode od kvarca, SiO_2 (001) u ovisnosti o pH vrijednostima i ionskom sastavu otopina.
Titrirane su vodene otopine HCl, HBr i HI (30 ml, c = 0,01 mol dm^{-3}) vodenim otopinama NaOH i KOH (c = 0,1 mol dm^{-3}) do željene pH vrijednosti. Titracije su provedene u rasponu pH vrijednosti pri kojem ne dolazi do kemijske promjene kristala, a preliminarna mjerenja su potvrdila da elektroda ima dobar odziv u području pH = 2–9.

Nedostatak potenciometrijske titracije je nemogućnost kontrole ionske jakosti otopine dodatkom inertne soli veće koncentracije (povećanjem ionske jakosti smanjuje se odziv elektrode). Osim toga, tijekom titracije dolazi do istovremenih promjena pH i koncentracija drugih iona u otopini što uvodi dodatnu varijablu o kojoj ovisi izmjereni potencijal elektrode. Radi preciznije kontrole sastava otopina, osmišljena je „metoda brzih izmjena otopine“.

Pripremljene su otopine različitih soli – NaCl, KCl, NaBr, KBr, NaI, KI (točno određenog i sastava, pH = 3, I_c = 0,001 mol dm^{-3}). Elektrode su izmještane iz jedne otopine u drugu prema shemi na Slici 4.5. te je za svako premještanje, nakon kratkog vremena stabilizacije (2–3 min) mjeren njihov potencijal. Na ovaj način moguće je ispitati i reverzibilnost površinskih reakcija.



Slika 4.5. Shematski prikaz izmjena otopina.

Prednosti mjerenja u prethodno pripremljenim otopinama točnog sastava su reproducibilnost i brzina promjene sastava otopine s obzirom na prisutne ione (npr. brzo se može prijeći iz otopine NaCl u otopinu NaI iste ionske jakosti i pH) te reverzibilnost (prelazak iz jedne u drugu, pa ponovo u prvu otopinu). Nedostatak je potreba za pripremom većeg broja otopina točno određenog sastava (broj različitih soli × broj točaka pH × broj različitih ionskih jakosti) te potreba za manipulacijom s elektrodom (mogućnost pojave elektrostatičkih smetnji) tijekom mjerenja što može utjecati na mjerene vrijednosti.

4.15. Utjecaj protoka otopine uz površinu monokristala na izmjereni potencijal

Monokristali hematita, α-Fe_2O_3 (0001), rutila, TiO_2 (100), kvarca, SiO_2 (0001), cerijevog(IV) oksida, CeO_2 (111), (100) dimenzija 5 mm × 5 mm (α-i CeO_2), i 10 mm × 10 mm (kvarc i rutil). Debljina svih kristala iznosila je 0,5 mm, površine su dorađene EPI postupkom na jednoj strani, a brušeni na drugoj strani koja je korištena za ostvarivanje električnog kontakta. Kristali su očišćeni u etanolu i destiliranoj vodi uz minimalni mehanički dodir.

Ispitan je utjecaj potencijal-odredbenih iona (pH), ionske jakosti i brzine miješanja na elektrode.

pH je kontroliran dodatkom otopine NaOH u otopinu HCl. Pošto utjecaj međupovršinskih reakcija neznatno utječe na sastav otopine, isti se može kontrolirati praćenjem i podešavanjem pH za svaku točku zasebno. Tijekom mjerenja, vodena otopina elektrolita miješana je magnetskom miješalicom (magnetska miješalica 728, Metrohm, Švicarska), temperatura (25,0 ± 0,1) °C je kontrolirana termostatom (F12-ED, Julabo, Njemačka). Atmosfera argona sprječavala je kontakt otopine i zraka tijekom titracije. Čitav sustav smješten je u Faradayev kavez kako bi se smanjio utjecaj vanjskih električnih smetnji. Potencijal monokristalnih elektroda mjeren je relativno prema referentnoj $\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl}\,|\,\mathrm{KCl}\,(3\,\mathrm{mol\,dm^{-3}})$ elektrodi korištenjem visoko-impedancijskog voltmetra izrađenog posebno za tu namjenu. pH je mjeren staklenom elektrodom (Metrohm Microelectrode). Tijekom titracije, signal je prikupljan svake 4 s korištenjem aplikacije RS232 DataLogger 2.7 (Eltima Software), spregnute s posebno izrađenom MS Excel datotekom.

Pokus je dizajniran tako da se prati vrijeme uravnoteženja, utjecaj miješanja ($\Delta E_{\mathrm{stirr}}$) i ravnotežne vrijednosti potencijala monokristalnih elektroda (E) nakon dodatka titransa. Po svakom dodatku lužine, magnetska miješalica upaljena je na period od 200 s, zatim je ugašena, zatim je ponovno upaljena nakon 5 min na period od 200 s. Postupak je ponavljan tijekom čitave titracije. Čak i u slučaju relativno sporog procesa uravnoteženja, stabilna očitanja postižu se unutar nekoliko minuta.

Pomoću rezultata kiselo-bazne potenciometrijske titracije proučavan je utjecaj pH na unutrašnji površinski potencijal odabranih monokristalnih elektroda. Vrijednosti unutrašnjeg površinskog potencijala izračunate su iz izmjerenih potencijala monokristalnih elektroda upotrebom jednadžbe (2.126).

§ 5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Mjerenje električnog otpora pojedinih kristala

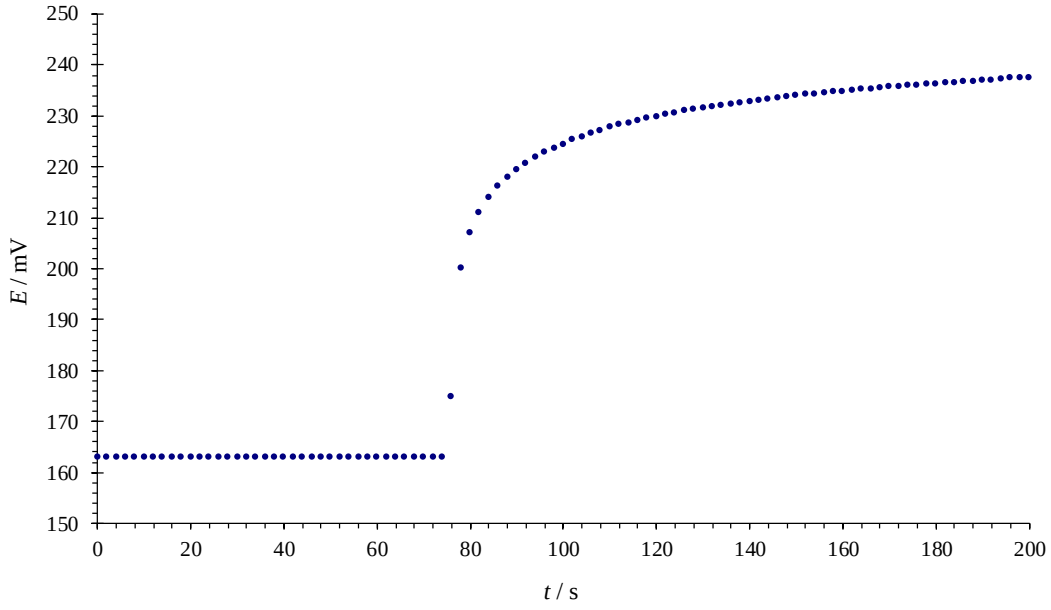
Izmjereni su električni otpori proučavanih kristala. Mjerenja električnog otpora pokazala su naznake anizotropije električnih svojstava pojedinih kristala (rutil, TiO_2), što je u skladu i s prethodnim istraživanjima.[147] Premda nije izravno vezana uz predmet ovog istraživanja, ovu činjenicu valja uzeti u obzir kod uspoređivanja električnih svojstava monokristalnih elektroda izrađenih od istog materijala različitih kristalografskih orijentacija.

U tablici 5.1 navedene su vrijednosti dobivene mjerenjima. Pojedine vrijednosti nije bilo moguće izmjeriti dostupnim instrumentima te se otpor tih kristala može smatrati vrlo velikim, odnosno neizmjernim.

Tablica 5.1. Izmjerene vrijednosti električnog otpora različitih SCrE.

Monokristal	R / GΩ
rutil, TiO_2 (100)	24,6
rutil, TiO_2 (010)	50,1
hematit, α-Fe_2O_3 (001)	> 1000
CeO_2 (111)	> 1000
CeO_2 (100)	> 1000

Uz navedena zapažanja, pronađeno je da oblik krivulje promjene izmjerenog potencijala elektrode pokazuje manje ili više primjetnu privremenu polarizaciju elektrode tijekom uravnoteženja sustava (Slika 5.1.). Moguće je da je taj efekt povezan s mehanizmom vođenja električne struje kroz tijelo kristala.



Slika 5.1. Promjena izmjerenog potencijala kristalne elektrode rutila, TiO_2 (100) prilikom spajanja na vanjski izvor električne struje pokazuje karakterističan oblik krivulje koji se ne može pripisati strujnom krugu sastavljenom isključivo od otpornika.

Mjerenje otpora pojedinih kristala pokazalo je da raspoloživi kristali metalnih oksida imaju izrazito velike vrijednosti električnog otpora, u većini slučajeva na gornjoj granici mjerenja dostupnom opremom, ili potpuno izvan mjernog raspona. Ovako velike vrijednosti otpora za očekivati su kod izrazito čistih, umjetno dobivenih kristala, no veliki otpori predstavljaju i veliku smetnju u izvođenju potenciometrijskih mjerenja s obzirom da se u strujnom krugu mjere relativno niski potencijali. Činjenica da se mjerenja ipak mogu izvesti navode na zaključak da se površinski potencijal kroz kristal prenosi i nefaradayskim putem, odnosno putem dielektričnih svojstava kristala, a ne prijenosom elektrona kroz tijelo kristala.

5.2. Procjena dielektričnosti pojedinih kristala

Izmjereni su električni kapaciteti pojedinih kristala. U Tablici 5.2. uz njih su navedeni i kapaciteti dobiveni izračunom iz dielektričnih konstanti kristala pronađenih u literaturi. Premda je nepodudaranje izmjerenih i literaturnih vrijednosti bilo očekivano — što zbog korištenja različitih metoda, što zbog korištenja kristala dobivenih iz različitih izvora — pokazalo se da i korištenjem ove jednostavne metode eksperimentalno dobivene procjene ne odudaraju značajno od onih dobivenih drugim metodama.

Tablica 5.2. Izmjerene vrijednosti električnih kapaciteta različitih SCrE.

Monokristal	$C_{exp.}$ / pF	ε_r	$C_{calc.}$ / pF
rutil, TiO_2 (100)	175	257[148]	227
rutil, TiO_2 (010)	89	111[148]	98
hematit, α-Fe_2O_3 (001)	10*	2[149]	2
CeO_2 (111)	1900	>1000[150]	>885
CeO_2 (100)	2000	>1000[150]	>885

* Donja granica instrumenta za mjerenje kapaciteta je oko 10 pF.

Pri mjerenjima električnog kapaciteta korištena je nepromjenjiva frekvencija instrumenta iznosa 1 kHz, što u ovakvim mjerenjima predstavlja minimalnu upotrebljivu frekvenciju, korištenjem nižih frekvencija smanjuje se preciznost i mjerni opseg instrumenta (u području fizike čvrstog stanja koje se bavi dielektričnim svojstvima tvari, uobičajeno je mjeriti električni kapacitet upotrebom širokog spektra izmjenične struje visokih frekvencija, na primjer dielektrična impedancijska spektroskopija, DIS).

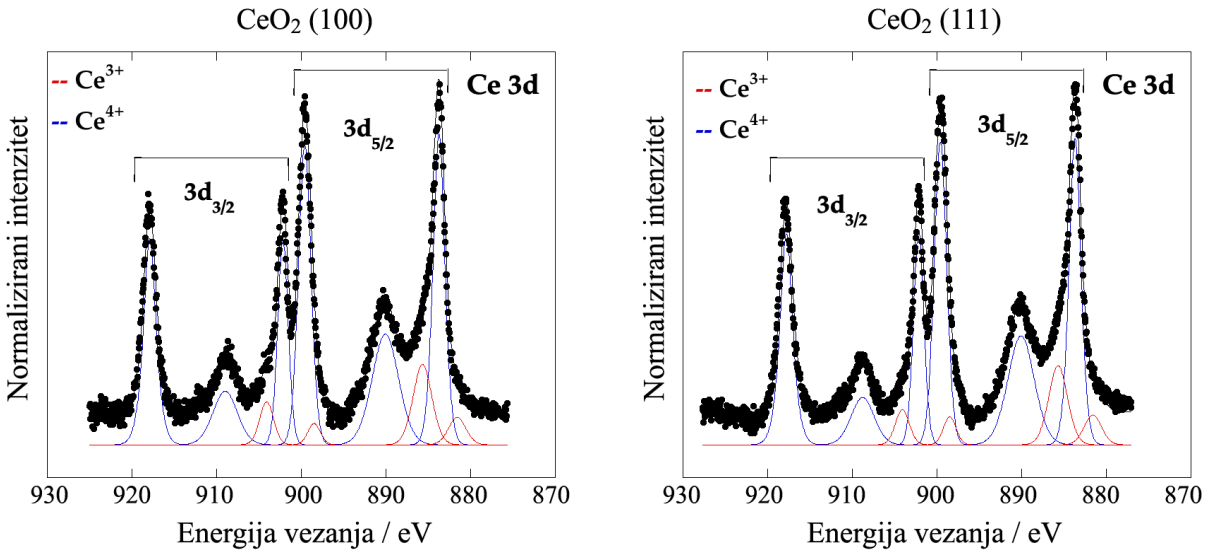
Iako izmjereni kapacitet ovisi o primijenjenoj mjernoj frekvenciji, kod frekvencije od 1 kHz može se smatrati da izmjereni kapacitet bez većeg odstupanja odražava vrijednost DC kapaciteta (u mjernom krugu monokristalne elektrode koristi se isključivo istosmjerna struja).

Izmjereni kapaciteti kristala dovoljno su veliki da bi omogućili nefaradayski prijenos potencijala kroz tijelo kristala, s površine na mjerni instrument.

5.3. Svojstva ploha monokristala CeO_2

5.3.1. Analiza površine monokristala metodom XPS

Snimljeni XPS spektri za oba uzorka, (100) i (111), su gotovo identični i prilagođeni su istim Voigtovim funkcijama (konvolucija Gaussovog i Lorentzovog profila), Slika 5.2. Iako je funkcije moguće prilagoditi uporabom isključivo Ce^{4+} doprinosa uz asimetrične Voigtove profile, u praksi se obično unosi i mali doprinos Ce^{3+}, što daje gotovo savršenu prilagodbu krivulja (ispunjeni kružići su eksperiment, crna krivulja kroz njih je prilagodba, a plave i crvene krivulje su doprinosi Ce^{4+} i Ce^{3+}).



Slika 5.2. XPS spektri uzoraka CeO_2, površinskih orijentacija (100) i (111) prilagođeni Voigtovim funkcijama (konvolucija Gaussovog i Lorentzovog profila).

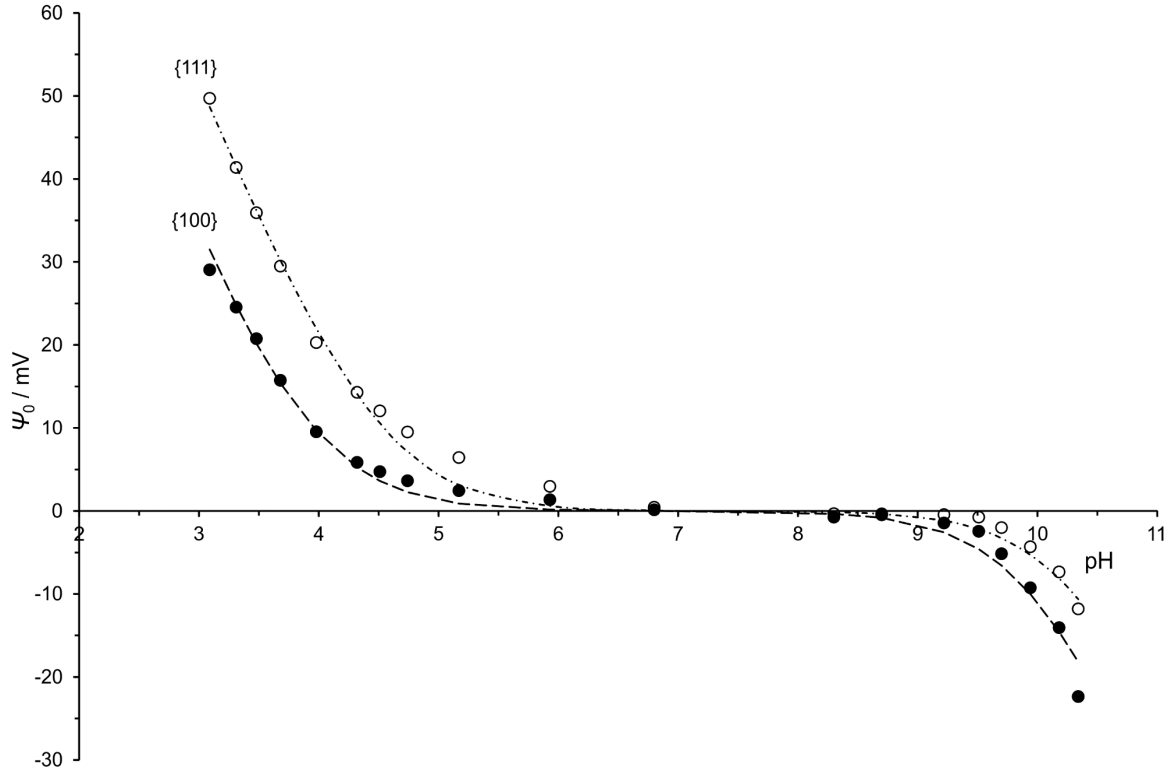
Za Ce 3d postoje dvije komponente zbog spin-orbitalnog cijepanja, $3d_{5/2}$ i $3d_{3/2}$, razdvojene prema tablicama oko 18,6 eV. Svaka od tih komponenti ima dodatno trostruko cijepanje, multiplet splitting, pa Ce 3d spektar u CeO_2 ima 6 komponenti iako se radi o samo jednom kemijskom stanju. Obje orijentacije, (100) i (111) izgledaju isto. Za (100) orijentaciju postoji pomak od oko 0,5 eV prema višim energijama veze, ali isti pomak postoji za sve signale s te površine pa se vjerojatno radi o pomaku zbog malo drukčije vodljivosti i kontaminacije površine.

Za O1s je normirana BE tako da je BE za spektar (100) pomaknut za 0,5 eV prema manjim energijama. Glavni pik (530,3 eV) odgovara kisiku vezanom za Ce, a mali široki na višim BE ima dvije komponente, OH skupinu (pri 532,7 eV) i vodu (pri oko 534 eV).

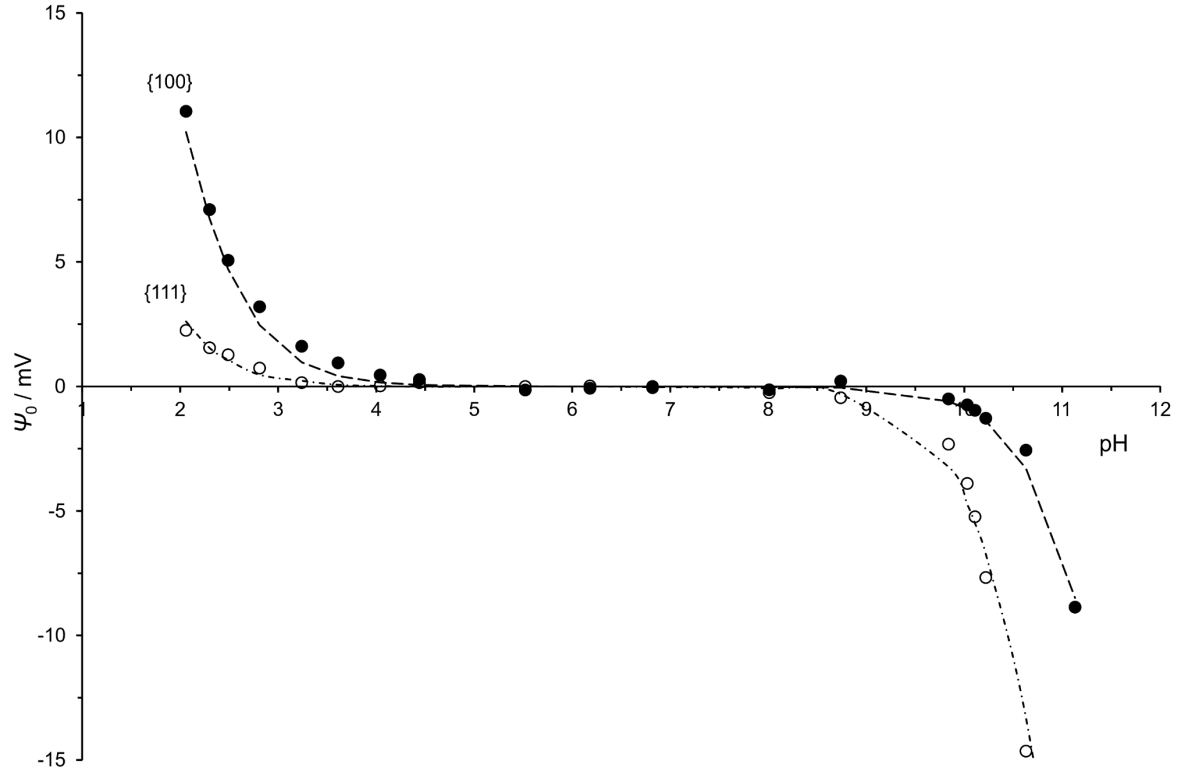
XPS spektri kristala CeO_2 pokazuju nestehiometrijski sastav površine koja se sastoji uglavnom od iona Ce^{4+} s određenim udjelom iona Ce^{3+}. Nestehiometrijski sastav može utjecati na potenciometrijska mjerenja na dva načina: (*i*) sastav površine s obzirom na aktivne skupine se mijenja, odnosno pojavljuju se nove vrste aktivnih skupina; (*ii*) postojanje iona metala u dva oksidacijska stanja u jednom sustavu nužno unosi i električku smetnju u obliku mogućih redoks procesa ovisnih o pH.

