

Termodinamika procesa na međupovršini inertna tvar/vodena otopina elektrolita

Barišić, Antun

Doctoral thesis / Disertacija

2020

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:217:098632>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**



Repository / Repozitorij:

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





University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Antun Barišić

**THERMODYNAMICS OF PROCESSES AT INERT
MATTER – AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION
INTERFACE**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2020



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Antun Barišić

TERMODINAMIKA PROCESA NA MEĐUPOVRŠINI INERTNA TVAR/VODENA OTOPINA ELEKTROLITA

DOKTORSKI RAD

Mentor:
prof. dr. sc. Tajana Begović

Zagreb, 2020



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Antun Barišić

**THERMODYNAMICS OF PROCESSES AT INERT
MATTER – AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION
INTERFACE**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2020

Ova disertacija izrađena je u Zavodu za fizikalnu kemiju, Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Tajane Begović.

Specifična površina čestica određena je u Laboratoriju za proces taloženja, Zavod za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković.

SEM, XPS i SIMS karakterizacija površine dijamantnog monokristala napravljena je na Odjelu za fiziku, Sveučilišta u Rijeci.

AFM karakterizacija površine grafena napravljena je na Institutu za Fiziku u Zagrebu.

Potencijal strujanja i određivanje slobodne površinske energije ravnih ploha rađeno je na Zavodu za tekstilnu kemiju i ekologiju, Tekstilno-tehnološkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu.

Karakterizacija elektrode od staklastog ugljika metodama cikličke voltametrije i impedancijske spektroskopije napravljena je na Zavodu za elektrokemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

Računalne simulacije molekularne dinamike rađene su u Laboratoriju za kemiju u modelnim biološkim sustavima, Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković.

Izrada doktorskog rada financirana je od Hrvatske zaklade za znanost u sklopu projekta IP-2014-09-6972: „*Električko nabijanje međupovršina na granici čvrsta faza/vodena otopina elektrolita*“.

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: prof. dr. sc. Davoru Kovačeviću, prof. dr. sc. Snežani Miljanić i dr. sc. Mariu Vazdaru na konstruktivnim savjetima koji su ovaj rad učinili još boljim.

Zahvaljujem se dr. sc. Zlatku Brkljači na pomoći oko računalnih simulacija i zanimljivim diskusijama oko dobivenih rezultata.

Zahvaljujem se Hrvatskoj zakladi za znanost što je omogućila izradu ove disertacije.

Naravno, bez zaista ugodne radne okoline ovaj rad ne bi bio moguć, stoga jedno veliko hvala dugujem svim djelatnicima Zavoda za fizikalnu kemiju. 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, Ani, Branimiru, Gordanu, Jasmini, Josipu, Karlu, Katarini J., Katarini L., Karli, Nikoli B., Nikoli C., Tinu, Vladislavu i Zoe na svakodnevним ugodnim razgovorima! Hvala i svim ostalim djelatnicima Kemijskog odsjeka te svim svojim najbližima i prijateljima.

Sadržaj

SAŽETAK.....	XIII
ABSTRACT	XV
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	5
2.1. Međupovršinski sloj vode	5
2.1.1. Model trosloja	5
2.1.2. Stanje elektroneutralnosti	8
2.1.3. Standardna stanja i koeficijenti aktiviteta unutar IWL	10
2.1.4. Autoionizacija vode unutar IWL	12
2.1.5. Distribucijski model	15
2.2. Inertni materijali.....	18
2.2.1. Uloga inertnih materijala u koloidnoj i međupovršinskoj kemiji.....	18
2.2.2. Politetrafluoretilen (PTFE).....	21
2.2.3. Dijamant.....	22
2.2.4. Grafit i staklasti ugljik (GC)	24
2.2.5. Grafen i ugljikove nanocijevi (CNT).....	24
2.3. Metode istraživanja međupovršinskog sloja vode.....	26
2.3.1. Određivanje površinskog potencijala	26
2.3.2. Određivanje točke nul-naboja.....	28
2.3.3. Određivanje elektrokinetičkog potencijala	30
2.3.4. Određivanje veličine čestica	35
2.3.5. Određivanje kontaktnog kuta	37
2.4. Računalne metode istraživanja međupovršinskog sloja.....	40
2.4.1. Molekularno modeliranje.....	40
2.4.2. Tehnike modeliranja	41
2.4.3. Klasična molekulska dinamika.....	44
2.4.4. Primjena MD metoda na međupovršinski sloj	48
§ 3. TEORIJSKA OSNOVICA.....	53
3.1. Termodinamički model distribucije potencijal-odredbenih iona	53
3.1.1. Van't Hoffova jednadžba	53
3.1.2. Primjena Van't Hoffove jednadžbe na distribucijski model.....	54

3.2. Fizikalno značenje izvedenih termodinamičkih parametara	56
3.3. Primjena Van't Hoffove jednadžbe na model površinske disocijacije	58
§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO	61
4.1. Materijali	61
4.1.1. Priprema propuhane deionizirane vode.....	62
4.1.2. Određivanje pH vodenih otopina ili suspenzija	62
4.1.3. Izrada elektroda za mjerenje površinskog potencijala	63
4.1.4. Stabilnost i reproducibilnost mjerenja.....	64
4.2. Karakterizacija inertnih površina.....	64
4.2.1. BET metoda.....	66
4.2.2. Određivanje slobodne površinske energije	67
4.2.3. SEM, XPS i SIMS mjerenja	68
4.2.4. AFM mjerenja	69
4.3. Karakterizacija IWL na granici inertna površina/vodena otopina elektrolita	70
4.3.1. Određivanje elektrokinetičkog potencijala metodom potencijala strujanja	71
4.3.2. Određivanje površinskog potencijala	72
4.3.3. Potenciometrijske masene titracije	74
4.3.4. Određivanje elektrokinetičkog potencijala i hidrodinamičkog promjera čestica	74
4.3.5. Ciklička voltametrija i impedancijska spektroskopija	76
4.4. Računalne simulacije	77
§ 5. REZULTATI I RASPRAVA	83
5.1. Karakterizacija materijala	83
5.1.1. Specifična površina čestica (BET)	83
5.1.2. Slobodna površinska energija	83
5.1.3. SEM, XPS, SIMS	87
5.1.4. AFM mikroskopija.....	89
5.2. Karakterizacija IWL inertni materijal / vodena otopina elektrolita.....	91
5.2.1. Mjerenje potencijala strujanja.....	91
5.2.2. Mjerenje površinskog potencijala	95
5.2.3. Reakcije na elektrodi staklastog ugljika	101
5.2.4. Potenciometrijske masene titracije	107
5.2.5. Mjerenje elektrokinetičkog potencijala elektroforezom	113
5.2.6. Mjerenje hidrodinamičkog promjera čestica	124
5.3. Termodinamički parametri distribucije potencijal-odredbenih iona između IWL i ostatka otopine.....	126
5.3.1. Utjecaj elektrostatskih doprinosa	126

5.3.2. Termodinamički parametri za ravne plohe	129
5.3.3. Termodinamički parametri za čestice	131
5.3.4. Usporedba termodinamičkih parametara na inernim površinama i metalnim oksidima	133
5.4. MD Simulacije	135
5.4.1. Raspodjela i orijentacija molekula vode unutar IWL	135
5.4.2. Raspodjela iona i gustoća naboja unutar IWL	139
5.4.3. Ispitivanje vode unutar ugljikove nanocijevi	151
5.4.4. Utjecaj skaliranja naboja iona	156
§ 6. ZAKLJUČAK	160
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	164
§ 8. ŽIVOTOPIS	172



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

TERMODINAMIKA PROCESA NA MEĐUPOVRŠINI INERTNA TVAR/VODENA OTOPINA ELEKTROLITA

Antun Barišić

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

U sklopu disertacije ispitivane su različite kemijski inertne površine (politetrafluoreten, dijamant, grafit, grafen, ugljikove nanocijevi i staklasti ugljik) u dodiru s vodenom otopinom NaCl. Na temelju distribucijskog modela razvijen je termodinamički model koji opisuje procese koji dovode do nabijanja međupovršinskog sloja vode te su eksperimentalno određeni termodinamički parametri za proces izmjene hidronijevih i hidroksidnih iona između međupovršinskog sloja vode i ostatka vodene otopine. Termodinamički parametri su određeni preko temperaturne ovisnosti točke nul-naboja i izoelektrične točke. Istražene su koloidne čestice i kristalne plohe istih materijala te su rezultati međusobno uspoređeni. Točka nul-naboja inertnih čestica određena je potenciometrijskom masenom titracijom i kiselinsko-baznom titracijom guste suspenzije. Izoelektrična točka inertnih čestica određena je elektroforezom dok je izoelektrična točka kristalnih ploha određena mjerenjem potencijala strujanja. Konstruirane su monokristalne elektrode te je određena ovisnost površinskog potencijala o pH vodene otopine elektrolita. Mjerenjem elektrokinetičkog i površinskog potencijala pri različitim ionskim jakostima promatran je utjecaj protuiona na procese unutar međupovršinskog sloja vode. Računalnim simulacijama klasične molekulske dinamike simulirani su odabrani međupovršinski sustavi te je određena raspodjela molekula vode i iona uz izučavane inertne površine.

(171 stranica, 95 slika, 20 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: inertne površine/ molekularna dinamika/ termodinamika površinskih reakcija/

Mentor: prof. dr. sc. Tajana Begović, redoviti profesor

Rad prihvaćen:

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Davor Kovačević
2. prof. dr. sc. Snežana Miljanić
3. dr. sc. Mario Vazdar



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

THERMODYNAMICS OF PROCESSES AT INERT MATTER – AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION INTERFACE

Antun Barišić

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

In the frame of this doctoral thesis various chemically inert surfaces (polytetrafluoroethylene, diamond, graphite, graphene, carbon nanotubes and glassy carbon) were investigated in contact with the aqueous NaCl solution. Based on the distribution model, a thermodynamic model was developed that describes processes which lead to charging of interfacial water layer. Thermodynamic parameters for the distribution of hydronium and hydroxide ions between inner layer and bulk of the solution have been experimentally calculated. These parameters were determined via the temperature dependence of the point of zero charge and the isoelectric point. Colloidal particles and crystal surfaces of the same materials were investigated and the results were compared with each other. The point of zero charge of inert particles was determined by the potentiometric mass titration and the acid-base titration. The isoelectric point of inert particles was determined by the electrophoresis while the isoelectric point of crystal surfaces was determined by the streaming potential measurements. Singlecrystal electrodes were constructed and the dependence of the surface potential on the pH of the aqueous electrolyte solution was determined. By measuring the electrokinetic and surface potential at different ionic strengths, influence of the counterions on the processes within the interfacial water layer was observed. Computer simulations of classical molecular dynamics simulated selected interfacial systems and determined the distribution of water molecules and ions along the studied inert surfaces.

(171 pages, 95 figures, 20 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: inert surfaces/ molecular dynamics/ thermodynamics of surface reactions/

Supervisor: Dr. Tajana Begović, Prof.

Thesis accepted:

Reviewers:

1. Dr. Davor Kovačević, Prof.
2. Dr. Snežana Miljanić, Prof.
3. Dr. Mario Vazdar

§ 1. UVOD

Svojstva vode na granici s drugom materijom, neovisno o agregatnom stanju te materije, su drugačija nego u ostatku vodene otopine. Taj dio vodene otopine nazivamo međupovršinskim slojem vode (engl. *interfacial water layer*, IWL).

Međupovršine čvrsto – tekuće važne su za široki spektar fizikalno-kemijskih procesa u prirodi i tehnoloških procesa.¹ Sloj vode s ionima uz površinu krute tvari igra važnu ulogu u međupovršinskim procesima, no još uvijek postoje prijepori između zaključaka izvedenih na temelju izračuna i eksperimentalnih rezultata. Primarni prijepor je oko fundamentalnog pitanja: je li vodeni sloj uz inertne površine (mjehurići plina, čestice teflona, kapljice ugljikovodika u vodenim otopinama, itd.) pozitivno ili negativno nabijena?^{2–8}

Poznato je da je izoelektrična točka inertnih površina u vodenim otopinama između $\text{pH} = 3$ i $\text{pH} = 4$ što znači da je IWL iznad $\text{pH} = 5$ negativno nabijen, te utječe na ravnotežne reakcije u međupovršinskom sloju.^{2,9} U drugu ruku provedene simulacije molekularne dinamike (MD) pokazuju da bi IWL u blizini hidrofobne površine trebalo biti pozitivno nabijen.^{10,11} Objašnjenje ovakvih, naočigled kontradiktornih rezultata, bi moglo biti u drastičnoj razlici između ionske jakosti koja se koristi u eksperimentalnom radu i one koja je definirana u MD simulacijama. Potrebno je napomenuti da eksperimenti napravljeni pri niskim i visokim pH vrijednostima sugeriraju snažnu adsorpciju hidronijevih iona naspram hidroksidnih iona.^{6–8} Odnosno, u ekstremnim uvjetima u kojima se provode MD simulacije rezultati se zapravo slažu sa eksperimentalnim podacima. Do problema dolazi u interpretaciji tih eksperimentalnih podataka koji su dobiveni pri niskim koncentracijama hidronijevih iili hidroksidnih iona. Posredstvom MD simulacija primijećena je i adsorpcija hidroksidnih iona naspram hidronijevih, što ukazuje na negativan naboj u međupovršinskom sloju.¹²

U sklopu izrade ove doktorske disertacije za opisivanje međupovršinskog sloja koristio se model trosloja.¹³ U ovom modelu IWL dijelimo na elektrokinetički stacionarni dio i elektrokinetički pokretni dio. Ova dva djela su međusobno razdvojena kliznom plohom (engl. *slip plane*). Elektrokinetički stacionarni dio dodatno dijelimo na unutarnji i difuzni sloj koji su međusobno razdvojeni Sternovom plohom. Unutarnji dio je prostor u kojem dolazi do akumulacije potencijal-odredbenih iona, dok su u difuznom sloju ioni raspoređeni prema

Boltzmannovoj raspodjeli. Svaka ploha može se opisati odgovarajućim potencijalom i površinskom gustoćom naboja.

Znanstvenici su desetljećima za opisivanje reakcija koje se dešavaju u međupovršinskom sloju koristili Gibbsovu energiju koju su dobivali iz izmjerenih standardnih konstanti ravnoteže. Za pravo razumijevanje i opisivanje procesa koji se zbivaju u međupovršinskom sloju nužno je poznavati promjene u reakcijskoj entropiji.¹⁴ Tokom godina razvijene su brojne metode za određivanje promjene reakcijske entalpije. Na početku je primarno korištena temperaturna ovisnost standardnih ravnotežnih konstanti za reakcije u međupovršinskom sloju, ali je naknadno omogućeno direktno određivanje entalpije upotrebom prilagođenih kalorimetrijskih eksperimenata. Nagli razvoj eksperimentalnih metoda za termodinamičko opisivanje procesa u međupovršinskom sloju nije bio prikladno popraćen razvojem teorijskih modela.¹⁵

Procesi u međupovršinskom sloju se opisuju modelima površinskog kompleksiranja (engl. *Surface Complexation Modelling*).¹⁶ Primjena modela površinskog kompleksiranja ovisi o mnogobrojnim faktorima kao što su na primjer: vrsta površinskih skupina koje sudjeluju u nabijanju međupovršinskog sloja, mehanizam nabijanja i elektrostatika. Model površinskog kompleksiranja koji se može primijeniti za opisivanje reakcija i procesa na inertnim površinama jest distribucijski model.¹⁷ Distribucijski model opisuje nastali potencijal na površini čestice kao posljedicu asimetrične akumulacije potencijal-odredbenih iona uz površinu inertnog materijala pri čemu se kao potencijal-odredbeni ioni definiraju hidronije i hidroksidni ioni. Protuioni se akumuliraju na Sternovoj plohi te u slučaju asimetrične akumulacije protuiona, oni isto utječu na potencijal, a samim time i na procese unutar međupovršinskog sloja.

U sklopu izrade doktorske disertacije postavljena je hipoteza da se procesi unutar međupovršinskog sloja, uz inertne površine, mogu opisati distribucijskim modelom kompleksiranja te da model troslojnog međupovršinskog sloja zadovoljavajuće opisuje ispitivane sustave. Cilj disertacije je objasniti ulogu međupovršinskog sloja vode uz inertne površine na ravnotežne reakcije, distribuciju iona između međupovršinskog sloja i ostatka otopine, te električno nabijanje međupovršina. Također, razvijen je termodinamički model koji opisuje procese distribucije iona između međupovršinskog vodenog sloja i ostatka otopine, a površinska ravnoteža se je kvantitativno analizirala.

Razvoj termodinamičkog modela temeljio se je na kemijskim potencijalima iona raspoređenih između dvije faze (u glavnini otopine i na međupovršini). Izvod je napravljen na temelju distribucijskog modela koji pretpostavlja da se potencijal-odredbeni ioni (hidronijevi i hidroksidni ioni) akumuliraju uz površinu u unutarnjem sloju IWL dok se protuioni akumuliraju na Sternovoj plohi. Distribucijski model je detaljno raspisan za utjecaj potencijal-odredbenih iona na površinski potencijal i gustoću naboja u unutarnjem sloju. Pomoću modela definirane su termodinamičke konstante ravnoteža za sve relevantne procese unutar međupovršinskog sloja. Navedene termodinamičke konstante ravnoteža raspisane su u obliku Van't Hoffove jednadžbe čime se omogućuje određivanje termodinamičkih parametara iz eksperimenata pri različitim temperaturama ali isto tako i pravilna fizikalna interpretacija izračunatih vrijednosti.

Materijali na kojima je provedeno istraživanje uključuju: politetrafluoretilen (PTFE), dijamant, grafit, grafen, ugljikove nanocijevi (engl. *carbon nanotubes*, CNT), i staklasti ugljik (engl. *glassy carbon*, GC). PTFE je odabran zbog svojih izraženih hidrofobnih svojstava dok dijamant, grafit, grafen, CNT i GC predstavljaju različite alotropske modifikacije ugljika. Svi navedeni materijali se smatraju kemijski inertnima u svojoj čistoj formi i ako je izložena ploha terminirana H-atomima (dijamant). Tijekom istraživanja dobiveni rezultati su uspoređivani između ispitivanih materijala primarno na temelju njihove različite hidrofobnosti ali i kao usporedba makroskopskih ravnih ploha, koloidnih čestica i nanostruktura. Osim eksperimentalnog istraživanja, provedeno je i računalno istraživanje uloge međupovršinskog sloja vode pomoću MD simulacija.

Česticama je određena specifična površina primjenom BET (Brunauer–Emmett–Teller) metode i hidrodinamički promjer metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (engl. *Dynamic Light Scattering*, DLS).^{18,19} Međupovršinski sloj inertna čestica / vodena otopina elektrolita karakteriziran je primjenom elektroforeze^{20–22}, potenciometrijske masene titracije^{23–25} i kiselinsko-baznih potenciometrijskih titracija²⁶. Primjenom navedenih metoda dobivene su informacije o elektrokinetičkom potencijalu i gustoći naboja unutar međupovršinskih slojeva pri različitim pH vrijednostima.

Površina dijamanta bila je karakterizirana metodama: XPS (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*), SIMS (engl. *Secondary ion mass spectrometry*) i SEM (engl. *Scanning electron microscope*).²⁷ Dobiveni podatci primarno su se koristili kako bi se potvrdilo da je površina dijamanta dominantno H-terminirana i za izradu MD simulacije. Površina grafena je

karakterizirana AFM metodom (engl. *Atomic force microscopy*) kako bi se potvrdilo da nema puknuća koji bi omogućili kontakt između vodene otopine elektrolita i kristala na koji je nanosen grafen.²⁸ Međupovršinski sloj inertna kristalna ploha / vodena otopina elektrolita ispitivan je s dvije metode. Elektrokinetički potencijal određen je iz mjerenja potencijala strujanja (engl. *Streaming Potential*) pri različitim pH vrijednostima vodene otopine elektrolita.^{20,29} Pri tome su dobiveni rezultati uspoređeni s elektrokinetičkim potencijalom inertnih čestica kako bi se istražio utjecaj zakrivljenosti površine na elektrokinetički potencijal. Od ispitivanih kristalnih ploha izgrađene su monokristalne elektrode (engl. *single crystal electrode*, SCrE) kako bi se dodatno ispitao površinski potencijal.^{16,30}

Mjerenja napravljena na inertnim materijalima bila su ponavljana pri različitim ionskim jakostima i temperaturama. Iz rezultata napravljenih pri različitim ionskim jakostima doneseni su zaključci o utjecaju protuiona na procese unutar međupovršinskog sloja.³¹ Ponavljanjem mjerenja pri različitim temperaturama praćen je utjecaj temperature na vrijednosti izoelektrične točke i točke nul-naboja. Primjenom Van't Hoffove jednadžbe na dobivene podatke dobiveni su termodinamički parametri koji opisuju procese koji se odvijaju unutar međupovršinskog sloja u skladu s razvijenim termodinamičkim modelom.

Za teorijsko istraživanje međupovršinskog sloja inertni materijal – vodena otopina elektrolita korištena je klasična molekulska dinamika.³² Prednost klasične MD simulacije nad ostalim semiempirijskim metodama je što se s njome mogu simulirati relativno veliki sustavi. Nedostatak metode je što se njenom upotrebom ne mogu precizno opisati hidronijevi i hidroksidni ioni koji predstavljaju potencijal-odredbene ione u međupovršinskom sloju. Iz navedenih razloga simulacije su bile primarno usmjerene na izučavanja raspodjele molekula vode i protuiona (Na^+ , Cl^-) uz površinu inertnih materijala. Napravljena je usporedba brožčane gustoće molekula vode i protuiona uz površinu naspram njene vrijednosti u ostatku otopine kao i orijentacije molekula vode uz površinu naspram onih u ostatku vode. Osim raspodjele promatrana je i raspodjela gustoće naboja uz površinu naspram ostatka vodenog sloja te doprinosi gustoći naboja od strane molekula vode i protuiona.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Međupovršinski sloj vode

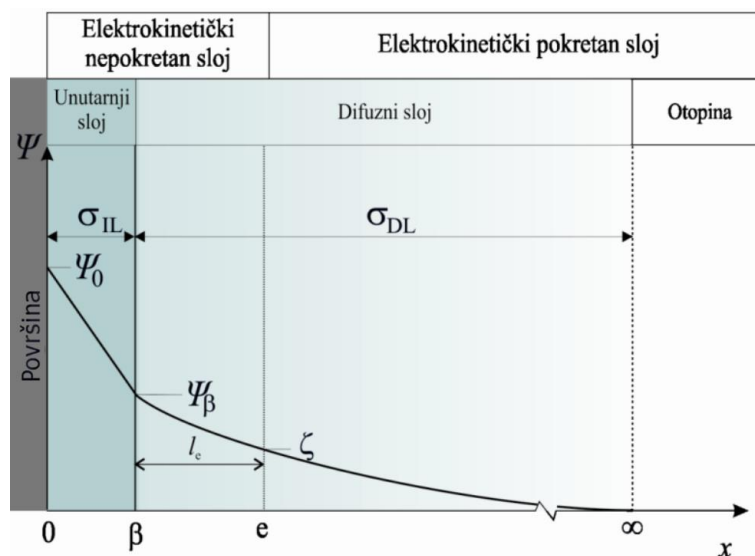
2.1.1. Model trosloja

Međupovršinski sloj vode (engl. *Interfacial water layer*, IWL) nastaje na granici vodene otopine elektrolita i netopljive tvari te ga karakterizira drukčije ponašanje molekula vode nego u ostatku vodene otopine.³³ IWL se sastoji od, najčešće nabijene, površine s jedne strane te iona i molekula vode iz elektrolita s druge strane. Naboj na površini može biti posljedica direktnog nabijanja površinskih skupina u kontaktu s elektrolitom ili posljedica primjene vanjskog napona. Ioni i molekule vode iz elektrolita mogu se vezati na površinu elektrostatskim silama ili neelektrostatskim interakcijama kao što su van der Waalsove interakcije, vodikove veze i sl.³⁴ Elektrostatske interakcije su jednake za sve ione iste valencije, dok neelektrostatske interakcije ovise o vrsti i veličini iona.

Razumijevanje procesa koji se odvijaju unutar međupovršinskog sloja cilj je brojnih istraživanja. Kako bi se olakšalo istraživanje i dalo fizikalno značenje mjerenim parametrima znanstvenici aproksimiraju ispitivane međupovršinske sustave korištenjem modela koji opisuju izgled međupovršinskog sloja te modela koji opisuju procese unutar IWL. Općenito, IWL se opisuje kao niz zamišljenih ploha koje su paralelne s površinom. Svaka od navedenih ploha karakterizirana je udaljenošću od površine i elektrostatskim potencijalom.¹ Između opisanih ploha nalaze se takozvani slojevi. Unutar slojeva dolazi do raspodjele iona i molekula vode te su karakterizirani gustoćom naboja. Broj ploha i slojeva, a samim time i fizikalno značenje elektrostatskih potencijala, te procesi koji se odvijaju unutar pojedinih slojeva ovise o modelu kojim se opisuje međupovršinski sloj. Tokom godina razvijeni su brojni modeli koji opisuju međupovršinski sloj kao i procese koje dovode do njegovog nastanka.³⁵

Model trosloja¹³, koji je korišten u izradi ove disertacije, nastao je kao pojednostavljenje općeg modela električnog međupovršinskog sloja, originalno postavljenog za površine metalnih oksida i hidroksida (Slika 2.1.).³⁶ Model trosloja uključuje postojanje dva glavna dijela: unutarnjeg sloja (engl. *inner layer*, IL) i difuznog sloja (engl. *diffuse layer*, DL). Unutarnji sloj je područje IWL u kojem dolazi do akumulacije potencijal-odredbenih iona bilo

kemijskim vezanjem na kemijski aktivne površinske skupine ili distribucijom između ostatka otopine i IWL. U difuznom sloju ioni se raspoređuju prema Boltzmannovoj raspodjeli.



Slika 2.1. Shematski prikaz modela trosloja i karakterističnih ploha za promatrane sustave.³⁷

U modelu trosloja na površini čestica nalazi se 0-ploha koja je karakterizirana površinskim potencijalom (Ψ_0) i površinskom gustoćom naboja (σ_0). Površinski potencijal je bitna mjera koja ovisi o količini akumuliranih potencijal-odredbenih iona ili primijenjenom vanjskom naponu, ali i o strukturi površine.³⁸ S druge strane unutarnjeg sloja nalazi se takozvana Sternova ploha (β) na kojoj se akumuliraju protuioni i definiraju Sternov potencijal (Ψ_β) i Sternovu gustoću naboja (σ_β). Unutar unutarnjeg sloja potencijal opada linearno s udaljenošću od 0-plohe:

$$\Psi_0 - \Psi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_{IL}} \quad (2.1)$$

pri čemu C_{IL} predstavlja kapacitet unutarnjeg sloja.