5.3.2. Površinski potencijal na međupovršini CeO_2 / vodena otopina elektrolita

Unutrašnji površinski potencijali ploha CeO_2 orijentacija (100) i (111) izmjereni su upotrebom monokristalnih elektroda. Odziv i reproducibilnost elektroda od CeO_2 ispitani su prije mjerenja. Zaključeno je da je mjereni signal stabilan, te da se tijekom duljih vremenskih razdoblja potencijal elektrode ne mijenja. Ispitana je i reverzibilnost elektrode (nije došlo do pojave histereze). Izvedene su kiselo-bazne potenciometrijske titracije s dvije monokristalne elektrode od CeO_2 orijentacija (111) i (100) (Slike 5.3. i 5.4.). Tijekom titracije mjereni su zasebni potencijali pojedinih elektroda (E_{SCr}). Iz točke infleksije funkcije E_{SCr}(pH) određen je pH vrijednost točke nul-potencijala (pH_{pzp}). Dobivene su vrijednosti: $pH_{pzp}(111) = 7{,}4 \pm 0{,}6$, i $pH_{pzp}(100) = 7{,}3 \pm 0{,}2$.



Slika 5.3. Unutrašnji površinski potencijal ploha (100), ●, i (111), ○, cerijevog(IV) oksida u vodenoj otopini KCl ionske jakosti $I_c = 10^{-3}$ mol dm^{-3} pri 25 °C. Linije predstavljaju najbolju prilagodbu upotrebom MUSIC modela. (100): Γ_{tot} (≡Ce_2O) = 2,28 × 10^{-5} mol m^{-2}; (111): Γ_{tot} (≡Ce_1O) = Γ_{tot} (≡Ce_3O) = 1,31 × 10^{-5} mol m^{-2}; Dobivene termodinamičke konstante ravnoteža površinskih reakcija navedene su u Tablici 5.1.



Slika 5.4. Unutrašnji površinski potencijal ploha (100), ●, i (111), ○, cerijevog(IV) oksida u vodenoj otopini KCl ionske jakosti I_c = 10^{-2} mol dm^{-3} pri 25 °C. Linije predstavljaju najbolju prilagodbu upotrebom MUSIC modela. (100): Γ_{tot} (≡Ce_2O) = 2,28 × 10^{-5} mol m^{-2}; (111): Γ_{tot} (≡Ce_1O) = Γ_{tot} (≡Ce_3O) = 1,31 × 10^{-5} mol m^{-2}; Dobivene termodinamičke konstante ravnoteža površinskih reakcija navedene su u Tablici 5.1.

Pretpostavljeno je da pH_{pzp} nije funkcija ionske jakosti otopine zbog blizine točke elektroneutralnosti (Ψ_0 = σ_0 = ζ = 0). Pri dovoljno niskim koncentracijama elektrolita, izoelektrična točka i točka nul-naboja jednake su i poklapaju se sa *pristine point of zero charge* (točka elektroneutralnosti), kao i sa točkom nul-potencijala, što čini procjenu površinskih potencijala iz izmjerenih potencijala elektrode jednostavnom. Pri višim koncentracijama elektrolita situacija se mijenja i postaje složenija jer dolazi do odmaka pH_{iep}, pH_{pzc} i pH_{pzp} od pH_{eln}. Iz pomaka pH_{iep} i pH_{pzc} može se zaključiti da kationi i anioni imaju različite afinitete prema površini.[123]

Dobivenim pH_{pzp}, izmjereni potencijali preračunati su u unutrašnje površinske potencijale, Ψ_0.[143] Rezultati za plohe CeO_2 (100) i (111) pri dvije koncentracije KCl prikazane su na Slikama 5.3. i 5.4. Dobivene funkcije Ψ_0(pH) razlikuju se za dvije proučavane plohe, iako obje plohe karakterizira ovisnost o ionskoj jakosti i pokazuju široko područje elektroneutralnosti između

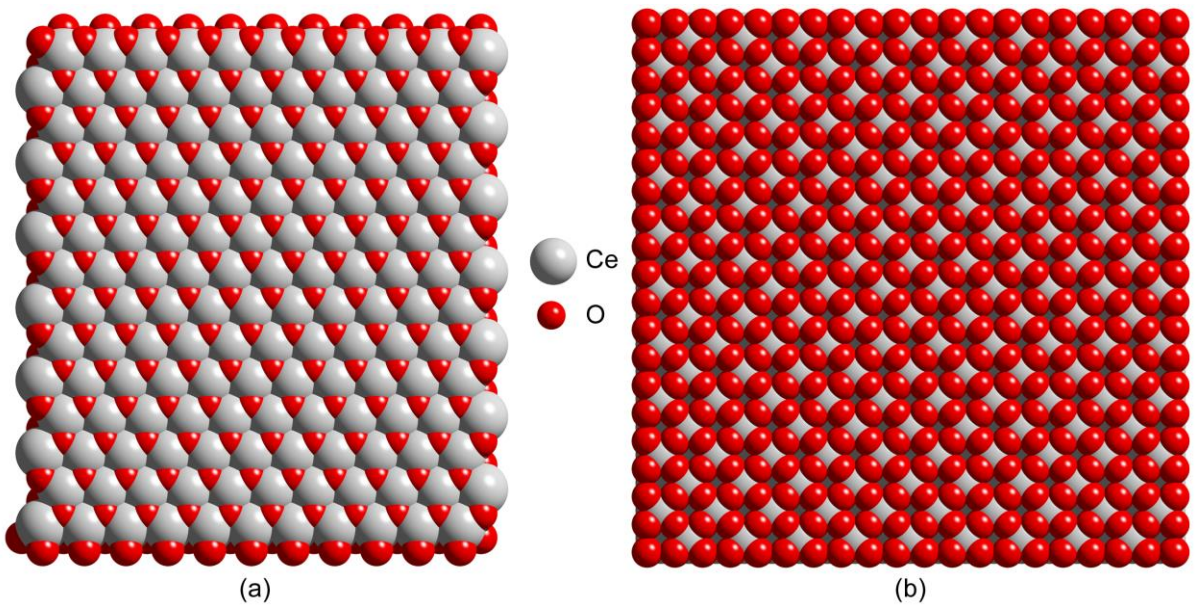
pH = 6 i pH = 9 (za niže ionske jakosti $I_c = 10^{-3}$ mol dm^{-3}) i još šire područje između pH = 4 i pH = 9 (za više ionske jakosti $I_c = 10^{-2}$ mol dm^{-3}), što zajedno čini određivanje pH_{pzp} manje točnim

Razlika u dobivenim krivuljama Ψ_0(pH) za dvije proučavane plohe još je izraženija u kiselom području. Nagibi obaju funkcija Ψ_0(pH) u kiselom području (između pH = 3 i pH = 4) su niži od Nernstovog i iznose –33,1 mV za plohu (111) i –22,2 mV za plohu (100), pri $I_c = 10^{-3}$ mol dm^{-3}.

Dobiveni površinski potencijali obrađeni su upotrebom MUSIC modela, za što je potrebno poznavati kristalografsku strukturu površine.

5.3.3. Struktura površina CeO_2 (111) i (100)

CeO_2 kristalizira u kubičnoj strukturi (struktura fluorita) s parametrima kristalne ćelije: a = 5,4110 Å.[151] Svaki cerijev atom u tijelu kristala koordiniran je s osam atoma kisika, dok su kisikovi atomi koordinirani s po četiri cerijeva atoma, što to daje formalnu valenciju veze v = 0,5. Atomska struktura površina CeO_2, posebno s obzirom na položaje i koordinacije kisikovih atoma tek je nedavno oslikana korištenjem visokorezolucijske elektronske mikroskopije korigirane na kromatske (Cc) i sferične (Cs) aberacije[152]. Navedeno istraživanje razriješilo je strukturu katalitički aktivnih mjesta, što je esencijalno za istraživanje i primjenu svojstava nanočestica CeO_2.



Slika 5.5. Stehiometrijski sastav površine CeO_2 orijentacije (111), (a) i (100), (b).

Osim nanočestica, isti zaključci o površinskoj strukturi mogu se proširiti i na makroskopske površine poput monokristala. Pronađeno je[152] da površine orijentacija (111) pretežno terminirane kisikovim atomima, a da su površine orijentacija (100) terminirane atomima cerija, kisika, te reduciranim CeO skupinama (Slika 5.5.)

5.3.4. Površinske reakcije na CeO_2 (111) i (100)

Termodinamika ravnotežnih reakcija površinskih aktivnih mjesta CeO_2 istražena je uporabom MUSIC modela.[4,5,153] Model MUSIC uvelike se oslanja na kristalografske parametre i informacije dobivene iz geometrijskih svojstava kristala. Položaji i koordinacije površinskih atoma kisika važni su pri procjenjivanju površinskih koncentracija aktivnih hidroksilnih skupina (Γ_{tot}). Površinske koncentracije hidroksilnih grupa i površinskih atoma cerija izračunavaju se iz dimenzija jedinične ćelije kristala. Koordinacija različitih aktivnih mjesta računalno je istražena i oslikana programom *Diamond* (*Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, v3.1f). Prethodna istraživanja površine CeO_2[154,155] pokazala su da su različiti visokoenergijski površinski strukturni defekti vrlo uobičajeni. Prema tome, realne su za očekivati određene razlike između proračuna uporabom modela i eksperimentalnih rezultata.

Stehiometrijski sastav površine CeO_2 orijentacije (111) na kojoj se nalaze terminalna aktivna mjesta s kisikom (trostruko koordinirani atomi kisika, $\equiv Ce_3–O$) i s cerijem ($\equiv Ce$), prikazana je na Slici 5.5. Površinski atomi kisika i cerija prvo reagiraju s molekulom vode te tvore trostruko koordinirana ($\equiv Ce_3–OH$) i jednostruko koordinirana ($\equiv Ce_1–OH$) hidroksilna aktivna mjesta:

$$\begin{matrix} \equiv Ce_3\,O^{-1/2} & & \equiv Ce_3\,OH^{+1/2} \\ & + \; H_2O(l) \rightleftharpoons & \\ \equiv Ce_1{}^{+1/2} & & \equiv Ce_1\,OH^{-1/2} \end{matrix} \qquad (5.1)$$

Pošto tu površinu karakterizira više različitih aktivnih mjesta, za proračune termodinamičkih parametara površinskih reakcija odabran je MUSIC model. Dvostupanjskom protonacijskom mehanizmu amfoternih Ce_1 terminalnih aktivnih mjesta odgovaraju sljedeće reakcije i termodinamičke konstante ravnoteža:

$$\equiv \mathrm{Ce_1\,O^{-3/2}} + \mathrm{H^+(aq)} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{Ce_1\,OH^{-1/2}} \quad K^{\circ}_{1,1} = \exp(\Psi_0 F / RT) \cdot \frac{\left\{\equiv \mathrm{Ce_1\,OH^{-1/2}}\right\}}{\left\{\equiv \mathrm{Ce_1\,O^{-3/2}}\right\} \cdot a_{\mathrm{H^+}}} \tag{5.2}$$

$$\equiv \mathrm{Ce_1\,OH^{+1/2}} + \mathrm{H^+(aq)} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{Ce_1\,OH_2^{+3/2}} \quad K^{\circ}_{1,2} = \exp(\Psi_0 F / RT) \cdot \frac{\left\{\equiv \mathrm{Ce_1\,OH_2^{+3/2}}\right\}}{\left\{\equiv \mathrm{Ce_1\,OH^{+1/2}}\right\} \cdot a_{\mathrm{H^+}}} \tag{5.3}$$

gdje vitičasta zagrada predstavlja površinsku koncentraciju; Ψ_0 je unutrašnji površinski potencijal koji izravno utječe na stanje ionskih vrsta vezanih uz površinu; $a_{\mathrm{H^+}}$ predstavlja aktivitet $\mathrm{H^+}$ iona u glavnini otopine.

Dvostupanjskom protonacijskom mehanizmu amfoternih terminalnih kisikovih atoma (trostruko koordinirani atomi kisika, $\equiv\mathrm{Ce_3–O}$) odgovaraju sljedeće reakcije i termodinamičke konstante ravnoteža:

$$\equiv \mathrm{Ce_3\,O^{-1/2}} + \mathrm{H^+(aq)} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{Ce_3\,OH^{+1/2}} \quad K^{\circ}_{3,1} = \exp(\Psi_0 F / RT) \cdot \frac{\left\{\equiv \mathrm{Ce_3\,OH^{+1/2}}\right\}}{\left\{\equiv \mathrm{Ce_3\,O^{-1/2}}\right\} \cdot a_{\mathrm{H^+}}} \tag{5.4}$$

$$\equiv \mathrm{Ce_3\,OH^{+1/2}} + \mathrm{H^+(aq)} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{Ce_3\,OH_2^{+3/2}} \quad K^{\circ}_{3,2} = \exp(\Psi_0 F / RT) \cdot \frac{\left\{\equiv \mathrm{Ce_3\,OH_2^{+3/2}}\right\}}{\left\{\equiv \mathrm{Ce_3\,OH^{+1/2}}\right\} \cdot a_{\mathrm{H^+}}} \tag{5.5}$$

Iz geometrijskih svojstava kristala izračunate su površinske koncentracije svih aktivnih mjesta, Γ_{tot}, koje su dalje korištene kao parametri u modelu ($\Gamma_{\mathrm{tot}}(\equiv\mathrm{Ce_1–O}) = \Gamma_{\mathrm{tot}}(\equiv\mathrm{Ce_3–O}) = 1{,}31 \times 10^{-5}$ mol m^{-2}; 7,9 nm^{-2}). Na slikama 5.3. i 5.4. nalaze se krivulje Ψ_0(pH) dobivene računalnim putem uporabom MUSIC modela i eksperimentalni podatci za plohu $\mathrm{CeO_2}$ (111). Vrijednosti dobivenih termodinamičkih konstanti ravnoteže navedene su u Tablici 5.1.

I kod trostruko i kod jednostruko koordiniranih hidroksidnih površinskih mjesta termodinamičke konstante ravnoteže za prvi stupanj protonacije (protonacija negativno nabijenih površinskih aktivnih mjesta) viših su vrijednosti od konstanti ravnoteže drugog stupnja protonacije (protonacije površinskih aktivnih mjesta s nabojem z = +1/2). To znači da površinske vrste s nabojem z = +3/2 nisu prisutne.

Vrijednosti termodinamičkih konstanti ravnoteže za reakcije (5.2) i (5.4) su znatno niže od 1 ($\mathrm{p}K_{n,2} \rightarrow 0$), a osim toga pokazuju neznatan utjecaj na izračune unutrašnjih površinskih potencijala. Ovi nalazi sukladni su predviđanjima,[4] gdje je izričito navedena tvrdnja da se prirodno u vodenim otopinama ne pojavljuju površinski aktivna mjesta s apsolutnom vrijednošću naboja većim od 1.

Tablica 5.1. Termodinamički parametri površinskih mjesta CeO_2 ploha orijentacija (111) i (100) dobiveni uporabom MUSIC modela prilagodbom izmjerenih unutrašnjih potencijala (Slike 5.3. i 5.4.). U simulaciji korištenoj za prilagodbu korišten je Opći model električnog međupovršinskog sloja (engl. *General Model of Electrical Interfacial Layer*, GM-EIL).[69] Simulacija je pokazala najbolje slaganje s eksperimentalnim podatcima za $K_a \approx 0$ i $K_c \approx 0$. Kapacitet električnog dvosloja također je variran, a najbolje slaganje postignuto je s vrijednostima C_1 = 1,5 F m^{-2}, i C_2 = 0,2 F m^{-2}

ploha	I_c / mol dm^{-3}	n	skupina	$10^5\,\Gamma_{tot}$ / mol m^{-2}	p$K_{n,1}$	p$K_{n,2}$	pH$_{pzp}$
(111)	$1 \cdot 10^{-3}$	3	$\equiv Ce_3–OH^{+1/2}$	1,31	–13,1	–1,7	7,4
		1	$\equiv Ce_1–OH^{-1/2}$	1,31	–1,7	–13,1	
(100)		2	$\equiv Ce_2–OH^0$	2,27	–13,4	–0,5	7,0
(111)	$1 \cdot 10^{-2}$	3	$\equiv Ce_3–OH^{+1/2}$	1,31	–12,6	0,8	5,9
		1	$\equiv Ce_1–OH^{-1/2}$	1,31	0,8	–12,6	
(100)		2	$\equiv Ce_2–OH^0$	2,27	–14,4	1,1	6,7

* n je koordinacijski broj površinskih atoma kisika

Na plohi (100) utvrđeno je postojanje samo jedne vrste površinskog aktivnog mjesta (dvostruko koordinirani atomi kisika, $\equiv Ce_2–O$, Slika 5.5.). Atomi cerija predaleko su od površine da bi bili smatrani aktivnim mjestima. Može se primijetiti da su u usporedbi sa plohom (111) kisikovi atomi puno zbijeniji, te izdignutiji iznad površine kristala. Izračunata je ukupna površinska koncentracija navedenih aktivnih mjesta ($\Gamma_{tot}(\equiv Ce_2–O)$ = 2,27 × 10^{-5} mol m^{-2}; 13,7 nm^{-2}). Ova vrijednost korištena je u proračunima. Što se tiče razlike u gustoći aktivnih mjesta između ploha (100) i (111) važno je napomenuti da iako su razlike velike gledajući individualne skupine, ploha (111) sastoji se od dvije skupine, čija sumarna površinska gustoća daje vrijednost koja je malo veća od gustoće aktivnih mjesta na plohi (100).

Dvostupanjskom protonacijskom mehanizmu amfoternih terminalnih kisikovih atoma (dvostruko koordiniranih atoma kisika, $\equiv Ce_2O$) odgovaraju sljedeće reakcije i termodinamičke konstante ravnoteža:

$$\equiv Ce_2O^{-1} + H^+(aq) \rightleftharpoons \equiv Ce_2OH^0 \quad K^\circ_{2,1} = \exp(\Psi_0 F / RT) \cdot \frac{\{\equiv Ce_2OH^0\}}{\{\equiv Ce_2O^{-1}\} \cdot a_{H^+}} \tag{5.6}$$

$$\equiv Ce_2OH^0 + H^+(aq) \rightleftharpoons \equiv Ce_2OH_2^{+1} \quad K^\circ_{2,2} = \exp(\Psi_0 F / RT) \cdot \frac{\{\equiv Ce_2OH_2^{+1}\}}{\{\equiv Ce_2OH^0\} \cdot a_{H^+}} \tag{5.7}$$

Na slikama 5.3. i 5.4. nalaze se krivulje Ψ_0(pH) dobivene računalnim putem uporabom MUSIC modela i eksperimentalni podatci za plohu CeO_2 (100). Vrijednosti dobivenih termodinamičkih konstanti ravnoteže navedene su u Tablici 5.1.

Ploha CeO_2 orijentacije (100) sastoji se od samo jedne vrste površinskih aktivnih mjesta (≡Ce_2–O), ponovo je prvi protonacijski stupanj daleko izraženiji u usporedbi s drugim stupnjem, što ukazuje na odsutnost površinskih mjesta naboja z = +3/2. Model površinskog kompleksiranja za plohu sa samo jednom vrstom aktivnih skupina je poseban slučaj u MUSIC modelu identičan 1-pK modelu.[4]

Dobivene vrijednosti termodinamičkih konstanti ravnoteža protonacija negativno nabijenih dvostruko koordiniranih površinskih aktivnih mjesta na plohama CeO_2 orijentacije (100), p$K_{2,1}$ su veće po iznosu od vrijednosti dobivenih za jednostruko (p$K_{1,1}$) i trostruko (p$K_{3,1}$) koordinirana površinska aktivna mjesta na plohama orijentacije (111). Više vrijednosti termodinamičke konstante ravnoteže plohe (100) rezultiraju nešto nižim nagibom funkcije Ψ_0(pH) u kiselom području. Međutim, za dvostruko koordinirana površinska mjesta razlike u konstantama ravnoteže $\Delta pK_2 = pK_{2,1} - pK_{2,2} = -12{,}9$ (za $I_c = 10^{-3}$ mol dm^{-3}) i $\Delta pK_2 = pK_{2,1} - pK_{2,2} = -15{,}5$ (za $I_c = 10^{-2}$ mol dm^{-3}) nešto su izraženije nego razlike u odgovarajućim konstantama ravnoteže na površinskim mjestima ploha CeO_2 orijentacija (111), što u konačnici rezultira eksperimentalno opaženim širim područjem elektroneutralnosti.

Površinski potencijali CeO_2 kristalnih ploha (111) i (100) izmjereni su u ovisnosti o pH i ionskoj jakosti pomoću monokristalnih elektroda. Dobivene funkcije Ψ_0(pH) razlikuju se za dvije promatrane plohe, no zajedničko im je ovisnost o ionskoj jakosti otopine, te širok raspon elektroneutralnosti od pH = 6 do 9. Iz izmjerenih podataka odnosno funkcije Ψ_0(pH), primjenom MUSIC modela, dobivene su termodinamičke konstante ravnoteže dvostruko koordiniranih ≡Ce_2–OH površinskih skupina (na plohi orijentacije (100)) i jednostruko odnosno trostruko koordiniranih ≡Ce_1–OH i ≡Ce_3–OH površinskih skupina (na plohi orijentacije (111)).

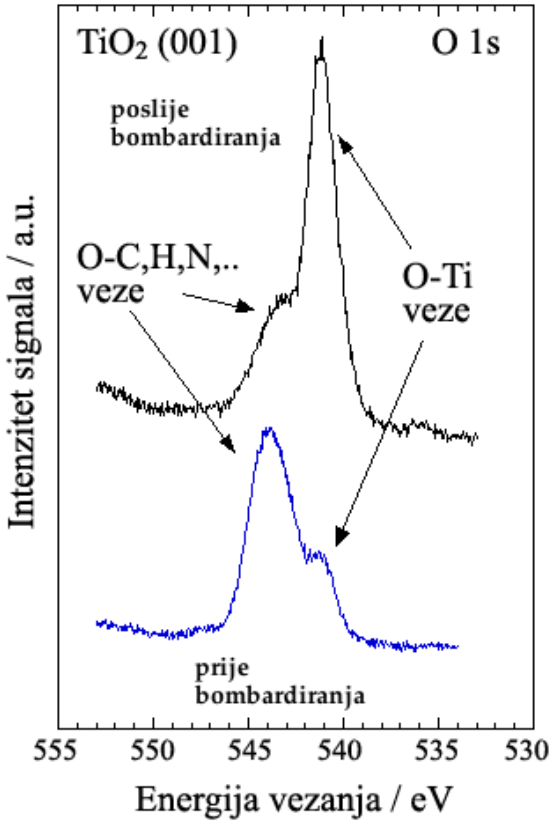
5.4. Svojstva ploha monokristala rutila (TiO_2)

5.4.1. Provjera čistoće površine metodom XPS

Analiza površina tehnikom spektroskopije X-zračenjem (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy,* XPS) donekle neočekivano dala je informaciju o izrazitoj kontaminaciji površine ugljikom, dok je signal koji odgovara atomima Ti slab, ali vidljiv. Čišćenjem niskoenergetskim

snopom Ar iona uklonjen je ugljik, ali se istovremeno počeo reducirati oksid prema čistom Ti metalu. Kako se uzorci ne bi uništili, bombardiranje snopom Ar ograničeno je na kratko vrijeme. Činjenica da se ugljik uklanja ionskim snopom pokazuje da se ugljik nalazi adsorbiran isključivo na površini, odnosno da nije sastavni dio kristalne rešetke rutila.

XPS spektar kisika s površine TiO_2 (001) (Slika 5.6.) pokazuje dvije vrste atoma kisika: prije čišćenja s Ar ionima dominira vrh krivulje vezan uz nečistoće, dok je vrh krivulje vezan uz O^{2-}, dakle vezu s metalom, puno manji. Nakon bombardiranja, O–Ti veze dominiraju, ali je onečišćenje još uvijek prisutno, dok se, kao što se može vidjeti iz Ti 2p spektara, oksid počinje reducirati prema čistom Ti.



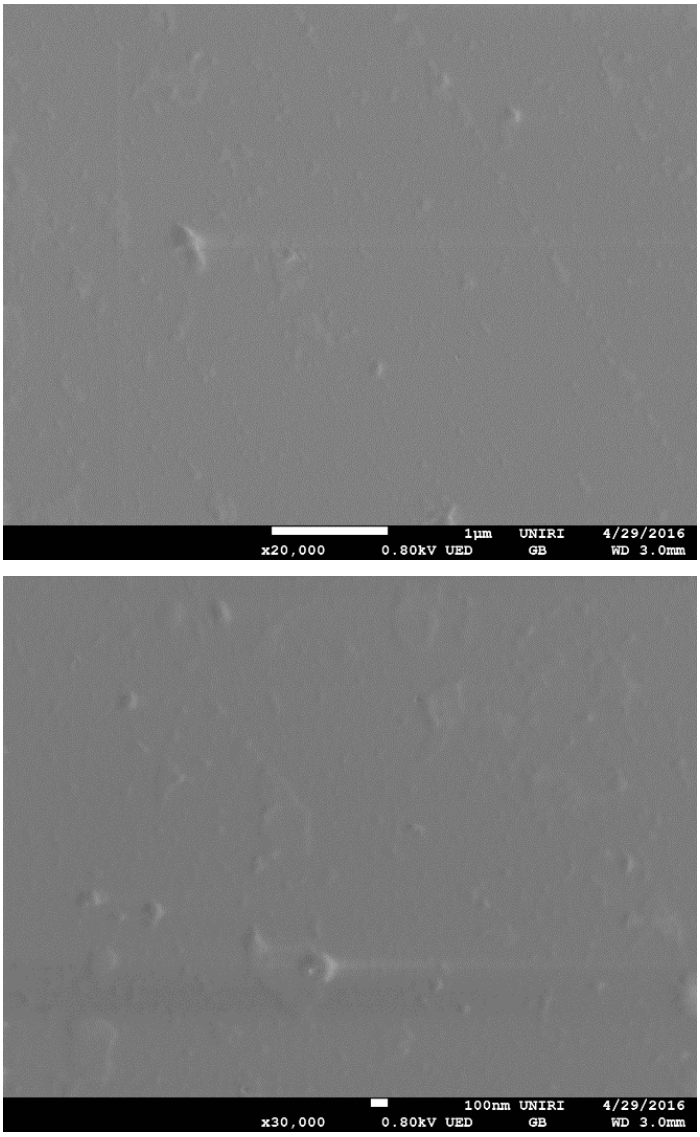
Slika 5.6. XPS Spektar kisika s površine TiO_2 (001).

Iz ove analize može se zaključiti da TiO_2 (rutil) izložen zraku specifično veže CO_2, te da se na površini formira tanki sloj titanijevog karbonata. Ovaj sloj karbonata mijenjajući strukturu plohe izložene otopini naizgled onemogućava bilo kakvo istraživanje površina, pa tako i potenciometrijska mjerenja. Ipak, sretna okolnost je da u kiseloj otopini dolazi do otapanja sloja karbonata i izlaganja otopini čiste površine oksida. To je u skladu i s eksperimentalnim

zapažanjima pri mjerenju potencijala elektrode tijekom titracije, naime, primijećeno je pogoršavanje kvalitete mjerenja u lužnatom području, kao i neočekivan iznos potencijala elektrode. Rješenje je titraciju ne dovoditi do jako lužnatog, već se zaustaviti oko pH = 9.

5.4.2. Analiza površine elektronskom mikroskopijom (SEM)

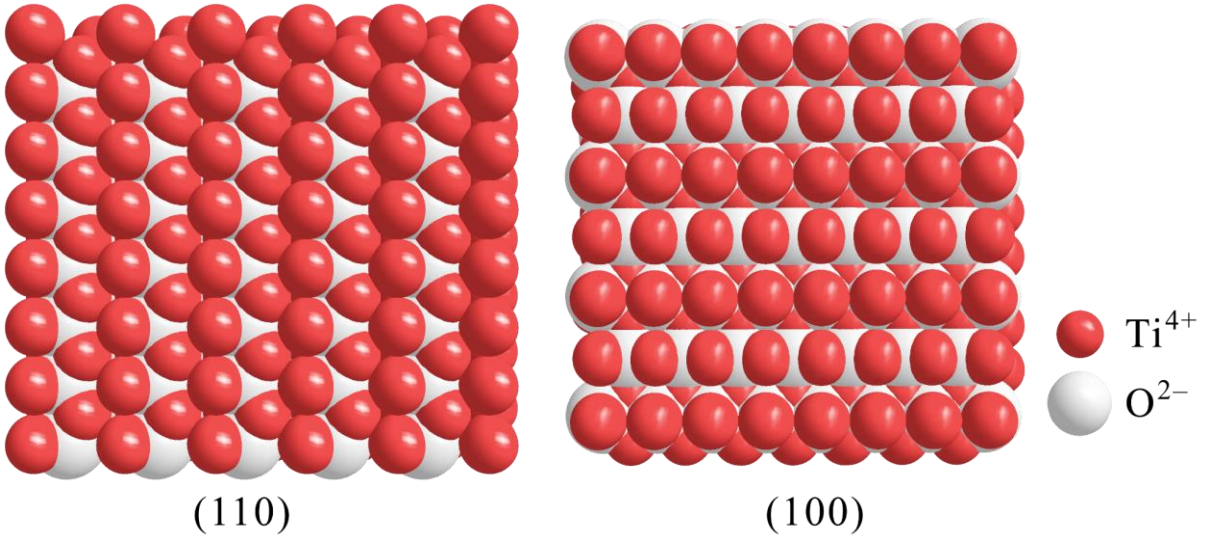
Na snimkama uzoraka kristala TiO_2 dobivenim tehnikom SEM nisu uočena takve nepravilnosti ili oštećenja koja bi mogla znatno utjecati na površinska električna svojstva kristala, te da površinska morfologija odgovara površini obrađenoj postupkom epitaksijalnog (EPI) poliranja.



Slika 5.7. SEM snimke površine monokristala TiO_2 (100) pri dva različita uvećanja ne pokazuju značajne površinske defekte.

5.4.3. Struktura površina rutila, TiO_2 (110) i (100)

Na Slici 5.8. nalaze se površinske strukture TiO_2 (100) i (110) vizualizirane u programu *Crystal Impact Diamond*.[156] Titanijev atom u kristalnoj strukturi rutila koordiniran je sa šest kisikovih atoma, a kisikov atom s tri titanijeva atoma. Prema Paulingovom pravilu, red veze je 2/3. Obje površine imaju dvije aktivne skupine. Terminalni titanijevi atomi obiju ploha koordinirani su s pet kisikovih atoma, a terminalni kisikovi atomi s dva titanijeva atoma. Površinska koncentracija dviju aktivnih skupina je jednaka i iznosi 7,4 nm^{-2} kod (100) plohe, odnosno 5,2 nm^{-2} kod (110) plohe.



Slika 5.8. Površine rutila (110) i (100) vizualizirane u programu *Crystal Impact Diamond*.

5.4.4. Površinski potencijal na međupovršini TiO_2 / vodena otopina elektrolita

Termodinamika ravnotežnih reakcija površinskih aktivnih mjesta TiO_2 istražena je uporabom MUSIC modela.[4,5,153] U kontaktu s vodenim otopinama elektrolita, terminalni atomi na površini kristala uzrokuju reakciju hidrolize vode, pri čemu nastaju aktivne skupine koje se opisuju jednadžbama disocijacije odnosno protonacije.

Reakcija hidrolize na površini TiO_2 može se opisati jednadžbama:

$$\begin{matrix} \equiv Ti_2O^{-2/3} & & \equiv Ti_2OH^{+1/3} \\ & + \; H_2O \; \rightleftharpoons & \\ \equiv Ti_1^{+2/3} & & \equiv Ti_1OH^{-1/3} \end{matrix} \qquad (5.8)$$

Na novonastalim skupinama moguće su sljedeće reakcije protonacije:

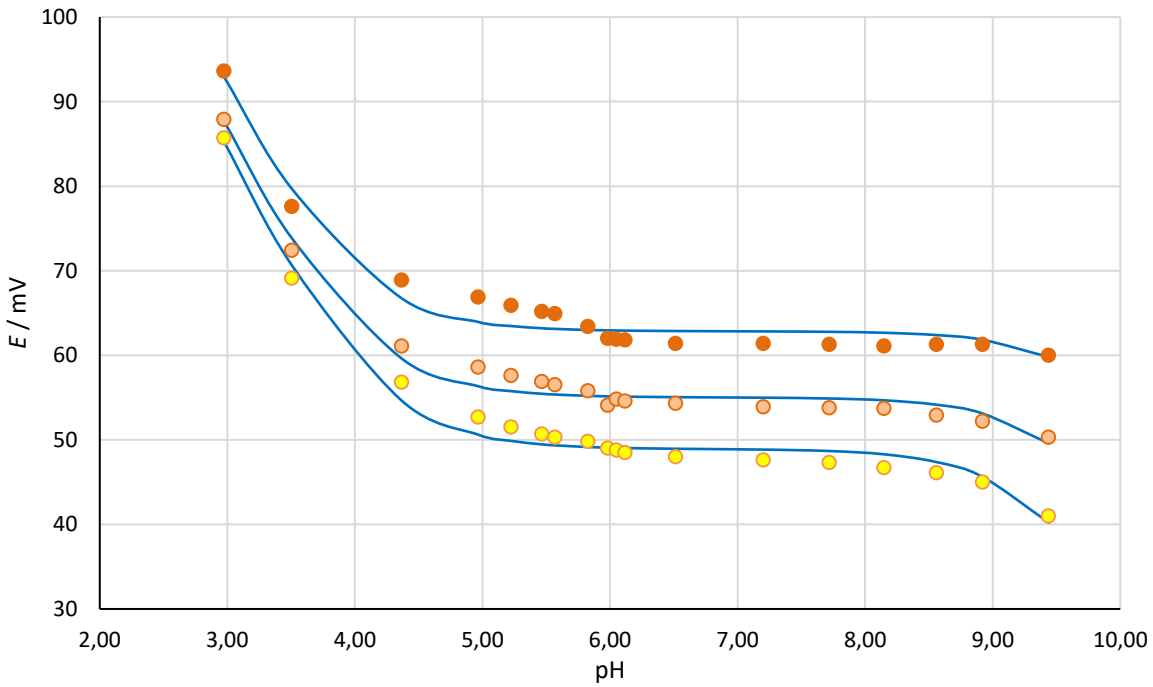
$$\equiv \mathrm{Ti_2O^{-2/3}} + \mathrm{H^+} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{Ti_2OH^{+1/3}} \qquad \log K_2^\circ \tag{5.9}$$

$$\equiv \mathrm{Ti_1OH^{-1/3}} + \mathrm{H^+} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{Ti_1OH_2^{+2/3}} \qquad \log K_1^\circ \tag{5.10}$$

Iz modela i eksperimentalnih podataka izračunate su konstante ravnoteže gornjih reakcija u *P3R* programu pri ionskoj jakosti $I_c = 10^{-3}$ mol/dm^3 i temperaturi od 25 °C. Rezultati su prikazani u Tablici 5.2. Ovisnost površinskih potencijala o pH vrijednosti prikazana je na Slici 5.9.

Eksperimentalno su određeni potencijali dvije različite monokristalne elektrode rutila (TiO_2) kristalnih orijentacija (100) i (110), kao i njihov zajednički potencijal u ovisnosti o pH (pri t = 25 °C, uz propuhivanje argonom). Referentna elektroda za monokristalne i staklenu elektrodu bila je $\mathrm{Ag\,|\,AgCl\,|\,KCl\,(3\,mol\,dm^{-3})}$. Izrada elektroda i vezani eksperimentalni postupci opisani su ranije.

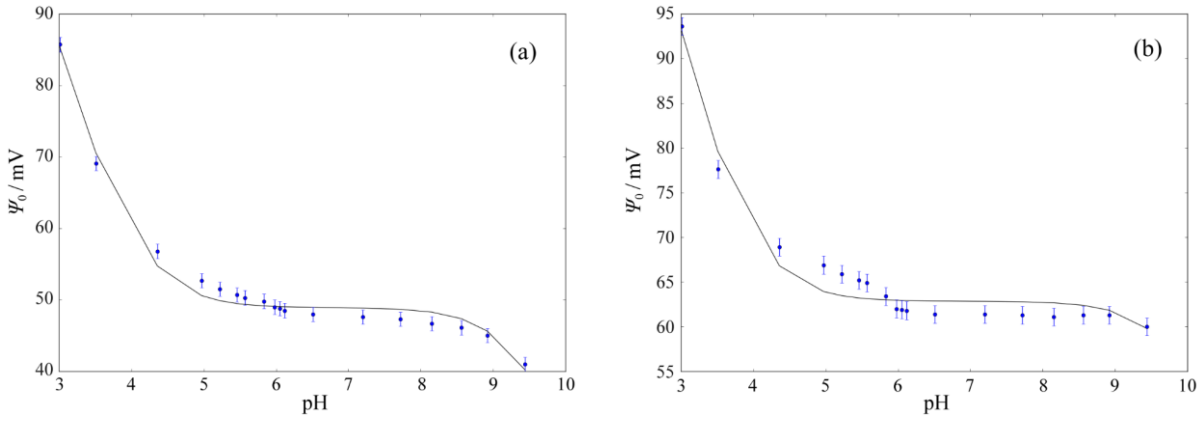
Pokazalo se da su krivulje ovisnosti potencijala o pH za dvije različite elektrode gotovo usporedne, s određenom razlikom u potencijalu između dvije elektrode koja ukazuje na razlike u pojedinim kapacitetima električnog dvosloja.



Slika 5.9. Mjerenje potencijala dvije elektrode rutila (TiO_2), (100), ○ i (110), ●, te potencijala elektroda u kratkom spoju, ◌, u ovisnosti o pH. Primjetan je karakterističan oblik krivulje kakav se opaža kod gotovo svih metalnih oksida.

Na Slici 5.9. prikazani su potencijali monokristalnih elektroda TiO_2 u ovisnosti o pH. Iz ovisnosti potencijala o pH vidljiv je plato čiji nagib je najmanji pri pH ~ 7, što se slaže s pH_{pzp} navedenim u drugim izvorima.

Dobiveni eksperimentalni podatci dovoljno su kvalitetni da bi se na njih mogao primijeniti algoritam za određivanje termodinamičkih parametara pojedinih ploha, te njihovog spoja. Napravljeni su numerički izračuni ravnotežnih parametara dvije različite plohe kristala rutila (TiO_2). Iste elektrode korištene su i za određivanje termodinamičkih parametara elektroda u kratkom spoju. Rezultati su prikazani grafički (Slika 5.10.) i tablično (Tablica 5.2.):



Slika 5.10. Krivulje dobivene primjenom modela površinskih reakcija na eksperimentalno dobivene podatke za plohe TiO_2 (100) (a) i (110) (b) pomoću programa P3R.

Tablica 5.2. Termodinamički parametri dobiveni za dvije različite plohe rutila (100) i (110).

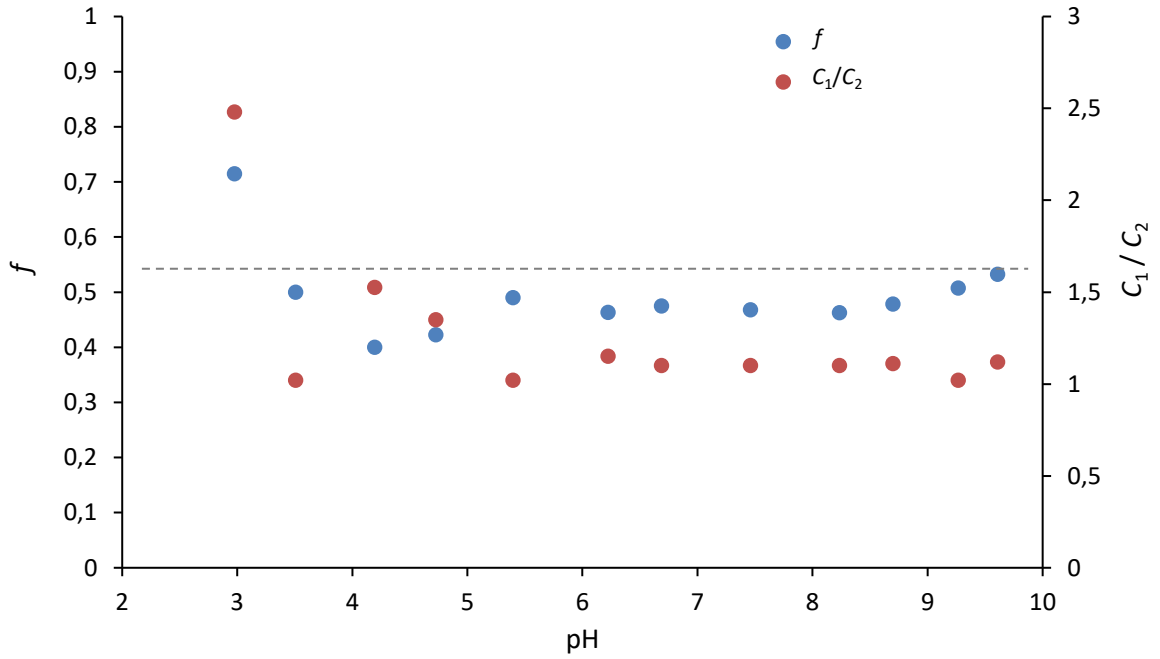
Površina	I_c / mol dm^{-3}	*CN*(O)	površinske reakcije	Γ / nm^{-2}	p*K*
(100)	0,001	1	$\equiv Ti_1OH^{-1/3} + H^+ \rightleftharpoons \equiv Ti_1OH_2^{+2/3}$	7,4	–1,02
		2	$\equiv Ti_2O^{-2/3} + H^+ \rightleftharpoons \equiv Ti_2OH^{+1/3}$	7,4	–12,6
(110)	0,001	1	$\equiv Ti_1OH^{-1/3} + H^+ \rightleftharpoons \equiv Ti_1OH_2^{+2/3}$	5,2	–0,97
		2	$\equiv Ti_2O^{-2/3} + H^+ \rightleftharpoons \equiv Ti_2OH^{+1/3}$	5,2	–12,95

5.4.5. Zajednički potencijal monokristalnih elektroda TiO_2 (100) i (110)

Zajednički potencijal dvije elektrode u kratkom spoju tijekom čitave titracije bio je po vrijednosti između potencijala dvije pojedinačne elektrode, približno na istom relativnom

položaju između dva potencijala (na oko 60 % intervala razlike između potencijala dvije pojedinačne elektrode (Slika 5.9.). Dobiveni koeficijent *f* nije značajno ovisio o pH, primjetna odstupanja na razini su eksperimentalne pogreške.