Nakon β -plohe počinje difuzni sloj. U ovom dijelu IWL ioni i molekule vode su raspoređene po Boltzmannovoj raspodjeli ali i dalje su elektrostatski vezane uz površinu čestice. Pad potencijala u difuznom sloju više nije linearan nego se opisuje prema Gouy-Chapmanovom modelu³⁹:

$$\Psi_x = \frac{2RT}{F} \ln \left[\frac{e^{-x\kappa} + \tan\left(\frac{F\Psi_\beta}{4RT}\right)}{e^{-x\kappa} - \tan\left(\frac{F\Psi_\beta}{4RT}\right)} \right] \quad (2.2)$$

Ψ_x označava potencijal na udaljenosti x od Sternove plohe, F je Faradayeva konstanta, R opća plinska konstanta, T termodinamička temperatura u kelvinima i κ recipročna vrijednost Debeyeve duljine definirana kao:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I_c}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}} \quad (2.3)$$

I_c u navedenom izrazu predstavlja koncentracijsku ionsku jakost elektrolita, dok ε_0 i ε_r predstavljaju električnu permitivnost u vakuumu i relativnu električnu permitivnost medija.

Posljednja definirana ploha u IWL jest e-ploha, odnosno klizna ploha. Potencijal na kliznoj plohi se naziva elektrokinetički ili zeta (ζ) potencijal. Klizna ploha je od posebne važnosti pošto definira granicu između vezanih molekula vode i iona, te iona i molekula vode koji se slobodno gibaju unutar elektrolita. Samim time elektrokinetički potencijal je također važna mjera u koloidnoj i međupovršinskoj kemiji. Elektrokinetički potencijal predstavlja direktnu vezu sa električnom pokretljivošću čestica u suspenziji te definira međusobnu interakciju koloidnih čestica. U skladu s Gouy-Chapmanovim modelom (2.2) vrijednost elektrokinetičkog potencijala direktno ovisi o Ψ_β i udaljenosti između Sternove i klizne plohe (l_e):

$$\zeta = \frac{2RT}{F} \ln \left[\frac{e^{-l_e \kappa} + \tan\left(\frac{F\Psi_\beta}{4RT}\right)}{e^{-l_e \kappa} - \tan\left(\frac{F\Psi_\beta}{4RT}\right)} \right] \quad (2.4)$$

Ranije je objašnjeno da je potencijal Ψ_0 i Ψ_β definiran akumulacijom potencijal-odredbenih iona, odnosno protuiona u slučaju Ψ_β . No jednačbe 2.1, 2.2 i 2.4 pokazuju da postoji kompleksna međusobna ovisnost između tri definirane plohe.³⁶ Drugim riječima, dok ranije iznesena tvrdnja da akumulacija potencijal-odredbenih iona i protuiona definira potencijale Ψ_0 i Ψ_β , na vrijednost potencijala je također moguće utjecati indirektno manipulacijom svojstava koji utječu na druge plohe. Najjednostavniji primjer je utjecaj akumulacije protuiona na ostale potencijale unutar IWL. Pri određenoj koncentraciji potencijal-odredbenih iona unutar IWL sustav će imati točno definirane vrijednosti Ψ_0 , Ψ_β i ζ potencijala. Povećanjem ionske jakosti u opisanom sustavu doći će do povećane koncentracije protuiona unutar IWL zbog čega će se promijeniti vrijednost Ψ_β potencijala. No, zbog te promjene u vrijednosti Ψ_β potencijala, doći će i do promjene u vrijednostima Ψ_0 i ζ potencijala unatoč tome što se količina potencijal-odredbenih iona nije direktno mijenjala.

Od opisanih električnih potencijala u međupovršinskom sloju direktno su mjerljivi Ψ_0 i ζ potencijal. Ψ_β se može odredit matematičkim transformacijama na temelju izmjerenih Ψ_0 i ζ vrijednosti.⁴⁰

2.1.2. Stanje elektroneutralnosti

Na akumulaciju iona unutar IWL može se utjecati mijenjanjem koncentracije potencijal-odredbenih iona ili protuiona u ostatku otopine uslijed čega dolazi do promjene u gustoći naboja unutar unutarnjeg sloja. Vrsta potencijal-odredbenih iona ovisi o strukturi i sastavu površine, kao i sastavu vodene otopine u kontaktu s površinom. Najčešći potencijal-odredbeni ioni u slučaju vodenog medija su hidronijevi i hidroksidni ioni. Definirana su četiri stanja sustava povezana s elektroneutralnošću međupovršinskog sloja vode⁴¹: točka nul-naboja (engl. *point of zero charge*, pzc), točka nul-potencijala (engl. *point of zero potential*, pzp), izoelektrična točka (engl. *isoelectric point*, iep) i točka elektroneutralnosti (engl. *electroneutrality point*, eln). Ako su potencijal-odredbeni ioni u sustavu hidronijevi i/ili hidroksidni ioni, onda se navedena stanja sustava opisuju kao karakteristika pH vrijednosti ostatka otopine (pH_{pzc} , pH_{pzp} , pH_{iep} i pH_{eln}).

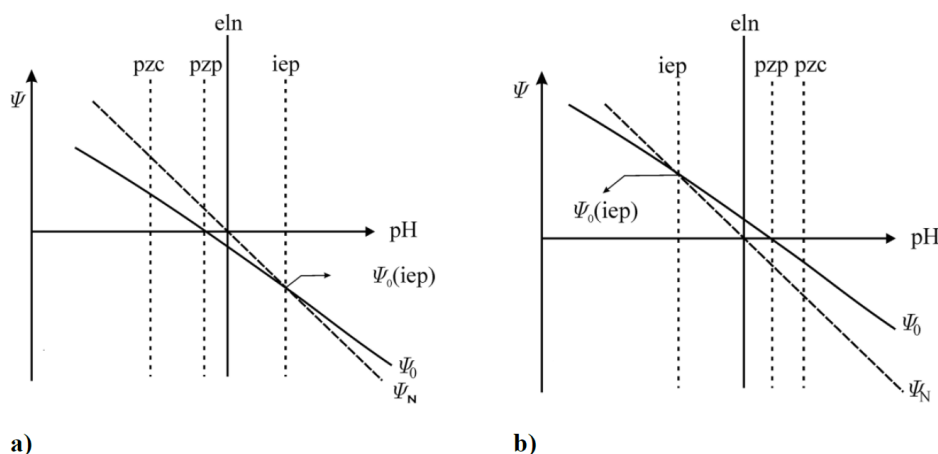
Točka nul-naboja (pH_{pzc}) definirana je kao stanje sustava u kojem je ukupna gustoća naboja na 0-plohi jednaka nuli ($\sigma_0 = 0$). Naboj na 0-plohi nastaje interakcijom aktivnih površinskih mjesta s potencijal-odredbenim ionima te je određen relativnim aktivitetom potencijal-odredbenih iona. To znači da su u točki nul-naboja površinske koncentracije suprotno nabijenih potencijal-odredbenih iona jednake. Točka nul-naboja sustava može se odrediti mjerenjem količine vezanih potencijal-odredbenih iona. Ako su potencijal-odredbeni ioni hidronijev i hidroksidni ion najučestalije metode su: kiselinsko-bazna titracija pri različitim ionskim jakostima⁴², iz metode pH pomaka²³, elektrolitnih titracija⁴³ i metodom potenciometrijske masene titracije⁴⁴.

Točka nul-potencijala je stanje sustava u kojem je električni potencijal na 0-plohi jednak nuli ($\Psi_0 = 0$). Vrijednost pH_{pzp} je najčešće pri bliskoj ili istoj pH vrijednosti kao i pH_{pzc} .³⁰

Izoelektrična točka je stanje sustava u kojem je elektrokinetički potencijal jednak nuli ($\zeta = 0$). Vrijednost pH_{iep} se može odrediti različitim elektrokinetičkim metodama²⁰ (elektroforeza, elektroosmoza, sedimentacijski potencijal, potencijal strujanja) ili adhezijskim metodama⁴⁵ (određivanje izoelektrične točke vodljivih metala, kovina). Izoelektrična točka je često važna

mjera koloidnih sustava pošto označava pH vrijednost pri kojoj nestaju nepovoljne elektrostatske interakcije između čestica, te dolazi do koagulacije i taloženja.

Kada sustav istovremeno zadovoljava sva tri uvjeta, točka nul-naboja, točka nul-potencijala i izoelektrična točka, onda se sustav nalazi u stanju elektroneutralnosti ($\text{pH}_{\text{eln}} = \text{pH}_{\text{pzc}} = \text{pH}_{\text{pzp}} = \text{pH}_{\text{iep}}$). Stanje elektroneutralnosti može se postići ako ne dolazi do specifične adsorpcije protuiona na površinu čestice, niti do asimetrične asocijacije protuiona na Sternovoj plohi. Ako jedan od navedena dva uvjeta nije zadovoljen vrijednosti pH_{pzc} i pH_{iep} se pomiču u suprotnim smjerovima na pH skali (Slika 2.2). Uslijed jače asocijacije aniona (ili njihovog specifičnog vezanja) pH_{iep} se pomiče prema nižim pH vrijednostima dok se pH_{pzc} pomiče prema višim pH vrijednostima. U slučaju jače adsorpcije kationa naspram aniona efekt je suprotan za vrijednosti pH_{iep} i pH_{pzc} .



Slika 2.2. Odnos između točke nul-naboja (pH_{pzc}), nul-potencijala (pH_{pzp}), izoelektrične točke (pH_{iep}) i točke elektroneutralnosti (pH_{eln}) za sustav u kojem postoji asimetrična asocijacija protuiona. a) $K^\circ(\text{K}^+) > K^\circ(\text{A}^-)$, b) $K^\circ(\text{K}^+) < K^\circ(\text{A}^-)$. Crtkanom linijom prikazan je Nernstov potencijal, dok je punom linijom prikazan površinski potencijal čestice.³⁰

Afinitet kationa ili aniona prema ispitivanoj površini može se odrediti eksperimentalno potenciometrijskom elektrolitnom titracijom (PET)⁴⁶. PET se izvodi na način da se mjeri pH suspenzije koloidnih čestica stalne masene koncentracije pri različitim ionskim jakostima dodavanog elektrolita. Porastom ionske jakosti pH vrijednost suspenzije ostaje nepromijenjena u slučaju simetrične asocijacije protuiona na Sternovu plohu ili zanemarive asocijacije protuiona na površinu čestica. Ako se porastom ionske jakosti pH vrijednost suspenzije pomiče prema nižim pH vrijednostima, onda je asocijacija kationa veća od asocijacije aniona. U slučaju da se pH vrijednost suspenzije pomiče prema višim pH vrijednostima, uslijed povećanja ionske jakosti suspenzije, onda je asocijacija aniona veća u odnosu na asocijaciju kationa.

Kako bi se izbjegli efekti specifične adsorpcije protuiona na površinu čestica ili njihove asimetrične asocijacije preporučuje se rad pri niskim ionskim jakostima.

2.1.3. Standardna stanja i koeficijenti aktiviteta unutar IWL

Matematički zapis termodinamičke konstante ravnoteže prvenstveno ovisi o načinu na koji se definiraju standardna stanja unutar promatranog sustava. Stoga, za opisivanje procesa koji se zbivaju unutar IWL nužno je prvo definirati standardna stanja i koeficijente aktiviteta specija koje se nalaze u njemu.⁴⁷ Kemijski potencijal (μ) je definiran kao parcijalna molarna Gibbsova energija neke specije A:

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_i \neq n_A} \quad (2.5)$$

odnosno kao parcijalna derivacija Gibbsove energije (G) po množini tvari A (n_A) pri konstantnoj termodinamičkoj temperaturi (T), tlaku (p) i množini drugih specija u sustavu (n_i). Kemijski potencijal se također može izraziti kao:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A + \int_p^{p^\circ} V dp \quad (2.6)$$

pri čemu je μ_A° standardni kemijski potencijal specije A, a_A je relativni aktivitet specije A, V volumen promatranog sustava i p° standardni tlak od 1 bar. Pošto se volumen krutina i tekućina neznatno mijenja s tlakom onda će u njihovom slučaju treći član u jednadžbi 2.6 težiti nuli.

Relativni aktivitet ovisi o izboru standardnog stanja i za neku speciju A definiran je kao:

$$a_A = \gamma_A r_A \quad (2.7)$$

gdje je γ_A koeficijent aktiviteta specije A kojim je opisano njeno odstupanje od idealnosti sustava, dok je r_A relativni sastav specije A koji ovisi o sastavu sustava i opisuje njeno odstupanje od standardnog sastava.⁴⁸ Za tekućine i krutine relativni sastav se definira preko množinskog udjela tvari (x):

$$r_A = \frac{x_A}{x^\circ} = \frac{n_A}{x^\circ \sum_{i=1}^n n_i} \quad (2.8)$$

pri čemu je $x^\circ = 1$, dok se za plinove relativni sastav definira preko parcijalnog tlaka:

$$r_A = \frac{p_A}{p^\circ} \quad (2.9)$$

Kod otopina relativni sastav se posebno definira za otapalo i otopljenu tvar. Za otapalo se relativni aktivitet definira kao i za tekućine (2.8), dok se za otopljene tvari definira pomoću koncentracije (c) ili molalnosti (b).

$$r_A = \frac{c_A}{c^\circ} = \frac{n_A}{Vc^\circ} \quad (2.10)$$

$$r_A = \frac{b_A}{b^\circ} = \frac{n_A}{mb^\circ} \quad (2.11)$$

Standardna koncentracija (c°) dogovorno iznosi 1 mol dm^{-3} dok standardna molalnost (b°) iznosi 1 mol kg^{-1} . V u jednadžbi 2.10 se odnosi na volumen otapine, dok m u jednadžbi 2.11 se odnosi na masu otapala.

Definicija standardnog stanja međupovršinskih specija razlikuje se od ranije navedenih definicija.⁴⁹ Relativni sastav specije (S) na površini može se definirati preko množinskog udjela površinskih specija u ukupnom broju površinskih specija (n_{tot}) ili preko površinske koncentracije (Γ):

$$r_S = \frac{x_S}{x^\circ} = \frac{n_S}{x^\circ n_{\text{tot}}} \quad (2.12)$$

$$r_S = \frac{\Gamma_S}{\Gamma^\circ} = \frac{n_S}{A\Gamma^\circ} \quad (2.13)$$

pri čemu n_{tot} uključuje množine svih specija koje su uključene u reakcije na međupovršini, dok Γ° iznosi 1 mol m^{-2} . Izrazi za termodinamičke konstante ravnoteže obično sadrže omjer relativnih sastava specija uz površinu te stoga vrijednost termodinamičkih konstanti ravnoteža ne ovisi o izboru definicije relativnog sastava za međupovršinske sustave. Nakon definiranja standardnog sastava možemo usporediti realni (μ_S^{real}) i idealni (μ_S^{ideal}) kemijski potencijal za speciju S uz površinu kao:

$$\mu_S^{\text{real}} = \mu_S^\circ + RT \ln a_S \quad (2.14)$$

$$\mu_S^{\text{ideal}} = \mu_S^\circ + RT \ln r_S \quad (2.15)$$

Razlika između realnog i idealnog kemijskog potencijala može se opisati pomoću koeficijenta aktiviteta (γ_S) kao:

$$\Delta\mu_S = \mu_S^{\text{real}} - \mu_S^{\text{ideal}} = RT \ln \gamma_S \quad (2.16)$$

Prilikom interpretacije ravnoteže na međupovršini u obzir se treba uzeti i utjecaj elektrostatskog potencijala na nabijene specije uz površinu čestice.⁵⁰ Pri tome je idealno stanje pri kojem je elektrostatski potencijal jednak nuli. Realno stanje je kada se specija nabojnog

broja z_S , uz površinu S , nalazi pod djelovanjem površinskog elektrostatskog potencijala (Ψ_0). U ovakvom slučaju razlika realnog i idealnog kemijskog potencijala specije S dan je izrazom:

$$\Delta\mu_S = \mu_S^{\text{real}} - \mu_S^{\text{ideal}} = z_S F \Psi_0 \quad (2.17)$$

Prema tome koeficijent aktiviteta specije S uz površinu nabijene čestice jednak je:

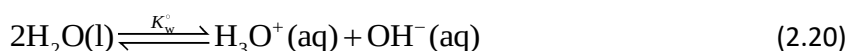
$$\gamma_S = e^{\frac{z_S F \Psi_0}{RT}} \quad (2.18)$$

U obzir treba uzeti da se protuioni unutar IWL akumuliraju na Sternovu plohu, a ne uz površinu čestice. Koeficijent aktiviteta za protuion (P) se može definirati na jednak način kao i za speciju uz površinu čestice (S) s time da se u obzir uzima elektrostatski potencijal na Sternovoj plohi (Ψ_β) umjesto površinskog potencijala:

$$\gamma_P = e^{\frac{z_P F \Psi_\beta}{RT}} \quad (2.19)$$

2.1.4. Autoionizacija vode unutar IWL

Autoionizacija vode ili jednostavnije disocijacija vode, je proces koji se u čistoj vodi opisuje sljedećom kemijskom jednadžbom:



pri čemu je K_w° termodinamička konstanta ravnoteže za disocijaciju vode i dana je sljedećim izrazom:

$$K_w^\circ = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})^2} \quad (2.21)$$

te iznosi $1,0023 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$ pri 25°C .⁵¹ Navedeni iznos za K_w° odgovara definiciji relativnog sastava za otopine na način na koji je opisano u prethodnom poglavlju. Odnosno tako što je sastav otapala izražen preko množinskog udjela (2.8), dok je sastav otopljene tvari izražen preko množinske koncentracije (2.10):

$$K_{w,c}^\circ = \frac{\gamma(\text{H}^+) \frac{c(\text{H}^+)}{c^\circ} \gamma(\text{OH}^-) \frac{c(\text{OH}^-)}{c^\circ}}{(\gamma(\text{H}_2\text{O}) \frac{x(\text{H}_2\text{O})}{x^\circ})^2} \quad (2.22)$$

$K_{w,c}^\circ$ uvodimo kao oznaku da naglasimo da je relativni sastav otopljenih vrsti izražena preko množinskih koncentracija, dok zbog jednostavnosti hidronijeve ione označavamo sa H^+ umjesto sa H_3O^+ . Pošto je termodinamička konstanta ravnoteže za disocijaciju vode iznimno niska, u jednadžbu 2.22 možemo uvesti aproksimacije da je množinski udio molekula vode u

čistoj vodi približno jednak jedan, te da su koeficijenti aktiviteta svih sudionika također približno jednaki jedan. Time dobivamo pojednostavljeni oblik jednadžbe 2.22 koji vrijedi za čistu vodu:

$$K_{w,c}^{\circ} \approx c(\text{H}^+)c(\text{OH}^-) \quad (2.23)$$

Relativni sastav vrsta u međupovršinskom sloju vode izražava se preko množinskog udjela (2.12) ili preko površinske koncentracije (2.13). Kako bismo mogli uspoređivati termodinamičke konstante disocijacije vode unutar IWL i ostatka otopine potrebno je termodinamičku konstantu disocijacije vode u ostatku otopine također izraziti preko množinskih udjela. Odnosno preračunati literaturnu vrijednost $K_{w,c}^{\circ}$ za slučaj kada su otopljene tvari također izražene kao množinski udjeli ($K_{w,x}^{\circ}$), pri čemu je $K_{w,x}^{\circ}$ dan izrazom:

$$K_{w,x}^{\circ} \approx x(\text{H}^+)x(\text{OH}^-) \quad (2.24)$$

Izveden izraz koristi iste aproksimacije o koeficijentu aktiviteta i množinskom udjelu vode kao i jednadžba 2.23. Izrazi za koncentraciju tvari (2.8) i množinski udio (2.10) se mogu povezati preko množine tvari:

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{x_A \sum_{i=1}^n n_i}{V} \quad (2.25)$$

Pošto voda u glavnini otopine slabo disocira, onda za čistu vodu možemo uvesti dodatnu aproksimaciju da suma svih množina tvari u otopini odgovara množini nedisociranih molekula vode:

$$\sum_{i=1}^n n_i = n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.26)$$

Kombiniranjem jednadžbi 2.23 – 2.26 dobivamo poveznicu između $K_{w,c}^{\circ}$ i $K_{w,x}^{\circ}$:

$$K_{w,x}^{\circ} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{OH}^-)}{x(\text{H}_2\text{O})^2} = \frac{K_{w,c}^{\circ}}{x(\text{H}_2\text{O})^2} \quad (2.27)$$

Iz gustoće vode se može izračunati da koncentracija vode pri 25 °C iznosi 55,56 mol dm⁻³ čime se dobiva vrijednost termodinamičke konstante ravnoteže disocijacije vode gdje je relativni sastav otopljene tvari definiran preko množinskog udjela, te on iznosi $K_{w,x}^{\circ} = 3,2470 \times 10^{-18}$.

Disocijacija molekula vode unutar IWL može se opisati sljedećom kemijskom jednadžbom:



pri čemu $\equiv$ označava da se molekula nalazi unutar međupovršinskog sloja, dok je $K_{\equiv w}^{\circ}$ termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije vode u međupovršinskom sloju i definirana je sljedećom jednadžbom:

$$K_{\equiv w}^{\circ} = \frac{a(\equiv \text{H}_3\text{O}^+)a(\equiv \text{OH}^-)}{a(\equiv \text{H}_2\text{O})^2} \quad (2.29)$$

Relativan sastav površinskih specija se može izraziti na dva ekvivalentna načina: pomoću množinskih udjela (2.12) ili površinske koncentracije (2.13). Ovisno o izboru načina izražavanja sastava jednadžba 2.29 može poprimiti jedan od sljedećih oblika:

$$K_{\equiv w, x}^{\circ} = \frac{\gamma(\equiv \text{H}^+) \frac{x(\equiv \text{H}^+)}{x^{\circ}} \gamma(\equiv \text{OH}^-) \frac{x(\equiv \text{OH}^-)}{x^{\circ}}}{(\gamma(\equiv \text{H}_2\text{O}) \frac{x(\equiv \text{H}_2\text{O})}{x^{\circ}})^2} \quad (2.30)$$

$$K_{\equiv w, \Gamma}^{\circ} = \frac{\gamma(\equiv \text{H}^+) \frac{\Gamma(\equiv \text{H}^+)}{\Gamma^{\circ}} \gamma(\equiv \text{OH}^-) \frac{\Gamma(\equiv \text{OH}^-)}{\Gamma^{\circ}}}{(\gamma(\equiv \text{H}_2\text{O}) \frac{\Gamma(\equiv \text{H}_2\text{O})}{\Gamma^{\circ}})^2} \quad (2.31)$$

Kao što je objašnjeno ranije, vrijednosti termodinamičkih konstanti ravnoteže za procese koji se zbivaju unutar IWL ne ovise o definiciji relativnog sastava, pa su samim time jednadžbe 2.30 i 2.31 ekvivalentne. Iz navedenog razloga postoji i univerzalni zapis u kojem nije specificiran relativni sastav vrsta koje sudjeluju u procesu, te za disocijaciju vode unutar IWL on je dan izrazom:

$$K_{\equiv w}^{\circ} = \frac{\gamma(\equiv \text{H}^+) \{ \equiv \text{H}^+ \} \gamma(\equiv \text{OH}^-) \{ \equiv \text{OH}^- \}}{(\gamma(\equiv \text{H}_2\text{O}) \{ \equiv \text{H}_2\text{O} \})^2} \quad (2.32)$$

U gornjem izrazu vitičaste zagrade zamjenjuju omjer x/x° u slučaju množinskog udjela, odnosno Γ/Γ° u slučaju površinske koncentracije.

Koeficijent aktiviteta za specije unutar međupovršinskog sloja izveden je ranije te je dan jednadžbom 2.18. Njegovim uvođenjem u jednadžbu 2.32 dobivamo puni izraz za $K_{\equiv w}^{\circ}$:

$$K_{\equiv w}^{\circ} = \frac{e^{\frac{F\Psi_0}{RT}} \{ \equiv \text{H}^+ \} e^{-\frac{F\Psi_0}{RT}} \{ \equiv \text{OH}^- \}}{\{ \equiv \text{H}_2\text{O} \}^2} \quad (2.33)$$

pri čemu je koeficijent aktiviteta za molekulu vode jednak jedan pošto ne disocirana voda nema naboj. Pošto hidronijevi i hidroksidni ioni imaju isti nabojni broj, samo suprotnog predznaka, gornji izraz se može dodatno pojednostaviti čime se dobiva konačni oblik za termodinamičku konstantu ravnoteže disocijacije vode unutar IWL:

$$K_{\equiv w}^{\circ} = \frac{\{\equiv H^{+}\}\{\equiv OH^{-}\}}{\{\equiv H_2O\}^2} \quad (2.34)$$

Termodinamička konstanta disocijacije međupovršinske vode eksperimentalno je određena i ona iznosi $K_{\equiv w}^{\circ} = 2,04 \times 10^{-6}$.¹³ Usporedbom literaturne vrijednosti za disocijaciju međupovršinske vode, sa izračunatom vrijednošću za disocijaciju vode u ostatku otopine ($K_{w,x}^{\circ}$), dobivamo da je disocijacija međupovršinske vode $6,28 \times 10^{11}$ puta veća nego disocijacija vode u ostatku otopine. Unatoč puno većoj disocijaciji međupovršinske vode, njena konstanta disocijacije je i dalje dovoljno niska da možemo aproksimirati da je relativni sastav vode ($\{H_2O\}$) unutar IWL približno jednak jedan. Time dodatno pojednostavljujemo jednadžbu 2.34 koja poprima oblik:

$$K_{\equiv w}^{\circ} = \{\equiv H^{+}\}\{\equiv OH^{-}\} \quad (2.35)$$

2.1.5. Distribucijski model

Postoje dva glavna razloga zbog kojih dolazi do stvaranja naboja na površini. Na površini mogu postojati kemijski aktivne skupine koje reagiraju s potencijal-odredbenim ionima i postaju nabijene ili potencijal-odredbeni ioni ulaze u unutarnji sloj međupovršinskog sloja i akumuliraju se uz površinu. U nekim slučajevima je pokazana i kombinacija dva nabrojana efekta. Prvi način se opisuje površinskim modelima kompleksiranja, a drugi distribucijskim modelom kompleksiranja. Kod većine materijala hidronijevi i hidroksidni ioni su potencijal-odredbeni ioni što znači da se regulacijom pH vodene otopine direktno utječe na potencijal u međupovršinskom sloju.

Površinski model kompleksiranja pokriva široki spektar modela kojima se opisuju procesi unutar međupovršinskog dvosloja. I dok je ovim modelima zajedničko da naboj na površini nastaje kao posljedica kemijske reakcije između kemijski aktivnih površinskih skupina i potencijal-odredbenih iona, modeli se međusobno razlikuju po opisu kemijski aktivnih površinskih skupina (*single-site*, *two-site*, *multi-site*), mehanizmu nabijanja površine (1-pK, 2-pK) i po elektrostatskom opisu međupovršinskog sloja (model konstantnog kondenzatora, difuzni model, troslojni model). Gledajući samo nabrojane opcije lako je doći do zaključka da postoji veliki broj mogućih modela za opisivanje procesa koji se zbivaju u istraživanom sustavu.¹

Distribucijski model se najčešće koristi kada se nastanak površinskog naboja ne može objasniti direktnim nabijanjem kemijski aktivnih površinskih skupina.¹⁷ U takvom slučaju

nastanak površinskog naboja se opisuje akumulacijom potencijal-odredbenih iona uz površinu. U slučaju kada su potencijal-odredbeni ioni hidronijev i hidroksidni ion, kao u dosadašnjim slučajevima, reakciju zapisujemo kao:



pri čemu aq označava ione u ostatku otopine dok $\equiv$ označava ione akumulirane uz površinu. $K_{\equiv\text{H}}^\circ$ predstavlja termodinamičku konstantu ravnoteže za akumulaciju hidronijevih iona uz površinu, a $K_{\equiv\text{OH}}^\circ$ termodinamičku konstantu ravnoteže za akumulaciju hidroksidnih iona uz površinu. One su definirane kao:

$$K_{\equiv\text{H}}^\circ = e^{\frac{\psi_0 F}{RT}} \frac{\{\equiv \text{H}^+\}}{a(\text{H}^+)} \quad (2.38)$$

$$K_{\equiv\text{OH}}^\circ = e^{\frac{\psi_0 F}{RT}} \frac{\{\equiv \text{OH}^-\}}{a(\text{OH}^-)} \quad (2.39)$$

Pošto su aktiviteti hidronijevih i hidroksidnih iona povezani preko termodinamičke konstante ravnoteže disocijacije vode u ostatku otopine (2.21) jednadžbu 2.39 možemo zapisati i kao:

$$K_{\equiv\text{OH}}^\circ = e^{\frac{\psi_0 F}{RT}} \frac{\{\equiv \text{OH}^-\} a(\text{H}^+)}{K_{\text{w,c}}^\circ} \quad (2.40)$$

pH je definiran kao $-\log a(\text{H}^+)$ te ovakav oblik jednadžbe pokazuje povezanost između akumulacije potencijal-odredbenih iona i pH vrijednosti ostatka otopine. Samim time mijenjanjem pH vrijednosti ostatka otopine moguće je dovesti sustav u točku elektroneutralnosti čime se jednadžbe 2.38 i 2.40 mogu povezati.