Iz dobivenih vrijednosti potencijala pojedinačnih ploha i zajedničkog potencijala, izračunat je faktor jakosti plohe za svaku točku potenciometrijske titracije (3.2). Numeričkom simulacijom iz modela paralelnog spoja dva kondenzatora opisanom u poglavlju 3.1.4, dobiven je omjer kapaciteta ekvivalentnih kondenzatora, C_1/C_2. Na slici 5.11 prikazana je ovisnost faktora *f* i omjera C_1/C_2 o pH vrijednosti otopine.



Slika 5.11. Ovisnost faktora jakosti plohe rutila (100), *f*, i omjera kapaciteta ekvivalentnih kondenzatora, C_1/C_2, o pH vrijednosti otopine u paralelnom spoju ploha rutila (100) i (110) pri ionskoj jakosti I_c = 10^{-3} mol dm^{-3} i temperaturi od 25 °C. Omjer C_1/C_2 dobiven je numeričkom simulacijom iz modela paralelnog spoja dva kondenzatora

Iz prikaza ovisnosti faktora *f* o pH, odnosno povezanog omjera kapaciteta nije moguće izračunati pojedine uključene kapacitete, no iz samog postojanja ovisnosti omjera kapaciteta o pH može se zaključiti da u ovom slučaju na mjerenje osim kapaciteta kristala utječu i kapaciteti dvosloja (koji su ovisni o pH otopine). S obzirom na teorijski zajednički kapacitet serijski spojenih kapaciteta to je moguće samo ako se radi o kapacitetima bliskih vrijednosti, odnosno istog reda veličine (ukoliko je jedan kapacitet znatno veći od drugoga, zajednički kapacitet dva

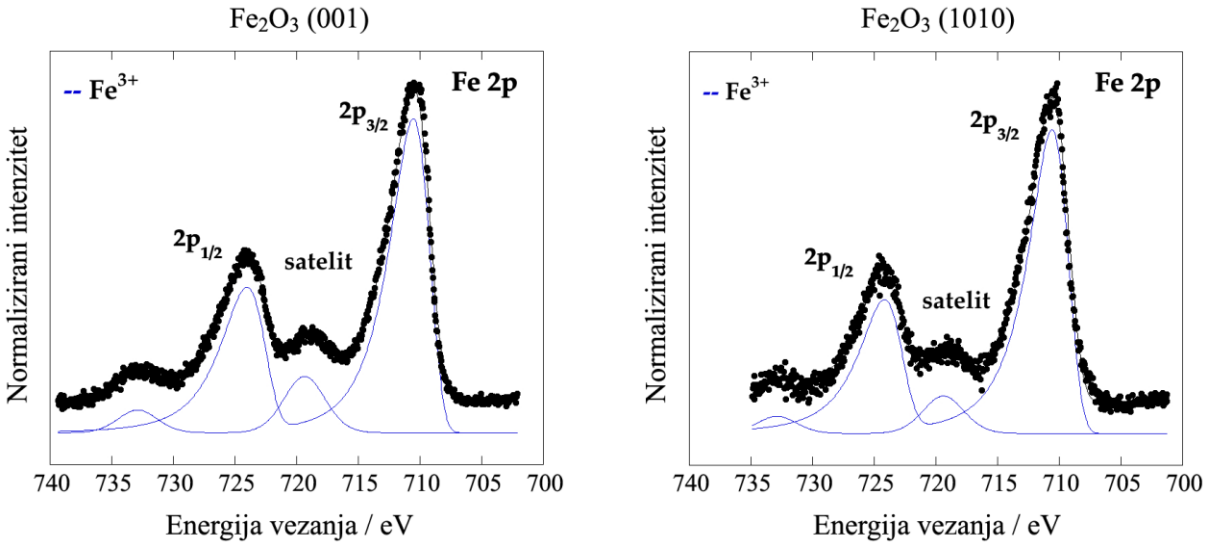
serijski spojena kondenzatora uvijek je manji od vrijednosti manjeg kapaciteta, a ukoliko su kapaciteti bliskih vrijednosti, tada je sumarni kapacitet približan polovici vrijednosti pojedinog kapaciteta).

Dobiveni rezultati pokazuju razlike između pojedinih ploha TiO_2 koje se mogu objasniti razlikom u strukturi i koncentraciji površinskih skupina u skladu s MUSIC i CD MUSIC modelima. Ispitana ovisnost potencijala kristala u kratkom spoju o pH u skladu je s pretpostavljenim kapacitivnim mehanizmom prijenosa potencijala kroz kristal ($1 < f < 0$) i postavljenim modelom tijela kristala kao kondenzatora.

5.5. Svojstva ploha monokristala α-Fe_2O_3

5.5.1. Utvrđivanje kemijskog sastava površine monokristalā α-Fe_2O_3 metodom XPS

XPS spektri (Slika 5.12.) su prilagođeni za oba uzorka, (001) i (1010) istim Voigtovim profilima za 2p doprinos i satelit. Za prilagodbu Fe 2p spektara korišten je asimetrični Voigtov dublet. Fe 2p spektri su normalizirani po intenzitetu, a BE je postavljena na istu razinu za sve Fe $2p_{3/2}$ signale (plohe (001) i (1010) se ponašaju nešto drukčije od ostalih, BE su pomaknute prema višim energijama vjerojatno zbog istih razloga kao i u slučaju CeO_2).



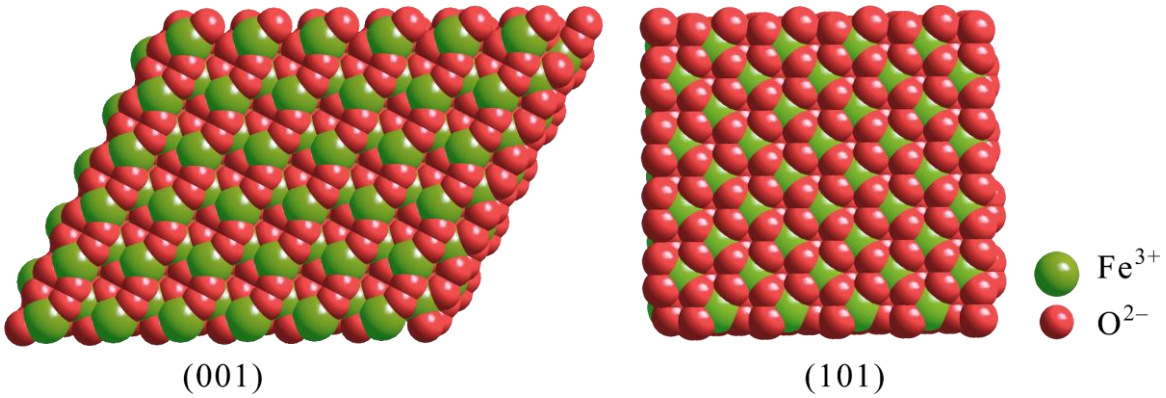
Slika 5.12. XPS spektri uzoraka α-Fe_2O_3, površinskih orijentacija (001) i (1010) prilagođeni istim Voigtovim profilima za 2p doprinos i satelit.

Uzorci (001) i (1010) ne pokazuju metalni signal nego samo izraženi signal s Fe (III) s pridruženim satelitom, uz Fe(III) i s Fe(II) signale (mješavina Fe_2O_3 i malo FeO).Uzorci (001) i (1010) ne pokazuju metalni signal nego samo izraženi signal s Fe (III) s pridruženim satelitom, uz Fe(III) i s Fe(II) signale (mješavina Fe_2O_3 i malo FeO).

O 1s isto kao i u slučaju CeO_2 pokazuje OH komponente (negdje i jako izražene), uz dominantni doprinos Fe–O veza.

5.5.2. Struktura površina hematita, α-Fe_2O_3 (001) i (101)

Željezov atom u kristalnoj strukturi hematita koordiniran je sa šest kisikovih atoma, naboj željezovog iona je (+3) iz čega slijedi da je red veze prema Paulingovu pravilu jednak 1/2. Kisikovi atomi su koordinirani s dva željezova i dva susjedna kisikova atoma. Na Slici 5.13. prikazane su dvije površine hematita, (001) i (101).



Slika 5.13. Površine hematita, α-Fe_2O_3 (001) i (101) nacrtane u programu *Crystal Impact Diamond*.

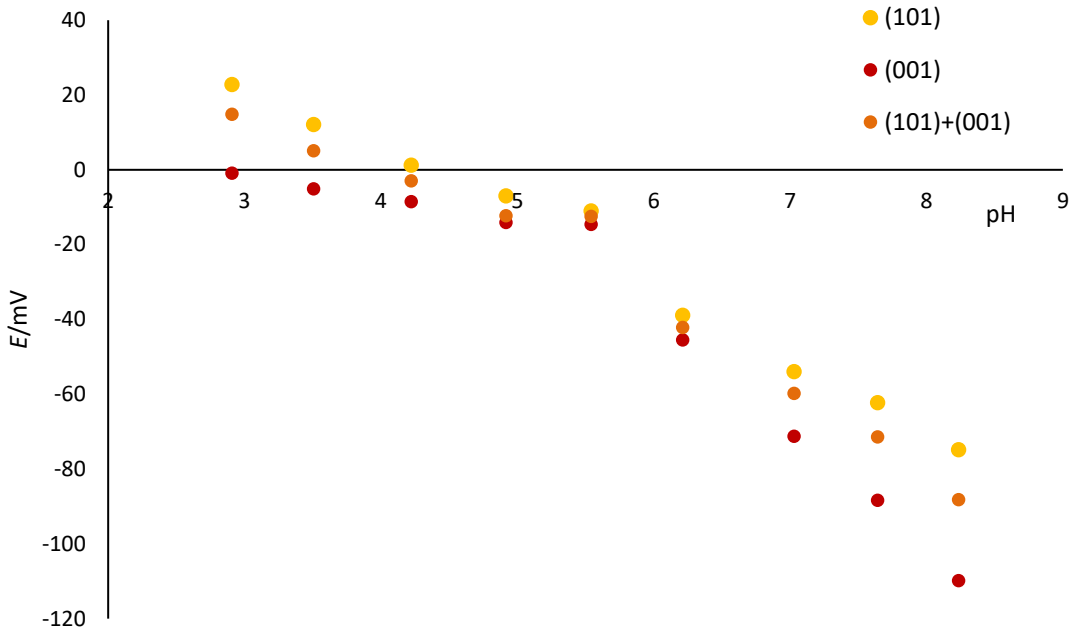
Površina hematita (001) ima terminalne željezove atome četverostruko koordinirane i dvostruko više terminalnih kisikovih atoma koji su dvostruko koordinirani. Hidrolizom površine nastaje površinska aktivna skupina ≡Fe_2OH. Površinska koncentracija iznosi 12,38 nm^{-2}. Površina (101) ima samo terminalne kisikove atome koji su dvostruko koordinirani. Površinska koncentracija iznosi 14,62 nm^{-2}. Obje površine, (001) i (101), imaju samo jednu aktivnu skupinu što je poseban slučaj MUSIC modela.[157] Na površini s jednom aktivnom skupinom protonacija se događa u dva koraka.

$$\equiv Fe_2O^{-1} + H^+ \rightleftharpoons \equiv Fe_2OH \quad (5.11)$$

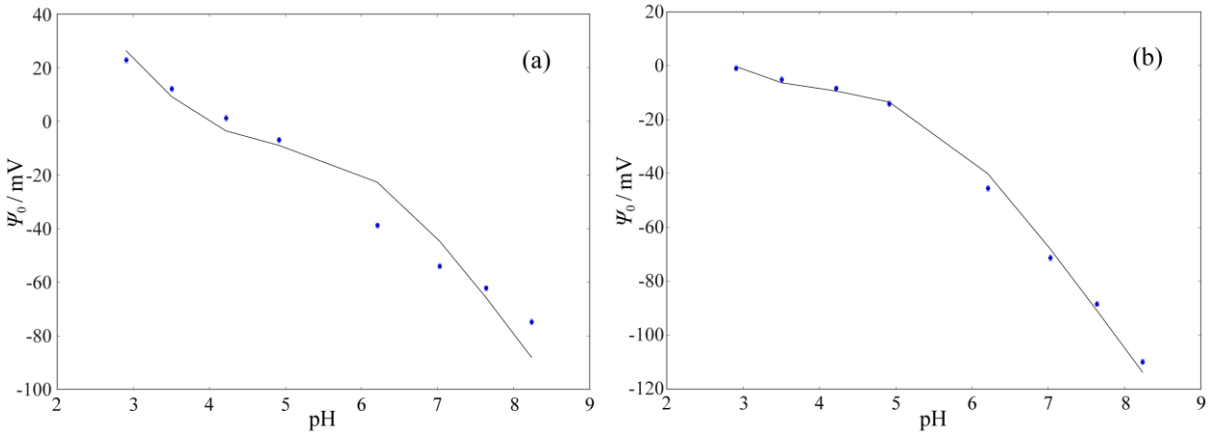
$$\equiv Fe_2OH + H^+ \rightleftharpoons \equiv Fe_2OH_2^{+1} \quad (5.12)$$

5.5.3. Potenciometrijska titracija dvije plohe, obrada u P3R

Eksperimentalno izmjerena ovisnost površinskih potencijala o pH vrijednosti prikazana je na Slici 5.14. Iz modela i eksperimentalnih podataka, pomoću programa *P3R*, izračunate su konstante ravnoteže reakcija protonacija pri ionskoj jakosti $I_c = 10^{-3}$ mol/dm^3 i temperaturi od 25 °C. Rezultati su prikazani na Slici 5.15. i u Tablici 5.3.



Slika 5.14. Ovisnost površinskog potencijala ploha hematita (001) i (101) i zajedničkog potencijala dviju ploha međusobno spojenih električkim kontaktom o pH vrijednosti vodene otopine elektrolita ionske jakosti $I_c = 10^{-3}$ mol dm^{-3} pri 25 °C.

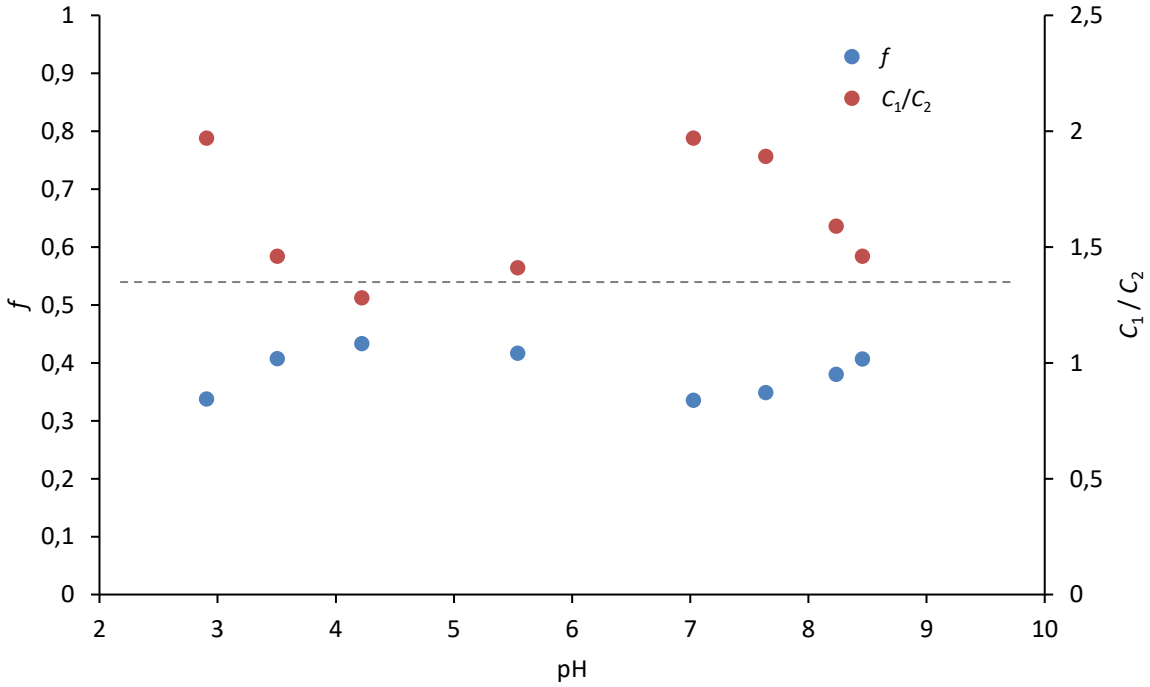


Slika 5.15. Krivulje dobivene primjenom modela površinskih reakcija na eksperimentalno dobivene podatke za plohe (100) (a) i (110) (b) pomoću programa P3R.

Tablica 5.3. Konstante ravnoteže reakcija na površinama hematita (001) i (101) pri ionskoj jakosti $I_c = 10^{-3}$ mol dm^{-3} i temperaturi od 25 °C dobivene u programu *P3R*.

Površina	I_c / mol dm^{-3}	*CN*(O)	površinske reakcije	Γ / nm^{-2}	p*K*
(001)	0,001	2	$\equiv Fe_2O^{-1} + H^+ \rightleftharpoons \equiv Fe_2OH$	12,38	8,77
			$\equiv Fe_2OH + H^+ \rightleftharpoons \equiv Fe_2OH_2^{+1}$		–1,18
(101)	0,001	2	$\equiv Fe_2O^{-1} + H^+ \rightleftharpoons \equiv Fe_2OH$	14,62	8,15
			$\equiv Fe_2OH + H^+ \rightleftharpoons \equiv Fe_2OH_2^{+1}$		$-7{,}38 \times 10^{-4}$

Iz dobivenih vrijednosti potencijala pojedinačnih ploha i zajedničkog potencijala, izračunat je faktor jakosti plohe za svaku točku potenciometrijske titracije. Numeričkom simulacijom iz modela paralelnog spoja dva kondenzatora, dobiven je omjer kapaciteta ekvivalentnih kondenzatora, C_1/C_2. Na Slici 5.16. prikazana je ovisnost faktora f i omjera C_1/C_2 o pH vrijednosti otopine.



Slika 5.16. Ovisnost faktora jakosti plohe hematita (001), *f*, i omjera kapaciteta ekvivalentnih kondenzatora, C_1/C_2, o pH vrijednosti otopine u paralelnom spoju ploha hematita (001) i (101) pri ionskoj jakosti $I_c = 10^{-3}$ mol dm^{-3} i temperaturi od 25 °C. Omjer C_1/C_2 dobiven je numeričkom simulacijom iz modela paralelnog spoja dva kondenzatora.

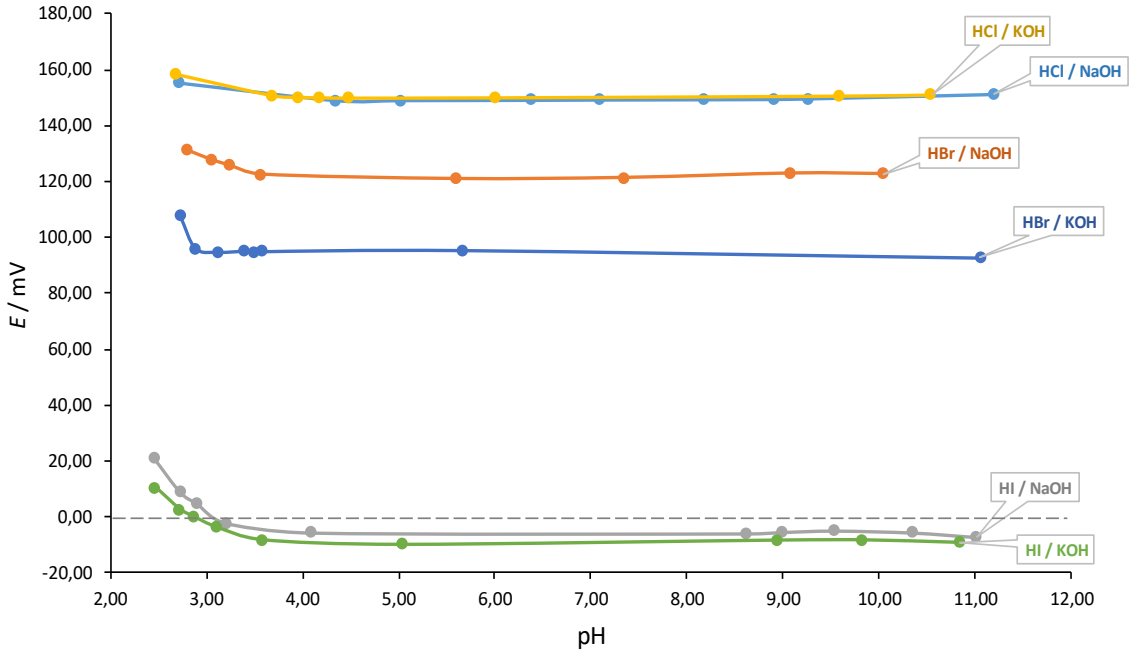
Ovisnost površinskog potencijala hematita pokazuju razlike između pojedinih ploha TiO_2 koje se i u ovom slučaju mogu objasniti razlikom u strukturi i koncentraciji površinskih skupina, što je u skladu s MUSIC i CD MUSIC modelima. Ispitana ovisnost potencijala kristala u kratkom spoju o pH, zajedno s dobivenim vrijednostima faktora f ($1 < f < 0$) također ukazuje na nefaradayski način prijenosa potencijala kroz kristal.