U uvjetima elektroneutralnosti površinski potencijal je jednak nuli ($\psi_0 = 0$) te eksponencijalni član u jednadžbama 2.38 i 2.40 postaje jednak jedan. Također u uvjetima elektroneutralnosti površinska gustoća naboja jednaka je nuli, što znači da su jednake površinske koncentracije pozitivnih i negativnih asociranih iona ($\{\text{H}^+\} = \{\text{OH}^-\}$). Tako da u uvjetima elektroneutralnosti izraze 2.38 i 2.40 možemo povezati preko relativnog sastava hidronijevih, odnosno hidroksidnih iona:

$$a(\text{H}^+)_{\text{eln}} K_{\equiv\text{H}}^\circ = \frac{K_{\text{w,c}}^\circ K_{\equiv\text{OH}}^\circ}{a(\text{H}^+)_{\text{eln}}} \quad (2.41)$$

Gornji izraz možemo daljnje pojednostaviti izražavanjem relativnog aktiviteta preko pH vrijednosti:

$$-2\text{pH}_{\text{eln}} = \log \frac{K_{\text{w,c}}^{\circ} K_{\equiv\text{OH}}^{\circ}}{K_{\equiv\text{H}}^{\circ}} \quad (2.42)$$

Konačni izraz se dobiva izlučivanjem pH:

$$\text{pH}_{\text{eln}} = \frac{1}{2} \log \frac{K_{\equiv\text{H}}^{\circ}}{K_{\equiv\text{OH}}^{\circ} K_{\text{w,c}}^{\circ}} \quad (2.43)$$

pri čemu pH_{eln} označava da dobiveni izraz vrijedi isključivo u uvjetima elektroneutralnosti. Pošto se u fizikalnim jednadžbama češće susrećemo s prirodnim logaritmom nego s logaritmom na bazi broja 10, korisno je izvesti i ln oblik jednadžbe 2.43 korištenjem formule za transformaciju baze logaritma:

$$\text{pH}_{\text{eln}} = \frac{1}{2 \ln 10} \ln \frac{K_{\equiv\text{H}}^{\circ}}{K_{\equiv\text{OH}}^{\circ} K_{\text{w,c}}^{\circ}} \quad (2.44)$$

Površinski potencijal utječe na ravnotežu reakcija nabijanja IWL akumulacijom potencijal-odredbenih iona. Ovisnost površinskog potencijala o pH može se izvesti iz jednadžbi 2.38 i 2.40 kao:

$$\Psi_0 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{\equiv\text{H}}^{\circ}}{K_{\equiv\text{OH}}^{\circ} K_{\text{w}}^{\circ}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{\equiv\text{H}^+\}}{\{\equiv\text{OH}^-\}} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) \quad (2.45)$$

koja uvođenjem pH dobiva jednostavniji oblik:

$$\Psi_0 = \frac{RT \ln 10}{F} (\text{pH}_{\text{eln}} - \text{pH}) - \frac{RT \ln 10}{2F} \log \frac{\{\equiv\text{H}^+\}}{\{\equiv\text{OH}^-\}} \quad (2.46)$$

Nagib dobivene funkcije često je niži od Nernstovog nagiba ($RT \ln 10 / F$). Ako je omjer površinskih koncentracija hidronijevih i hidroksidnih iona jako različit od jedan onda dolazi do odstupanja od Nernstovog potencijala. Do efekta dolazi kada su ukupne površinske koncentracije male, ako je udio velik onda je omjer površinskih koncentracija hidronijevih i hidroksidnih iona približno jednak jedan u cijelom pH području. Spomenuto odstupanje se može izraziti koeficijentom α koji se računa iz područja u kojemu je funkcija $\Psi_0(\text{pH})$ linearna. Pošto α predstavlja omjer izmjerenog i idealnog Nernstovog nagiba on poprima vrijednost 0 – 1.

Protuioni se akumuliraju na Sternovoj plohi, te distribucijski model tu akumulaciju opisuje sa sljedećim jednadžbama:



pri čemu $K_{\equiv K}^{\circ}$ predstavlja termodinamičku konstantu ravnoteže akumulacije kationa unutar međupovršinskog sloja, dok $K_{\equiv A}^{\circ}$ predstavlja termodinamičku konstantu ravnoteže akumulacije aniona unutar međupovršinskog sloja. Navedene konstante ravnoteže dane su sljedećim izrazima:

$$K_{\equiv K}^{\circ} = e^{\frac{\psi_{\beta} F}{RT}} \frac{\{ \equiv K^{+} \}}{a(K^{+})} \quad (2.49)$$

$$K_{\equiv A}^{\circ} = e^{-\frac{\psi_{\beta} F}{RT}} \frac{\{ \equiv A^{-} \}}{a(A^{-})} \quad (2.50)$$

Kao što je ranije pokazano, površinski potencijal direktno utječe na potencijal na Sternovoj plohi (2.1). Samim time površinski potencijal ima direktnu ulogu u izrazima za akumulaciju potencijal-odredbenih iona (2.38 i 2.40), te indirektnu ulogu u izrazima za akumulaciju protuiona (2.47 i 2. 48). Na akumulaciju potencijal-odredbenih iona također utječe pH ostatka otopine. Ovo dovodi do zaključka da makar pH vrijednost ostatka otopine nema direktan utjecaj na protuione, ona preko akumulacije potencijal-odredbenih iona i samim time površinskog potencijala ima utjecaj na akumulaciju protuiona unutar IWL. Odnosno, na temelju jednadžbi 2.47 i 2.48 može se zaključiti da je akumulacija protuiona zanemarivo mala pri niskim ionskim jakostima (kada je njihova koncentracija u ostatku otopine niska) i kada je pH vrijednost ostatka otopine bliska točki elektroneutralnosti.

2.2. Inertni materijali

2.2.1. Uloga inertnih materijala u koloidnoj i međupovršinskoj kemiji

U koloidnoj i međupovršinskoj kemiji pojam inertnosti se odnosi isključivo na kemijsku inertnost površine. Odnosno, kada se govori o inertnim materijalima u obzir se uzimaju materijali koji na površini ne posjeduju kemijski aktivne skupine koje bi kemijski reagirale s ionima ili molekulama vode od kojih se sastoji elektrolit. Opisane površinske skupine mogu posjedovati parcijalni naboj, ali su generalno električki neutralne u usporedbi sa primjerice površinama metalnih oksida. Ovu oštru definiciju površinske inertnosti zadovoljavaju brojne vrste materijala kao što su: razne vrste ulja, inertni plinovi, zrak, flourokarbonske krutine, dijamant i ostale ugljikove alotropske modifikacije. Inertne površine osim što su kemijski inertne su uglavnom i hidrofobne te ih se stoga u literaturi zna pojednostavljeno zvati hidrofobnim materijalima.

Istraživanja međupovršinskog sloja vode na inertnim materijalima započeta su još koncem 19. stoljeća i bavila su se većinom istraživanjem vode u kontaktu sa zrakom. Elektroforetska mjerenja mjehurića zraka u vodi pokazala su da se mjehurići kreću prema pozitivnoj elektrodi, odnosno da je IWL uz površinu zraka negativno nabijen.⁵² Ovakva jednostavna mjerenja su ponavljana i poboljšavana te su redovito davala isti zaključak, mjehurići su u kontaktu s vodenom otopinom elektrolita negativno nabijena.^{53–57} Kapljice ulja su pokazale slično ponašanje kao i mjehurići zraka. Kod njih su također mnogobrojna istraživanja pokazala da kapljice ulja u kontaktu s vodom spontano razvijaju negativan naboj koji se detektira njihovim kretanjem prema pozitivnoj elektrodi u DC elektroforezi.^{58–60} Variranjem pH vrijednosti ostatka vodene otopine dobivena je ovisnost zeta potencijala o pH te je zaključeno da je negativni naboj inertnih površina posljedica adsorpcije hidroksidnih iona na površinu ulja.⁶⁰ Mjerenja na inertnim krutinama su potvrdila da su one također negativno nabijene.^{61,62}

Na temelju napravljenih istraživanja, na inertnim materijalima, nametao se zaključak da se voda ponaša slično uz sve inertne hidrofobne materijale bili oni plinoviti, tekući ili kruti. Kod svih materijala dolazi do specifične adsorpcije hidroksidnih iona što kumulativno daje negativni naboj međupovršinskom sloju pri neutralnoj vrijednosti pH. Da bi se nastali negativni naboj IWL neutralizirao potrebno je dodavati hidronijeve ione, odnosno sniziti pH vrijednost ostatka otopine na vrijednost 2 – 4.⁶³ Ispod navedene vrijednosti pH IWL postaje pozitivno nabijen najvjerojatnije zbog istiskivanja hidroksidnih iona, iz unutarnjeg sloja IWL, hidronijevim ionima iz ostatka vodene otopine.

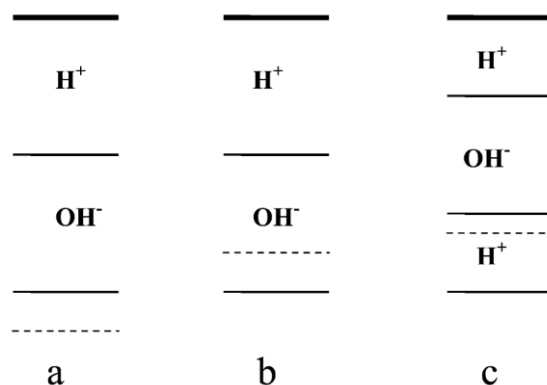
Nasuprot ovim eksperimentima postoje računalna istraživanja IWL uz površinu inertnih materijala. Simulacije molekularne dinamike koriste širok spektar modela za opisivanje hidratiziranih protona te su pokazale da se, pri neutralnim vrijednostima pH, hidronijevi ioni akumuliraju uz inertne površine i samim time bi naboj IWL trebao biti pozitivan.^{64–70} Hidronijev ion posjeduje jako nabijene pozitivne vodike i slabo nabijen negativni kisik što ga čini dobrim donatorom vodikovih veza, ali lošim akceptorom. U ostatku otopine će zato hidronijev ion narušavati strukturu vodikovih veza no iz istog razloga će se bolje uklopiti uz površinu gdje će se vodikovi atomi orijentirati prema ostatku vode i vezati s vodikovom vezom na susjednu molekulu vode, dok će kisici biti okrenuti prema površini.^{69,71} Za razliku od hidronijevog iona, hidroksidni ion posjeduje jako negativno nabijeni kisikov atom i slabo nabijeni vodikov atom što ga čini odličnim akceptorom vodikovih veza ali lošim donatorom.

Samim time hidroksidni ion će se uz površinu nepovoljno orijentirati s kisikom prema ostatku otopine, te s vodikom prema površini. Također za razliku od hidronijevih iona, hidroksidni ioni u ostatku otopine će u puno manjoj mjeri narušavati lokalnu mrežu vodikovih veza te samim time neće imati poboljšana površinska svojstva.⁶⁹ Na temelju ovakve molekularne slike razumno je očekivati da će se hidronijevi ioni lakše adsorbirati uz površinu nego hidroksidni ioni. Što je točno ono što računalne metode pokazuju.^{69,72}

Ovi teorijski i računalni zaključci su potkrepljeni i eksperimentalnim metodama koje proučavaju finu mikrostrukturu međupovršinskog sloja. To su primarno VSFG^{69,72,73} (engl. *vibrational sum-frequency generation*) i SHG^{71,74} (engl. *second harmonic generation*) spektroskopske tehnike ali također i IR mjerenjima izotopne izmjene na nanočesticama⁷⁰. Sva ova mjerenja u većini slučajeva ne nalaze hidroksidni ion uz površinu inertnih materijala. U rijetkim slučajevima kada se on i pojavi eksperimentalne i računalne metode pokazuju do dolazi do njegove spontane desorpcije i izlaska u ostatak otopine. Ovi zaključci su u kontradikciji s makroskopskim mjerenjima koji sugeriraju da je negativni naboj IWL posljedica akumulacije hidroksidnih aniona uz površinu inertnih materijala.

Glavna kritika napravljenim mjerenjima, metodama površinske spektroskopije, jest da pri pH vrijednostima 4 – 5 ne nalaze hidronijeve ione isto kao što i ne nalazi hidroksidne ione. Hidronijevi ioni u takvim eksperimentima su detektirani isključivo pri vrijednostima $\text{pH} < 2$, odnosno pri vrijednostima pH nižima od izoelektrične točke gdje i makroskopski eksperimenti predviđaju adsorpciju hidronijevih iona i pozitivan naboj IWL.⁷² Isto tako potrebno je napomenuti da ne postoji eksperimentalno mjerenje koje bi pokazalo da je IWL pozitivno nabijen pri vrijednostima $\text{pH} > 4$. Činjenica da signal hidroksidnih iona nije detektiran pri vrijednostima $\text{pH} < 13$ ne znači da nema hidroksidnih iona u površinskom sloju, nego samo indicira da je njihov signal preslab da bi se pouzdano detektirao. Također je pokazano da je konstanta disocijacije međupovršinske vode značajno veća nego u ostatku otopine te u obzir treba uzeti njen utjecaj na specifičnu adsorpciju hidroksidnih iona uz inertne površine.^{54,60,75}

Kako bi se objedinila dva različita pogleda na položaj hidroksidnih iona i naboj IWL predloženi su alternativni modeli međupovršinskog sloja. U prvom modelu predloženo je da se hidronijevi ioni uistinu nalaze uz samu površinu inertnog materijala no da su zatim prekriveni sa debelim slojem hidroksidnih iona koji daju negativni naboj IWL (Slika 2.3 a i b).^{5,70}



Slika 2.3. Alternativni prijedlozi distribucije hidroksidnih i hidronijevih iona unutar IWL. (a i b) Hidronijevi ioni se nalaze uz površinu čestice te su prekriveni hidroksidnim ionima. (c) Troslojni model u kojem se dio hidronijevih iona nalazi uz površinu a dio u difuznom sloju. Dva sloja hidronijevih iona su međusobno odvojeni hidroksidnim ionima. Iscrpane linije predstavljaju kliznu plohu.⁹

Problem s ovakvim modelom je što zbog elektroneutralnosti, koncentracija hidronijevih i hidroksidnih iona mora biti jednaka te pozicija klizne plohe ne može biti takva da se izmjeri negativni zeta potencijal. Odnosno, ako bi klizna ploha bila van IWL onda bi izmjereni zeta potencijal bio nula (Slika 2.3 a), dok ako bi se nalazila unutar IWL onda bi izmjereni zeta potencijal bio pozitivan (Slika 2.3 b). Kao alternativni model koji rješava ovaj problem predložen je svojevrsni trosloj u kojem je dio hidronijevih iona uz površinu dok je drugi dio iona u difuznom sloju s hidroksidnim ionima između (Slika 2.3 c).⁹ Autori modela sami ističu da je navedeni model kompleksan. Zbog nedostatka eksperimentalnih dokaza za takvom vrstom separacije iona, trebao bi se i dalje koristiti klasični model u kojem su hidroksidni ioni adsorbirani uz površinu inertnog materijala.

2.2.2. Politetrafluoretilen (PTFE)

Politetrafluoretilen, poznatiji pod svojim komercijalnim nazivom Teflon, je fluorokarbonska krutina relativno visoke molarne mase.⁷⁶ Zbog visoke elektronegativnosti fluora svi fluorokarboni posjeduju smanjene Londonove disperzijske sile što dovodi do visokih hidrofobnih svojstava. PTFE je relativno rano postao predmet istraživanja vezanih uz granicu inertni materijal / vodena otopina elektrolita. Razlog tome je što se zbog svoje visoke hidrofobnosti očekivalo slično ponašanje kao na granici vode i zraka.

Među prvim istraživanjima Zimmermann i suradnici su pokazali da je međupovršinski sloj PTFE / vodena otopina KCl negativno nabijena pri vrijednostima $\text{pH} > 4$.²¹ Također je pokazano da krivulje elektrokinetičkog potencijala o pH snimljene pri tri različite ionske jakosti imaju zajedničko sjecište pri $\text{pH}_{\text{iep}} = 4$. Odnosno, pokazano je da povećanje ionske

jakosti vodene otopine KCl ne utječe na pomak izoelektrične točke PTFE. Ovo upućuje da ne dolazi do preferirane akumulacije K^+ , odnosno Cl^- iona. Autori studije su zaključili da je negativan elektrokinetički potencijal PTFE pri vrijednostima $pH > 4$ rezultat preferirane akumulacije hidroksidnih iona, naspram hidronijevih iona. Pretpostavljeno je da je afinitet hidroksidnih iona prema površini PTFE posljedica nastanka povoljnih vodikovih veza između hidroksidnih iona i međupovršinske vode. U sljedećem istraživanju Zimmermann i suradnici proučavali su utjecaj dvovalentnih i trovalentnih iona na elektrokinetički potencijal PTFE.⁷⁷ Istraživanje je pokazalo da nabojni broj iona utječe na smanjenje apsolutnog iznosa elektrokinetičkog potencijala i to u nizu: $La^{3+} > Ca^{2+} > K^+$. U slučaju lantanovog klorida došlo je do pomaka izoelektrične točke prema višim pH vrijednostima te je zaključeno da to upućuje na slabu interakciju lantanovog iona s međupovršinskom vodom uz PTFE. Odnosno, da ion La^{3+} u interakciji s međupovršinskom vodom narušava njenu strukturu što dovodi do slabijeg afiniteta hidroksidnih iona prema njoj. Kumulativni efekt je smanjenje negativnog naboja međupovršinskog sloja vode.

Napravljeno je i opširno istraživanje međupovršine PTFE / vodena otopina KCl gdje se je IWL karakteriziran s tri različite metode: kontaktni kut, potencijal strujanja i potenciometrijske masene titracije.^{78,79} Mjerenja su pokazala da pri vrijednosti pH bliskoj točki elektroneutralnosti ($2 < pH < 4$) dolazi do smanjenja kontaktnog kuta do vrijednosti od 90° , naspram početne vrijednosti od 108° . Vrijednost izoelektrične točke je procijenjena na $pH_{iep} = 3,7$, dok je vrijednost točke nul-naboja procijenjena na $pH_{iep} = 3,5$. Istraživanje je također pokazalo da ne dolazi do asimetrične akumulacije protuiona unutar IWL te da izračunate gustoće naboja uz površinu PTFE ne ovise o koncentraciji elektrolita što je u skladu s ranije objavljenim teorijskim istraživanjem.⁷⁸ Autori su predložili da je koncentracija hidronijevih i hidroksidnih iona u međupovršinskom sloju različita te da je ona posljedica pH ostatka otopine. U konačnici su zaključili da je naboj IWL posljedica međupovršinske vode, a ne površine PTFE.

2.2.3. Dijamant

Dijamant je jedna od alotropskih modifikacija ugljika s rasporedom atoma koji tvore karakterističnu kristalnu strukturu pod nazivom dijamantno kubična. Zbog jako rigidnog rasporeda atoma mali broj elemenata može onečistiti dijamant. Od njih su najznačajniji bor i dušik. Prednost je da ta onečišćenja daju boju dijamantu te su time lako uočljivi. Zbog svojih unikatnih svojstava, kao što su kemijska stabilnost i odlična električna provodnost, površina

dijamanta se smatra idealnom za izučavanje međupovršinskih mehanizama nabijanja.⁸⁰ Prirodni dijamant nastaje tijekom procesa koji traju između 1 – 3,5 milijardi godina te je samim time prirodni dijamant dragocjen. Zbog ekonomskih razloga se u istraživanjima koristi umjetni dijamant koji se proizvodi iz ugljika visokog stupnja čistoće pri visokoj temperaturi i tlaku kemijskom depozicijom plina (engl. *chemical vapor deposition*, CVD). Prirodni i sintetizirani dijamant posjeduju slična fizikalna svojstva ali se mogu razlikovati pomoću optičkih tehnika i mjerenjem termalne provodnosti.

Površinska morfologija čestica dijamanta je raznovrsna i ovisi o brojnim faktorima kao što su: način sinteze, veličina i oblik sintetizirane čestice.⁸¹ Tri dominantne plohe koje se nalaze na čestici sintetiziranog dijamanta su (100), (110) i (111) pri čemu su plohe (100) i (111) dominantne.⁸² Ploha (111) je posebno zanimljiva pošto brojna eksperimentalna i teorijska istraživanja pokazuju da ona nastaje rekonstrukcijom koja uključuje nastanak lanac π -vezanih površinskih C-atoma.⁸³ Ovakva rekonstrukcija zahtjeva promjenu topologije koja uključuje pucanje kemijskih veza kod površinskih C-atoma te njihovu reformaciju koja dovodi do značajnih naprezanja unutar C-C veza. Kod kristalnih dijamantnih površina pronalaze se samo (100) i (111) plohe pri čemu je ploha (111) najučestalija.

Na svojstva dijamanta značajno utječe i proces terminacije površinskih C-atoma. Dva dominantna načina terminacije su tzv. H-terminacija i O-terminacija. H-terminacija označava terminiranje C-atoma s vodikom pri čemu nastala dijamanta površina pokazuje hidrofobna svojstva, dok O-terminacija označava terminiranje C-atoma nastankom alkoholne skupine (-OH), karboksilne (-COOH), ketonske (=O) i sl. Za razliku od H-terminirane površine, O-terminirani dijamant generalno pokazuje hidrofilna svojstva.

Härtl i suradnici su proveli detaljnu analizu H-terminirane i O-terminirane površine dijamanta mjerenjem potencijala strujanja i ionske osjetljivosti površine (engl. *ion sensitivity measurements*).⁸⁴ Mjerenja ionske osjetljivosti pri pH = 7 su pokazala dominantni utjecaj kationa na H-terminirani dijamant. Eksperimentalni podatci su potvrđeni s tri različite soli: KCl, CaCl₂ i MgCl₂ te pokazuju da je površina dijamanta negativno nabijena u mjerenim uvjetima. Elektrokinetička mjerenja provedena na H-terminiranom dijamantu pokazuju da posjeduje izoelektričnu točku pri pH $\approx$ 3,5 te sugeriraju asimetričnu adsorpciju hidronijevih i hidroksidnih iona na površinu dijamanta. U istom eksperimentu korišten je i O-terminirani dijamant te je procijenjena puno niža vrijednosti izoelektrične točke pri pH $\approx$ 1,5.

2.2.4. Grafit i staklasti ugljik (GC)

Grafit se javlja u mnogobrojnim formama kao što su: ugljen, crni ugljik, grafit, GC, pirolitični grafi i sl. Svojstva IWL značajno ovise o strukturi ugljika na kojoj se vrši ispitivanje. Tako su istraživanja pokazala da crni ugljik posjeduje izoelektričnu točku pri $\text{pH} \approx 4,5$, dok njegovim zagrijavanjem u inertnoj atmosferi i nastankom grafitne strukture na površini se izoelektrična točka pomiče na $\text{pH} \approx 9$.⁸⁵

Grafit je kristalična forma elementarnog ugljika s atomima raspoređenima u heksagonsku strukturu. Grafit se pojavljuje prirodno i predstavlja najstabilniju formu ugljika u standardnim uvjetima. Visoka termalna i električna provodnost čine grafit čestim materijalom u elektronici i proizvodnji elektroda te se zbog svoje lake nabavljivosti koristi kao tipični primjer hidrofobne površine.⁸⁶ Zbog njegove visoke električne vodljivosti većina istraživanja provedenih na grafitu je bila usmjerena prema grafitnoj elektrodi i njenoj primjeni u različitim granama znanosti. To znači da su se i ispitivanja međupovršinskog sloja vode uz grafit vršila uz primjenu vanjskog napona čime nisu usporediva s ranije opisanim istraživanjima.⁸⁷ Od značajnih je istraživanje Orsena i suradnika koje je izučavalo kapacitetno ponašanje grafitne elektrode u prisustvu različitih elektrolita.⁸⁸ Provedeno istraživanje je pokazalo da pH vodene otopine nema značajan utjecaj na kapacitet električnog dvosloja te nije primijećena specifična adsorpcija hidronijevih ili hidroksidnih iona. Na temelju dobivenih rezultata autori su zaključili da kapacitet električnog dvosloja je prvenstveno kontroliran od strane elektrode.

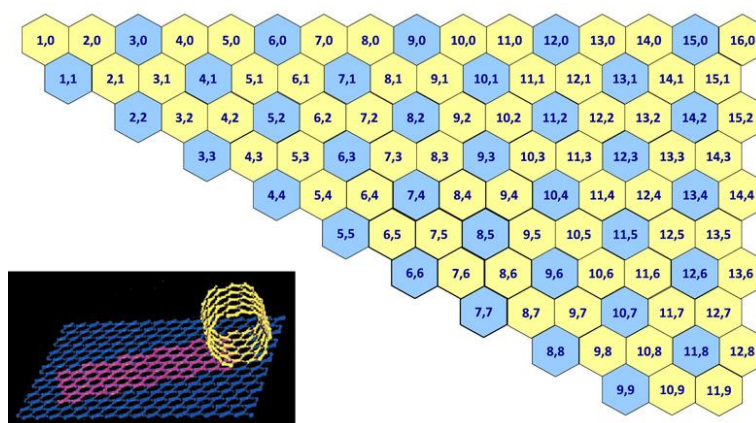
Staklasti ugljik (GC) je *non-graphitizing* forma ugljika, odnosno forma ugljika koja ne prelazi u grafitnu zagrijavanjem. Prednost ovakve forme ugljika jest da povezuje staklasta i keramička svojstva s svojstvima grafita. Ta svojstva su visoka temperaturna otpornost, električna provodnost i kemijska inertnost. Sama struktura GC je predmet mnogobrojnih rasprava, te se sa sigurnošću jedino zna da se sastoji od sp^2 veza.⁸⁹ U elektrokemiji GC je popularan primjer protuelektrode u troelektrodnim sustavima gdje, zbog niskog standardnog redukcijskog potencijala, nudi široko područje u kojem se mogu pratiti redoks reakcije.⁹⁰ Isto kao i kod grafita, istraživanja GC su usmjerena na GC elektrodu te su rađena uz primjenu vanjskog napona.