5.6. Utjecaj različitih vrsta aniona i kationa na površinski potencijal kvarca (SiO_2)

5.6.1. Ovisnost površinskog potencijala SiO_2 o sastavu otopine

Iako je ovisnost potencijala kristalnih elektroda o pH odnosno o koncentraciji H^+ iona najizraženija, pojedine kristalne elektrode pokazale su i osjetljivost na vrstu kationa ili aniona soli prisutne u otopini. Na ova način potenciometrijski je proučena elektroda napravljena od kristala kvarca orijentacije (0001). Usporedno s eksperimentalnim dijelom postavljen je i računalni model odnosno simulacija razdiobe iona uz površinu kvarca.[158]

Mjerenjem vrijednosti potencijala monokristalne elektrode u ovisnosti o pH vrijednostima dobivene su krivulje prikazane na Slici 5.17.:



Slika 5.17. Potenciometrijske titracije monokristalne elektrode od kvarca u različitim otopinama elektrolita.

Jedina površinska reakcija koja se odvija na međupovršini kvarc/vodena otopina elektrolita je protonacija siloksidne skupine:

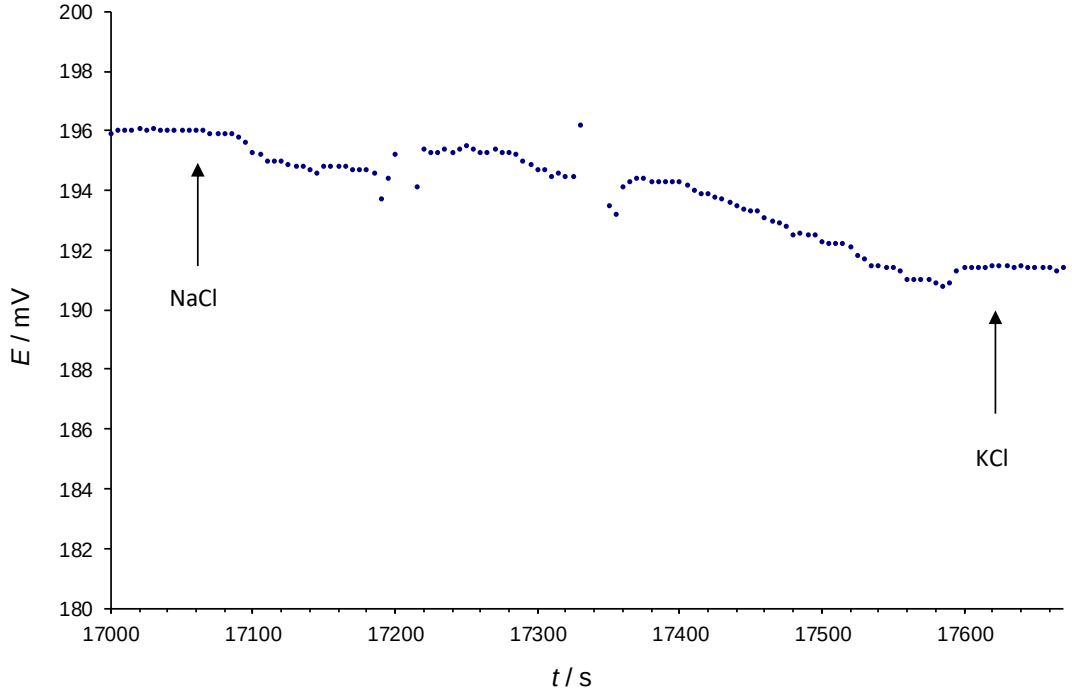
$$\equiv SiO^{-1} + H^{+} \rightleftharpoons \equiv SiOH \tag{5.13}$$

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da nema značajne razlike u potencijalu u slučaju titracija s NaOH i KOH. Također, vidljivo je da potencijal obrnuto proporcionalan veličini aniona. U prisustvu jodidnih iona dolazi do značajnijeg pada potencijala. Pretpostavka je da u slučaju joda može doći do specifične adsorpcije na monokristal kvarca. Potenciometrijska titracija je potvrdila slaganje s Hofmeisterovim nizom.

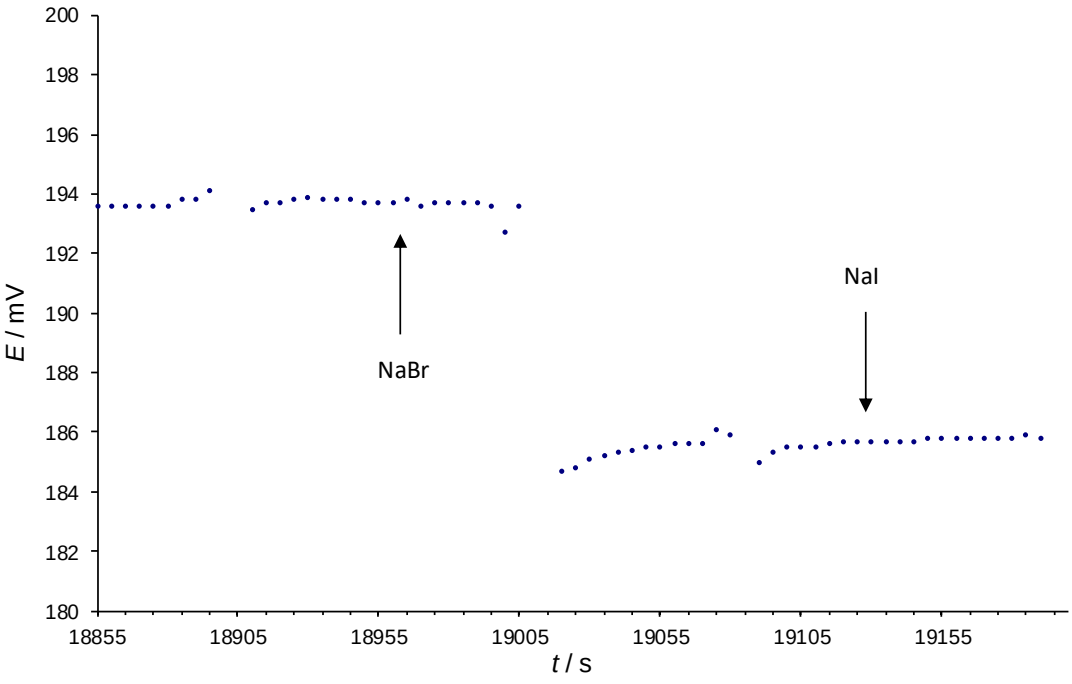
Primijećeno je da elektroda reagira samo u uskom pH području (oko pH = 3), a pri višim pH ne dolazi do reakcije te je iz krivulja uočljiv široki plato – u tom području se nalazi pH_{pzc} – što je u skladu s literaturnim podacima. U lužnatom dijelu titracije, već pri pH > 9 primijećena je izražena nestabilnost mjerenog potencijala s povećanim oscilacijama potencijala, što ukazuje na kemijske procese na samoj elektrodi – odnosno na pojavu otapanja kvarca.

Mjerenjem ovisnosti potencijala monokristalne elektrode o sastavu otopine metodom brzih izmjena otopina uočeni su isti trendovi kao u slučaju potenciometrijskih titracija. Nema značajnih razlika između kloridinih i bromidnih soli, dok je kod jodida vidljiv značajniji pad potencijala (Slike 5.18. i 5.19.).

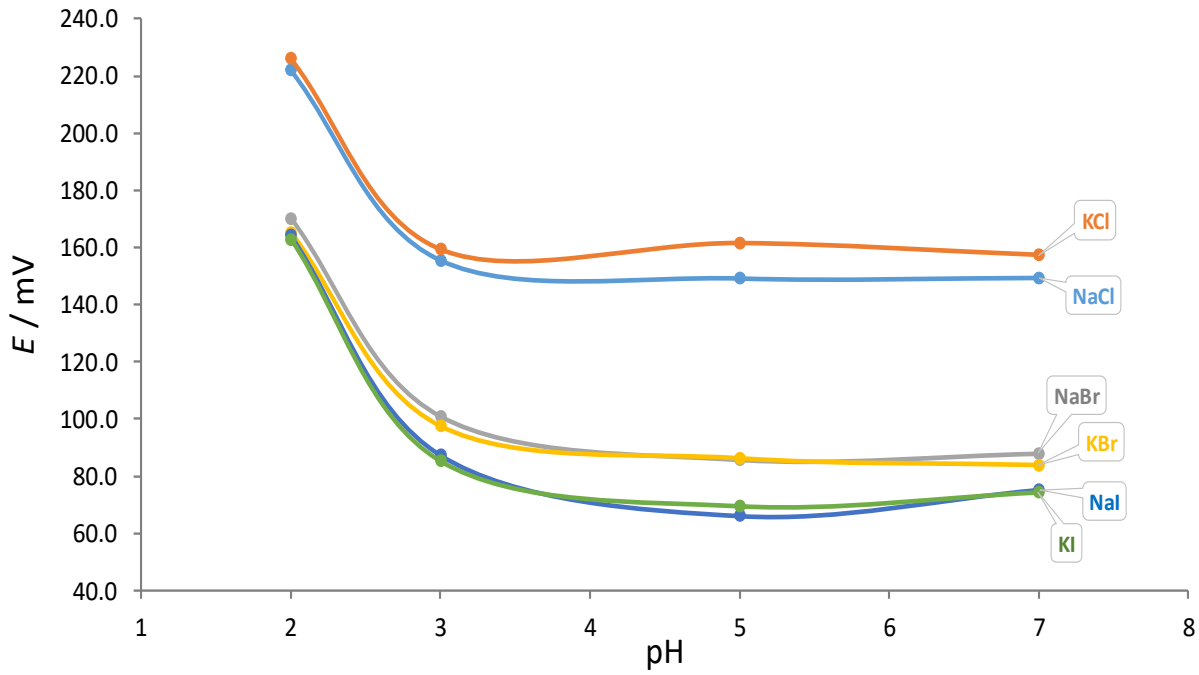
Razlika potencijala otopina natrijevih soli i kalijevih soli iznosila je oko 5 mV, što je na granici razlučivosti metode (Slika 5.20.).



Slika 5.18. Ovisnost potencijala monokristalne elektrode o sastavu otopine (NaCl, KCl) pri brzim izmjenama otopine.



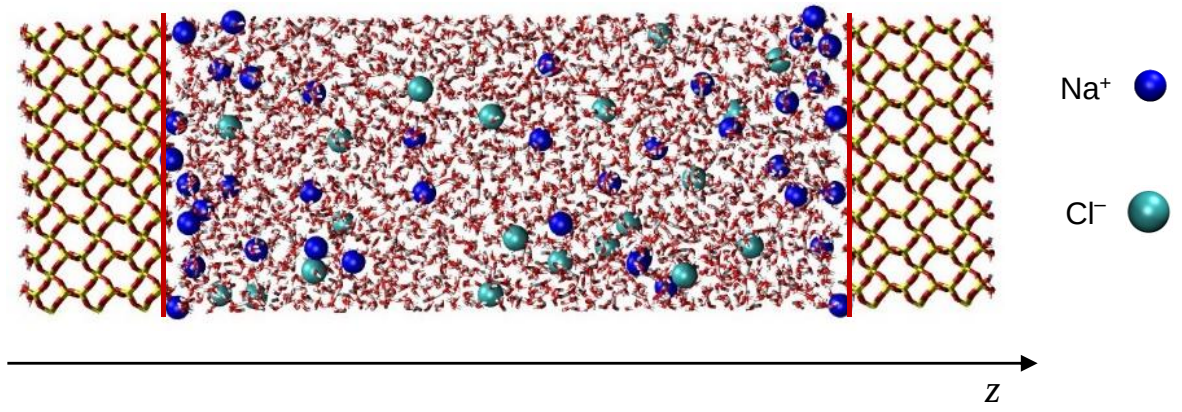
Slika 5.19. Ovisnost potencijala monokristalne elektrode o sastavu otopine (NaBr, NaI) pri brzim izmjenama otopine.



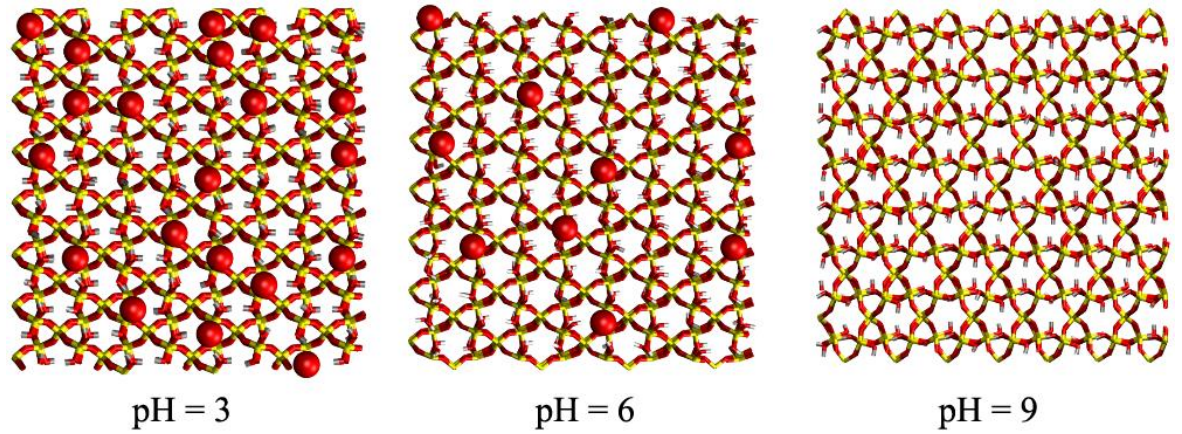
Slika 5.20. Ovisnost površinskog potencijala monokristalne elektrode o pH i o sastavu otopine, pri ionskoj jakosti I_c = 0,001 mol dm^{-3}, t = 25 °C.

5.6.2. Usporedba s računalnim modelom razdiobe iona uz površinu kvarca, SiO_2 (0001)

Eksperimentalni rezultati navedeni u ovoj disertaciji objavljeni su u radu Brkljača i dr.,[158] u kojem su napravljene i ovdje opisane usporedbe s molekularno dinamičkim (MD) simulacijama. Za potrebe izvođenja simulacija plohe kvarca orijentacije (0001) odabrano je polje sila autora Emami i dr.,[159] koje omogućava modeliranje utjecaja pH na površinu kristala kvarca, što se postiže variranjem udjela površinskih siloksidnih skupina (≡SiO$^-$) (0 %, 9 % i 18 % siloksidnih skupina koje odgovaraju pH ≈ 3 (pH$_{pzc}$), pH ≈ 6 i pH ≈ 9).[159] Ioni u sustavu opisani su kompatibilnim standardnim Amber poljem sila,[160], dok su molekule vode opisane standardnim TIP3P modelom. Simulacije su napravljene korištenjem programa GROMACS,[161]. Sveukupno simulirano je 12 sustava s četiri vrste soli (NaCl, NaBr, KCl, KBr) i tri pH vrijednosti. Primjer jedne takve simulacijske "kutije" prikazan je na Slici 5.21. Odgovarajuća distribucija deprotoniranih siloksidnih skupina prikazana je na Slici 5.22.



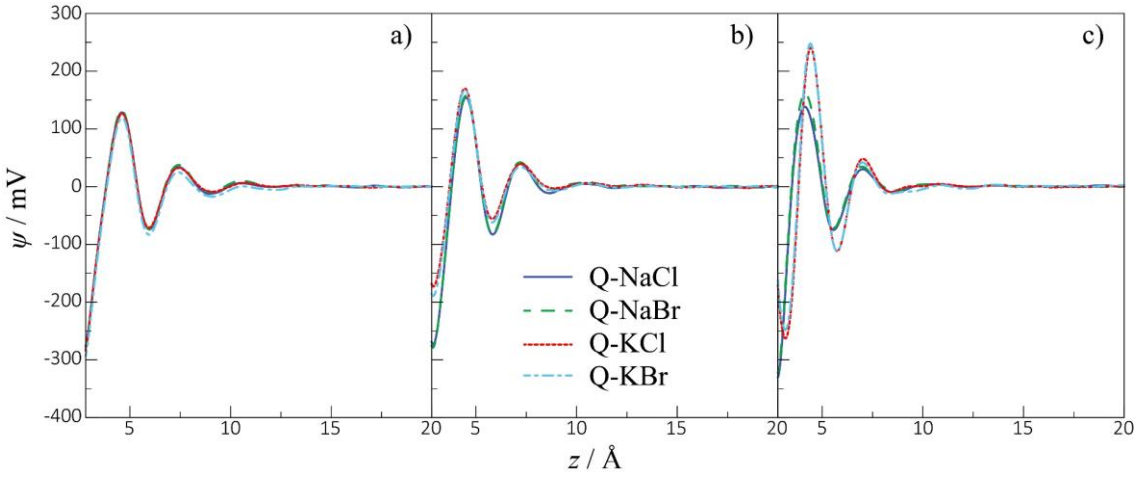
Slika 5.21. Simulacijska "kutija" vodene otopine NaCl između dvije plohe kvarca, SiO_2 (0001), pri pH ≈ 6.[158]



Slika 5.22. Modeli površine kvarca, SiO_2 (0001) (duž osi z, v. Sliku 5.21.) koje sadrže 0 %, 9 % i 18 % siloksidnih skupina, pri pH ≈ 3, pH ≈ 6 i pH ≈ 9. Kisikovi atomi, odnosno nabijene siloksidne skupine prikazane su crvenom bojom.[158]

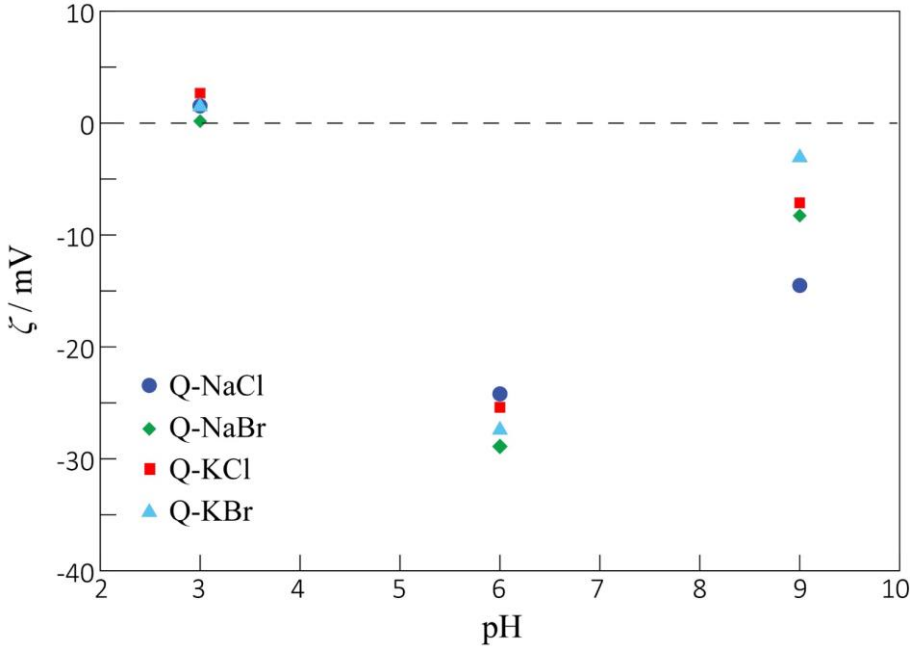
MD simulacije dale su profile elektrostatskih potencijala (Q) (Slika 5.23.), koji su dobiveni dvostrukom integracijom distribucije naboja.

Premda elektrostatski potencijali pokazuju vrlo slične profile pri pH = 3 i pH = 6, u bazičnim uvjetima (pH = 9) ističe se razlika sustava Q-NaCl i Q-NaBr u usporedbi sa sustavima Q-KCl i Q-KBr. Do ove razlike dolazi zbog dva efekta: različite distribucije Na^+ i K^+ na negativno nabijenoj površini kvarca pri pH = 9 (Slika 5.23, desno), i različite orijentacije molekula vode.



Slika 5.23. Elektrostatski potencijal na međupovršini kvarc, SiO_2 (0001) / vodena otopina elektrolita pri a) pH = 3, b) pH = 6, i c) pH = 9.[158]

Poznavajući elektrostatski potencijal, moguće je izračunati i ζ-potencijal (2.14). Međutim, pronađeno je da nije moguće precizno definirati položaj klizne ravnine na kojoj se definira ζ-potencijal.[162] U ovom slučaju ζ-potencijali procijenjeni su korištenjem distribucije naboja i profila viskoznosti okomitog na promatrane plohe, te su dobivene procjene relativnog odnosa potencijala između otopina soli, što je dovoljno za usporedbe s eksperimentalno dobivenim podacima. Dobiveni ζ-potencijali prikazani su u ovisnosti o pH na Slici 5.24.