2.2.5. Grafen i ugljikove nanocijevi (CNT)

Grafen i CNT predstavljaju nanostrukturnu formu grafita. Grafen je 2D heksagonalna rešetka koja se sastoji od ugljikovih atoma te se najjednostavnije opisuje kao jedan sloj grafita. Do relativno nedavno grafen se je mogao sintetizirati samo na površinama metala ili silicijevih

karbida. Nedostatak ovog načina sinteze grafena je što se ne dobiva istinska 2-D struktura. Grafen sintetiziran na metalnim supstratima podložen je pucanju, boranju i nastanku grafenskih dvosloja i trosloja. 2004. godine je razvijena metoda mikromehaničkog cijepanja čime je omogućena proizvodnja slobodnog grafena. Unatoč tome najpopularnija metoda sinteze grafena je CVD sinteza tijekom koje se pomoću termalne dekompozicije plinovitih ugljikovodika čisti ugljik nanosi na metalni supstrat.⁹¹ Kao metalni supstrat se primarno koriste nikal i bakar pošto omogućuju nastanak velikih grafenskih površina s minimalnim brojem pukotina i nabora.

CNT je nanocijev koja se sastoji od ugljikovih atoma te se najjednostavnije opisuje kao grafen smotan u šuplji cilindar. Struktura CNT definirana je tzv. kiralnim indeksima (n, m) koji odgovaraju vektoru po kojem se je grafen smotao u cilindar (Slika 2.4).⁹² Korišteni kiralni indeksi u praksi definiraju konfiguraciju koju CNT posjeduje. Postoje tri glavne konfiguracije CNT: *zig-zag* ($m = 0$), *stolica* ($n = m$) i *kiralna* ($n \neq m$). Sve opisane konfiguracije nanocijevi se međusobno razlikuju po svojoj kiralnosti i simetriji.



Slika 2.4. Značenje kiralnih brojeva kod ugljikovih nanocijevi.

Osim po konfiguraciji, CNT razlikujemo i po broju slojeva koje posjeduju. Najjednostavnije CNT su takozvane SWCNT (engl. *single-wall carbon nanotubes*) koje se sastoje od samo jednog cilindra, dok CNT koje se sastoje od 2 i više cilindara se nazivaju MWCNT (engl. *multi-wall carbon nanotubes*).⁹³

Grafen i CNT se smatraju novim materijalima s visokim potencijalom za primjenom u različitim granama znanosti kao što su: nanoelektronika, supstrati za adsorpciju teških metala, materijali s visokom snagom i sl. Većina primjene ovisi o njihovoj hidrofobnosti / hidrofilitnosti i interakciji s molekulama vode. Eksperimentalna istraživanja provedena na CNT uglavnom uključuju afinitet različitih metalnih kationa prema površini CNT. Istraživanja su

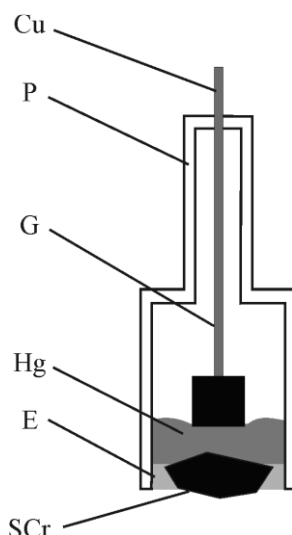
pokazala da afinitet kationa prema površini CNT ovisi o pH vrijednosti vodene otopine na način da je afinitet u kiselom pH području najmanji i raste porastom pH.⁹⁴ Na temelju provedenih istraživanja zaključeno je da CNT posjeduje naboj koji ovisi o pH vodene otopine.

2.3. Metode istraživanja međupovršinskog sloja vode

2.3.1. Određivanje površinskog potencijala

Površinski potencijal (Ψ_0) predstavlja elektrostatski potencijal na površini koja je u direktnom dodiru s vodenom otopinom. Vrijednost površinskog potencijala je direktno povezana s omjerom potencijal-odredbenih iona uz površinu čestice (2.46). Također, površinski potencijal definira vrijednosti ostalih potencijala unutar IWL (2.1 i 2.2), te zbog toga posjeduje dominantnu ulogu u objašnjavanju ravnotežnih reakcija koje se dešavaju u međupovršinskom sloju.

Elektrostatski potencijal na površini je mjerljivo svojstvo međupovršinskog sloja. Prvi pokušaji mjerenja su bili pomoću metalnih elektroda prekrivenih slojem metalnih oksida.^{95,96} Elektrode su bile konstruirane na način da je metalna žica bila direktno povezana na metalni oksid koji je bio u kontaktu s vodenom otopinom. Sloj metalnog oksida nanesen na metal često je porozan, što je karakteristika elektroda druge vrste. Opisane elektrode ponašaju se kao redoks elektrode u skladu s Nernstovom jednačbom. Problem ovih prvih elektroda je bila poroznost metalnih oksida zbog koje je dolazilo do kontakta vodene otopine i metalne žice. Nastali kontakt dovodio je do nepouzdanih i slabo reproducibilnih mjerenja. Problem poroznosti je prvi puta riješen korištenjem ledene elektrode^{97,98} koja je poslužila kao temelj za razvoj monokristalnih elektroda³³ (engl. *Single Crystal Electrodes*, SCrE) različitih metalnih oksida (Slika 2.5). Kućište monokristalne elektrode napravljeno je od pleksiglasa na čijem je kraju zalijepljen monokristal. Kao ljepilo se može koristiti epoksidna smola ili komercijalno UV ljepilo. Unutarnji električni kontakt je u početku ostvaren pomoću žive u koju je uronjen grafitni štapić na kojeg se nastavlja bakrena žica. U modernim izvedbama SCrE koristi se vodljivo ljepilo za ostvarivanje električnog kontakta umjesto žive.



Slika 2.5. Shematski prikaz monokristalne elektrode za određivanje potencijala na površini.³³ (SCr – monokristal, Hg – živa, G – grafit, Cu – bakrena žica, P – pleksiglas, E – epoksi gel)

U opisanom sustavu postoji nekoliko razlika potencijala na svakoj granici faze: bakrena žica/grafitni štapić, grafitni štapić/živa, živa/monokristal te monokristal/vodena otopina elektrolita. Jedina razlika potencijala na koju utječe aktivitet potencijal-odredbenih iona je između monokristala i vodene otopine elektrolita dok su sve ostale razlike potencijala konstantne.

Prilikom mjerenja potencijala na površini korištenjem monokristalnih elektroda potrebno je obratiti pažnju na: otpor monokristala, reverzibilnost procesa u međupovršinskom sloju, povratnost procesa i preračunavanje izmjerenog elektrodnog potencijala u površinski potencijal.³⁶

Otpor monokristala ne smije biti veći od otpora potenciometra. Ovaj uvjet uglavnom ispunjavaju dostupni komercijalni pH metri. Provjera se može napraviti korištenjem staklene elektrode na način da se izmjeri potencijal staklene i monokristalne elektrode u istoj otopini. Nakon toga se elektrode spoje u paralelni strujni krug te se ponovi mjerenje. Ako je izmjerena elektromotivnost strujnog kruga bliža vrijednosti potencijala monokristalne elektrode to znači da je njen otpor manji od otpora staklene elektrode, što znači da je otpor također manji nego otpor potenciometra. Ako je izmjerena elektromotivnost bliža potencijalu staklene elektrode to znači da je otpor monokristalne elektrode veći i komercijalni pH metar se ne može koristiti.

Tokom mjerenja potencijala bilo koje elektrode mora postojati struja koja teče kroz otopinu i teži nuli. Ova struja utječe na procese koji se dešavaju u međupovršinskom sloju. Zbog toga što brzine vezanja i otpuštanja potencijal-odredbenih iona nisu jednake ne može se sa sigurnošću ustvrditi da izmjereni potencijal odgovara ravnotežnom stanju sustava. Iz tog

razloga razvijena je visokootporna kompenzacijska metoda⁹⁹ (engl. *High Resistance Compensation Method*) koja testira reverzibilnost sustava.

Nekim sustavima je potrebno dugo vremena da dosegnu ravnotežno stanje. Unatoč tome stabilna mjerenja se mogu očitati već nakon nekoliko minuta. Takva izmjerena mjerenja ne odgovaraju ravnotežnom stanju sustava. Kako bi se testiralo da je sustav stvarno u stanju termodinamičke ravnoteže, potrebno je napraviti potenciometrijsku titraciju u dva smjera. Pojava histereze označava da sustav još nije u stanju ravnoteže i potrebno je ubrzati proces (npr. upotrebom ultrazvuka) ili pričekati da sustav dođe u stanje ravnoteže.

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. U konačnici dobivena elektromotivnost odgovara sumi svih razlika potencijala u strujnom krugu. Kako bi izmjerena elektromotivnost odgovarala potencijalu na površini potrebno je korigirati izmjerene potencijale za doprinose koji ne odgovaraju površinskom potencijalu. Ti doprinosi se određuju iz potenciometrijskih titracija pošto jedino površinski potencijal ovisi o pH vodene otopine. Ostali potencijali u strujnom krugu su konstantni odnosno ne ovise o pH vrijednosti vodene otopine. Postoje različite metode kojima se korigira izmjereni elektrostatski potencijal. Popularne metode uključuju korekciju izmjerene elektromotivnosti na temelju: uvjeta elektroneutralnosti³⁰, pozicije točke infleksije¹⁰⁰ ili površina histereze²⁶.

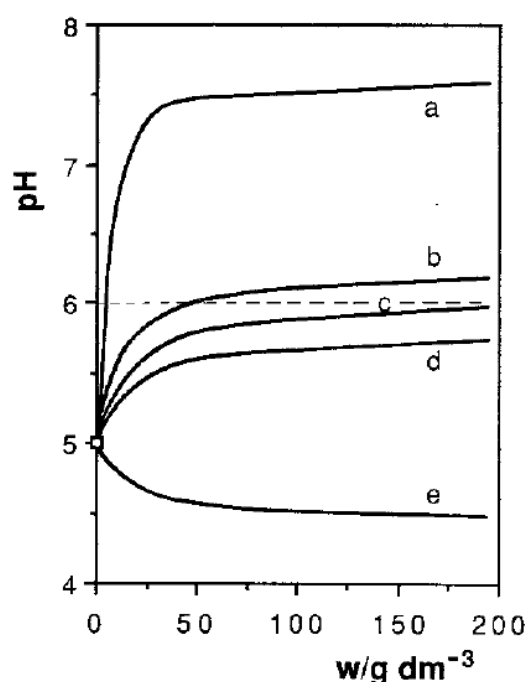
Krivulje potenciometrijskih titracija, odnosno ovisnost izmjerenog potencijala o pH, odlikuju se karakterističnim oblicima iz kojih se može doći do zaključaka o prirodi reakcija na površini. Poznavanjem potencijala na površini dobiva se bitna informacija o ravnotežama u međupovršinskom sloju i omjeru negativnih i pozitivnih površinskih skupina, no samo mjerenje nije dovoljno da bi se mogao kvalitetno opisati međupovršinski sloj vode. Za to je potrebno dobivene podatke kombinirati s podacima o gustoći naboja na površini i u unutarnjem sloju.

2.3.2. Određivanje točke nul-naboja

Stanje sustava u kojem je površinska gustoća naboja na 0-plohi jednaka nuli nazivamo točkom nul-naboja. Ako su potencijal-odredbeni ioni hidronijev i hidroksidni ion, sustav

možemo dovesti u točku nul-naboja mijenjanjem pH vrijednosti vodene otopine. Točna pH vrijednost vodene otopine pri kojoj se sustav nalazi u točki nul-naboja (pH_{pzc}) može se odrediti pomoću nekoliko metoda od kojih su najčešće: potenciometrijska masena titracija, kiselinso-bazna titracija guste suspenzije, metoda dodatka soli i metoda ionske adsorpcije.

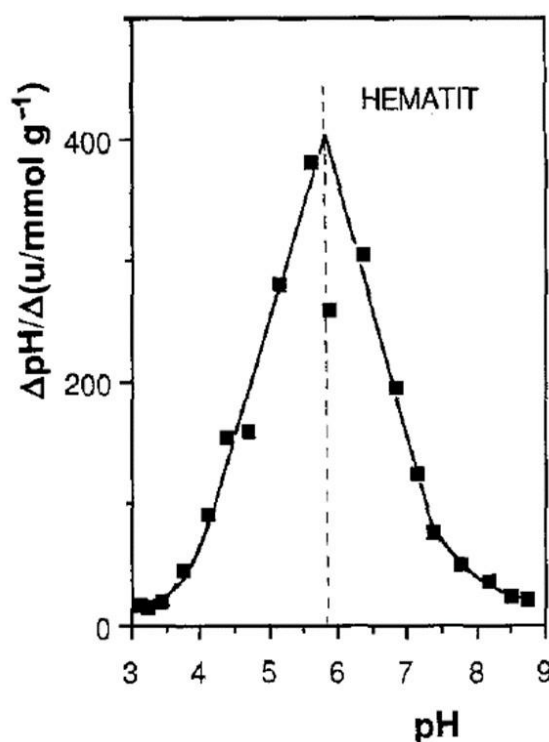
Metoda potenciometrijske masene titracije se bazira na fenomenu da usred povećanja masene koncentracije suhe tvari u suspenziji dolazi do promjene pH suspenzije (Slika 2.6).²³ Povećanjem masene koncentracije suspenzije dolazi do promjene u pH vrijednosti otopine te ona teži nekoj graničnoj vrijednosti pH_{∞} . U slučaju kada je površina čestice čista te na njoj ne dolazi do specifične adsorpcije, vrijednost pH_{∞} odgovara vrijednosti pH_{pzc} . Uzrok promjene pH suspenzije je adsorpcija i desorpcija hidronijevih i hidroksidnih iona. Kod ovakvih jednostavnih slučajeva, gdje je površina čestica čista i nema specifične adsorpcije, koristi se potenciometrijska masena titracija za određivanje vrijednosti pH_{pzc} .



Slika 2.6. Simulacija potenciometrijske masene titracije čistih uzoraka (krivulja c) i kontaminiranih uzoraka (ostale linije). Vrijednosti pH su izračunate u ovisnosti o masenoj koncentraciji pri čemu vrijedi: $s = 10 \text{ mol g}^{-1}$, $\Gamma_i = 2 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$, $K_p^\circ = 10^7$, $K_d = 10^{-5}$, $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6$, $C = 1,5 \text{ F m}^{-2}$, početna koncentracija jake kiseline iznosi $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $\Theta = 25^\circ \text{C}$.²⁴

Kiselinsko-baznom titracijom koncentrirane suspenzije dobivamo informaciju o točki nul-naboja, čistoći uzorka ali i o površinskoj gustoći naboja.²⁴ Metoda kiselinsko-bazne titracije koncentrirane suspenzije provodi se u dva koraka. Prvo se provodi klasična potenciometrijska masena titracija pomoću koje se ustvrdi vrijednost pH_{∞} . Nakon toga se provodi kiselinsko-

bazna titracija te se kao rezultat dobije točka infleksije koja odgovara vrijednosti pH_{pzc} i razini kontaminacije površine uzorka kiselinama ili bazama (Slika 2.7). Značaj ove metode leži u njenoj jednostavnoj provedbi i zadovoljavajućoj reproducibilnosti dobivenih podataka. Ograničenje prezentirane metode leži u nemogućnosti pouzdanog određivanja točke nula-naboja u slučaju kada kontaminacija nije kiselina ili baza nego neka druga vrsta iona. Odnosno kada tijekom titracije ne može doći do otpuštanja kontaminirane skupine s površine uzorka.



Slika 2.7. Procjena pozicije točke infleksije za kiselinsko-baznu titraciju koncentrirane suspenzije Fe_2O_3 ($w = 200 \text{ g dm}^{-3}$) pri 25°C . Prikazana je promjena pH po stupnju kontaminacije u ovisnosti o izmjerenoj pH vrijednosti otopine. Maksimum se nalazi na $\text{pH} = 5,9 \pm 0,2$, što odgovara pH_{pzc} vrijednosti hematita.²⁴

2.3.3. Određivanje elektrokinetičkog potencijala

Elektrokinetički potencijal ili jednostavnije zeta potencijal, predstavlja električni potencijal na granici međupovršinskog sloja. Odnosno, razliku potencijala između ostatka otopine i stacionarnog dijela međupovršinskog sloja. Pošto je zeta potencijal posljedica djelovanja svih električnih naboja koji se nalaze unutar međupovršinskog sloja, u praksi se iznos zeta potencijala koristi kao mjera nabijenosti međupovršinskog sloja. Kao takav, predstavlja bitan indikator stabilnosti koloidnih otopina. Stabilnom otopinom smatramo onu kod koje ne dolazi do agregacije i taloženja koloidnih čestica. Apsolutni iznos zeta potencijala indicira jakost elektrostatičkih odbijanja između susjednih koloidnih čestica. Male koloidne čestice koje

posjeduju visok iznos zeta potencijala stvarat će jake odbojne sile te će suspenzija biti stabilna. Kada je zeta potencijal po iznosu nizak, odnosno blizu nule, privlačne sile među česticama će biti jače od odbojnih elektrostatskih sila te će doći do agregacije čestica i njihovog taloženja.¹⁰¹

Određivanje zeta potencijala je relativno jednostavno u usporedbi s određivanjem drugih karakteristika međupovršinskog sloja. Stoga su razvijene brojne metode koje daju pouzdane i reproducibilne rezultate. Štoviše, u mnogim slučajevima zeta potencijal je jedina karakteristika međupovršinskog sloja koja se može pouzdano odrediti uz pretpostavku odgovarajućeg modela. Samo određivanje zeta potencijala se ne može napraviti direktnim mjerenjem nego se mjeri neko blisko svojstvo kao što je na primjer elektroforetska pokretljivost čestica u slučaju elektroforeze. Izmjereno svojstvo se zatim dovodi u vezu sa zeta potencijalom korištenjem teoretskih modela. Općenito, zeta potencijal određujemo na temelju dva dobro izučena fenomena: elektrokinetički fenomen i elektroakustički fenomen.

Elektrokinetički fenomen je zajednički naziv za nekoliko različitih pojava koje se dešavaju u koloidnim otopinama, poroznim krutinama i prilikom brzog toka otopine preko velike površine. Zajednički uzrok svih ovih efekata je međupovršinski sloj vode. Stoga je logično da mjerenjem elektrokinetičkih efekata možemo indirektno određivati svojstva međupovršinskog sloja, točnije zeta potencijal.¹⁰²

Uvođenjem vanjske sile u sustav difuzni sloj međupovršinskog sloja stvara tangencionalno gibanje tekućine s obzirom na nabijenu površinu. Sila koju uvodimo u sustav može biti električna, gradijent tlaka, koncentracijski gradijent, gravitacija i sl. Faza koja se giba može biti ili vodena otopina ili koloidne čestice unutar suspenzije. Iz ovoga se može zaključiti da postoji širok spektar elektrokinetičkih metoda za izučavanje zeta potencijala. Među popularnije metode ubrajamo: elektroforezu, potencijal strujanja (engl. *streaming potential*), elektroosmozu, kapilarnu osmozu i sl. Elektroforeza i potencijal strujanja su dobre komplementarne metode za određivanje zeta potencijala pošto pokrivaju različite vrste čestica i faza u gibanju. Elektroforeza se koristi kod koloidnih čestica, dok se potencijal strujanja koristi kod ravnih ploha koje su u dodiru s homogenom vodenom otopinom.

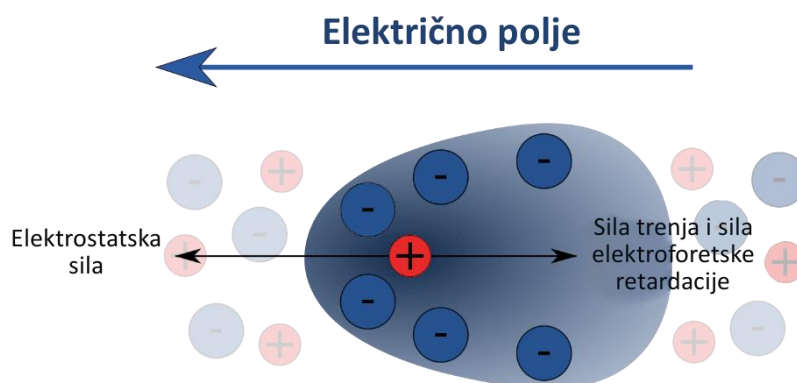
2.3.3.1. Elektroforeza

Elektroforeza je metoda u kojoj se promatra gibanje koloidnih čestica u tekućem mediju pod utjecajem homogenog električnog polja.²⁰ Primjena električnog polja uzrokuje gibanje čestica

ali i medija što dovodi do smanjenja brzine migrirajuće čestice (Slika 2.8). Pojavu gibanja medija uzrokovanu primjenom vanjskog električnog polja nazivamo elektroforetska retardacija. Zeta potencijal se mjeri iz elektroforetske pokretljivosti (μ) koja je definirana kao:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (2.51)$$

pri čemu je v brzina gibanja čestice a E jakost električnog polja.



Slika 2.8. Gibanje koloidne čestice unutar vanjskog električnog polja.¹⁰³

Elektroforetska pokretljivost čestice može se dovesti u vezu sa zeta potencijalom korištenjem jednadžbe Smoluchowskog koja povezuje zeta potencijal i brzinu gibanja čestice pod djelovanjem vanjskog električnog polja kao:

$$v = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r E}{\eta} \zeta \quad (2.52)$$

Uvrštavanjem jednadžbe Smoluchowskog u izraz za elektroforetsku pokretljivost dobivamo direktnu vezu između zeta potencijala i promatrane veličine:

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \zeta \quad (2.53)$$

Ograničenje jednadžbe Smoluchowskog je da vrijedi samo za tanke međupovršinske slojeve, odnosno kada je Debyeova duljina (2.3) međupovršinskog sloja puno manja nego radijus koloidne čestice. Razlog tome je što teorija ne gleda doprinos površinske vodljivosti čestice, već pretpostavlja da je elektroforetska retardacija dominantna sila što za posljedicu ima jednoliko gibanje čestica. Unatoč tome teorija vrijedi za veliku većinu koloidnih sustava pošto Debyeova duljina u pravilu iznosi par nanometara u vodenom mediju.

Hückel je problemu električnog polja oko koloidne čestice imao drukčiji pristup od Smoluchowskog.²⁰ On je pretpostavio da se električno polje oko koloidne čestice deformira,

te da dominantna sila u sustavu nije elektroforetska retardacija nego sila trenja medija. Ova pretpostavka vrijedi kod debelih međupovršinskih slojeva, odnosno kada je Debyeova duljina puno veća od promjera čestice što vrijedi za nanočestice. Korištenjem Hückelove teorije se dobiva modificirani izraz za vezu između elektroforetske pokretljivosti čestice i zeta potencijala:

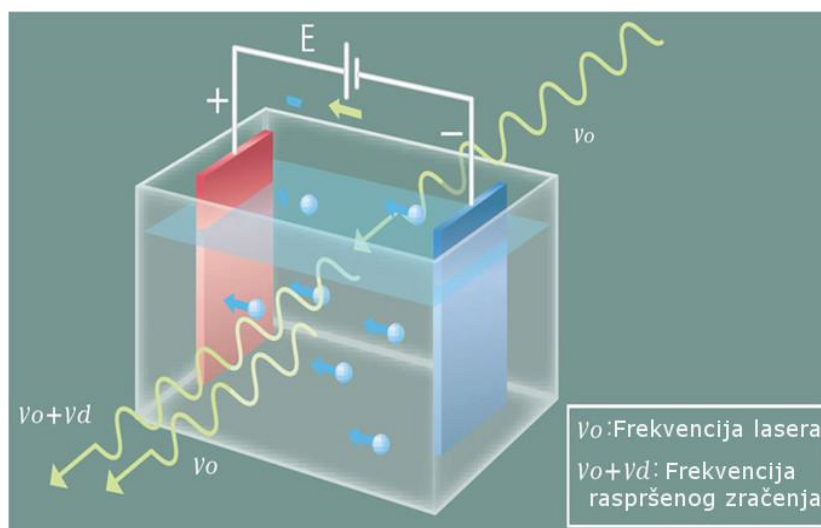
$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \zeta \quad (2.54)$$

Hückelovu teoriju je daljnje unaprijedio Henry koji je u obzir uzeo i lokalno električno polje oko čestice²:

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \zeta f(\kappa r) \quad (2.55)$$

pri čemu parametar vrijednosti $f(\kappa r)$ ovisi o ionskoj jakosti otopine i veličini čestice. Henryeva jednadžba može se dalje unaprijediti ako se u obzir uzmu retardacijski i relaksacijski efekti. Pod relaksacijskim efektom se misli na reorganizaciju električnog dvosloja pod djelovanjem vanjskog električnog polja. Za rezultat se dobiva skup diferencijalnih jednadžbi koji vrijedi za sve debljine i oblike međupovršinskog sloja oko koloidne čestice. Egzaktna rješenja diferencijalnih jednadžbi dobivaju se samo kada vrijede granični uvjeti ovisni o obliku čestice. Ipak zbog jednostavnosti i dovoljne preciznosti u praksi se najčešće koristi jednadžba Smoluchowskog za koloidne čestice.

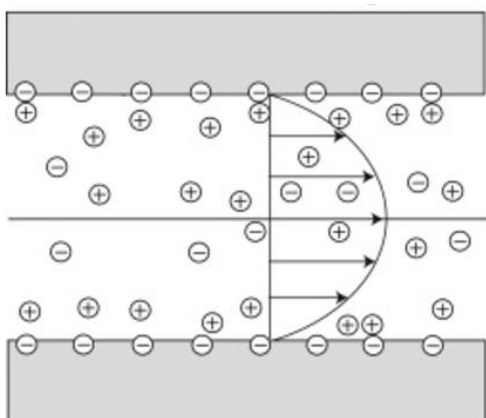
U eksperimentu elektroforetska pokretljivost čestice se određuje iz Dopplerovog efekta (Slika 2.9). U ćeliju se urone konduktometrijske elektrode kroz koje se propušta izmjenična struja te se promatra pomak u frekvenciji laserskog zračenja nakon raspršenja na česticama koje se gibaju u vanjskom električnom polju.



Slika 2.9. Shematski prikaz elektroforetskog eksperimenta temeljenog na Dopplerovom efektu.¹⁰⁴

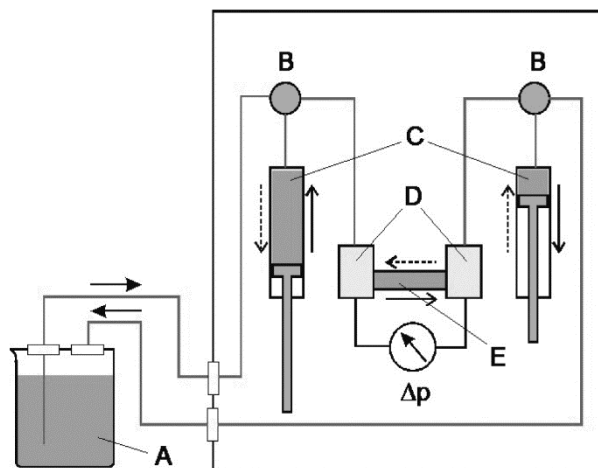
2.3.3.2. Potencijal strujanja

Potencijal strujanja je efekt koji nastaje kada tekućina u ubrzanom gibanju prolazi preko površine krute plohe zbog čega dolazi do odvajanja naboja iz difuznog dijela međupovršinskog sloja (Slika 2.10.).