Slika 5.24. Izračunate vrijednosti ζ-potencijala simuliranog sustava kvarc, SiO_2 (0001) pri tri pH vrijednosti za vodene otopine: (●) NaCl, (♦) NaBr, (■) KCl i (▲) KBr, c = 0,4 mol dm^{-3}.

Prema očekivanjima, na neutralnoj površini kvarca pri pH = 3 = pH_{pzc}, ζ-potencijal teži nuli za sve otopine elektrolita. Pri pH = 6 primjećuju se negativne vrijednosti ζ-potencijala, oko –25 mV. Q-NaBr pokazuje najnegativnije vrijednosti, dok Q-KCl daje najmanje negativne vrijednosti. Kod aniona primjećuje se da bromidi više doprinose negativnom potencijalu u usporedbi s kloridima, što se slaže i s eksperimentalno dobivenim vrijednostima mjerenja površinskog potencijala kvarca monokristalnom elektrodom.

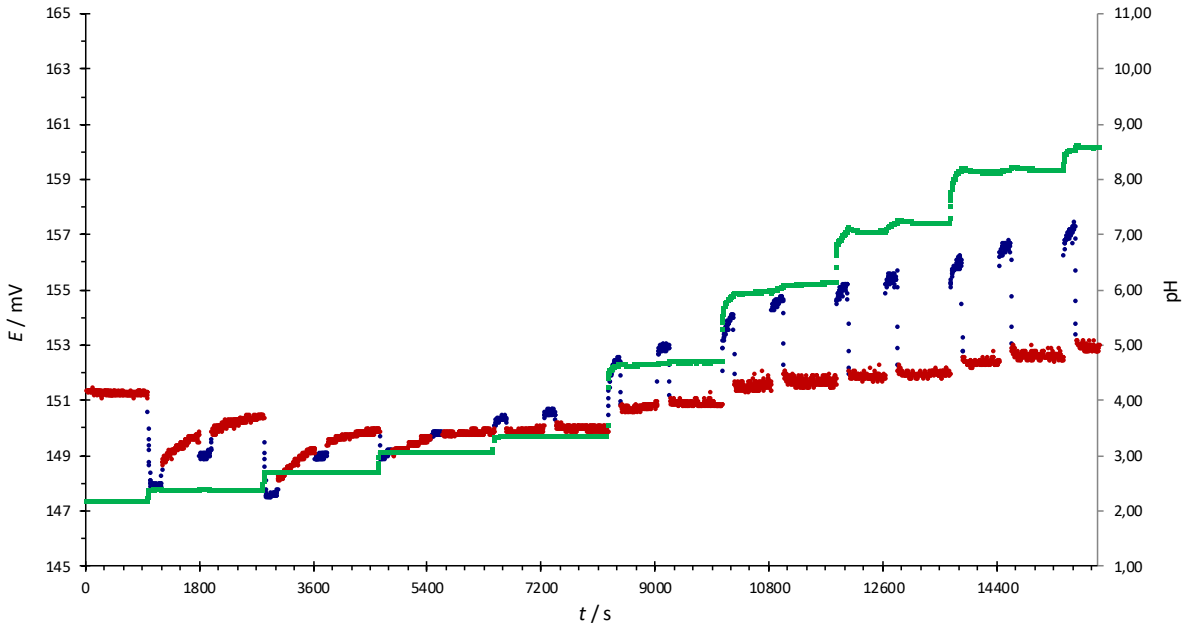
Premda strogo gledajući SiO_2 zbog svojih svojstava nije dio skupine metalnih oksida koja je primarno proučavana, SiO_2 se pokazao kao dobar materijal za proučavanje sekundarnih učinaka otopine elektrolita na površinski potencijal metalnih oksida. Pokazano je da osim reakcija protonacije površinskih skupina, na površinski potencijal znatno mogu utjecati i drugi ioni prisutni u otopini, a koji se ne vežu izravno na aktivne skupine na površini. Osim toga, modeliranjem je pokazano da se na površini SiO_2 događa i stvaranje relativno uređenog sloja vode (tzv. *ice water*) koji usmjerenošću molekula vode može utjecati na površinski potencijal.

5.7. Utjecaj protoka otopine uz površinu monokristala na izmjereni potencijal monokristalne elektrode

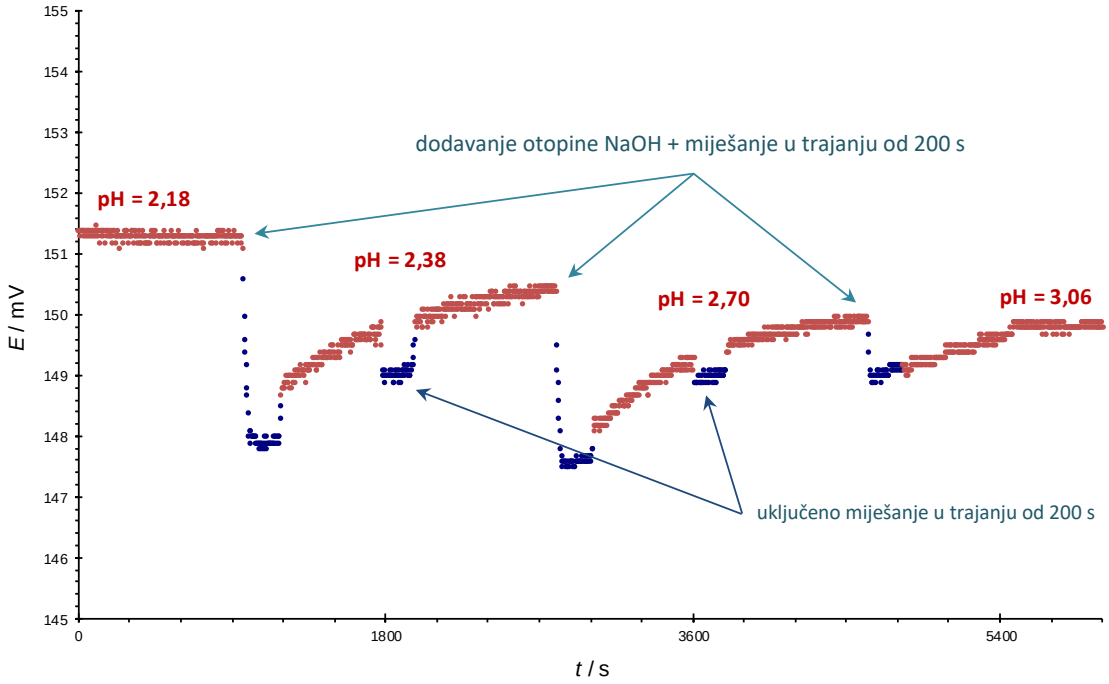
5.7.1. Ovisnost utjecaja miješanja otopine na potencijal monokristalnih elektroda o pH

Rezultati proučavanja utjecaja miješanja otopine na potencijal monokristalnih elektroda u ovisnosti o pH i brzini miješanja zbog specifičnosti uočenog učinka prikazani su grafički. Kiselo-bazna potenciometrijska titracija pomoću monokristalne elektrode prikazana je na Slici 5.25.

Ispitan je utjecaj koncentracije elektrolita (pri konstantnom pH i brzinom miješanja) na potencijal odabranih monokristalnih elektroda. Koncentracije elektrolita kontrolirane su dodatkom odgovarajućih inertnih vodenih otopina elektrolita.[163–165] Nakon svakog dodatka otopine elektrolita uključena je magnetska miješalica (magnetska miješalica 728, Metrohm, Švicarska) i postavljena je brzina miješanja od oko 600 rpm na period od 200 s, nakon čega je ugašena. Nakon postizanja stabilnog očitanja potencijala (dE/dt < 0,1 mV/min), postupak je ponovljen.



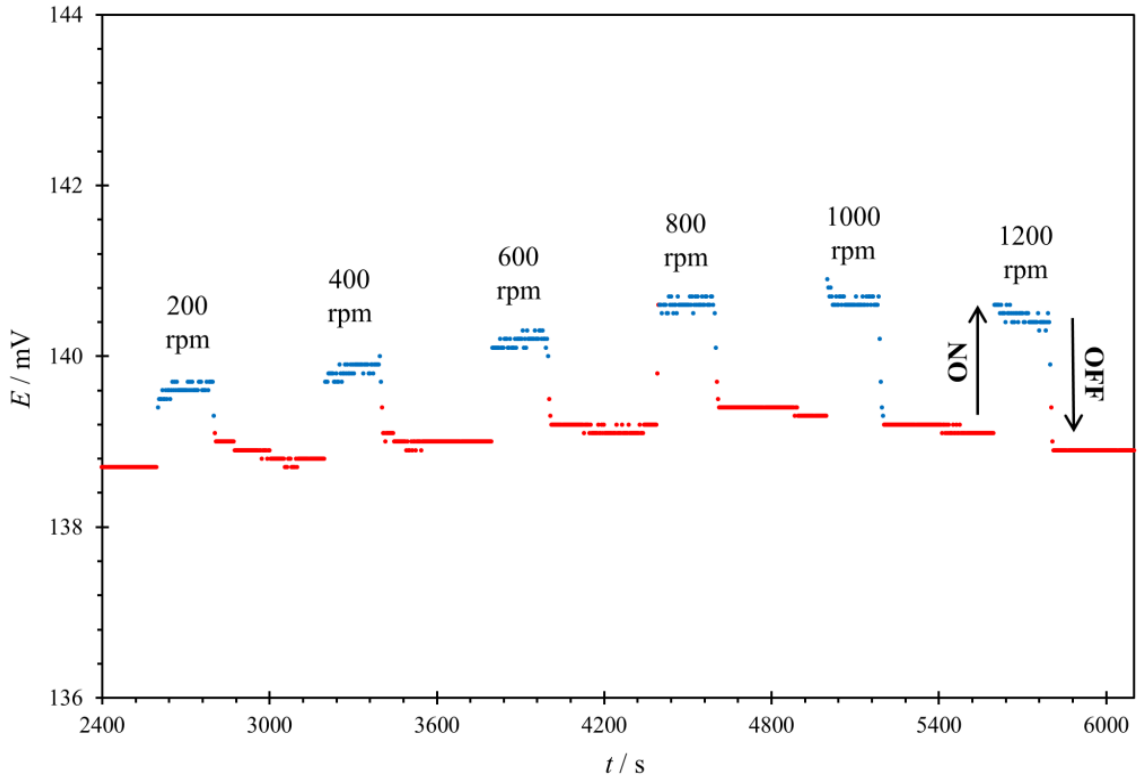
Slika 5.25. Potenciometrijska titracija monokristalne elektrode od hematita, α-Fe_2O_3 (0001). Potencijal elektrode bez miješanja (●), s uključenim miješanjem (●), i pH izmjeren pomoću staklene elektrode (■). pH je kontroliran dodatcima NaOH u otopinu HCl. Miješanje je postignuto magnetskom miješalicom, otopina je termostatirana na (25,0 ± 0,1) °C u atmosferi argona.



Slika 5.26. Uvećanje kiselog područja Slike 5.25. Utjecaj miješanja na mjereni potencijal monokristalne elektrode od hematita, α-Fe_2O_3 (0001) prije, za vrijeme i nakon dodataka lužine s isključenim miješanjem (●), i s uključenim miješanjem (●).

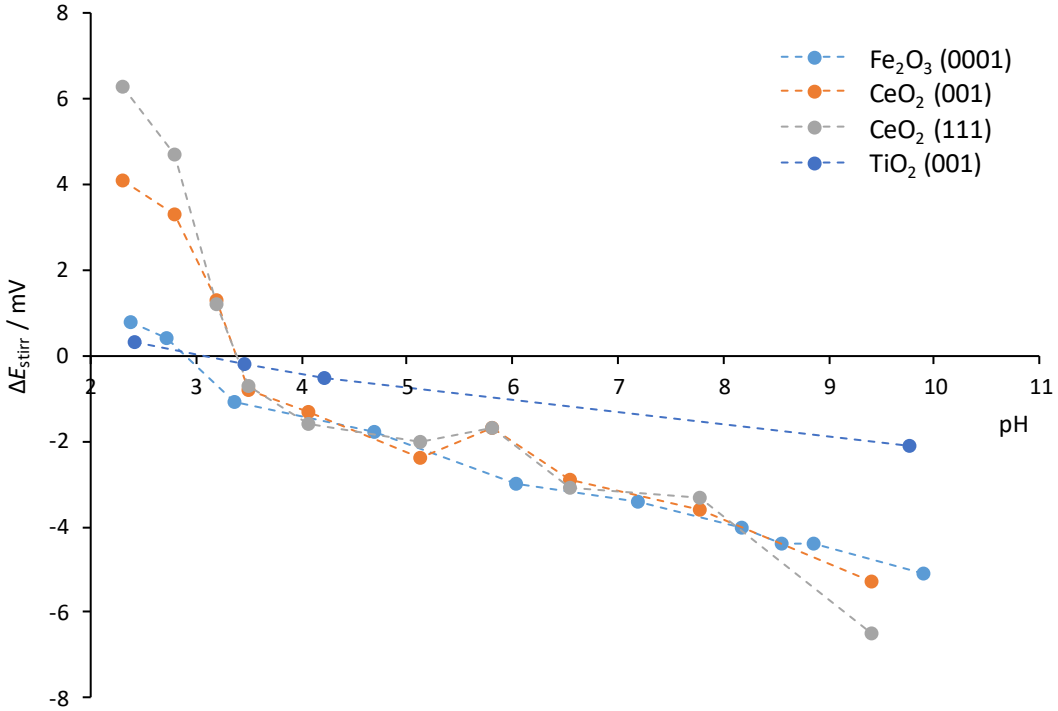
Rezultati su pokazali da povećanje koncentracije elektrolita snižava apsolutne vrijednosti unutrašnjeg površinskog potencijala, te smanjuje utjecaj miješanja na potencijal monokristalne elektrode.

Utjecaj brzine miješanja (od 200 do 2000 rpm), pri stalnoj vrijednosti pH i ionskoj jakosti na izmjerene potencijale monokristalne elektrode od hematita, α-Fe_2O_3 (0001), odnosno na ΔE_{stirr} prikazan je na Slici 5.27. Mjerenja su napravljena pri pH = 5,0 ± 0,2 Tijekom eksperimenta, brzina miješanja inicijalno je namještena na određenu vrijednost nakon čega je miješanje uključeno na period od 200 s, zatim je isključeno. Postupak je ponavljan za različite brzine miješanja. Rezultati su pokazali da povećanje brzine miješanja povećava i izmjereni ΔE_{stirr}.



Slika 5.27. Utjecaj brzine miješanja na potencijal monokristalne elektrode od hematita, α-Fe_2O_3 (0001). Promjene potencijala ovise o brzini miješanja, no pri sve većim brzinama ovisnost manje dolazi do izražaja. Mjerenja su napravljena u atmosferi argona pri pH = 5,0 ± 0,2, (25,0 ± 0,1) °C i $I_c \approx 0{,}001$ mol dm^{-3} koji je podešen dodatkom otopine NaCl.

Na Slici 5.28. prikazana je ovisnost potencijala miješanja o pH na monokristalnim elektrodama napravljenim od α-Fe_2O_3 (0001), CeO_2 (001), CeO_2 (111), Al_2O_3 (0001), TiO_2 (001) i CaF_2 (111). pH je mjeren pomoću staklene elektrode. Osim na monokristalne elektrode, miješanje također mijenja i potencijal staklene elektrode, no ne toliko da bi to utjecalo na izmjerene pH vrijednosti.



Slika 5.28. Ovisnost utjecaja miješanja otopine o pH na monokristalne elektrode napravljene od α-Fe_2O_3 (0001) (●), CeO_2 (001) (●), CeO_2 (111) (●), TiO_2 (001) (●). pH je kontroliran dodatcima NaOH (0,1 mol dm^{-3}) otopini HCl (0,01 mol dm^{-3}). Za miješanje otopine korištena je magnetska miješalica. Otopina je termostatirana na (25,0 ± 0,1) °C, u atmosferi argona.

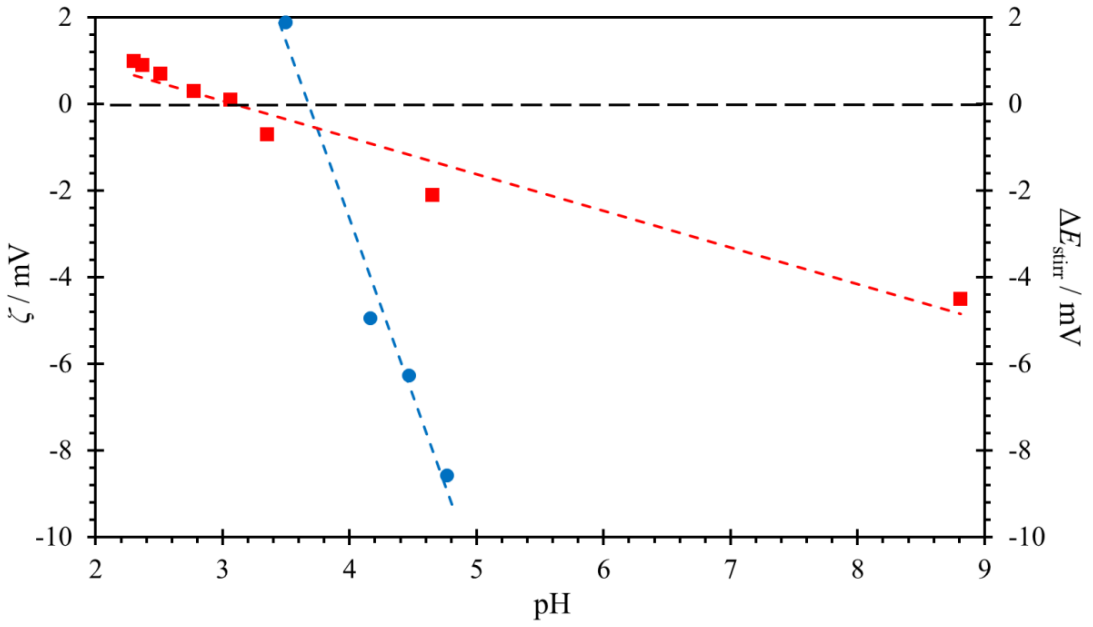
Opažanja: (*i*) odmah po dodatku NaOH, primjećuje se kratkotrajna promjena u izmjerenim potencijalima, i to nagli pad u kiselom području i nagli skok u bazičnom području; (*ii*) gašenje i paljenje magnetske miješalice utječe na izmjerene vrijednosti potencijala, ovisno po pH, I_c i brzini miješanja, odnosno protoka otopine uz kristal; (*iii*) dodatak kiseline ili lužine ne utječe na vrijednosti ΔE_{stirr} ali utječe na vrijeme potrebno da se dođe do ravnoteže odnosno stabilizacije potencijala (sporije ako je pH < pH_{iep}, brže ako je pH > pH_{iep}); (*iv*) brzo uravnoteženje nakon gašenja miješalice u bazičnom području u usporedbi s vremenom uravnoteženja u kiselom području ukazuje na ovisnost brzine reakcije površinske protonacije o

pH. Produljeno vrijeme uravnoteženja ukazuje na to da ta reakcija nije isključivo difuzijom kontrolirani proces.

Iz ovih opažanja, zajedno s mjerenjima električnog otpora mogu se izvesti zaključci o prijenosu naboja, distribuciji iona i razmještaju molekula vode u blizini površine elektrode.

pH vrijednost pri kojoj vrijedi $\Delta E_{stirr} = 0$, pH_{stirr} za sve ispitane metalne okside nalazi se u uskom području između pH = 2 i pH = 3,3 (Slika 5.28.). Pri pH > pH_{stirr} opaženo je povećanje izmjerenog potencijala, dok je u kiselom području promjena potencijala suprotnog predznaka Vrijednost pH_{stirr} ne bi se trebala dovoditi u vezu s točkom pH_{pzp} kristala, koja potiče od termodinamičkih konstanti ravnoteža međupovršinskih reakcija. Kod većine istraživanih ploha metalnih oksida,[11,166–168] opažena su široka područja elektroneutralnosti, što otežava određivanje točne vrijednosti pH_{pzp}.

Vrijednost pH_{iep} za iste metalne okside dobivena iz mjerenja potencijala strujanja nalazi se u uskom području pH vrijednosti između pH = 2,0 i pH = 4,5 (Tablica 5.4.). Podrijetlo i potencijala miješanja i potencijala strujanja leži u distribuciji iona u difuznom dijelu električnog međupovršinskog sloja, na različitim udaljenostima od površine odnosno obuhvaćaju različitu „dubinu“ EIL.



Slika 5.29. Usporedni prikaz elektrokinetičkog potencijala strujanja (●) i promjene potencijala prilikom miješanja otopine (■) na monokristalnoj elektrodi od hematita, α-Fe_2O_3 (0001). Ionska jakost otopine bila je $I_c \approx 0{,}01$ mol dm^{-3}, a kontrolirana je dodatkom NaCl. Sustav je termostatiran na (25,0 ± 0,1) °C, u atmosferi argona.