Slika 2.10. Razdvajanje naboja uslijed ubrzanog toka vodene otopine preko površine krute tvari.¹⁰⁵

Odvojeni naboji su suprotno nabijeni u odnosu na naboje vezane na površinu krute tvari. Posljedica razdvajanja naboja je njihova akumulacija na jednoj strani ćelije i nastanak električnog polja koje se očituje kao razlika potencijala između referentnih elektroda na desnoj i lijevoj strani ćelije. Električno polje uzrokuje protok struje u suprotnom smjeru kroz tekućinu, dok razlika potencijala na krajevima elektroda odgovara potencijalu strujanja.¹⁰⁶ Ubrzanje čestica se postiže povećanjem tlaka s jedne strane nosača u kojem se nalazi kruti uzorak (Slika 2.11.).



Slika 2.11. Instrumentna izvedba za mjerenje potencijala strujanja. A = čaša s vodenom otopinom, B = usmjerivači toka vodene otopine, C = Potisna šprica za nabijanje tlaka, D = ćelije s elektrodama, E = nosač s uzorkom.¹⁰⁷

Za određivanje zeta potencijala iz potencijala strujanja se obično koristi jednadžba Helmholtz-Smoluchowski:

$$\zeta = \kappa_B \frac{\eta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{dU}{dp} \quad (2.56)$$

gdje je dU/dp nagib funkcije ovisnosti potencijala strujanja o primijenjenom tlaku a κ_B je provodnost vodene otopine koja uzrokuje protok struje kroz nosač. Kako bi se mogla zanemariti površinska provodnost potrebno je odrediti konstantu ćelije nosača pri ionskoj jakosti vodene otopine od $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$. Problem s jednadžbom 2.56 je u tome što u sebi sadrži geometriju nosača koja nije poznata te zbog toga daje manje pouzdana mjerenja.¹⁰⁶

Jednadžbu Helmholtz-Smoluchowski je moguće pojednostaviti u slučaju da je poznata dimenzija površina krute tvari. To pojednostavljenje se može primijeniti kada imamo ravnu pločicu poznatih dimenzija te nam je samim time i geometrija nosača poznata. U tom slučaju mjerimo jakost struje koja nastaje kao posljedica potencijala strujanja:

$$\zeta = \kappa_B \frac{\eta}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \frac{l}{A} \frac{dI}{dp} \quad (2.57)$$

pri čemu je dI/dp nagib funkcije ovisnosti jakosti struje u nosaču o primijenjenom tlaku, a l/A je parametar koji opisuje geometriju nosača.

2.3.4. Određivanje veličine čestica

Veličina čestica, odnosno hidrodinamički promjer čestica može se odrediti uređajima koji rade na principu dinamičkog raspršenja svjetlosti (engl. *Dynamic light scattering* (DLS) ili

Quasi Elastic Light Scattering, QELS).²⁰ Princip rada zasniva se na vremenskoj ovisnosti intenziteta raspršenog zračenja uslijed Brownova gibanja čestica u suspenziji. Uslijed nasumičnog gibanja čestica dolazi do fluktuacija intenziteta raspršenog zračenja. Ukupno vrijeme trajanja mjerenja je podijeljeno u male vremenske intervale (engl. *delay times*). Vremenski intervale su odabrani na način da traju znatno kraće u odnosu na vrijeme trajanja relaksacije fluktuacija intenziteta do prosječnog intenziteta. Fluktuacije intenziteta raspršenog zračenja opisuju se autokorelacijskom funkcijom. Autokorelacijska funkcija dobiva se uprosječivanjem umnožaka intenziteta u malim vremenskim intervalima kao funkcija vremena između intervala:

$$C(t) = E e^{(-\Gamma' t)} + B \quad (2.58)$$

gdje je $C(t)$ autokorelacijska funkcija ovisna o vremenu, E konstanta povezana s optičkim svojstvima instrumenta, Γ' veličina povezana s relaksacijom fluktuacija intenziteta do prosječnog intenziteta, a B član kojem odgovara $C(t)$ nakon gubitka korelacije. Korelacija se matematički definira kao prosječna vrijednost umnoška dviju veličina. Ako su dvije veličine korelirane tada promjena jedne veličine može poslužiti za procjenu promjene druge veličine. Relaksacija fluktuacija intenziteta može se izraziti jednadžbom:

$$\Gamma' = Dq^2 \quad (2.59)$$

gdje je D difuzijski koeficijent, a q veličina koja se dobiva iz kuta raspršenog zračenja (θ), valne duljine lasera (λ) i indeksa loma otapala (n) preko sljedećeg izraza:

$$q = \frac{2\pi n}{\lambda} 2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.60)$$

U praksi raspršenje zračenja se uvijek prati pod kutom od 90° te je valna duljina lasera prilikom snimanja konstantna i iznosi 635 nm. Tako da parametar q ovisi samo o indeksu loma otapala. U slučaju vodenih suspenzija niskih masenih koncentracija indeks loma odgovara indeksu loma čiste vode koji iznosi 1,333.

Iz fluktuacije intenziteta moguće je izračunati difuzijski koeficijent, D . Poznavajući viskoznost medija, η , uz pretpostavku da su čestice sferične prema jednadžbi Stokesa i Einsteina može se odrediti hidrodinamički promjer čestica

$$d_H = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad (2.61)$$

2.3.5. Određivanje kontaktnog kuta

Kontaktni kut je fizikalno svojstvo kojim se opisuje interakcija između čiste tekućine ili otapala, atmosfere i krutine. To je kut koji tekućina formira u dodiru s krutinom. U praksi se koristi za opisivanje kvalitete kvašenja (engl. *wetting*) površine određenim otapalom ili tekućinom.¹⁰⁸ Kvaliteta kvašenja se smatra većom što je kontaktni kut manji. U specifičnom slučaju prijanjanja vode uz krutinu, kontaktni kut opisuje hidrofobnost, odnosno hidrofilnost, krute površine. Pri niskim vrijednostima kontaktnog kuta površina se smatra hidrofilnom, dok pri vrijednostima kontaktnog kuta većima od 90° , površina se smatra hidrofobnom.

Kontaktni kut koji nastaje pri dodiru tekućine i krutine definiran je fizikalnim svojstvima i međusobnim interakcijama između tri faze: krute, tekuće i plinovite. Interakcije između faza opisuju se kohezijskim i adhezijskim silama, koje su po prirodi intermolekularne sile. Kohezijske sile se javljaju između sličnih molekula u obliku vodikovih veza i van der Waalsovih interakcija, kao na primjer između molekula vode. Adhezijske sile se javljaju između različitih molekula u obliku mehaničkih i elektrostatskih sila kao na primjer između molekula tekućine i krutine. Međusobni omjer kohezijskih i adhezijskih sila između tri različite faze definira kontaktni kut.¹⁰⁹

Uzmimo za primjer kapljicu vode suspendirane u zraku. U ovakvom jednostavnom slučaju oblik kapljice vode je definiran isključivo interakcijama između vode i zraka, odnosno njihovim omjerom kohezijskih i adhezijskih interakcija. Molekule vode na površini otopine nisu okružene s jednakim brojem molekula vode kao u unutrašnjosti otopine. Privlačne sile između molekula vode u unutrašnjosti otopine jače su od privlačnih sila između molekula na površini otopine. Posljedica nejednakih sila između molekula vode na površini i u unutrašnjosti otopine rezultira povećanjem površinske energije te stoga voda nastoji zauzeti oblik s najmanjom površinom. Kako na molekule na površini djeluju samo privlačne sile molekule u tekućini, komponenta privlačne sile paralelne s površinom se poništava. Okomita komponenta privlačne sile, F , djeluje na površinu na način da je rezultanta sile usmjerena prema unutrašnjosti. Dakle sferični oblik kapljice vode u zraku je posljedica jakih kohezijskih interakcija između molekula vode i slabih adhezijskih interakcija između molekula vode i molekula zraka.

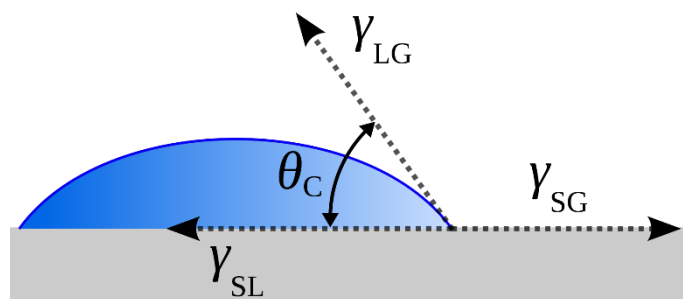
Oblik kapljice vode na krutoj površini ovisi o interakciji vode s krutinom naspram interakcije između vode i zraka. U slučaju hidrofilnih površina kontaktni kut između krutine i vode će biti nizak ($< 90^\circ$), ne nužno jer su adhezijske interakcije između vode i krutine jače

nego kohezijske interakcije između molekula vode, nego zbog toga jer su adhezijske interakcije između vode i krutine veće nego adhezijske interakcije između vode i zraka. Samim time će energetski povoljnije biti da je manja površina vode u interakciji s zrakom dok je veća površina u interakciji s krutinom. Kod hidrofobnih površina efekt je suprotan te voda teži imati što manju površinu u dodiru s krutinom.

Matematički opis ovih interakcija dan je Youngovom jednadžbom¹¹⁰:

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \cos \Theta_c = 0 \quad (2.62)$$

gdje γ označava površinsku napetost (energiju interakcije) između: krutine i zraka (γ_{sg}), krutine i tekućine (γ_{sl}) i tekućine i zraka (γ_{lg}) dok je Θ_c kontaktni kut (Slika 2.12.).



Slika 2.12. Značenje parametara koji se nalaze u Youngovoj jednadžbi.¹¹¹

Problem s Youngovom jednadžbom je definiranje površinske napetosti između krutine i zraka, te krutine i vode. Stoga je praktičniji termodinamički oblik jednadžbe 2.62 poznatija kao jednadžba Young-Dupre':

$$\gamma_{lg}(1 + \cos \Theta_c) = \Delta W_{slg} \quad (2.63)$$

Prednost Young-Dupre' jednadžbe je što eliminira nejasne parametre površinske napetosti γ_{sv} i γ_{sl} uvođenjem reverzibilnog rada adhezije između tri faza u sustavu (ΔW_{slg}). ΔW_{slg} predstavlja rad potreban uložiti kako bi se površine vezane adhezijskim silama razdvojile na tri neovisne površine. Taj rad se eksperimentalno mjeri kao reverzibilni adhezijski rad između tekućine i krutine kada je na površinu krutine adsorbiran film zasićen parama.

Parametar γ_{sg} u Youngovoj jednadžbi (2.62), osim što predstavlja površinsku napetost između krutine i zraka, također predstavlja slobodnu površinsku energiju (engl. *surface free energy*). Unatoč tome što je slobodna površinska energija numerički jednoznačna površinskoj napetosti, ona se u pravilu koristi kod opisivanja krutina. Slobodna površinska energija je mjera suviška energije koja se nalazi na površini krutine naspram energije u ostatku krutine. U ostatku krutine, atomi su u prosjeku stabilni s konstantnim setom interakcija i kemijskih veza. Naspram njih atomi na površini su energetski pobuđeni zbog nedovršenih veza na površini.

Slobodna površinska energija pozitivno korelira sa jakosti interakcija u ostatku kristala i veličinom izložene površine. Tako će krutine sa visokom površinskom energijom imati jake međuatomske interakcije u ostatku krutine ili veliki omjer izložene površine. U pravilu visoko energetske površine se javljaju kod materijala koji se drže na okupu vezama, dok se nisko energetske površine javljaju kod materijala koji se drže na okupu vezama. Površinski atomi će uvijek težiti relaksaciji otpuštanjem energije u suvišku. To se može postići adsorpcijom atoma ili molekula niže energije.

Hidrofobne površine se generalno opisuju kao površine sa niskom slobodnom površinskom energijom. Zbog niske energije površinskih atoma ne dolazi do jakih adhezijskih interakcija između hidrofobne površine i molekula vode. Hidrofilne površine posjeduju visoku slobodnu površinsku energiju te kod njih dolazi do jakih adhezijskih interakcija između površinskih atoma i molekula vode. Utjecaj površinske energije na kontaktni kut se najbolje vidi ako premetnemo Youngovu jednadžbu (2.62) i izrazimo $\cos\Theta_c$ parametar:

$$\cos\Theta_c = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (2.64)$$

Parametar $\cos\Theta_c$ će biti pozitivan kada je vrijednost kontaktnog kuta manja od 90° , odnosno kada je površina krutine hidrofilna. U slučaju hidrofobne površine kontaktni kut je veći od 90° te će $\cos\Theta_c$ biti negativan. Iz navedenog vidimo da na hidrofobnost/hidrofilnost materijala direktan utjecaj ima razlika između slobodne površinske energije (γ_{sg}) i (γ_{sl}) interakcijska energija između krutine i tekućine. Površinska napetost tekućine (γ_{lg}) ima utjecaj na iznos $\cos\Theta_c$ ali ne i na njegov predznak. Stoga hidrofobnost/hidrofilnost je isključivo svojstvo krutog materijala. Drugi zaključak koji se može izvesti iz jednadžbe 2.64 jest da u slučaju hidrofobnih površina postoji povoljnija interakcija između molekula zraka nego molekula vode, dok je kod hidrofilnih površina obrnuto. Iz navedenog vidimo da dok nam kontaktni kut daje direktnu informaciju o kvaliteti kvašenja krutog materijala, slobodna površinska energija je parametar koji objašnjava hidrofilno odnosno hidrofobno ponašanje. I dok apsolutni iznos slobodne površinske energije nije od značenja u istraživanjima, on je važan parametar kada se uspoređuju hidrofobna/hidrofilna svojstva različitih materijala.

Slobodna površinska energija se mjeri indirektno iz mjerenja kontaktnog kuta. Izvedba eksperimenta i određivanja slobodne površinske energije ovisi o odabiru teorijskog modela. Popularni modeli su: Zisman za apolarne površine¹⁰⁹, Fowkes¹¹² ili OWRK¹¹³ model za slabo polarne površine te Oss-Good¹¹⁴ model za jake polarne površine.

Kontaktни kut kapljice vode na krutoj površini ovisi o pH vrijednosti vodene otopine.^{115,116} Istraživanja su pokazala da kod hidrofobnih površina dolazi do smanjenja u vrijednosti kontaktnog kuta s minimumom u blizini vrijednosti izoelektrične točke. Kod hidrofilnih površina primijećen je suprotni efekt gdje dolazi do povećanja vrijednosti kontaktnog kuta s maksimumom u blizini izoelektrične točke. Kod hidrofilnih površina objašnjenje je trivijalno, pošto u izoelektričnoj točki dolazi do nestanka elektrostatskih interakcija te samim time do slabljenja adhezijskih interakcija između krutine i tekućine. Objašnjenje pH ovisnosti kontaktnog kuta na hidrofobnim površinama ne postoji.

2.4. Računalne metode istraživanja međupovršinskog sloja

2.4.1. Molekularno modeliranje

Molekularno modeliranje je spoj teorijskih modela i računalnih tehnika napravljenih u svrhu modeliranja molekula i imitiranja njihovog ponašanja u realnim sustavima. Pomoću molekularnog modeliranja moguće je doći do strukture i svojstva molekula čime se dobiva mikroskopski uvid u makroskopska svojstva koja inače promatramo u eksperimentalnoj kemiji. Rezultati komputacijske analize koriste se samo kao nadopuna dobivenim eksperimentalnim podacima, no sa porastom računalne snage sve se više pažnje usmjerava na razvoj molekularnih modela koji mogu predviđati eksperimentalne podatke. Cilj ovog načina korištenja molekularnog modeliranja je smanjivanje troškova u razvoju novih lijekova i materijala, koji se trenutno baziraju na principu pokušaja i pogreške. Molekularnim modeliranjem se mogu predvidjeti svojstva kao što su na primjer: struktura, pozicioniranje atoma unutar molekule, reaktivna mjesta, energije interakcije, raspodjela elektronske gustoće naboja, dipolni i multipolni momenti, vibracijske frekvencije, reaktivnost, kao i ostale spektroskopske veličine.¹¹⁷

Glavni limitirajući faktor u molekularnom modeliranju je veličina sustava koja se može simulirati. Povećanjem veličine sustava eksponencijalno raste potrošnja diskovne i radne memorije isto kao i vrijeme potrebno za izvršavanje same simulacije, koje je određeno komputacijskom snagom računala. Iz ovog razloga razvijen je velik niz komputacijskih metoda koje mogu efikasno simulirati sustave različitih veličina. Prilikom odabira ispravne komputacijske metode za molekularno modeliranje, osim veličina sustava, mora se voditi briga o svojstvima koji se žele izračunati.

2.4.2. Tehnike modeliranja

2.4.2.1. *Ab Initio*

Pojam *ab initio* (engl. „*From the beginning*“) je prvi puta upotrijebio Robert Parr koji je detaljno opisao kvantnu teoriju u svom radu „*On the genesis of a theory*“.¹¹⁸ Radi se o komputacijskoj metodi koja se u potpunosti bazira na kvantnoj mehanici i osnovnim fizikalnim konstantama. Za razliku od *ab initio* računa ostale metode koriste dodatne empirijske parametre te se nazivaju empirijskim i semi-empirijskim metodama.

Ab initio metoda se bazira na rješavanju vremenski neovisne Schrödingerove više-elektronske valne funkcije preko koje putem kvantne fizike opisujemo molekulu/molekulski sustav od interesa. Schrödingerova jednadžba je općenito rješiva samo za određene iznose energije te posjeduje analitičko rješenje samo za jednočestični sustav. Da bi se mogla riješiti Schrödingerova jednadžba za više-elektronski sustav uvodimo Born-Oppenheimerovu aproksimaciju koja pretpostavlja da se gibanje jezgara atoma i gibanje elektrona koji ih okružuju može odvojiti. Uvođenje ove aproksimacije je moguće jer je tromost (masa) jezgara u usporedbi s elektronima znatno veća. Born-Oppenheimerova aproksimacija omogućava da ukupnu Schrödingerovu jednadžbu, kojom se opisuje sustav ($\Psi_{\text{tot}}(q_{\text{el}}, q_{\text{N}})$), separiramo na dvije neovisne valne funkcije:

$$\Psi_{\text{tot}}(q_{\text{el}}, q_{\text{N}}) = \Psi_{\text{el}}(q_{\text{el}}, q_{\text{N}}) \Psi_{\text{N}}(q_{\text{N}}) \quad (2.65)$$

pri čemu $\Psi_{\text{el}}(q_{\text{el}}, q_{\text{N}})$ predstavlja elektronsku valnu funkciju koja opisuje različita stacionarna stanja a $\Psi_{\text{N}}(q_{\text{N}})$ valnu funkciju jezgara. Primjenom električnog Hamoltijana (H_{el}) na električnu valnu funkciju kao svojstvena rješenja dobivamo elektronske energije (U).

$$(H_{\text{el}} + V) \Psi_{\text{el}} = U \Psi_{\text{el}} \quad (2.66)$$

Stanje s najnižom svojstvenom vrijednošću se naziva osnovnim elektronskim stanjem. Više elektronske valne funkcije matematički zapisujemo u obliku Slaterove determinante.

Najjednostavnija upotreba *ab initio* računa koristi Hartree-Fock metodu za određivanje elektronske valne funkcije molekulskog sustava. Hartree-Fock metoda se bazira na aproksimaciji u kojoj se zanemaruju interakcije između elektrona u sustavu, te se umjesto toga koristi samo srednja vrijednost međuelektronskog odbijanja (engl. *self-consistent field theory*). Isto tako metoda pretpostavlja da je svaka svojstvena elektronska funkcija opisana jednom Slaterovom determinantom. Korištenjem ovih aproksimacija možemo varijacijskom metodom dobiti procjenu energetske stanja, gdje su dobivene energije uvijek veće od točne (realne) energije te trnu prema limitirajućoj vrijednosti koju nazivamo Hartree-Fockov

limit.¹¹⁹ Unatoč navedenim aproksimacijama Hartree-Fock metoda ima široku primjenu, poglavito u optimizaciji geometrija molekula te u izračunima elektrostatske plohe potencijalne energije oko molekule od interesa. Metodu ne možemo primjenjivati u slučajevima kada želimo izračunati pobuđena elektronska stanja gdje bismo morali primijeniti vremenski ovisni model Hartree-Focka. Iz tog razloga razvijen je niz *ab initio* metoda koji se koristi za promatranje procesa nastanka/pucanja elektronskih veza ili pobude/relaksacije elektrona.

Prednost svih *ab initio* metoda je da konvergiraju u točno rješenje kada je utjecaj aproksimacija na račun dovoljno malen i kada skup osnovnih elektronskih valnih funkcija teži limitu kompletnog baznog skupa. Problem koji se mora imati na umu prilikom *ab initio* računa je njihov veliki računalni trošak. Kada se metoda uspoređi s manje preciznim pristupima, kao što je na primjer molekularna mehanika, trošak komputacijske moći, diskovnog prostora i radne memorije je značajno veći. Konkretno, udvostručavanje broja elektrona u modeliranom sustavu čini komputaciju eksponencijalno dužom po iteraciji.

2.4.2.2. Teorija funkcionala gustoće (DFT)

DFT metoda se ubraja, isto kao i *ab initio*, u kvantne komputacijske račune. Za razliku od *ab initio* metode koja pokušava modelirati sustav na temelju Schrödingerove valne funkcije, DFT kompletno zaobilazi taj problem korištenjem funkcionala koji opisuju elektronsku gustoću. Korištenjem ove teorije svojstva više-elektronskog sustava mogu se odrediti direktno iz prostorno ovisne elektronske gustoće.¹²⁰

Moderne temelje DFT metode su uspostavili Walter Kohn i Pierre Hohnberg u sklopu dva Hohnberg-Kohnova teorema.¹²¹ Prvi teorem tvrdi da elektronska gustoća jedinstveno određuje vanjski potencijal sustava koji se sastoji od čestica koje su međusobno u interakciji. Ovime se implicira da je osnovno energetska stanje sustava moguće opisati jedinstvenim funkcionalom elektronske gustoće. Drugi teorem tvrdi da se energija osnovnog stanja može utvrditi varijacijskim pristupom prilikom kojeg elektronska gustoća predstavlja točnu elektronsku gustoću u osnovnom stanju. Drugim riječima, drugi teorem nam omogućuje upotrebu matematičkog algoritma ekvivalentnog Hartree-Fock metodi za određivanje najbolje moguće elektronske gustoće. Elektronska gustoća izračunata tim varijacijskim pristupom odgovara najnižoj energiji sustava. Sumarno, Hohnberg-Kohn teoremi nam kažu da je moguće odrediti sva osnovna svojstva sustava bez da eksplicitno znamo valnu funkciju.

Problem s kojim se susrećemo kod Hohnberg-Kohnovih teorema je da nam oni ne govore kako izračunati energiju osnovnog stanja iz dobivene elektronske gustoće niti kako uopće dobiti početnu elektronsku gustoću sustava. Svojim daljnjim radom na rješavanju ovog problema Walter Kahn, u suradnji sa Lu Jeu Shamom, je uspješno riješio navedeni problem i za to bio nagrađen Nobelovom nagradom za kemiju. Problem je bio riješen uvođenjem dodatnog fiktivnog sustava koji se sastoji od elektrona koji nisu u međusobnoj interakciji nego samo efektivno osjećaju potencijal jednog elektrona.¹²² Taj potencijal je nazvan Kohn-Sham potencijal. U sklopu ove teorije se postulira da elektroni u fiktivnom sustavu imaju jednaku ukupnu energetska gustoću osnovnog stanja kao i pravi sustav.

Komputacijski trošak modeliranja sustava DFT metodom je značajno niži nego upotrebom *ab initio* računa, te se primarno koristi u modeliranju elektronskih struktura kod sustava koji se sastoje od više molekula.

2.4.2.3. Molekularna mehanika

Često ne želimo izučavati detaljnu elektronsku strukturu i svojstva vezana uz nju nego smo zainteresiraniji u dugotrajno ponašanje molekule u dizajniranom sustavu. Na primjer, može nas zanimati utjecaj otapala na konformaciju neke organske molekule ili orijentacija funkcionalnih skupina u blizini nekog iona. U takvim slučajevima su dosad spominjane tehnike modeliranja previše komputacijski zahtjevne te bi vrijeme potrebno da se sustav dovede u ravnotežu bilo predugačko. U mnogim slučajevima je, kako bi se postavio realan sustav, nužno u račun uključiti veliki broj atoma (> 10 000) te je to također dodatni razlog za primjenu aproksimativnih metoda koje se baziraju na *ab initio* računima.

U molekularnoj mehanici uobičajeno je koristiti klasičnu mehaniku kako bismo modelirali molekulski sustav.³² Potencijalna energija sustava se izračunava korištenjem polja sila. Zaobilaznjem komputacijski zahtjevnih kvantnih izračuna molekularna mehanika omogućava dizajniranje puno većih sustava i dulje vrijeme simulacije. Svi sustavi modelirani metodom molekularne mehanike se baziraju na tri jednostavna svojstva. Svaki atom je simuliran kao jedna čestica koja posjeduje x , y i z koordinate. Svaka čestica ima definiran radijus (najčešće van der Waalsov radijus), polarizabilnost i konstantni ukupni naboj koji se odredi ili eksperimentalno ili iz kvantnih računa. Veze između čestica se tretiraju kao opruge prilikom čega ravnotežna udaljenost odgovara duljini kemijske veze koja je najčešće bazirana na rezultatima dobivenim kvantnim računima visoke preciznosti.

Molekularna mehanika je naziv koji obuhvaća mnoge metode i ima široku primjenu. Najčešće se koristi za molekularnu dinamiku i minimiziranje energije sustava. Molekularna dinamika koristi polja sile kako bi izračunala sile koje djeluju na svaku česticu sustava, te iz dobivenih gradijenata izračunava nove koordinate čestica u sustavu. Kada se molekularna mehanika koristi za minimiziranje sustava onda polje sila predstavlja optimizacijski kriterij. Globalna optimizacija sustava se može napraviti upotrebom Monte Carlo metoda.

2.4.2.4. QM/MM

QM/MM (engl. *quantum mechanics/molecular mechanics*) metoda predstavlja spoj klasične i kvantne mehanike. Metodu su prvi puta opisali Arie Warshel i Michael Levitt, te su skupa s Martinom Karplusom dobili Nobelovu nagradu za njen razvoj.¹²³ Metoda predstavlja spoj najboljega iz kvantnog pristupa (preciznost) i iz pristupa molekularne mehanike (brzina) čime omogućava promatranje kemijskih procesa u otopini i u proteinima.

U QM/MM-u svaki atom posjeduje barem onoliko osnovnih funkcija od koliko se elektrona sastoji. No, kako bi se izbjegli ogromni komputacijski troškovi iz kvantnih računa samo mali dio sustava se tretira kvantnom mehanikom, dok se ostatak sustava simulira molekularnom mehanikom. Dio sustava koji se tretira kvantno najčešće predstavlja reaktivno mjesto u kojem je nužno promatrati elektronska svojstva sustava. I dok nam je povećanje broja elektrona u *ab initio* metodi uzrokovalo 16 puta zahtjevniju simulaciju, korištenjem QM/MM metode će sustav postati maksimalno 4 puta zahtjevniji.