Na relativnoj skali, za sve istraživane površine metalnih oksida, potencijali miješanja slijede trendove elektrokinetičkih ζ-potencijala dobivenih mjerenjima potencijala strujanja.[169] Na Slici 5.29., mjerenja potencijala miješanja za hematit, α-Fe_2O_3 (0001) uspoređena je s mjerenjima potencijala strujanja. Točke u kojima je potencijal miješanja jednak 0 uspoređene su s izoelektričnim točkama istih monokristalnih ploha, kao i s točkama nul-potencijala dobivenim iz mjerenja s koloidnim česticama od istih materijala (Tablica 5.4.).

Tablica 5.4. Točka nul-potencijala miješanja i točke nul-potencijala strujanja za različite monokristalne elektrode, mjerene u otopini NaCl (c = 0,01 mol dm^{-3}), pri (25,0 ± 0,1) °C, u atmosferi argona.

Monokristal	pH_{stirr} ($\Delta E_{stirr} = 0$)	pH_{pzp} ($\Psi_0 = 0$)	pH_{iep} ($\zeta = 0$)
TiO_2 (110)	2,5	6[169]	5,6[169]
α-Fe_2O_3 (0001)	3,0	8[168]	3,5–4,0[169]
CeO_2 (111)	3,4	5,9[170]	

Iz ovoga je očigledno kako izoelektrična točka koincidira s područjem pH u kojemu se opaža najmanji utjecaj miješanja na potencijal, $pH_{stirr} \approx pH_{iep}$.

Poput mjerenja elektrokinetičkih potencijala, zapaženo je da se povećanjem koncentracije elektrolita smanjuje utjecaj miješanja na potencijal monokristalne elektrode.

Osim kvalitativnog istraživanja utjecaja miješanja otopine na izmjerene potencijale monokristalnih elektroda u ovisnosti o pH, istražena je i ovisnost promjene potencijala uslijed miješanja o samoj brzini miješanja (Slika 5.27.). Pronađeno je da je ΔE_{stirr} proporcionalan brzini miješanja. Međutim, ispod određene minimalne brzine učinak nije opažen (< 100 rpm), također, povećanjem brzine miješanja iznad određene vrijednosti (> 1000 rpm) daljnja promjena u ΔE_{stirr} nije se više opažala.

Ovi nalazi ukazuju na to da je učinak miješanja na potencijal monokristalne elektrode posljedica redistribucije iona u električnom međupovršinskom sloju. Potencijal koji nastaje na određenoj udaljenosti od površine metalnog oksida pod utjecajem je i nakupljenih slabo vezanih iona u difuznom sloju EIL, i upravo njihova koncentracija mijenja se s uspostavljenim protokom otopine.

Tijekom mjerenja potencijala monokristalnih elektroda, primijećeno je da se neke elektrode općenito ponašaju vrlo različito od drugih, to se posebno odnosi na vrijeme uravnoteženja, te pojavu histereze koja se ponekad javlja pri povratnim titracijama. To može biti posljedica električkih i strukturnih svojstava kristala koja utječu na distribucije iona unutar EIL i brzine površinskih reakcija.

Pomoću monokristalnih elektroda izmjereni su površinski potencijali kristala nekoliko metalnih oksida (hematit, cerijev dioksid i rutil) u ovisnosti o pH i ionskoj jakosti otopine. Posebna pažnja posvećena je promjenama površinskih potencijala uz ili bez miješanja magnetskom miješalicom, što predstavlja utjecaj brzine protoka tekuće faze uz površinu kristala. Pozitivno nabijenim površinama metalnih oksida potencijal pada povećanjem brzine protoka otopine, što može značiti da su tim procesom obuhvaćeni slabije vezani protuioni i orijentirane molekule vode u vanjskim slojevima električnog međupovršinskog sloja (difuzni sloj). Lokalna promjena koncentracije potencijal odredbenih iona utječe na površinske ravnotežne reakcije. U kiselom području dominantni potencijal odredbeni ioni su H^+ ioni. Uz miješanje, koncentracija H^+ iona uz površinu se smanjuje, što utječe na formiranje više $\equiv MO^z$ površinskih grupa i uspostavom nove ravnoteže. Gašenjem magnetske miješalice, sustav se brzo vraća u stanje početne ravnoteže. Nasuprot tomu, u bazičnom području, kao potencijal odredbena vrsta prevladavaju OH^- ioni. Miješanjem se snižava lokalna koncentracija OH^- iona uz površinu, stvara se više $\equiv MOH^{z+1}$ skupina i površinski potencijal postaje pozitivniji. Oblik krivulje ovisnosti površinskog potencijala o pH, te nul-točka potencijala podudaraju se s izoelektričnom točkom i elektrokinetičkim potencijalima dobivenim iz mjerenja potencijala strujanja. Sporo uravnoteženje unatoč brzim procesima difuzije iona kontrolirano je brzinom površinskih reakcija.

§ 6. ZAKLJUČAK

Određena su električna svojstva određenih ploha monokristala metalnih oksida, te je utvrđena priroda njihovih interakcija. Rezultati mjerenja pojedinačnih i zajedničkih potencijala monokristalnih elektroda primijenjeni su za opis stanja na površinama koloidnih i nanočestica metalnih oksida u vodenim otopinama elektrolita.

Pokazalo se da potenciometrijska kiselo-bazna titracija uz mjerenje potencijala monokristalne elektrode daje uvjerljivo najviše informacija o promatranom sustavu — što zbog intenziteta mjerenog signala, što zbog mogućnosti dobivanja više točaka tijekom jednog mjerenja.

Osim praćenja promjene potencijala kristalne elektrode o pH, moguće je pratiti promjene potencijala kristalne elektrode mijenjanjem drugih svojstva otopine: ionske jakosti (I_c), temperature, te sastava (dodavanje stranih iona ili drugih tvari koje mijenjaju potencijal elektrode).

Mijenjanjem ionske jakosti otopine uz mjerenje potencijala monokristalne elektrode također se mogu dobiti važne informacije vezane uz konstante ravnoteže asocijacije kationa i aniona soli i točku nul-naboja (pH_{pzp}). Problem kod reguliranja ionske jakosti jest uski raspon ionskih jakosti pri kojima je moguće napraviti uspješnu titraciju (iskoristiv raspon je između 1×10^{-3} i 1×10^{-1} mol dm^{-3}). Pri niskim ionskim jakostima nije moguće postići niske i visoke pH vrijednosti (kod kojih je promjena potencijala elektrode najizraženija), dok kod visokih ionskih jakosti ovisnost potencijala elektrode o pH otopine postaje zanemarivo mala i teško mjerljiva.

Uz ranije opisane 1-p*K* i 2-p*K* modele koji opisuju reakcije na međupovršinama danas se uglavnom koriste nešto složeniji MUSIC i CD-MUSIC modeli. Ovi modeli postali su rašireniji u praktičnoj primjeni razvojem računala jer rješavanje njihovih jednadžbi zbog većeg broja varijabli zahtijeva i veću angažiranu računalnu snagu. 1-p*K* i 2-p*K* modeli mogu se promatrati kao posebni slučajevi (CD-)MUSIC modela. Neovisno o sofisticiranosti modela kojim se opisuje neka kristalna površina, dobiveni parametri ne odražavaju nužno i "stvarno" stanje, već su specifični samo uz korišteni model. Isti skup eksperimentalnih podataka na koji se primjene dva različita modela dat će dva različita skupa parametara kojima se opisuje površinska kemijska ravnoteža. U praktičnoj primjeni (npr. reologiji) ta činjenica ne predstavlja poteškoću

jer se fenomenološki uspoređuju parametri dobiveni primjenom jednog, odabranog modela i varijabilnih parametara, bez nužnosti potpunog definiranja mehanizma sustava kojega se promatra.[171]

Tijekom ranijih istraživanja monokristalnih elektroda, u ekvivalentnim strujnim krugovima kristali su simbolički prikazivani isključivo kao otpornici. Električni otpor bilo je jedino svojstvo kristala kojim se objašnjavala mogućnost ili nemogućnost mjerenja površinskog potencijala raspoloživim instrumentima, a povećanjem impedancije voltmetra povećavala se i mogućnost mjerenja kristala sve većih otpora. Mjerenja površinskog potencijala i električnih svojstava nekih kristala međutim dala su neočekivane rezultate koji se nisu mogli objasniti ekvivalentnim strujnim krugovima otpornika, naime, površinski potencijal uspješno je mjeren i u slučajevima kada je istom kristalu izmjeren gotovo neizmjerno velik električni otpor. Dodatno, istraživanja potencijala odvojenih i električki spojenih ploha nekih kristala u ovom radu dala su rezultate koji se ne mogu objasniti paralelnim spojem dva otpornika već (najmanje) dva nabijena kondenzatora.

U ovom radu predstavljeni su realniji ekvivalentni strujni krugovi s paralelnim spojem kondenzatora i otpornika. Ovisno o prirodi samog materijala, odnosno o pretežnom mehanizmu električke vodljivosti (elektronski vodič ili dielektrik), neki metalni oksidi ponašat će se kao otpornici, dok će drugi pokazivati svojstva karakterističnija za kondenzatore.

Bez obzira na pretpostavljeni ekvivalentni strujni krug (otpornici ili kondenzatori), za uspješno mjerenje potencijala monokristalnih elektroda ključno je impedancijsko poboljšanje odnosno strujno pojačalo, kakvo je konstruirano u sklopu izrade ove disertacije.

Promatranjem sustava kao sustava spojenih kondenzatora došlo se do naizgled kontradiktorne situacije gdje se mjeri potencijal "kroz" izolator. No s fizikalnog stajališta, dokle god se mjerenje izvodi voltmetrom visoke impedancije, potencijal se može izmjeriti jer zbog visokog otpora u strujnom krugu ne dolazi do potpunog izbijanja kondenzatora. Isti fizikalni principi koji su omogućili mjerenje površinskog potencijala u ovom radu, kroz električki izolator primjenjuju se i pri izradi različitih senzora i ekrana osjetljivih na dodir.

Istraživanja provedena kako tijekom izrade ovog rada, tako i slična istraživanja drugim metodama ukazala su na postojanje nezanemarivih različitih fenomena, specifičnih za pojedinu tvar ili za određenu morfologiju.

Novija spektrofotometrijska istraživanja veza O–H u staklima osjetljivim na pH[172] dala su rezultate koji ukazuju na postojanje mobilnijih i manje mobilnih (~1000 puta manje mobilnih) H^+ iona u staklu. Omjer mobilnih i manje mobilnih H^+ iona utječe na osjetljivost stakla na pH, a ovisi o sastavu i prirodi stakla. Pronađeno je da mobilnost H^+ ovisi o kisikovom atomu na kojega je vezan. Mobilni H^+ vezani su jakim vodikovim vezama na susjedne terminirajuće kisikove atome (–OH···$^-$O–), dok manje mobilni H^+ ioni nisu vezani vodikovim vezama ili su vezani slabijim vodikovim vezama (–OH · · · O=). Pošto proučavanja staklenih i monokristalnih elektroda povijesno zapravo imaju zajedničko ishodište (na staklenu elektrodu može se promatrati kao na poseban slučaj monokristalne elektrode), ovaj pristup može se primijeniti i na metalne okside. Na ovaj način daje se teorijski doprinos objašnjenju odstupanja ovisnosti površinskog potencijala o pH od idealnog Nernstovog nagiba kakvog pokazuje (idealna) staklena elektroda.

U ovom radu primijenjeni su modeli površinskih reakcija na eksperimentalno dobivene površinske potencijale (Ψ_0) kristala različitih površinskih kristalografskih orijentacija na površinama kristala CeO_2, TiO_2 i Fe_2O_3 i izračunate su konstante ravnoteže protonacije različito koordiniranih aktivnih skupina na istim kristalima ($K_{1,1}$, $K_{1,2}$, $K_{3,1}$, $K_{3,2}$). Površine proučavanih kristala analizirane su i elektronsko-mikroskopskim metodama kako bi se utvrdila kemijska čistoća i eventualne fizičke nepravilnosti na površini. Izmjereni su električki otpori (R) i kapaciteti (C) proučavanih kristala. Ispitana je priroda potencijala izmjerenih na kratko spojenim monokristalnim elektrodama, te je utvrđena i izmjerena nova mjerljiva veličina (bezdimenzijski faktor f) kojom se može fenomenološki opisati međudjelovanje dvije plohe istog kristala. Pomoću dobivenih rezultata postavljen je model ekvivalentnog električnog kruga za kojega je računalnim simulacijama pokazano da je u skladu s eksperimentalno dobivenim rezultatima.

Eksperimentalno su ispitani sekundarni čimbenici za koje je pokazano da mogu značajno utjecati na mjerenja površinskog potencijala. Uz postojanje kiselo-baznih površinskih reakcija moguće je formiranje uređenog površinskog sloja molekula vode, što je pokazano molekularno dinamičkim simulacijama na primjeru SiO_2. Također, moguće su i usporedne površinske redoks reakcije na samom kristalu (koje su u pravilu ovisne i o pH). Te reakcije mogu neposredno utjecati na samo mjerenje, a posredno i na površinske koncentracije kiselo-baznih aktivnih skupina. Ovi efekti u velikoj mjeri su nepredvidljivi, a jakost njihovog utjecaja na mjerenja

potrebno je barem procijeniti za svaku proučavanu tvar kako bi se objasnili rezultati dobiveni potenciometrijskom titracijom.

Navedeni efekti ne umanjuju važnost eksperimentalnih metoda koje se pretežno fenomenološki koriste u primijenjenim istraživanjima međupovršina kristal/vodena otopina elektrolita, no otežavaju točno definiranje ravnotežnih kemijskih mehanizama istih međupovršinskih sustava.

Bez obzira što rezultati dobiveni titracijom SCrE u mnogim slučajevima ne mogu dati sve informacije o sustavu, određivanje svojstava poput pH_{pzc} monokristalnim elektrodama u velikoj većini slučajeva je pouzdano, reproducibilno, te se može koristiti samostalno ili u kombinaciji s drugim eksperimentalnim metodama (potencijal strujanja, masena titracija i sl.).

Analize točno određenih monokristalnih površina koje tvore površine nanočestica, kao i međusobnih utjecaja električnim putem kroz tijelo kristala vodi u bolje razumijevanje površinskih reakcija i vezu međudjelovanja različitih ploha na prosječna površinska svojstva kristala nanočestica.

Ovdje opisan koncept, te pripadajući model i postavljeni ekvivalentni strujni krug povezuju različite tehnike istraživanja površina i omogućavaju bolje razumijevanje i predviđanje svojstava čestica u ovisnosti o morfologiji.

Daljnji razvoj ovog modela, uz upotrebu snažnijih računala, omogućit će širenje sustava na skup različitih ploha koje orijentacijom i odnosom površina jedna prema drugoj odražavaju realne koloidne čestice. U tom slučaju bit će moguće analitički izravno povezati kristalografske odlike s efektivnim električkim svojstvima kristala, što znači i jednoznačno povezivanje svojstava čestica sa svojstvima koloidnih sustava.

§ 7. POPIS KRATICÂ

KRATICA ZNAČENJE

AFM ..... mikroskopija upotrebom atomskih sila, engl. *Atomic Force Microscopy*

BET ..... Brunauer-Emmett-Tellerova metoda

CD-MUSIC .. *Charge Distribution Multi-Site Complexation*

DL..... difuzni sloj, engl. *diffuse layer*

EIL..... električni međupovršinski sloj, engl. *Electrical Interfacial Layer*

EIS ..... elektrokemijska impedancijska spektroskopija

EPI..... polirano epitaksijalnim rastom, engl. *polished by epitaxial growth*

FESEM..... pretražna elektronska mikroskopija primjenom polja, engl. *Field Emission Scanning Electron Microscopy*

IN..... unutarnji sloj, engl. *inner layer*

ISE..... ion-selektivna elektroda, engl. *Ion Selective Electrode*

ISFET ..... tranzistor s učinkom polja osjetljiv na ione, engl. *Ion–Sensitive Field Effect Transistor*

IWL ..... međupovršinski sloj vode, engl. *interfacial water layer*

MD ..... Molekularna dinamika, engl. *Molecular Dynamics*

MOSFET ..... tranzistor s učinkom polja na bazi metalnih oksida, engl. *Metal Oxide Semi-conductor Field Effect Transistor*

MUSIC ..... engl. *Multi-Site Complexation*

PDI ..... potencijal odredbeni ioni, engl. *potential determing ions*

P3R..... *Python PhreeqC Parameter Refinement*

QELS..... dinamičko raspršenje svjetlosti, engl. *Quasi Elastic Light Scattering*

SHG..... generacija drugog harmonika, engl. *Second Harmonic Generation*

SBM ..... model veznih mjesta, engl. *Site Binding Model*

SCM ..... model površinskog kompleksiranja, engl. *Surface Complexation Model*

SEM..... pretražna elektronska mikroskopija, engl. *Scanning Electron Microscopy*

UHV ..... ultravisoki vakuum, engl. *ultra-high vacuum*

XPS..... fotoelektronska spektroskopija X-zraka, engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*

§ 8. LITERATURNI IZVORI

1. J. Lützenkirchen (ed.), Surface Complexation Modelling (Interface Science and Technology Vol. 11), 1st ed. (Elsevier Ltd, 2006).
2. T. Hiemstra, J. C. M. De Wit, and W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* **133** (1989) 105–117.
3. T. Hiemstra, P. Venema, and W. H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* **184** (1996) 680–692.
4. T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk, and G. H. Bolt, *J. Colloid Interface Sci.* **133** (1989) 91–104.
5. T. Hiemstra, and W. H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* **179** (1996) 488–508.
6. T. Preočanin, and N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* **79** (2006) 95–106.
7. N. Kallay, T. Preočanin, J. Marković, and D. Kovačević, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **306** (2007) 40–48.
8. M. K. Ridley, T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk, and M. L. Machesky, *Geochim. Cosmochim. Acta* **73** (2009) 1841–1856.
9. F. Adekola, M. Fédoroff, H. Geckeis, T. Kupcik, G. Lefèvre, J. Lützenkirchen, M. Plaschke, T. Preočanin, T. Rabung, and D. Schild, *J. Colloid Interface Sci.* **354** (2011) 306–317.
10. M. K. Ridley, M. L. Machesky, and J. D. Kubicki, *Langmuir* **29** (2013) 8572–8583.
11. N. Kallay, T. Preočanin, M. Sapunar, and D. Namjesnik, *Surf. Innov.* **2** (2014) 142–150.
12. C. Noguera, Physics and Chemistry at Oxide Surfaces (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
13. C. Noguera, *J Phys. Condens Matter* **12** (2000) R367–R410.
14. A. Barbier, A. Stierle, F. Finocchi, and J. Jupille, *J. Phys. Condens. Matter* **20** (2008).
15. C. Noguera, A. Pojani, F. Finocchi, and J. Goniakowski, in: Chemisorpt. React. Support. Clust. Thin Film.: (Springer Netherlands, Dordrecht, 1997), pp. 455–478.
16. F. Finocchi, and C. Noguera, in: Acid-Base Interact. Relev. to Adhes. Sci. Technol., K. L. Mittal (ed.), 2nd ed.: (CRC Press, London, 2000), pp. 187–204.
17. J. Yang, S. Meng, L. F. Xu, and E. G. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 1–4.
18. S. Ye, T. Kondo, N. Hoshi, J. Inukai, S. Yoshimoto, M. Osawa, and K. Itaya, *Electrochemistry* **77** (2009) 2–20.
19. J. P. Fitts, M. L. Machesky, D. J. Wesolowski, X. Shang, J. D. Kubicki, G. W. Flynn, T. F. Heinz, and K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* **411** (2005) 399–403.
20. A. Striolo, *Adsorpt. Sci. Technol.* **29** (2011) 211–258.
21. R. Zimmermann, U. Freudenberg, R. Schweiß, D. Küttner, and C. Werner, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **15** (2010) 196–202.

22. N. Kallay, Z. Dojnović, and A. Čop, *J. Colloid Interface Sci.* **286** (2005) 610–614.
23. T. Preočanin, A. Čop, and N. Kallay, *J. Colloid Interface Sci.* **299** (2006) 772–776.
24. J. Lützenkirchen, T. Preočanin, and N. Kallay, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 4946.
25. B. C. Garrett, *Science* **303** (2004) 1146–1147.
26. R. Vaécha, S. W. Rick, P. Jungwirth, A. G. F. De Beer, H. B. De Aguiar, J. S. Samson, and S. Roke, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 10204–10210.
27. T. Preočanin, W. Janusz, and N. Kallay, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **297** (2007) 30–37.
28. T. Preočanin, and N. Kallay, *Surf. Eng.* **24** (2008) 253–258.
29. N. Kallay, T. Preočanin, and F. Šupljika, *J. Colloid Interface Sci.* **327** (2008) 384–387.
30. H. M. Lee, and K. S. Kim, *J. Comput. Chem.* **34** (2013) 1589–1597.
31. J. Lützenkirchen, T. Preočanin, F. Stipić, F. Heberling, J. Rosenqvist, and N. Kallay, *Geochim. Cosmochim. Acta* **120** (2013) 479–486.
32. J. K. Beattie, A. M. Djerdjev, and G. G. Warr, *Faraday Discuss.* **141** (2009) 31–39.
33. J. K. Beattie, A. M. Djerdjev, A. Gray-Weale, N. Kallay, J. Lützenkirchen, T. Preočanin, and A. Selmani, *J. Colloid Interface Sci.* **422** (2014) 54–57.
34. T. Preočanin, A. Selmani, P. Lindqvist-Reis, F. Heberling, N. Kallay, and J. Lützenkirchen, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **412** (2012) 120–128.
35. N. Kallay, F. Šupljika, and T. Preočanin, *Adsorption* **19** (2013) 211–216.
36. N. Kallay, M. Lovrak, T. Preočanin, and F. Šupljika, *Croat. Chem. Acta* **86** (2013) 103–107.
37. C. Yang, T. Dabros, D. Li, J. Czarnecki, and J. H. Masliyah, *J. Colloid Interface Sci.* **243** (2001) 128–135.
38. M. Takahashi, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 21858–21864.
39. N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, Solid State Physics (Holt, Rinehart and Winston, Philadelphia Pa., 1976).
40. R. E. Watson, J. W. Davenport, M. L. Perlman, and T. K. Sham, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 1791–1797.
41. A. Groß, Theoretical Surface Science (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009).
42. X.-G. Wang, A. Chaka, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 3650–3653.
43. C. Verdozzi, D. R. Jennison, P. A. Schultz, and M. P. Sears, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 799–802.
44. P. Guénard, G. Renaud, A. Barbier, and M. Gautier-Soyer, *Surf. Rev. Lett.* **05** (1998) 321–324.
45. J. Toofan, and P. R. Watson, *Surf. Sci.* **401** (1998) 162–172.
46. G. Renaud, *Surf. Sci. Rep.* **32** (1998) 5–90.
47. A. Groß, in: Theor. Surf. Sci.: (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009), pp. 59–99.
48. R. W. Nosker, P. Mark, and J. D. Levine, *Surf. Sci.* **19** (1970) 291–317.
49. P. W. Tasker, *J. Phys. C Solid State Phys.* **12** (1979) 4977–4984.

50. D. Vanderbilt, and R. D. King-Smith, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 4442–4455.
51. J. Goniakowski, F. Finocchi, and C. Noguera, *Reports Prog. Phys.* **71** (2008) 016501.
52. A. Barbieri, W. Weiss, M. A. Van Hove, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **302** (1994) 259–279.
53. Q. Guo, and P. J. Møller, *Surf. Sci.* **340** (1995) L999–L1004.
54. N. G. Condon, F. M. Leibsle, A. R. Lennie, P. W. Murray, T. M. Parker, D. J. Vaughan, and G. Thornton, *Surf. Sci.* **397** (1998) 278–287.
55. W. Weiß, *Surf. Sci.* **377**–**379** (1997) 943–947.
56. M. A. V Devanathan, *Trans. Faraday Soc.* **50** (1954) 373.
57. D. Kovačević, T. Preočanin, S. Žalac, and A. Čop, *Croat. Chem. Acta* **80** (2007) 287.
58. N. Kallay, and S. Ẑalac, *J. Colloid Interface Sci.* **230** (2000) 1–11.
59. P. C. Hiemenz, and R. Rajagopalan, Principles of Colloid and Surface Chemistry (CRC Press, Boca Raton, 1997).
60. E. L. Mackor, *Recl. Des Trav. Chim. Des Pays-Bas* **70** (2010) 763–783.
61. D. G. Edwards, A. M. Posner, and J. P. Quirk, *Trans. Faraday Soc.* **61** (1965) 2816–2819.
62. D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **41** (1947) 441.
63. D. C. Grahame, and B. A. Soderberg, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 449–460.
64. D. C. Grahame, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 4819–4823.
65. M. A. V Devanathan, and S. G. Canagaratna, *Electrochim. Acta* **8** (1963) 77–85.
66. N. F. Mott, and R. J. Watts-Tobin, *Electrochim. Acta* **4** (1961) 79–107.
67. B. E. Conway, J. O. Bockris, and I. A. Ammar, *Trans. Faraday Soc.* **47** (1951) 756.
68. J. O. Bockris, M. A. V Devanathan, and K. Muller, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **274** (1963) 55–79.
69. N. Kallay, D. Kovačević, and A. Čop, in: Interfacial Dyn., N. Kallay (ed.): (Marcel Dekker, Inc., New York, 2000).
70. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, J. Lützenkirchen, and E. Chibowski, *Croat. Chem. Acta* **83** (2010) 357–370.
71. W. G. Eversole, and P. H. Lahr, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 530–534.
72. P. Hesleitner, N. Kallay, and E. Matijevic, *Langmuir* **7** (1991) 178–184.
73. J. A. Davis, R. O. James, and J. O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.* **63** (1978) 480–499.
74. J. A. Davis, and J. O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.* **67** (1978) 90–107.
75. J. A. Davis, and J. O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.* **74** (1980) 32–43.
76. R. Sprycha, *J. Colloid Interface Sci.* **102** (1984) 173–185.
77. R. J. Hunter, and H. J. L. Wright, *J. Colloid Interface Sci.* **37** (1971) 564–580.
78. R. Sprycha, and J. Szczypa, *J. Colloid Interface Sci.* **102** (1984) 288–291.

79. D. Kovačević, N. Kallay, I. Antol, A. Pohlmeier, H. Lewandowski, and H. D. Narres, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **140** (1998) 261–267.
80. N. Kallay, D. Kovačević, A. Čop, and M. Medvidović, **77** (2004) 243–249.
81. N. Kallay, R. Sprycha, M. Tomić, S. Žalac, and Ž. Torbić, *Croat. Chem. Aca* **63** (1990) 467–487.
82. N. J. Barrow, and J. W. Bowden, *J. Colloid Interface Sci.* **119** (1987) 236–250.
83. R. Charmas, W. Piasecki, and W. Rudzinski, *Langmuir* **11** (1995) 3199–3210.
84. A. Čop, D. Kovačević, T. Dragić, and N. Kallay, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **230** (2003) 159–165.
85. N. Kallay, T. Preočanin, and S. Žalac, *Langmuir* **20** (2004) 2986–2988.
86. I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu, Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry; 2nd Edition (1993).
87. Y. G. Bérubé, and P. L. de Bruyn, *J. Colloid Interface Sci.* **28** (1968) 92–105.
88. CRC Handbook of Chemistry and Physics (2016).
89. G. A. Parks, and P. L. Bruyn, *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 967–973.
90. J. J. Morgan, and W. Stumm, *J. Colloid Sci.* **19** (1964) 347–359.
91. R. J. Atkinson, A. M. Posner, and J. P. Quirk, *J. Phys. Chem.* **71** (1967) 550–558.
92. G. A. Parks, *Chem. Rev.* **65** (1965) 177–198.
93. Y. G. Bérubé, and P. L. de Bruyn, *J. Colloid Interface Sci.* **27** (1968) 305–318.
94. P. Schindler, and H. R. Kamber, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968) 1781–1786.
95. W. Stumm, C. P. P. Huang, and S. R. R. Jenkins, *Croat. Chem. Acta* **42** (1970) 223–245.
96. P. W. Schindler, and H. Gamsjäger, *Kolloid-Zeitschrift Zeitschrift Für Polym.* **250** (1972) 759–763.
97. D. E. Yates, S. Levine, and T. W. Healy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **70** (1974) 1807–1818.
98. G. Sposito, *J. Colloid Interface Sci.* **91** (1983) 329–340.
99. R. H. Yoon, T. Salman, and G. Donnay, *J. Colloid Interface Sci.* **70** (1979) 483–493.
100. T. Hiemstra, and W. H. van Riemsdijk, *Colloids and Surfaces* **59** (1991) 7–25.
101. P. Venema, T. Hiemstra, and W. H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* **183** (1996) 515–527.
102. N. Kallay, D. Kovačević, and I. Kobal, in: Stud. Surf. Sci. Catal.: (Elsevier, 2001), pp. 279–284.
103. N. Kallay, and S. Zalac, *Croat. Chem. Acta* **74** (2001) 479–497.
104. M. A. Blesa, and N. Kallay, *Adv. Colloid Interface Sci.* **28** (1987) 111–134.
105. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1929) 1010–1026.
106. I. D. Brown, and D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **41** (1985) 244–247.
107. C. L. Peacock, and D. M. Sherman, *Geochim. Cosmochim. Acta* **69** (2005) 3733–3745.
108. P. Somasundaran, and A. T. Hubbard, Encyclopedia of Surface and Colloid Science (Marcel Dekker, 2002).

109. C. J. Tadanier, and M. J. Eick, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **66** (2002) 1505.
110. T. Hiemstra, and W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* **301** (2006) 1–18.
111. M. Stachowicz, T. Hiemstra, and W. H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* **302** (2006) 62–75.
112. N. Sahai, and D. A. Sverjensky, *Geochim. Cosmochim. Acta* **61** (1997) 2801–2826.
113. A. P. Robertson, and J. O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.* **188** (1997) 444–472.
114. D. A. Sverjensky, *Geochim. Cosmochim. Acta* **69** (2005) 225–257.
115. J. Lützenkirchen, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 3149–3154.
116. W. Piasecki, *J. Colloid Interface Sci.* **302** (2006) 389–395.
117. T. Zuyi, and D. Wenming, *J. Colloid Interface Sci.* **208** (1998) 248–251.
118. N. Kallay, *Croat. Chem. Aca* **48** (1976) 271–276.
119. T. Preočanin, Primjena Masene Titracije Za Određivanje Površinskog Naboja Kovinskih Oksida i Njihovih Smjesa, University of Zagreb, Faculty of Science, 1999.
120. S. K. Milonjić, A. L. Ruvarac, and M. V. Šušić, *Thermochim. Acta* **11** (1975) 261–266.
121. T. Preočanin, and N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* **71** (1998) 1117–1125.
122. R. J. Hunter, R. H. Ottewill, and R. L. Rowell, Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications (Academic Press, London; New York, 1981).
123. N. Kallay, T. Preočanin, and T. Ivšić, *J. Colloid Interface Sci.* **309** (2007) 21–27.
124. H. Bukšek, T. Luxbacher, and I. Petrinić, *Acta Chim. Slov.* **57** (2010) 700–706.
125. J. N. Zemel, *Anal. Chem.* **47** (1975) 255A-268a.
126. N. H. G. Penners, L. K. K. Koopal, and J. Lyklema, *Colloids and Surfaces* **21** (1986) 457–468.
127. M. J. Avena, O. R. Cámara, and C. P. De Pauli, *Colloids and Surfaces* **69** (1993) 217–228.
128. L. Bousse, N. F. De Rooij, and P. Bergveld, *IEEE Trans. Electron Devices* **30** (1983) 1263–1270.
129. R. E. G. van Hal, J. C. T. Eijkel, and P. Bergveld, *Adv. Colloid Interface Sci.* **69** (1996) 31–62.
130. J. F. Schenck, *J. Colloid Interface Sci.* **61** (1977) 569–576.
131. C. Cichos, and T. Geidel, *Colloid Polym. Sci.* **261** (1983) 947–953.
132. N. Kallay, and D. Čakara, *J. Colloid Interface Sci.* **232** (2000) 81–85.
133. N. Kallay, A. Čop, E. Chibowski, and L. Holysz, *J. Colloid Interface Sci.* **259** (2003) 89–96.
134. T. Preočanin, A. Selmani, D. Mazur, and N. Kallay, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 5412–5415.
135. P. Zarzycki, K. M. Rosso, S. Chatman, T. Preočanin, N. Kallay, and W. Piasecki, *Croat. Chem. Acta* **83** (2010) 457–474.
136. K. C. Akratopulu, C. Kordulis, and A. Lycourghiotis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** (1990) 3437.
137. R. Sprycha, *J. Colloid Interface Sci.* **127** (1989) 12–25.
138. V. Kazmiruk, Scanning Electron Microscopy (InTech, 2012).
139. S. Amelinckx, Handbook of Microscopy : Applications in Materials Science, Solid-State Physics, and Chemistry. 2, Methods II (VCH, 1997).

140. C. Noguera, and J. Goniakowski, *J. Phys. Condens. Matter* **20** (2008) 264003.
141. W. Lowrie, Fundamentals of Geophysics (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
142. N. Hara, and K. Sugimoto, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 2517.
143. T. Preočanin, and N. Kallay, *Adsorption* **19** (2013) 259–267.
144. F. (Karlsruhe I. of T. Heberling, (2016).
145. D. L. Parkhurst, and C. A. J. Appelo, *Model. Tech. B. 6* (2013).
146. G.-M. Rignanese, A. De Vita, J.-C. Charlier, X. Gonze, and R. Car, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 13250–13255.
147. O. Byl, and J. T. Yates, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 22966–22967.
148. R. A. Parker, *Phys. Rev.* **124** (1961) 1719–1722.
149. S. S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure, *J. Semicond.* **32** (2011) 1–8.
150. R. Zamiri, H. A. Ahangar, A. Kaushal, A. Zakaria, G. Zamiri, D. Tobaldi, and J. M. F. Ferreira, *PLoS One* **10** (2015) e0122989.
151. J. Zemann, *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 139–139.
152. Y. Lin, Z. Wu, J. Wen, K. R. Poeppelmeier, and L. D. Marks, *Nano Lett.* **14** (2014) 191–196.
153. W. H. Van Riemsdijk, G. H. Bolt, L. K. Koopal, and J. Blaakmeer, *J. Colloid Interface Sci.* **109** (1986) 219–228.
154. Y. Namai, K. Fukui, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 11666–11673.
155. C. Zhang, A. Michaelides, and S. J. Jenkins, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 22–33.
156. K. Brandenburg, and H. Putz, *Cryst. Impact Bonn, Ger.* (2008).
157. D. Namjesnik, S. Mutka, D. Iveković, A. Gajović, M. Willinger, and T. Preočanin, *Adsorption* **22** (2016).
158. Z. Brkljača, D. Namjesnik, J. Lützenkirchen, M. Předota, and T. Preočanin, *J. Phys. Chem. C* **122** (2018) 24025–24036.
159. F. S. Emami, V. Puddu, R. J. Berry, V. Varshney, S. V. Patwardhan, C. C. Perry, and H. Heinz, *Chem. Mater.* **26** (2014) 2647–2658.
160. I. S. Joung, and T. E. Cheatham, *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 9020–9041.
161. D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. C. Berendsen, *J. Comput. Chem.* **26** (2005) 1701–1718.
162. M. Předota, M. L. Machesky, and D. J. Wesolowski, *Langmuir* **32** (2016) 10189–10198.
163. J. D. Miller, and J. B. Hiskey, *J. Colloid Interface Sci.* **41** (1972) 567–573.
164. A. Uçar, and H. Özdag, *Miner. Process. Extr. Metall.* **111** (2002) 100–105.
165. L. Wu, and W. Forsling, *J. Colloid Interface Sci.* **174** (1995) 178–184.
166. S. V. Yanina, and K. M. Rosso, *Science (80-.).* **320** (2008) 218–222.
167. S. Chatman, P. Zarzycki, and K. M. Rosso, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 13911–13921.

168. J. Lützenkirchen, F. Heberling, F. Šupljika, T. Preočanin, N. Kallay, F. Johann, L. Weisser, and P. J. Eng, *Faraday Discuss.* **180** (2015) 55–79.
169. T. Preočanin, D. Namjesnik, M. A. Brown, and J. Lützenkirchen, *Environ. Chem.* **14** (2017) 295–309.
170. S. V. Shevkunov, *Dokl. Phys.* **50** (2005) 234–238.
171. E. Dickinson, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **15** (1999) 161–176.
172. Y. Abe, and M. Maeda, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 787.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Rođen u Đakovu 1977. Trenutno student sveučilišnog poslijediplomskog doktorskog studija kemije (fizikalne kemije). 2008. diplomirao kemiju na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Od 2008. zaposlen kao stručni suradnik na Zavodu za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu., od 2018. u zvanju višeg stručnog suradnika.

Znanstvena područja istraživanja: fizikalna kemija međupovršina, koloidne i nano čestice, električki međupovršinski slojevi, površinsko kompleksiranje, ravnoteža adsorpcije, termokemija, elektrokemija. U znanstvenom radu služi se sljedećim eksperimentalnim metodama: potenciometrija, konduktometrija, elektroanalitičke metode, kalorimetrija. Stručni interesi: prikupljanje i obrada podataka, elektronički sklopovi za znanstvene instrumente, ugrađeni sustavi (*embedded systems*), osmišljavanje i izrada znanstvenih instrumenata, razvoj programske podrške za znanstvene instrumente, informatologija, organizacija u znanosti, popularizacija znanosti.

Ostalo relevantno iskustvo:

- Produkcijski urednik znanstvenog časopisa *Croatica Chemica Acta*.
- Sudjelovanje u organizaciji nekoliko znanstvenih skupova.

Član *Hrvatskog kemijskog društva*.
Član upravnog odbora *Hrvatskog udruženja za znanstvenu komunikaciju*.

Radovi objavljeni u CC časopisima:

1. T. Klačić, M. Tomić, D. Namjesnik, B. Pielić, T. Begović, *Environ. Chem.* **16** (2019) 529–540. https://doi.org/10.1071/EN19013
2. Z. Brkljača, D. Namjesnik, J. Lützenkirchen, M. Předota, T. Preočanin, *J. Phys. Chem. C* **122** (2018) 24025–24036. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04035

3. T. Preočanin, D. Namjesnik, M. A. Brown, J. Lützenkirchen, *Environ. Chem.* **14** (2017) 295–309. https://doi.org/10.1071/EN16216
4. T. Preočanin, D. Namjesnik, T. Klačić, P. Šutalo, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 333–344. https://doi.org/10.5562/cca3206
5. D. Namjesnik, S. Mutka, D. Iveković, A. Gajović, M. Willinger, T. Preočanin, *Adsorption* **22** (2016) 825–837. https://doi.org/10.1007/s10450-016-9785-x
6. N. Kallay, T. Preočanin, M. Sapunar, D. Namjesnik, *Surf. innovations* **2** (2013) 142–150. https://doi.org/10.1680/si.13.00029

Sažeci u zbornicima skupova:

1. D. Namjesnik, M. Leko, E. Radošević, T. Preočanin, *Influence of ions on surface properties of quartz and the nature of iodine/iodide adsorption*, International Conference on Applications of Multi- scale Approaches in Environmental Chemistry, Rennes, France, (2019). (poster)
2. T. Preočanin, D. Namjesnik, A. Barišić, T. Klačić, J. Lützenkirchen, *The interplay of dissolution and surface reactions at the solid materials in an aqueous electrolyte solution*, International Conference on Applications of Multi- scale Approaches in Environmental Chemistry, Rennes, France, (2019). (predavanje)
3. T. Klačić, M. Tomić, D. Namjesnik, B. Pielić, T. Preočanin, *Mechanism of surface reactions and dissolution of fluorite surface in an aqueous electrolyte solution*, Geophysical Research Abstracts (2019). (poster)
4. D. Namjesnik, M. Leko, E. Radošević, T. Preočanin, *Utjecaj iona na površinska svojstva kvarca*, 26. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Šibenik, (2019). (poster)
5. Z. Brkljača, D. Namjesnik, T. Preočanin, *Quartz-water interface – complementary experimental and molecular dynamics study*, 25. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, (2017). (poster)
6. T. Klačić, F. Haberling, J. Lützenkirchen, M. I. Delač, D. Namjesnik, T. Preočanin, *Površinski potencijal kalcita u vodenom mediju*, 25. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, (2017). (poster)

7. D. Namjesnik, T. Preočanin, *pH dependent effect of stirring on the electrode potentials of the metal oxide single crystal electrodes,* 25. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, (2017). (poster)
8. S. Mutka, D. Namjesnik, T. Preočanin, *Svojstva međupovršine cerijev(IV) oksid / vodena otopina elektrolita*, 24. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, (2015). (poster)
9. S. Mutka, D. Namjesnik, T. Preočanin, N. Kallay, *Površinski potencijal različitih kristalnih ploha cerijevog(iv) oksida u vodenoj otopini elektrolita*, 24. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, (2015). (poster)
10. T. Preočanin, D. Namjesnik, S. Mutka, N. Kallay, *Application of the surface potential data to elucidate interfacial equilibrium at ceria/aqueous electrolyte interface*, ISSHAC-9 Proceedings, Wrocław, Poland, (2015). (pozvano predavanje)
11. T. Preočanin, M. Sapunar, D. Namjesnik, N. Kallay, *Utjecaj međupovršinske vode na električna svojstva površina metalnih oksida*, 23. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Osijek, (2013). (poster)

Uredničke knjige:

1. H. Vančik, D. Namjesnik (ur.), *17th European Symposium on Organic Reactivity 2019 - Book of Abstracts*, Hrvatsko kemijsko društvo, Zagreb, (2019). (zbornik)
2. D. Namjesnik, P. Novak, J. Parlov Vuković (ur.), *Adriatic NMR Conference 2019 - Book of Abstracts*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, (2019). (zbornik)
3. L. Frkanec, D. Namjesnik, V. Tomišić (ur.), *II. simpozij supramolekulske kemije (Supramolecular Chemistry 2018) - knjiga sažetaka*, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, (2018). (zbornik)
7. N. Bregović, D. Namjesnik, P. Novak, K. Pičuljan (ur.), *Adriatic NMR Conference 2018 - Book of Abstracts*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, (2018). (zbornik)
8. N. Basarić, D. Namjesnik, I. Perković, V. Stepanić (ur.), *Book of Abstracts, 10th Joint Meeting on Medicinal Chemistry*, Croatian Chemical Society, Zagreb, (2017). (zbornik).
4. D. Namjesnik, K. Pičuljan, N. Bregović, P. Novak (ur.), *Adriatic NMR Conference 2017 - Book of Abstracts*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, (2017). (zbornik)