Problemi s QM/MM metodom se tiču samog sprezanja kvantne i molekularne mehanike. Prilikom postavljanja simulacije mora se voditi oprez o načinu postavljanja granica između dva sustava te bilo kakvo pomicanje iste granice tokom simulacije može radikalno utjecati na konačan rezultat, kao i na komputacijsko vrijeme. Sam način sprezanja dvaju tehnika se može drastično razlikovati od sustava do sustava. Na način sprezanja direktan utjecaj ima razmještaj čestica u sustavu i njihova devijacija od ravnotežnog položaja tijekom simulacije. Uobičajeno je da se granica postavlja na mjestima C-C veze te da se prilikom toga izbjegavaju regije u kojima se nalaze nabijene grupe.

2.4.3. Klasična molekulska dinamika

Za modeliranje međupovršinskog sloja vode potreban je velik broj atoma. Unatoč tome što bismo ovaj sustav najpreciznije mogli opisati kvantnom metodom, zbog same veličine

sustava, ona je neprimjenjiva za ovaj tip sustava. Iz tog razloga se za modeliranje sustava najčešće koristi klasični pristup u kojem je potencijalna energija zadana kao funkcija koordinata jezgri atoma. Elektronsko gibanje se ne razmatra, te se vremenska ovisnost sustava odvija primjenom Newtonovih jednadžbi gibanja.

Da bi simulirani sustav ispravno opisao gibanje molekula i atoma on se mora konstruirati na način da odgovara stvarnom ponašanju molekula. Drugim riječima, u obzir dolaze samo modeli koji se slažu s eksperimentalnim mjerenjima. Nadalje, nužno je da MD simulacija zadovoljava osnovne zakone fizike kao što je npr. zakon o očuvanju energije. Iz ovih razloga prilikom konstrukcije sustava i izvedbe MD simulacije moraju se provesti tri bitna koraka. Prvo, mora se izabrati odgovarajuće polje sila i parametri koji ispravno opisuju ponašanje promatranog sustava. Nadalje, pošto je nemoguće pronaći analitičko rješenje za jednadžbe gibanja u sustavu s više čestica u međusobnoj interakcije, one se moraju riješiti numerički. Iz ovog razloga MD tehnika u sebi sadrži integracijski algoritam koji izračunava propagaciju pozicije i brzine čestice u sustavu od vremena t do $t + \Delta t$. U konačnici se odabire statistički ansambl koji definira termodinamičko stanje sustava.

2.4.3.1. Polja sile

Glavna aproksimacija koja se koristi u molekularnom modeliranju je ranije opisana Born-Oppenheimerova aproksimacija. Zahvaljujući ovoj aproksimaciji ukupna energija molekule postaje funkcija koordinata jezgre.³² Polje sila opisuje sve interakcije prisutne u modeliranom sustavu, te time direktno definiraju hamiltonijan u klasičnim sustavima. U ovakvim sustavima hamiltonijan se konstruira korištenjem pojednostavljenih izraza koji opisuje vezne i nevezne interakcije između atoma i molekula. Analizom eksperimentalnih podataka ili rađanjem kvantnih računa moguće je dobiti potrebne parametre kako bi se izgradilo realno polje sila.

Moderna polja sila sastoje se od barem četiri parametra koja opisuju intra- i intermolekularne interakcije. Danas postoji veliki broj softverskih programa i polja sila koji se međusobno razlikuju po vrsti sustava koji opisuju. Najpoznatiji među njima su AMBER, GROMACS i OPLS gdje se na primjer AMBER polje sila koristi u simulacijama malih organskih molekula, peptida, proteina i DNA molekula.¹²⁴

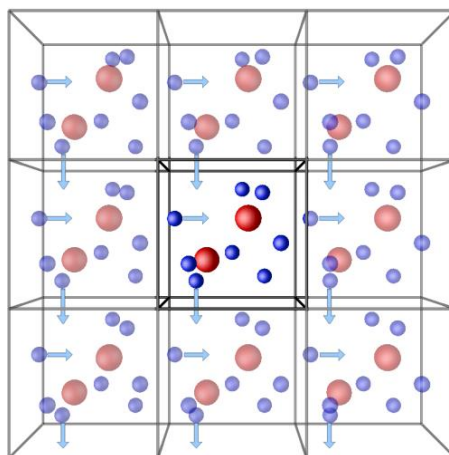
2.4.3.2. Ansambl

Kako bi se dobio detaljan uvid te izračunali parametri od interesa u sustavu modeliranom klasičnom molekularnom dinamikom potrebno je primijeniti zakone definirane statističkom mehanikom i termodinamikom.

Statistička mehanika predstavlja poveznicu između promatranih termodinamičkih svojstava makrosustava i mikrosustava koji definiraju promatrani sustav. Termodinamički sustav može se definirati s malim brojem parametara: termodinamička temperatura, tlak, volumen i broj čestica u sustavu. Mikroskopsko stanje sustava zapravo predstavlja točno određenu mikroskopsku konfiguraciju termodinamičkog sustava. Ona je određena specifičnom pozicijom atoma i njihovom količinom gibanja. Svako takvo mikrostanje sustava može biti opisano kao jedinstvena točka u multidimenzionalnom prostoru koji se sastoji od svih mogućih mikrostanja promatranog sustava. Kako bi se mogla odrediti termodinamička svojstva sustava on mora nužno slijediti ergodsku hipotezu koja tvrdi da su sva dostupna mikrostanja jednako vjerojatna te da će, ukoliko dovoljno dugo propagiramo sustav, sva mikrostanja biti i posjećena.

Ansambl je definiran kao skup svih mogućih mikrostanja koje promatrani sustav može zauzeti pri definiranim termodinamičkim parametrima (p , T , V , N). Odnosno, fiksiranjem dijela termodinamičkih parametara definira se makrostanje sustava. Mikrokanonski ansambl (NVE) odgovara izoliranom sustavu u kojem ne dolazi do izmjene energije između sustava i okoline. Takav sustav se dodatno naziva adijabatskim sustavom. Kanonski ansambl (NVT) odgovara izoliranom sustavu u kojem se temperatura i volumen sustava održavaju konstantnim. Izobarni-izotermni ansambl (NPT) odgovara izoliranom sustavu u kojem se tlak i temperatura održavaju konstantnim. Velekanonski ansambl (μVT) odgovara sustavu u kojem se kemijski potencijal održava konstantnim kroz izmjenu tvari između sustava i okoline. Takav sustav nije izoliran.

Temperaturu i/ili tlak u sustavu se održavaju konstantnima preko matematičkih algoritama koji simuliraju termostat i/ili barostat u sustavu. Volumen sustava se, ukoliko je poželjno, održava konstantnim definiranjem oblika sustava.



Slika 2.13. Jednostavan prikaz periodičnih rubnih uvjeta koji omogućavaju simuliranje glavnine sustava.

2.4.3.3. Algoritmi propagacije

Kao što je ranije rečeno MD simulacije moraju nužno sadržavati algoritme propagacije kako bi realno simulirali kretanje čestica u sustavu. Postoje razni matematički algoritmi koji služe ovoj svrsi. Najpopularniji su Verletov algoritam, Leap-frog, Velocity Verlet i Beemanov algoritam.^{125–128} Svi navedeni algoritmi započinju pretpostavkom da se pozicija, brzina i ubrzanje čestice mogu aproksimirati primjenom Taylorovog reda. Prilikom odabira algoritma propagacije mora se pripaziti da on zadovoljava niz kriterija. Algoritam mora održavati konstantnu ukupnu energiju i količinu gibanja u sustavu. Mora biti efikasan i dozvoljavati dovoljno velike vremenske korake. Najbitnije odabrani vremenski korak mora biti kraći od najbržeg gibanje koje se dešava u sustavu. Najbrže gibanje u sustavu se uobičajeno pripisuje vibraciji vodikovih atoma zbog koje bi najveći vremenski korak iznosio oko 1 fs.¹²⁹ Budući da bi tako mali vremenski korak drastično usporio MD simulaciju najčešće se koristi SHAKE algoritam koji fiksira vibriranje vodikovih veza te omogućava vremenski korak veličine od 2 do 10 fs.

Na početku MD simulacije atomima se zadaju nasumične vrijednosti brzine koje se najčešće temelje na Boltzmannovoj raspodjeli. U prvom koraku, algoritam predviđa pomak čestica i izračunava nove vrijednosti položaja, brzine i ubrzanja. Iz dobivenih podataka zatim izračunava sile i na temelju njih korigira poziciju čestica u sustavu. Nakon što su svi izračuni obavljeni za taj vremenski korak algoritam primjenjuje periodične uvjete i algoritme termostata i barostata po potrebi. Nakon toga se izračunavaju sve fizičke veličine od interesa te ih se zapisuje. U konačnici, algoritam primjenjuje definirani vremenski korak i iznova započinje petlju. Korisnik unaprijed definira broj ponavljanja petlje (koji najčešće odgovara

broju koraka simulacije) u ovisnosti o tome koliko je vrijeme simulacije poželjno. Kod nekih simuliranih sustava se može smatrati da su u ravnoteži nakon što je simulirano 5-10 ns. Postoje i sustavi u kojima se, zbog jakih interakcija unutar sustava, vrijeme potrebno za uspostavu ravnoteže može višestruko povećati (npr. ionske tekućine). Dobra praksa zahtjeva ispitivanje relevantnih termodinamičkih i statističkih parametara kako bi se pokazalo da je sustav u ravnoteži.

2.4.4. Primjena MD metoda na međupovršinski sloj

Komputacijske metode nude idealnu platformu za istraživanje mikroskopske strukture međupovršinskog sloja vode. Zbog problematike veličine sustava u istraživanjima se primarno koristi klasična molekularna dinamika, ali provedena su i *ab initio* istraživanja koja izučavaju ponašanje klastera molekula vode uz površinu tvari.

2.4.4.1. Povijest istraživanja

Prva primjena MD simulacije za istraživanje vode provedena je 1971. godine kada su Rahman i Stillinger pomoću MD proučavali ponašanje ostatka vode.¹³⁰ Zbog jednostavnosti tehnike MD metoda je brzo primijenjena kako bi se razvilo razumijevanje dinamike vodikovih veza u vodi¹³¹, proces nukleacije i nastanka leda¹³², utjecaj viška protona na strukturu vode¹³³ i kako bi se proučio vibracijski spektar vode^{134,135}. Ovo naglo povećanje primjene MD simulacija u istraživanju fizikalnih karakteristika molekula vode je bilo adekvatno praćeno i poboljšanjima u načinu na koji se opisuje ponašanje vode. Razvijanjem boljih modela vode za opisivanje dinamike vode je direktno dovelo i do boljih i preciznijih MD simulacija. Time se je otvorila mogućnost za dubljim i detaljnijim istraživanjima što je u konačnici omogućilo primjenu MD simulacija za izučavanje ponašanja vode u zatvorenom prostoru kao i za izučavanjem međupovršinskog sloja vode.^{136,137}

Prvo MD istraživanje usmjereno na ponašanje međupovršinske vode provedeno je 1984. godine na međupovršini zrak / voda.¹³⁸ Jedino makroskopsko svojstvo koje se je tada moglo izračunati korištenjem MD simulacija je bilo površinska napetost vode no i to je bilo dovoljno da se dodatno unaprijede postojeći modeli vode i polja sila. Usporedbom eksperimentalne vrijednosti površinske napetosti vode s vrijednošću dobivenim MD simulacijama omogućilo je da se razviju modeli vode koji realnije opisuju njeno ponašanje u međupovršinskom sloju. Osim teorijskog razvoja koje je vodilo realnijem opisivanju vodenih sustava bitan je bio i

razvoj računala koji je omogućio simulaciju većih i kompleksnijih sustava. Tako se danas upotrebom MD simulacija određuju različita fizikalna i strukturna svojstva međupovršinske vode kao i površina s kojima je u doticaju.

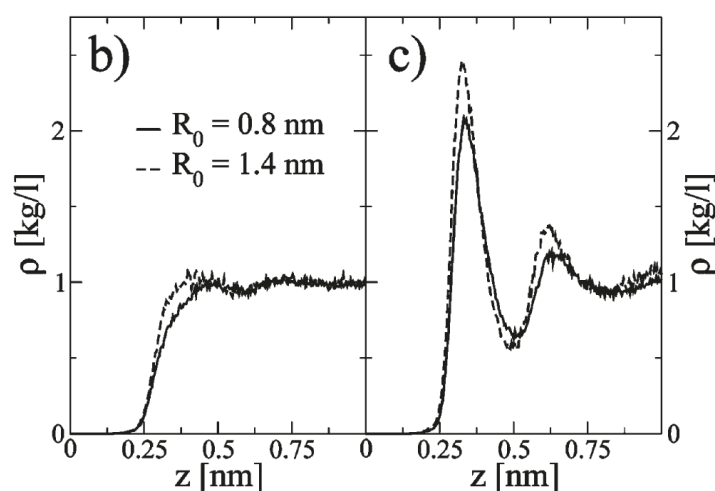
Opisani razvoj MD simulacija je doveo do toga da danas postoje mnogobrojna računalna istraživanja vezana uz problematiku međupovršinskog sloja vode uz inertne površine. Većina ovih istraživanja su fokusirana na istraživanja specifičnih makroskopskih svojstava vode uz specifične inertne površine kao što su na primjer zrak / voda ili ugljikovodici / voda. No u sklopu ove disertacije su puno zanimljivija općenitija istraživanja usmjerena na konekciju između ponašanja vode u međupovršinskom sloju i fizikalna svojstva površine uz koje se ona nalazi.

2.4.4.2. Hidrofobnost i hidrofilnost u MD simulacijama

Veliki problem u realnom opisivanju međupovršinske vode predstavlja *cut-off* parametar za Lennard-Jones potencijal.^{139,140} Zbog korištenja periodičkih uvjeta u MD simulacijama *cut-off* parametar diktira udaljenost na kojoj simulacija više ne uzimaju u obzir određene vrste interakcije između atoma. On se u simulacijama najčešće definira za elektrostatske interakcije, van der Waalove interakcije i Lennard-Jones interakcije. Sendner i suradnici su detaljno istražili utjecaj Lennard-Jones *cut-off* parametra na fizikalna svojstva međupovršinskog sloja vode uz hidrofilne i hidrofobne površine.¹⁴¹ Kao model površine korišten je dijamant pošto njegov afinitet prema molekulama vode ovisi o vrsti terminacije. Tako je za opis hidrofobne površine korišten H-terminirani dijamant, dok je za opis hidrofilne površine korišten OH-terminirani dijamant. Kao promatrano fizikalno svojstvo gledala se je površinska napetost vode, odnosno kontaktni kut. Istraživanje je pokazalo da u slučaju hidrofobnih površina Lennard-Jones *cut-off* parametar nema značajan utjecaj na izračunati kontaktni kut, te samim time na simulirana fizikalna svojstva međupovršinske vode. Nasuprot tome, u slučaju hidrofilne površine dobiva se očekivani utjecaj Lennard-Jones *cut-off* parametra na rezultat simulacije. Autori rada su zaključili da, u slučaju hidrofobnih površina, glavni doprinos međupovršinskoj napetosti potiče od Columbovih interakcija koje su u potpunosti uzete u obzir upotrebom PME metode (engl. *Particle-Mesh Ewald*).

Osim izučavanja Lennard-Jones *cut-off* parametra, autori su izučavali i razlike između hidrofilnih i hidrofobnih površina. Poznato je da se u komputacijskim metodama hidrofobna površina može ponašati kao hidrofilna, mijenjanjem polarnosti površinskih skupina ili

dodavanjem hidrofilnih skupina na površinu.^{142–144} Autori rada su primijetili da se na afinitet površine prema molekulama vode može utjecati mijenjanjem interakcijske energije između vode i površine (Slika 2.14). Primarno mijenjanjem ϵ_{CO} parametra koji opisuje interakciju između ugljikovih atoma u dijamantu i kisikovih atoma u vodi. Smanjivanjem interakcijske energije između vode i površine dolazi do smanjenog afiniteta vode prema površini te samim time površina postaje hidrofobnija. Zanimljivo je primijetiti da ne dolazi do pomaka početka vodenog sloja uz površinu, dok se gustoća vode uz hidrofobnu površinu dijamanta drastično smanjila.



Slika 2.14. Gustoća vode uz površinu dijamanta za slučaj kada je (a) $\epsilon_{\text{CO}} = 0,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ i (b) $\epsilon_{\text{CO}} = 0,57 \text{ kJ mol}^{-1}$ za dvije različite vrijednosti Lennard-Jones *cut-off* parametra (R_0).¹⁴¹

2.4.4.3. Problem nepolarizabilnih polja sila

Za opisivanje vode u MD simulacijama koriste se modeli vode koji opisuju vodu kao krutu intramolekularnu strukturu sa intramolekularnim interakcijama. Navedene intramolekularne interakcije su opisane fiksnim parcijalnim nabojima (koji opisuju dva vodika i kisik) i Lennard-Jonesovim potencijalom. Ovi modeli vode su razvijeni kako bi opisali biološki bitne vodene otopine elektrolita koje uključuju natrijeve, kalijeve i kloridne ione. Ti modeli najčešće neuspješno opisuju stvarne sustave kada se u sustavu nalaze monovalentni ioni visoke gustoće naboja. Simulacije koje koriste nepolarizabilna polja sila najčešće nisu u mogućnosti točno reproducirati topljivost litijevih, magnezijevih, kalcijevih i sličnih soli.¹⁴⁵ Pokušaji da se poprave ovi problemi uvođenjem eksplicitno polarizabilnih polja sila susreli su se s problemom precizne parametrizacije i konvergencije, tzv. polarizacijska katastrofa.¹⁴⁶

Leontyev i Stuchebrukhov su prvi predložili skaliranje naboja iona visoke gustoće naboja kako bi se bolje opisale ion – ion interakcije u nepolarizabilnim poljima sila.¹⁴⁷ Matematički su pokazali da skaliranje elektronskog naboja iona ovisi o relativnoj električnoj permitivnosti vode i to na način:

$$q_r = \frac{q}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (2.67)$$

gdje je q pravi naboj iona, q_r skalirani naboj iona a ϵ_r relativna električna permitivnost medija pri visokoj frekvenciji te u slučaju vode iznosi 1,78.¹⁴⁸ Na temelju dane jednadžbe može se izračunati da se naboj iona treba skalirati za faktor 0,75 kako bi se kvalitetnije opisale ion – ion interakcije u nepolarizabilnom polju sila.¹⁴⁹

2.4.4.4. Računanje elektrokinetičkog potencijala

Brkljača i suradnici su predložili metodu računanja elektrokinetičkog potencijala na temelju MD simulacija korištenjem jednadžbe Helmholtz-Smoluchowski (2.52) za elektroosmozu:¹⁵⁰

$$\zeta = -\frac{\mu\eta}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.68)$$

pri čemu je μ srednja vrijednost pokretljivosti glavnine vode, η viskoznost vode ($\eta = 8,9 \times 10^{-4}$ Pa s), a ϵ_r relativna električna permitivnost vode ($\epsilon_r = 79$). Cilj procedure je odrediti prosječnu pokretljivost glavnine vode računanjem funkcije pokretljivosti molekula vode u ovisnosti o udaljenosti od površine:

$$\mu(z) = \frac{1}{E_x} \int_0^z \frac{P_{xz}(z')}{\eta(z')} dz' \quad (2.69)$$

gdje $\eta(z')$ predstavlja funkcije viskoznosti vode u ovisnosti o udaljenosti od površine, dok $P_{xz}(z')$ opisuje van dijagonalne elemente tlačnog tenzora koji se izračunava kao:

$$P_{xz}(z) = E_x \int_z^{1/2} \rho_q(z') dz' \quad (2.70)$$

pri čemu je $\rho_q(z')$ volumna gustoća naboja iona na udaljenosti z od površine. Navedeni izvod jednadžbi uključuje ne ekvilibrijske uvjete simulacije u pogledu postojanja konstantnog vanjskog električnog polja E_x . Kombiniranjem jednadžbi 2.69 i 2.70 pokazuje da je pokretljivost molekula vode ($\mu(z)$), u linearnom području odaziva, neovisna o primijenjenom vanjskom električnom polju. Štoviše, Predota i suradnici su pokazali da u slučaju

monovalentnih iona postoji zadovoljavajuće slaganje, u izračunatim makroskopskim efektima, između ne ekvilibrijskog MD i ekvilibrijskog MD.¹⁵¹

U konačnici za izračun elektrokinetičkog potencijala materijala potrebna su dva podatka iz MD simulacija. Za izračun volumne gustoće naboja iona potrebno je odrediti brojčanu gustoću iona, što je relativno jednostavna MD procedura. Dok se funkcija ovisnosti viskoznosti vode o udaljenosti od površine može aproksimirati preko funkcije ovisnosti samo-difuzije vode (difuzija kada je koncentracijski gradijent jednak nula) o udaljenosti od površine. Dvije funkcije su povezane preko Einstein-Stokesove jednadžbe:

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta a} \quad (2.71)$$

gdje je D difuzijski koeficijent, k_b Boltzmannova konstanta te a parametar koji odgovara radijusu sferne čestice. Funkcija ovisnosti samo-difuzije vode o udaljenosti od površine se utočnjava pomoću parametra a sve dok se ne dobije da se iz difuzije u ostatku vodene otopine (na udaljenosti $> 0,2$ nm) može izračunati očekivana literaturna vrijednost viskoznosti vode.

§ 3. TEORIJSKA OSNOVICA

3.1. Termodinamički model distribucije potencijal-odredbenih iona

Reakcijsku entalpiju bilo koje površinske reakcije može se rastaviti na kemijski i elektrostatski doprinos, pri čemu do elektrostatskog doprinosa dolazi zbog postojanja naboja.

$$\Delta_r H = \Delta_r H^\circ + \Delta_r H_{el} \quad (3.1)$$

Postoje dva načina pomoću kojih se može odrediti entalpija procesa u promatranom sustavu. Direktna način za mjerenje reakcijske entalpije je kalorimetrija i u načelu entalpija svakog procesa se može odrediti direktnim mjerenjem topline koju sustav izmjeni s okolinom pri konstantnom tlaku i temperaturi.¹⁵² Alternativno, moguće je indirektno odrediti promjenu u entalpiji tijekom neke konkretne reakcije određivanjem temperaturne ovisnosti standardne konstante ravnoteže.¹⁴

3.1.1. Van't Hoffova jednadžba

Iznos standardne konstante ravnoteže ovisi samo o temperaturi sustava. Temperaturna ovisnost standardne konstante ravnoteže opisana je Van't Hoffovom jednadžbom:

$$\frac{d(\ln K^\circ)}{d(T)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (3.2)$$

Za određivanje termodinamičkih parametara reakcije korisniji je linearni oblik Van't Hoffove jednadžbe koji se dobiva kombiniranjem jednadžbe za standardnu reakcijsku Gibbsovu energiju:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (3.3)$$

i definicije za standardnu reakcijsku Gibbsovu energiju:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad (3.4)$$

Izjednačavanjem jednadžbi 3.3 i 3.4 dobiva se izraz:

$$-RT \ln K^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad (3.5)$$

iz kojeg se dobiva linearna ovisnost standardne konstante ravnoteže o temperaturi:

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad (3.6)$$

Deriviranjem dobivene jednadžbe po $1/T$ dobiva se linearni oblik Van't Hoffove jednadžbe:

$$\frac{d(\ln K^\circ)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \quad (3.7)$$

Bitno je primijetiti da gornji izvod vrijedi samo kada promjena standardne reakcijske entalpije i entropije ne ovisi značajno o temperaturi. To uglavnom vrijedi u uskim temperaturnim područjima.

3.1.2. Primjena Van't Hoffove jednadžbe na distribucijski model

Izoelektrična točka i točka nul-naboja su standardni parametri pomoću kojih se karakterizira IWL na granici krute tvari i vodene otopine elektrolita. Ovi parametri opisuju utjecaj električnih površinskih svojstava na adsorpciju ili distribuciju iona unutar IWL. Također daju informaciju o koloidnoj stabilnosti čestica u suspenziji. I dok se vrijednosti termodinamičkih konstanti ravnoteže za navedene reakcije ne mogu direktnom metodom odrediti, vrijednost točke elektroneutralnosti sustava se može odrediti eksperimentalnim metodama. Npr., poznato je da kada se koloidni sustav nalazi u uvjetima elektroneutralnosti, da je elektroforetska pokretljivost čestica unutar sustava jednaka nuli. Također, u uvjetima elektroneutralnosti površinska koncentracija pozitivnih i negativnih iona, unutar IWL, su jednake.

Mijenjanjem uvjeta unutar IWL dolazi do promjena u distribuciji potencijal-odredbenih iona, disocijaciji molekula vode, reorijentaciji molekula vode.¹⁵³ Navedene promjene unutar IWL dovode do uspostave novog ravnotežnog stanja tako što utječu na elektronsku gustoću naboja na površini čestice te samim time na ukupnu interakcijsku energiju. Energetske promjene u površinskim reakcijama mogu se karakterizirati promjenama u reakcijskoj entalpiji, dok su vrijednosti standardne Gibbsove energije površinske reakcije direktno povezane sa odgovarajućim termodinamičkim konstantama ravnoteže (3.3).

Uvjeti koji se eksperimentalno mogu mijenjati kako bi došlo do promjena unutar IWL su: pH vrijednost ostatka otopine, ionska jakost, masena koncentracija koloidnih čestica i termodinamička temperatura sustava. Za određivanje termodinamičkih parametara najzanimljiviji je utjecaj temperature na iznose izoelektrične točke i točke nul-naboja pošto iznos termodinamičke konstante ravnoteže ovisi isključivo o temperaturi sustava. Problem se javlja pri povezivanju izmjerenih promjena u ovisnosti o temperaturi, sa reakcijama koje se odvijaju unutar IWL te naknadnom interpretacijom izračunatih vrijednosti termodinamičkih parametara.

Kako što je ranije u tekstu pokazano (poglavlje 2.1.5), reakcije koje se odvijaju unutar IWL na granici inertne površine i vodene otopine elektrolita mogu se opisati distribucijskim modelom. Kako bismo mogli izračunati termodinamičke parametre opisanih reakcija (2.36 i 2.37) nužno je napraviti poveznicu između distribucijskog modela i Van't Hoffove jednadžbe (3.7). U prvom koraku izvoda potrebno je izraziti ovisnost termodinamičkih konstanti ravnoteža o pH_{eln} (2.44):

$$\ln\left(\frac{K_{\equiv\text{H}^+}^\circ}{K_{\equiv\text{OH}^-}^\circ K_{\text{w,c}}^\circ}\right) = 2\ln(10)\text{pH}_{\text{eln}} \quad (3.8)$$

Na temelju jednadžbe 3.5 možemo povezati termodinamičke konstante sa odgovarajućim entalpijskim i entropijskim doprinosima:

$$\ln K_{\equiv\text{H}^+}^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ(\equiv\text{H}^+)}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ(\equiv\text{H}^+)}{R} \quad (3.9)$$

$$\ln K_{\equiv\text{OH}^-}^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ(\equiv\text{OH}^-)}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ(\equiv\text{OH}^-)}{R} \quad (3.10)$$

$$\ln K_{\text{w,c}}^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O})}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ(\text{H}_2\text{O})}{R} \quad (3.11)$$

Raspisivanjem lijeve strane jednadžbe 3.8 dobiva se:

$$\ln(K_{\equiv\text{H}^+}^\circ) - \ln(K_{\equiv\text{OH}^-}^\circ) - \ln(K_{\text{w}}^\circ) = 2\ln(10)\text{pH}_{\text{eln}} \quad (3.12)$$

odnosno na temelju jednadžbi 3.9, 3.10 i 3.11:

$$\begin{aligned} 2\ln(10)\text{pH}_{\text{eln}} = & -\frac{\Delta_r H^\circ(\equiv\text{H}^+)}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ(\equiv\text{H}^+)}{R} + \frac{\Delta_r H^\circ(\equiv\text{OH}^-)}{R} \frac{1}{T} - \\ & \frac{\Delta_r S^\circ(\equiv\text{OH}^-)}{R} + \frac{\Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O})}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta_r S^\circ(\text{H}_2\text{O})}{R} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Dobiveni izraz se može dalje pojednostaviti grupiranjem izraza za reakcijsku entalpiju i entropiju, te izražavanjem pH_{eln} :

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{eln}} = & -\frac{1}{2R\ln(10)} [\Delta_r H^\circ(\equiv\text{H}^+) - (\Delta_r H^\circ(\equiv\text{OH}^-) - \Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O}))] \frac{1}{T} + \\ & (\Delta_r S^\circ(\equiv\text{H}^+) - \Delta_r S^\circ(\equiv\text{OH}^-) - \Delta_r S^\circ(\text{H}_2\text{O})) \end{aligned} \quad (3.14)$$

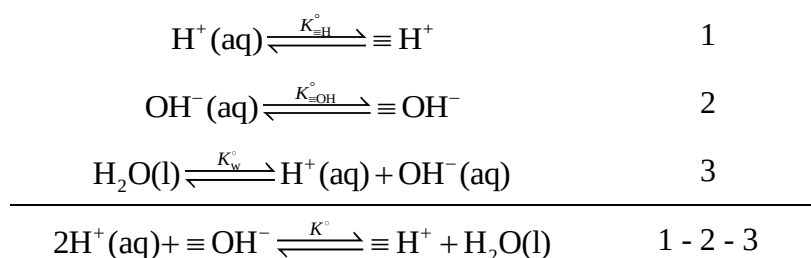
Jednadžba 3.14 predstavlja traženu poveznicu između distribucijskog modela i Van't Hoffove jednadžbe. Ona opisuje utjecaj entalpijskih i entropijskih doprinosa, dominantnih reakcija u sustavu, na iznos točke elektroneutralnosti ispitivanog sustava. Doprinosi reakcija akumulacije protuiona u sustavu (2.49 i 2.50) se smatraju zanemarivima u uvjetima relativno niske ionske jakosti i kada je sustav u blizini izoelektrične točke, odnosno točke nul-naboja, te

stoga nisu sadržani u izvedenom izrazu. Entalpijski doprinosi mogu se odrediti pomoću temperature ovisnosti izoelektrične točke ili točke nul-naboja:

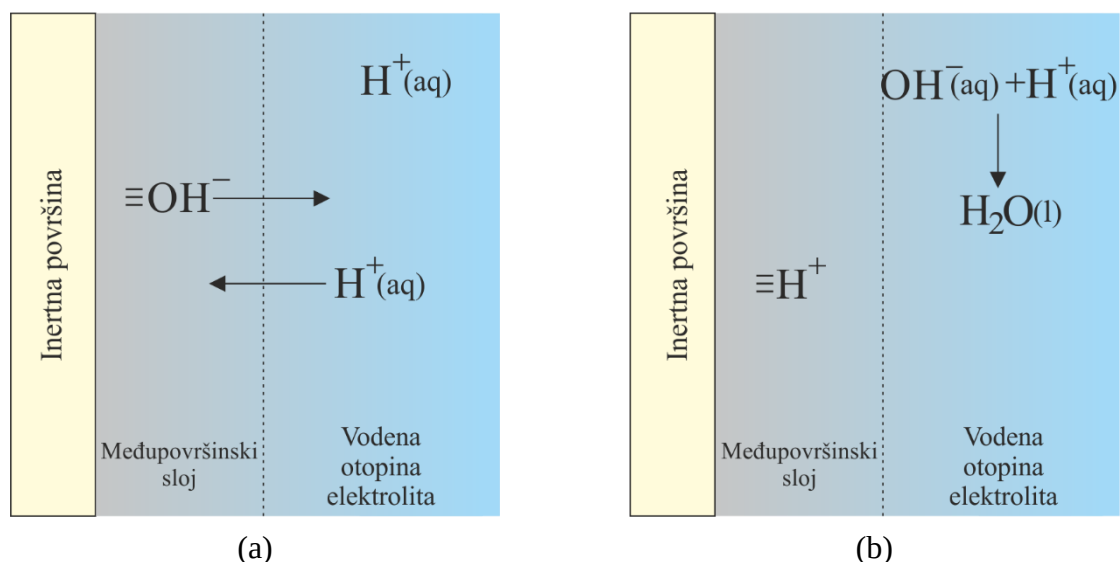
$$\frac{d p H_{\text{eln}}}{d(1/T)} = - \frac{\Delta_r H^\circ(\text{H}^+) - \Delta_r H^\circ(\text{OH}^-) - \Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O})}{2R \ln 10} \quad (3.15)$$

3.2. Fizikalno značenje izvedenih termodinamičkih parametara

Upotrebom Van't Hoffove jednačbe (3.2) na distribucijski model umjesto pojedinačnih reakcija koje se dešavaju u međupovršinskom sloju (2.36 i 2.37) promatramo određenu kombinaciju tih reakcija. Korištenjem Hessovog zakona može se odrediti ukupna reakcija koju opisuju izvedeni termodinamički parametri:

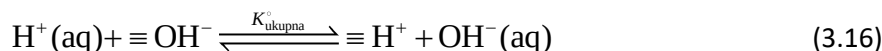


Dobivena ukupna jednačba opisuje ulazak hidronijevih iona iz ostatka otopine u unutarnji sloj IWL i istiskivanje hidroksidnih iona iz unutarnjeg sloja u ostatak otopine (Slika 3.1a). U ostatku otopine se dodatno zbiva reakcija u kojoj hidroksidni ioni reagiraju s hidronijevim ionima te nastaje molekula vode (Slika 3.1b), odnosno reakcija suprotna autoionizaciji vode.



Slika 3.1. Ukupna reakcija u promatranom sustavu po distribucijskom modelu. (a) Istiskivanje hidroksidnih iona iz unutarnjeg sloja hidronijevim ionima. (b) Reakcija oslobođenih hidroksidnih iona iz unutarnjeg sloja s slobodnim hidronijevim ionima i nastanak molekule vode.

Autoionizacija vode je dobro proučen proces te su za nju određeni termodinamički parametri pri 25 °C ($\Delta_r G^\circ = 79,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ = 55,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = -80,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).¹⁵⁴ Pošto je entalpijski doprinos autoionizacije vode poznat iz literaturnih izvora on se može oduzeti iz jednadžbe 3.14 te se dobiva reakcija izmjene hidronijevih iona iz otopine u IWL i hidroksidnih iona iz IWL u otopinu:



Zbog jednostavnosti, reakcijska entalpija za ovu reakciju, se označava kao:

$$\Delta_r H(\text{ukupna}) = \Delta_r H(\equiv \text{H}^+) - \Delta_r H(\equiv \text{OH}^-) \quad (3.17)$$

Te se jednadžbe 3.14 i 3.15 dodatno pojednostavljaju i poprimaju konačni oblik:

$$\text{pH}_{\text{eln}} = -\frac{1}{2R\ln(10)} [\Delta_r H^\circ(\text{ukupna}) - \Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O})] \frac{1}{T} + (\Delta_r S^\circ(\text{ukupna}) - \Delta_r S^\circ(\text{H}_2\text{O})) \quad (3.18)$$

$$\frac{d\text{pH}_{\text{eln}}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ(\text{ukupna}) - \Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O})}{2R\ln 10} \quad (3.19)$$

Upotrebom dobivene jednadžbe (3.19) moguće je, iz mjerenja temperaturne ovisnosti izoelektrične točke ili točke nul-naboja, odrediti reakcijsku entalpiju izmjene hidronijevih i hidroksidnih iona između ostatka otopine i unutarnjeg sloja. Nužno je primijetiti da primjenom opisane metode za određivanje termodinamičkih parametara ne mogu se odrediti parametri za svaku reakciju posebno, nego isključivo odnos između dviju reakcija.

Doseg ukupne reakcije (3.16) ovisi o promjeni pH vrijednosti ostatka otopine. Pri visokim pH vrijednostima koncentracija hidroksidnih iona u ostatku otopine će biti veća nego koncentracija hidronijevih iona. Time je za očekivati da će doći do pomicanja ravnoteže prema reaktantima. Odnosno da će hidroksidni ioni ulaziti u unutarnji sloj IWL i istiskivati hidronijeve ione u ostatak otopine. Pri niskim vrijednostima pH hidronijevi ioni su u suvišku u ostatku otopine te pomiču ravnotežu prema produktima što za posljedicu ima suprotni efekt u kojem hidronijevi ioni istiskuju hidroksidne ione van unutarnjeg sloja IWL u ostatak otopine. Drugim riječima, ukupna reakcija (3.16) predviđa da će pri visokim pH vrijednostima međupovršinski sloj vode biti negativno nabijen, dok će pri niskim pH vrijednostima biti pozitivno nabijen. Ova predviđanja su u skladu s ranije opisanim eksperimentalnim podacima (poglavlje 2.2).

Nadalje, ukupna reakcija u kombinaciji s podacima o izoelektričnoj ili točki nul-naboja predviđa afinitet hidronijevih i hidroksidnih iona prema površini. U slučaju da se izoelektrična

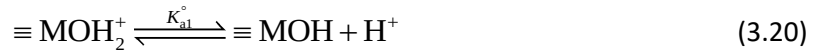
ili točka nul-naboja nalaze pri pH vrijednosti 7, možemo zaključiti da ne postoji razlika u afinitetu hidronijevih i hidroksidnih iona prema inertnoj površini. Ako se točke nalaze pri pH vrijednosti većoj od 7 onda je afinitet hidronijevih iona prema površini veći nego afinitet hidroksidnih iona. U slučaju da se točka nalazi pri pH vrijednosti nižoj od 7 efekt je obrnut, odnosno afinitet hidroksidnih iona prema površini je veći nego afinitet hidronijevih iona. U literaturnom pregledu je navedeno da različiti inertni materijali posjeduju vrijednost izoelektrične točke u pH području 2 – 4. Ovo ponašanje ukazuje da je reakcijska Gibbsova energija za ukupnu reakciju pozitivna. Odnosno da je potreban veliki suvišak hidronijevih iona kako bi se termodinamička ravnoteža ukupne reakcije pomaknula prema produktima i kako bi došlo do istiskivanja hidroksidnih iona iz unutarnjeg sloja IWL.

Unatoč tome što na temelju literaturnih podataka znamo da je Gibbsova energija ukupne reakcije pozitivna, oni nam ne daju uvid u predznak reakcijske entalpijske i entropijske energije. Predznak entalpijske i entropijske reakcijske energije je nužan za objašnjavanje distribucije hidronijevih i hidroksidnih iona između međupovršinskog sloja vode i ostatka otopine. U slučaju da je ukupna reakcija endotermna (pozitivna entalpijska reakcijska energija) to bi ukazalo da je istiskivanje hidroksidnih iona energijski nepovoljan proces. Odnosno sustav se nalazi u povoljnijem energetsom obliku kada su hidroksidni ioni u blizini površine. U drugu ruku negativna entropijska reakcijska energija bi indicirala da istiskivanjem hidroksidnih iona iz unutarnjeg sloja dolazi do „uređivanja“ sustava u smislu nastanka uređene strukture vodikovih veza između molekula vode.

3.3. Primjena Van't Hoffove jednadžbe na model površinske disocijacije

Međupovršinski sloj vode uz površinu metalnih oksida je jedan od najistraživijih fenomena u području koloidne i međupovršinske kemije. Za opis procesa uz površine metalnih oksida predloženo je nekoliko različitih modela površinskog kompleksiranja pri čemu je izvor naboja na površinama metalnih oksida reakcija hidronijevih iona sa amfoternim površinskim skupinama. Temeljem ranije iskazane poveznice distribucijskog modela i Van't Hoffove jednadžbe moguće je povezati i modele površinskog kompleksiranja s Van't Hoffovom jednadžbom.

Jedan od jednostavnijih modela za opisivanje nabijanja međupovršinskog sloja vode uz površine metalnih oksida je model površinske disocijacije.¹⁵⁵ Model počiva na dvije jednadžbe koje opisuju disocijaciju površinske MO skupine na sljedeći način:



Standardne konstante ravnoteže za navedene reakcije dane su izrazima:

$$K_{a1}^\circ = e^{\frac{F\psi_0}{RT}} \frac{\Gamma(\equiv \text{MOH})a(\text{H}^+)}{\Gamma(\equiv \text{MOH}_2^+)} \quad (3.22)$$

$$K_{a2}^\circ = e^{-\frac{F\psi_0}{RT}} \frac{\Gamma(\equiv \text{MO}^-)a(\text{H}^+)}{\Gamma(\equiv \text{MOH})} \quad (3.23)$$

pri čemu su $\Gamma(\equiv \text{MOH})$, $\Gamma(\equiv \text{MO}^-)$, $\Gamma(\equiv \text{MOH}_2^+)$ površinske koncentracije neutralnih, negativno nabijenih i pozitivno nabijenih površinskih MO skupina. Poveznica sa Van't Hoffovom jednažbom se može napraviti na isti način kao i kod distribucijskog modela, a to je povezivanjem standardnih konstanti ravnoteže u sustavu s standardnom reakcijskom Gibbsovom energijom:

$$RT \ln K_{a1}^\circ K_{a2}^\circ = \Delta_{a1}G^\circ + \Delta_{a2}G^\circ \quad (3.24)$$

Odnosno izražavanjem pH dobiva se konačna jednažba:

$$\text{pH} = -\frac{\Delta_{a1}G^\circ + \Delta_{a2}G^\circ}{2RT \ln 10} \quad (3.25)$$

Raspisivanjem standardne reakcijske Gibbsove energije dobiva se poveznica između točke elektroneutralnosti i standardne reakcijske entalpije i entropije:

$$\text{pH}_{\text{eln}} = -\frac{\Delta_{a1}H^\circ + \Delta_{a2}H^\circ}{2RT \ln 10} + \frac{\Delta_{a1}S^\circ + \Delta_{a2}S^\circ}{2R \ln 10} \quad (3.26)$$

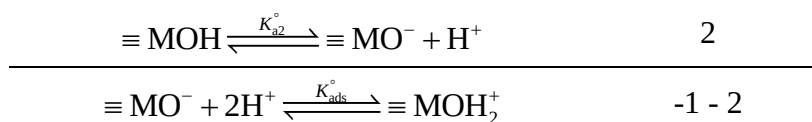
Isto kao i u slučaju distribucijskog modela dobivene vrijednosti $\Delta_{a1}H^\circ$ i $\Delta_{a2}H^\circ$ te $\Delta_{a1}S^\circ$ i $\Delta_{a2}S^\circ$ se ne mogu direktno izračunati nego se iz temperaturne ovisnosti može dobiti samo njihova međusobna ovisnost. Iz tog razloga njihova ovisnost se definira kao standardna reakcijska entalpija adsorpcije ($\Delta_{\text{ads}}H^\circ$), odnosno standardna reakcijska entropija adsorpcije ($\Delta_{\text{ads}}S^\circ$):

$$\Delta_{\text{ads}}H^\circ = -\frac{1}{2}(\Delta_{a1}H^\circ + \Delta_{a2}H^\circ) \quad (3.27)$$

$$\Delta_{\text{ads}}S^\circ = -\frac{1}{2}(\Delta_{a1}S^\circ + \Delta_{a2}S^\circ) \quad (3.28)$$

Značenje novo definirane termodinamičke veličine se može izvesti na temelju Hessovog zakona:





Standardna reakcijska entalpija i entropija adsorpcije opisuju proces protonacije površine metalnog oksida. Kada se dobiveni proces usporedi s distribucijskim modelom izvedenim za inertne površine može se zaključiti da se u oba slučaja razmatra afinitet hidronijevih iona prema različitim površinama, bez obzira dolazi li do reakcije ili samo akumulacije uz površinu. Ovo razmatranje omogućuje direktnu usporedbu termodinamičkih parametara određenih za procese na inertnim površinama s termodinamičkim parametrima izračunatima za površine metalnih oksida.

§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Materijali

U radu su korištene slijedeće kemikalije:

- natrijev klorid, NaCl, *p.a.* (Fluka, Švicarska)
- kalijev klorid, KCl, *p.a.* (Fluka, Švicarska)
- 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)
- 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)
- standardni pufer pH = 2 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 3 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 4 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 5 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 6 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 7 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 8 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 9 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 10 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 11 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 12 (Riedel-de Haën, Njemačka)
- argon 5.0 (> 99,99 % čistoće, Messer, Njemačka)
- dušik 5.0 (> 99,99 % čistoće, Messer, Njemačka)
- čestice politetrafluoretilena (PTFE Beads Microdispers-200, Polysciences Inc., Njemačka)
- čestice dijamanta (*Synthetic diamond powder*, 99,9% čistoće, Alfa Aesar, Njemačka)
- čestice grafita (*Synthetic graphite powder*, 99 % čistoće, Alfa Aesar, Njemačka)
- ugljikove nanocijevi (*Graphitized MWCNT*, >99,9 % čistoće, Promjer: 8 – 15 nm, Duljina: 10 – 50 µm, Timesnano, Kina)

- pločice politetrafluoretilena (*PTFE Sheets*, Dalau Ltd., Velika Britanija)
- monokristal dijamanta (*SC Plate CVD*, Dimenzije: 3,0 x 3,0 mm, Orijentacija: (100), Element Six, Velika Britanija)
- grafitni štapić (*Graphite rod*, Promjer: 6,15 mm, Duljina: 152 mm, 99,9995 % čistoće, Poloplus d.o.o, Hrvatska)
- grafen (*Monolayer Graphene on Quartz*, Dimenzije: 10 x 10 mm, Prekrivenost: > 97 %, Debljina: 0,345 nm, Supstrat: Kvarc, Graphenea, Španjolska)
- elektroda od staklastog ugljika (promjer: 10 mm, Goodfellow Cambridge Ltd., Velika Britanija)

4.1.1. Priprema propuhane deionizirane vode

Deionizirana voda električne otpornosti $\rho \approx 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ degazirana je zagrijavanjem do vrenja i uvođenjem inertnog plina (argon) brzinom protoka $80 - 100 \text{ mL min}^{-1}$ kroz tanku cijev ($\varphi = 1 \text{ mm}$) 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 odmjeranim tikvicama pogodnih volumena. Potrebne pH vrijednosti otopina postignute su dodatkom odgovarajući kiselina ili lužina.

4.1.2. Određivanje pH vodenih otopina ili suspenzija

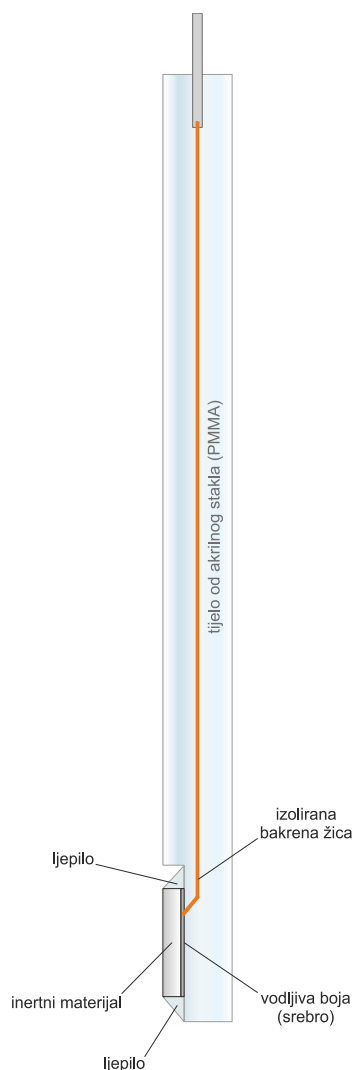
Za potenciometrijska mjerenja korištena je kombinirana mikroelektroda s referentnom $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$ (3 mol dm^{-3}) elektrodom (6.0234.110, Metrohm). Prije svakog mjerenja elektroda je baždarena sa 3 standardna pufera, najčešće pH = 3, 7 i 10. Uz to, nakon dužeg vremena upotrebe (3 – 6 mjeseci), staklena elektroda je dodatno baždarena u širokom pH rasponu između 2 – 12 kako bi se osigurala linearnost izmjenjenog signala u cijelom ispitivanom pH području. Kombinirana staklena mikroelektroda baždarena je pri temperaturi pri kojoj su rađeni eksperimenti.

Za mjerenje elektromotorne sile na kombiniranoj staklenoj mikroelektrodi korišten je pH metar Metrohm 527 i 713. Izmjerena elektromotorna sila preračunata je u pH korištenjem Nernstove jednadžbe.

4.1.3. Izrada elektroda za mjerenje površinskog potencijala

Elektrode za mjerenje površinskog potencijala izrađene su od: pločice PTFE, dijamantnog monokristala i grafitnog štapića. Izrađena je i monokristalna elektroda od grafena, no došlo je do poteškoća zbog loših adhezijskih svojstva između ljepila i kvarcnog nosača na kojem se je nalazio sloj grafena. Loša adhezijska svojstva su dovela do prodiranja vode ispod kvarca i nastanka kontakta između vode i bakra.

Inertni materijal je ugrađen na poliakrilni nosač kao što je prikazano na slici 4.1. Signal s površine inertnog materijala do mjernog instrumenta je nošen kroz bakrenu žicu. Bakrena žica je zalijepljena za poledinu inertnog materijala pomoću vodljivog ljepila (*Leitsibler L 100*, Reichelt elektronik GmbH & Co., Njemačka).



Slika 4.1. Shematski prikaz izrađenih elektroda za mjerenje površinskog potencijala inertnih materijala.

4.1.4. Stabilnost i reproducibilnost mjerenja

Preciznost rezultata potenciometrijskih mjerenja, u ovom radu (ali i većini literature), 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 ili neodredivim parametrima specifičnim za pojedini uzorak kao što je to slučaj kod različitih kristala i čestica. 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 čestica i ravnih ploha izloženih zraku ili otopini elektrolita.¹⁵⁶ 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 osjetljivosti korištenih instrumenata, što također ne ide u prilog statističkoj obradi podataka.

S druge strane, tijekom jednog mjerenja relativno lako se može odrediti stabilnost mjerenja na način da se mjerenje ponovi više puta pri određenoj pH vrijednosti ili da se očitava samo signal koji je stabilan kroz duži vremenski period (≈ 15 min). Mnogobrojni komercijalni instrumenti na ovaj način otklanjaju mogućnost da je očitana promjena signala (na primjer pri promjeni pH) rezultat utjecaja šuma ili nasumičnih smetnji u strujnom krugu te daju vrijednost standardne derivacije mjerenja pri određenoj pH vrijednosti. Na ovaj način dobivena standardna derivacija omogućava upotrebu težinske (instrumente) regresije pri određivanju funkcija, no ona se ne može koristiti kako bi se numerički iskazala pouzdanost izmjerene veličine, npr. izoelektrične točke.

Unatoč opisanim poteškoćama sva navedena mjerenja su ponovljena 2 – 3 puta kako bi se potvrdila ponovljivost mjerenja. Broj ponovljenih mjerenja je ovisio o dostupnosti instrumenata, zahtjevnosti metode i dostupnoj količini ispitivanog materijala.

4.2. Karakterizacija inertnih površina

Radi dobivanja potpunije slike o procesima koji se odvijaju na međupovršini inertni materijal / vodena otopina elektrolita korištene su različiti inertne površine. Korištene inertne površine su: politetrafluoretilen (PTFE), dijamant, grafit, grafen, ugljikove nanocijevi (engl. *carbon nanotubes*, CNT), i staklasti ugljik (engl. *glassy carbon*, GC). U slučaju PTFE, dijamanta i grafita mjerenja su rađena na česticama ali i na pločicama, odnosno kristalima.

Prije karakterizacije samog IWL uz inertne materijale potrebno je karakterizirati same površine. Odnosno ako je to moguće odrediti specifičnu površinu, kristalnu orijentaciju ploha,

kvantitativni sastav, hidrofobnost te mikroskopsku strukturu odnosno hrapavost površine. Karakterizacija površina daje korisne podatke koji omogućuju da se kasnije dobivene informacije o IWL stave u odgovarajući kontekst. Konkretno, u slučaju čestica specifična površina predstavlja korisnu informaciju koja govori o količini aktivnih mjesta na površini materijala. Samim time materijali istog kemijskog sastava, ali sa različitom specifičnom površinom će se različito ponašati tijekom potenciometrijskih masenih titracija.

Kod inertnih površina interesantan je podatak o slobodnoj površinskoj energiji. Kao što je objašnjeno u poglavlju 2.3.5, slobodna površinska energija igra važnu ulogu u objašnjavanju hidrofobnog, odnosno hidrofilnog ponašanja površina.

Za karakterizaciju inertnih materijala korištenih u izradi ove disertacije odabrane su dvije glavne metode (Tablica 4.1.): BET metoda za određivanje specifične površine čestica i Fowkesova metoda za određivanje površinske energije krutih površina. Dodatno su još karakterizirane površine dijamantnog monokristala i grafena. Površina dijamantnog monokristala dodatno je karakterizirana kombinacijom SEM, SIMS i XPS metode kako bi se odredila njena morfologija i vrsta terminacije (H- ili O- terminacija). Površina grafena snimljena je s mikroskopijom atomskih sila (AFM mikroskopijom) kako bi se osiguralo da nema rezova na površini grafena. Postojanje rezova bi omogućilo da vodena otopina elektrolita dođe u kontakt sa kvarcom koji služi kao podloga za grafen. Kontakt vode i kvarca bi narušio kvalitetu mjerenja, pošto se izmjerene podatci više ne bi mogli u potpunosti pripisati kemijski inertnoj površini grafena.

Na staklastom ugljiku nije bilo moguće provesti karakterizaciju površine, pošto se on nalazi pričvršćen u držač elektrode te ga je nemoguće odvojiti bez uništavanja elektrode.

Tablica 4.1. Primijenjene metode karakterizacije površine. Kružićem je naznačeno koja metoda je korištena kod kojih materijala.

Inertni materijal	BET	Fowkes (SFE)	SEM, XPS, SIMS	AFM
PTFE (č)	O			
Dijamant (č)	O			
Grafit (č)	O			
CNT (č)	O			
PTFE (k)		O		
Dijamant (k)		O	O	
Grafit (k)		O		
Grafen (k)		O		O
GC				

(č) – čestice

(k) – kristal ili ravna ploha

4.2.1. BET metoda

Specifična površina čestica određivana je metodom višeslojne adsorpcije plina, tzv. Brunauer-Emmett-Tellerova (BET) metoda,¹⁸ pomoću uređaja *Autosorb Automated Gas Sorption System* u sklopu laboratorija za procese taloženja na institutu Ruđer Bošković. BET model prema kojem se određuje specifična površina proširen je Langmuirov model adsorpcije. Prema BET modelu adsorpcije molekule adsorbensa adsorbira se sloj po sloj pri čemu između različitih slojeva nema međudjelovanja. Tako dolazi do višeslojne adsorpcije. Količina adsorbiranog plina ovisi o dostupnosti površine na koju se plin adsorbira, o temperaturi, tlaku plina i o jačini međudjelovanja između molekula plina i površine na koju se adsorbira. Kao adsorbens je korišten dušik koji je komercijalno dostupan u stupnju visoke čistoće, ali i zbog činjenice da dolazi do fizisorpcije na velikom broju površina.

Prije analize je uzorak, čija se specifična površina željela odrediti, zagrijan na 100 °C kako bi se uklonile eventualne nečistoće i vlaga. Odvagana količina uzorka stavljena je u kivetu nakon čega je puštena struja dušika. Količina dušika koja se adsorbirala na površinu uzorka, pri određenom ravnotežnom tlaku para, izračunata je pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\frac{p}{W(p_0 - p)} = \frac{1}{W_m C'} + \frac{(C' - 1)}{W_m C'} \frac{p}{p_0} \quad (4.1)$$

gdje je p ravnotežni tlak, p_0 je tlak nakon kojeg više ne dolazi do adsorpcije dušika na površinu čestice, W je volumen adsorbiranog dušika po kilogramu adsorbenda (uzorka), W_m je

volumen adsorbiranog plina koji prekriva površinu u monosloju pri temperaturi od 273 K i tlaku od 1 atm, te C' je konstanta povezana s toplotom adsorpcije i ukapljivanjem plina.

Za određivanje specifične površine određene su izoterme adsorpcije i desorpcije plinovitog dušika na ispitivani uzorak. Dobiven je linearni prikaz u skladu s jednadžbom 3.1 preko kojega je određena specifična površina uzorka po jednadžbi:

$$s = \frac{W_m N_A a}{V_m} \quad (4.2)$$

pri čemu je N_A Avogadrova konstanta ($N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a površina koju zauzima jedna adsorbirana molekula plinovitog dušika ($a = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$), a V_m je molarni volumen plina pri temperaturi od 273 K i tlaku od 1 atm ($V_m = 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

4.2.2. Određivanje slobodne površinske energije

Slobodna površinska energija uzoraka određivana je upotrebom Fowkesove metode (poglavlje 2.3.5). Kao disperzna tekućina korišten je dijodometan, dok je kao polarna tekućina korištena propuhana deionizirana voda. Mjerenja su napravljena na *Krüß advance drop shape analyzeru* na zavodu za tekstilnu kemiju i ekologiju Tekstilno-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Površina uzorka snimana je kamerom, te je na nju dodana kapljica tekućina (2 – 3 μL). Za izračun kontaktnog kuta korištena je *utočnjavanje* metodom elipsa (Tangent-1). Navedena metoda se smatra preciznom i pouzdanom za određivanje blago asimetričnih kontaktnih kutova u području $10^\circ - 120^\circ$.

Slobodna površinska energija (γ_{sg}) računata je po Fowkesovoj jednadžbi:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sg}(d) + \gamma_{sg}(p) \quad (4.3)$$

gdje $\gamma_{sg}(d)$ označava dispezni doprinos, a $\gamma_{sg}(p)$ polarni doprinos slobodnoj površinskoj energiji krutine. Disperzijski i polarni doprinosi su nepoznanice u gornjem iznosu koje je potrebno odrediti na temelju mjerenja kontaktnim kutem. Da bi se to moglo potrebno je povezati adhezijski rad s kontaktnim kutom. Inicijalna Fowkesova teorija počiva na definiciji adhezijskog rada preko geometrijske sredine svakog tipa interakcije u sustavu (polarnog i disperzijskog):

$$W_{sl} = 2(\sqrt{\gamma_s(d)\gamma_l(d)} + \sqrt{\gamma_s(p)\gamma_l(p)}) \quad (4.4)$$

Kombiniranjem Fowkesove jednadžbe s jednadžbom Young-Dupre' (2.63) dobiva se poveznica između mjerenog kontaktnog kuta i polarnih, odnosno disperznih, doprinosa:

$$\sqrt{\gamma_s(d)\gamma_l(d)} + \sqrt{\gamma_s(p)\gamma_l(p)} = \frac{1}{2}\gamma_{lg}(1 + \cos\Theta_c) \quad (4.5)$$

Ako tekućina, kojoj se mjeri kontaktni kut na nekoj površini, nema polarne doprinose onda se gornji izraz može pojednostaviti:

$$\gamma_s(d) = \frac{1}{4}\gamma_{lg}(1 + \cos\Theta_c)^2 \quad (4.6)$$

Prvo je izmjeren kontaktni kut materijala i dijudometana te je na temelju jednadžbe 3.6 određen disperzijski doprinos slobodnoj površinskoj energiji. Zatim je izmjeren kontaktni kut istog materijala i vode. Na temelju kontaktnog kuta s vodom i poznatog iznosa disperzijskog doprinosa izračunat je i polarni doprinos slobodnoj površinskoj energiji preko jednadžbe 3.5. U konačnici slobodna površinska energija je izračunata preko jednadžbe 3.3.

4.2.3. SEM, XPS i SIMS mjerenja

Površina dijamantnog monokristala snimljena je SEM tehnikom kako bi se istražila morfologija kristala. 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. UED (engl. *Upper electron detector*) detektira sekundarne elektrone većih energija. U slučaju postojanja područja različitih gustoća energija dolazi do pojave kontrasta na dobivenoj slici površine. LED (engl. *Lower electron detector*) detektira sekundarne elektrone nižih energija. Ovaj detektor je osjetljiv na morfologiju, hrapavost i pojavu stepenica na površini kristala. Snimke su rađene takozvanim *gentle beam* izvorom zračenja. *Gentle beam* se odnosi na upadni snop niskih energija zračenja (ispod 1 keV). Upotrebom ove vrste upadnog zračenja osigurava se slabo prodiranje upadnog zračenja u kristal te se osigurava da sekundarni elektroni koji daju konačnu sliku kristala potječu sa same površine uzorka.

XPS analiza dijamantnog monokristala rađena je na SPECS uređaju s monokromatskim izvorom rendgenskih zraka, MCD detektorom s pet kanala, ionskim topovima za dubinsko profiliranje ili čišćenje površina i elektronskim topom za neutralizaciju naboja na površini. Analize XPS metodom napravljene su u uvjetima ultra-visokog vakuuma. Površina dijamantnog monokristala je neutralizirana nisko energijskim elektronima (5 eV).

SIMS analiza dijamantnog monokristala rađena je na Hiden instrumentu opremljenim ionskim topovima za Ar^+ , O^{2+} i Cs^+ te elektronskim topom za neutralizaciju naboja na površini. Za analizu površine dijamantnog monokristala korištena je mala struja primarnih

iona O^{2+} , uz detekciju negativnih sekundarnih iona koji izlaze s površine. Kako bi se detektirali pozitivni sekundarni ioni s površine napravljena je neutralizacija površine s elektronima.

Mjerenja su napravljena na Odjelu za fiziku, Sveučilišta u Rijeci.

4.2.4. AFM mjerenja

Mikroskopija atomskih sila (engl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) je metoda koja omogućava vizualizaciju površine ispitivanog uzorka. Metoda se često koristi zbog velike osjetljivosti, ali i zbog primjenjivosti za različite vrste uzorka bez prethodne pripreme. Snimanje se može obavljati na zraku, u inertoj atmosferi, u vakuumu ili tekućem mediju.²⁸

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 i površine 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 ne oslikavajući (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 ne kontaktni). 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.

Površina grafena snimljena je AFM mjerenjima na Brücker *Dimension Icon* uređaju na Institutu za fiziku u Zagrebu. Snimke površine grafena napravljene su u *fast tapping* modu na površini uzorka 20 x 20 nm i 50 x 50 nm. AFM snimke su dobivene korištenjem NanoScope softwara.

4.3. Karakterizacija IWL na granici inertna površina/vodena otopina elektrolita

Karakterizacija IWL uključuje određivanje ovisnosti mjerljivih svojstava IWL o koncentraciji potencijal-odredbenih iona, odnosno u ovom slučaju o pH. Pri tome se, ovisno o primijenjenoj metodi, traže pH vrijednosti pri kojima se ispitivani sustav nalazi u izoelektričnoj točki, točki nul-naboja ili točki nul-potencijala. Dobiveni podatci daju uvid u raspodjelu potencijal-odredbenih iona unutar IWL, te u skladu s jednadžbom 3.16 informaciju o afinitetu potencijal-odredbenih iona prema površini inertne čestice. Dodatne informacije o kemijskim ravnotežama u promatranom sustavu se mogu odrediti ponavljanjem eksperimenata pri različitim vrijednostima ionske jakosti i pri različitim temperaturama.

Zbog različitih vrsta materijala korištenih u izradi disertacije primijenjene su različite metode karakterizacije IWL u ovisnosti o vrsti materijala (čestice ili ravne plohe) (Tablica 4.2.). Kod ravnih ploha korištene su dvije glavne metode, potencijal strujanja (poglavlje 2.3.3) i mjerenje površinskog potencijala plohe (2.3.1), odnosno kristala. Pomoću mjerenja potencijala strujanja određena je izoelektrična točka ravnih ploha. Mjerenjem površinskog potencijala određena je ovisnost elektromotivnosti članka o pH vrijednosti elektrolitne otopine. Vrijednosti površinskog potencijala u cijelom mjerenom pH području izračunate su korištenjem korekcije uz poznatu vrijednost izoelektrične točke. Za točku nul-potencijala je uzeto da odgovara izoelektričnoj točki materijala koja je određena mjerenjem potencijala strujanja. Odnosno, točka nul-potencijala sustava se pretpostavlja na temelju uvjeta elektroneutralnosti, a kao rezultat se dobije ovisnost površinskog potencijala čestice o pH vrijednosti vodene otopine elektrolita. Dodatno je korištena kombinacija cikličke voltametrije i električne impedancijske spektroskopije na GC elektrodi kako bi se objasnili neuobičajeni rezultati mjerenja površinskog potencijala GC elektrode. Kao što je ranije bilo objašnjeno, staklasti ugljik se nalazi ugrađen u elektrodu te stoga nije bilo moguće izmjeriti njegov potencijal strujanja.

U slučaju čestica su također korištene dvije metode karakterizacije: potenciometrijska masena titracija (poglavlje 2.3.2) i elektroforeza (poglavlje 2.3.3). Upotrebom potenciometrijske masene titracije određena je točka nul-naboja, dok je elektroforezom određena izoelektrična točka. Pri tome je nužno napomenuti da su u slučaju PTFE čestica korištena ranije napravljena mjerenja unutar istraživačke grupe, koja su zatim u kombinaciji s podacima za PTFE (k) publicirana.¹⁵⁷ Dodatno uz ove dvije metode, kod čestica je određivan

i hidrodinamički promjer upotrebom DLS metode. Podatci o hidrodinamičkom promjeru mogu se koristiti za procjenu pozicije izoelektrične točke, ali bitnije od toga oni daju podatak o elektrostatskim interakcijama između koloidnih čestica.

Tablica 4.2. Primjenjene metode karakterizacije IWL. Kružićem je naznačeno koja metoda je korištena kod kojih materijala.

Materijal	Potencijal strujanja	SCrE	PMT	Elektroforeza	DLS	CV, Impendancija
PTFE (č)			O*			
Dijamant (č)			O	O	O	
Grafit (č)			O	O	O	
CNT (č)			O	O		
PTFE (k)	O	O				
Dijamant (k)	O	O				
Grafit (k)	O	O				
Grafen (k)	O					
GC (k)		O				O

* - Literaturni podatci

(č) – čestice

(k) – kristal ili ravna ploha

Zbog različitih restrikcija u primijenjenim metodama utjecaj temperature i ionske jakosti nije bilo moguće ispitati kod svake primijenjene metode. Utjecaj temperature ispitan je kod ravnih ploha isključivo kod potencijala strujanja, dok je kod čestica ispitan kod potenciometrijske masene titracije. Utjecaj ionske jakosti na sustav ispitan je, u slučaju kristalnih ploha, prilikom mjerenja površinskog potencijala, dok kod čestica je ispitan prilikom mjerenja elektroforeze i hidrodinamičkog promjera čestica.

4.3.1. Određivanje elektrokinetičkog potencijala metodom potencijala strujanja

Potencijal strujanja izmjeren je pomoću uređaja *Surface Pass, Vision Lab Anton Parr* na Zavodu za tekstilnu kemiju i ekologiju, Tekstilno-tehnološkog fakulteta u Zagrebu. Za svaki eksperiment pripremljeno je 350 cm³ vodene otopine NaCl ionske jakosti 2 mmol dm⁻³. Dodatkom NaOH početna pH vrijednost vodene otopine iznosila je pH₀ ≈ 11. Potenciometrijska titracija vodene otopine je rađena dodavanjem HCl. Prije mjerenja, pločice odnosno kristali su isprani sa deioniziranom vodom i etanolom, te su držani preko noći u istoj vodenoj otopini kao i na početku mjerenja.¹⁵⁸ Mjerenja su rađena na PTFE pločici, dijamantnom monokristalu, grafitu i grafenu.

Prije svakog mjerenja određen je protok elektrolita kroz mjernu ćeliju (engl. *flow check*) kako bi se potvrdilo da je protok neovisan o smjeru strujanja vodene otopine elektrolita.

Također ovom metodom se potvrđuje linearna ovisnost dU/dp člana u jednadžbi 2.56 koja je nužna kako bi se osigurala pouzdana i reproducibilna mjerenja. Razmak između nosača u ćeliji je ručno namješten na 100 μm , dok je maksimalni tlak tijekom eksperimenta iznosio 200 mbar.

Eksperimenti su izvedeni pod atmosferom argona koji je prethodno pročišćen. Argon je najprije prošao kroz ispiralicu u kojoj se nalazio NaOH(aq) da bi se uklonio ugljikov dioksid, a zatim kroz ispiralicu u kojoj se nalazila vodena otopina elektrolita istog kemijskog sastava kao i elektrolit u kojem se mjerilo. Za mjerenje pH korištena je kombinirana elektroda koja je baždarena s tri komercijalna pufera ($\text{pH} = 3, 7 \text{ i } 10$), dok je provodnost otopine praćena sa komercijalnom konduktometrijskom ćelijom koja je baždarena prije mjerenja sa standardnom otopinom KCl.

Mjerenja su napravljena pri tri različite temperature: 10 °C, 25 °C i 40 °C. Kombinirana staklena elektroda i komercijalna elektroda su baždarene pri svakoj temperaturi kako bi se izbjegao utjecaj temperature na mjerenje pH i vodljivosti vodene otopine elektrolita.

Izmjerena ovisnost dU/dp pri određenoj pH vrijednosti vodene otopine elektrolita preračunata je u zeta potencijal na temelju jednadžbe 2.56. Određene vrijednosti zeta potencijala bile su srednja vrijednost 4 uzastopna mjerenja. Izmjerene vrijednosti zeta potencijala daljnje su obrađivane upotrebom aplikacije *OriginPro* 2015. Pomoću instrumentne nelinearne regresije na izračunate vrijednosti zeta potencijala ekstrapoliran je polinom trećeg stupnja koji predstavlja funkciju $\zeta(\text{pH})$. Dobivena funkcija nema fizikalno značenje, nego služi za lakše određivanje izoelektrične točke i vizualnu usporedbu izmjerenih zeta potencijala pri različitim temperaturama i između različitih materijala.

4.3.2. Određivanje površinskog potencijala

Površinski potencijali ravnih ploha, odnosno kristala mjereni su pomoću konstruiranih monokristalnih elektroda (poglavlje 3.1.3). Mjerenja su rađena na PTFE pločici, dijamantnom monokristalu, grafitu, grafenu i GC elektrodi. Mjerna aparatura se sastojala od dva pH metra (Metrohm 713) koji su odabrani zbog svoje visoke impedancije ($10^{15} \Omega$). Jedan pH metar je očitavao potencijal kombinirane staklene elektrode, dok je drugi pH metar mjerio potencijal monokristalne elektrode. Referentna $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl} (3 \text{ mol dm}^{-3})$ 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.

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). Potencijal staklene elektrode preračunavan je u pH u realnom vremenu pomoću podataka prethodno dobivenih baždarenjem s tri pufera (pH = 3, 7 i 10). Prikupljanje i obrada podataka obavljena je pomoću vlastitih MS Excel makro-programa, uz korištenje pomoćnog programa *Eltima Software RS-232 Data Logger 2.7*.

Za svaki eksperiment pripremljeno je 50 cm³ vodene otopine NaCl. Dodatkom HCl ugođena je početna pH vrijednost vodene otopine te je iznosila pH = 3. Temperatura pripremljene vodene otopine elektrolita održavana je pomoću termostata na 25 °C. Prije mjerenja, izložena površina kristalnih elektroda isprana je sa deioniziranom vodom i etanolom. 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 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 $\Delta U/\Delta t$ (najčešće 5 mV/h).

Potenciometrijska mjerenja izvedena su tako da se kisela otopina elektrolita titrirala otopinom lužine (NaOH). 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. Kada bi pH vodene otopine elektrolita dosegnuo vrijednost između 10 – 11 smjer potenciometrijske titracije je okrenut prema kiselom području dodavanjem HCl. Na ovaj način su tijekom eksperimenta određene i krivulje histereze.

Eksperimenti su izvedeni pod atmosferom argona koji je prethodno pročišćen. Argon je najprije prošao kroz ispiralicu u kojoj se nalazio NaOH(aq) da bi se uklonio ugljikov dioksid, a zatim kroz ispiralicu u kojoj se nalazila vodena otopina elektrolita istog kemijskog sastava kao i elektrolit u kojem se mjerilo.

Izmjerene vrijednosti površinskog potencijala nadalje su obrađene upotrebom aplikacije *OriginPro 2015*. Pomoću instrumentne nelinearne regresije na izračunate vrijednosti zeta

potencijala ekstrapoliran je polinom trećeg stupnja koji predstavlja ovisnost $\Psi_0(\text{pH})$. Dobivena funkcija nema fizikalno značenje.

Kako bi se odredio utjecaj ionske jakosti na izmjereni površinski potencijal kod dijamantne monokristalne elektrode mjerenja su napravljena pri dvije ionske jakosti: 2 mmol dm⁻³ i 10 mmol dm⁻³. Kod ostalih elektroda eksperimenti su rađeni samo pri ionskoj jakosti od 2 mmol dm⁻³.

4.3.3. Potenciometrijske masene titracije

Potenciometrijske masene titracije izvedene su na način da je pripravljena vodena otopina NaCl ionske jakosti 2 mmol dm⁻³. U otopinu je zatim dodavan suhi praškasti uzorak inertnih čestica. Između svakog dodatka primijenjen je ultrazvuk pomoću ultrazvučne sonde kako bi se razbili eventualni agregati čestica nakon čega je izmjeren pH dobivene suspenzije kombiniranom staklenom elektrodom prethodno baždarenom sa tri standardna pufera (3, 7 i 10). Potenciometrijska masena titracija je rađena sve dok promjena pH suspenzije nije postala zanemarivo mala nakon dodatka suhog praškastog uzorka. Pri toj masenoj koncentraciji je pretpostavljeno da $\text{pH}_{\text{sus}} = \text{pH}_{\infty} = \text{pH}_{\text{pzc}}$.

Mjerenja potenciometrijske masene titracije su rađena pri 25 °C. Nakon završetka eksperimenta, dobivena gusta suspenzija je ohlađena na 5 °C te zatim grijana do 40 °C u koracima od 5 °C. Između svakog zagrijavanja je pH guste suspenzije ponovno očitana kako bi se dobila ovisnost pH_{pzc} o temperaturi.

4.3.4. Određivanje elektrokinetičkog potencijala i hidrodinamičkog promjera čestica

Sastav suspenzija korištenih za određivanja elektrokinetičkog potencijala i hidrodinamičkog promjera čestica je ovisio o vrsti inertne čestice (Tablica 4.3). Masena koncentracija je ugođena na način da instrument mjeri pouzdan signal dok je istovremeno volumni udio čestica u suspenziji minimalan kako bi se izbjegao efekt preklapanja međupovršinskih slojeva. Prije početka mjerenja suspenzija bi bila tretirana UZV sondom kako bi se razbili eventualni agregati, te je zatim 20 cm³ suspenzije prebačeno u termostatiranu ćeliju. Potenciometrijska titracija suspenzije je rađena sa HCL, dok se je pH vrijednost suspenzije mjerila kombiniranom staklenom elektrodom baždarenom sa tri standardna pufera (pH = 3, 7 i 10). Između svakog dodatka HCl suspenzija bi bila tretirana UZV sondom, očitana pH vrijednost i izmjereni elektrokinetički potencijal i hidrodinamički promjer čestice.

Tablica 4.3. Sastav suspenzija korištenih za određivanje elektrokinetičkog potencijala i hidrodinamičkog promjera čestica. $V_{uk} = 200 \text{ cm}^3$, $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Materijal	$\gamma / \text{g dm}^{-3}$	$c(\text{NaCl}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{NaOH}) / \text{mol dm}^{-3}$	pH ₀
Dijamant	0,06	1	1	10,9
Grafit	0,4	1	1	11,0
CNT	0,05	1	1	11,0

Elektrokinetički potencijal čestica i njihov hidrodinamički promjer određeni su paralelnim eksperimentima na uređaju *Brookhaven 90Plus/BI-MAS*. Prvo je mjereno elektrokinetički potencijal korištenjem *ZetaPlus, Zeta potential Analyzer software*. Instrument radi na principu Dopplerova efekta. Gibanjem nabijenih čestica u električnom polju dolazi do promjene frekvencije raspršenog elektromagnetskog zračenja u odnosu na upadno zračenje. Razlika u frekvenciji zračenja raspršenog na gibajućim česticama i upadnog zračenja proporcionalna je brzini čestica. Prilikom izvedbe mjerenja program instrumenta automatski podešava parametre mjerenja (jakost električnog polja, broj fotona koji padnu na detektor). Izmjerena vrijednost elektrokinetičkog potencijala bi se očitavala kao srednja vrijednost 10 mjerenja. Potrebno je naglasiti da prilikom izračuna elektrokinetičkog potencijala uređaj koristi aproksimaciju Smoluchowskog koja povezuje zeta potencijal i elektroforetsku pokretljivost (jed. 2.53). Navedena aproksimacija vrijedi isključivo za sferične čestice s relativno tankim međupovršinskim slojem. Ugljikove nanocijevi ne zadovoljavaju navedenu aproksimaciju te je zato kod njih mjerena samo elektroforetska pokretljivost.

Hidrodinamički promjer čestica određen je korištenjem *Quasi Elastic Light Scatterin (QELS) software*. Kut raspršenja zračenja u odnosu na upadno zračenje iznosio je 90° . Prilikom izvedbe mjerenja program instrumenta automatski podešava parametre nužne za mjerenje. Isto kao i kod elektrokinetičkog potencijala i ovdje software koristi aproksimaciju da su čestice okrugle (Stokes – Einstein aproksimacija, jed. 2.61). Navedena aproksimacija opet ne vrijedi za ugljikove nanocijevi, te stoga njima nije određen hidrodinamički promjer.

U slučaju dijamanta i ugljikovih nanocijevi istraživao je utjecaj ionske jakosti na elektrokinetički potencijal, odnosno pokretljivost čestica. Iz tog razloga mjerenja su napravljena pri 2 mmol dm^{-3} , 10 mmol dm^{-3} i 100 mmol dm^{-3} u slučaju dijamanta, te pri 2 mmol dm^{-3} i 10 mmol dm^{-3} u slučaju ugljikovih nanocijevi. Sva mjerenja su rađena pri temperaturi od 25°C .

Obrada dobivenih podataka je rađena u *OriginPro 2015*. Rezultati elektroforetskih mjerenja su podvrgnuti instrumentoj ne linearnoj regresiji pri čemu je određen polinom trećeg

stupnja koji opisuje ovisnost $\zeta(\text{pH})$, odnosno u slučaju CNT $\mu(\text{pH})$. Navedene funkcije nemaju fizikalno značenje nego služe lakšem određivanju izoelektrične točke i jednostavnijoj vizualizaciji dobivenih podataka.

4.3.5. Ciklička voltametrija i impedancijska spektroskopija

Ciklička voltametrija (CV) i elektronska impedancijska spektroskopija (EIS) su komplementarne elektroanalitičke metode. Pomoću njih se mogu analizirati međupovršinski slojevi vode uz površinu elektroda. U cikličkoj voltametriji mjeri se gustoća jakosti struje koja proteče radnom elektrodom pri određenoj razlici napona, pri čemu se primjenjuje istosmjerna struja. Napon se tijekom eksperimenta mijenja od negativnog potencijala do pozitivnog i zatim nazad te se na temelju dobivenih krivulja mogu analizirati elektrokemijske reakcije na mjerenoj elektrodi. Nedostatak elektrokemijskih reakcija isto tako indicira kemijsku inertnost elektrode. Kod elektronske impedancijske spektroskopije primjenjuje se stalni napon ali se koristi izmjenična struja te se varira frekvencija izmjene napona. Kao signal se prati impedancijski odaziv elektrode u ovisnosti o primijenjenoj frekvenciji pri specifičnoj razlici napona. Unutarnji sloj međupovršinskog sloja moguće je prikazati kao ekvivalent električnog kruga (EEK) te na temelju dobivenih rezultata odrediti otpor međupovršinskog sloja, elektrolita i kapacitet unutarnjeg dijela međupovršinskog sloja.

Prije upotrebe, elektrodu od staklastog ugljika potrebno je aktivirati kako bi se uklonile eventualne nepravilnosti na površini i kemijske skupine koje bi ometale mjerenje. Stoga je, prije svakog mjerenja, elektroda pripremana sljedećim postupcima:

- mehanički: brusnim papirom SiC gradacije #1200 (promjer čestica: 15 μm), poliranjem suspenzijom aluminijevog oksida Al_2O_3 sve finijih granulacija: 1 μm , 0,3 μm , 0,05 μm .
- kemijski: odmašćivanjem 30 s u ultrazvučnoj kupelji etanolom i redestiliranom vodom
- elektrokemijski: ciklizacija metodom cikličke voltametrije. Ciklizacija je provedena u granicama potencijala od $-0,4 \text{ V}$ do $1,8 \text{ V}$ uz brzinu promjene potencijala od 100 mV s^{-1} tijekom 15 ciklusa u vodenoj otopini H_2SO_4 ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$).

Nakon svake faze obrade elektrode, slijedio je postupak ispiranja redestiliranom vodom. Postupak aktivacije elektrode od staklastog ugljika ponavljan je prije svakog eksperimenta.

Elektrokemijsko ponašanje staklastog ugljika ispitivano je metodom cikličke voltametrije i metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u vodenoj otopini NaCl s tri različita

sastava (Tablica 4.4.). Sva elektrokemijska ispitivanja provedena su u troelektrodnom sustavu:

- (i) radna elektroda bila je pripremljena elektroda od staklastog ugljika,
- (ii) protuelektroda bila je Pt-lim,
- (iii) kao referentna elektroda upotrijebljena je Ag|AgCl elektroda u 3 mol dm⁻³ KCl, čiji je potencijal za 0,208 V pozitivniji od standardne vodikove elektrode (SVE). Sve vrijednosti potencijala u ovom materijalu dane su u odnosu na navedenu referentnu elektrodu.

Mjerenja su provedena na računalno upravljanoj aparaturi koja se sastojala od potenciozata/galvanostata *Solartron model 1287* u sklopu kojeg se nalazi analizator frekvencijskog odziva (*FRA*) 1260. Mjerenja su rađena na Zavodu za elektrokemiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.

Tablica 4.4. Sastav vodenih otopina NaCl korištenih u sklopu istraživanja. $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Oznaka elektrolita	$c(\text{NaCl}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{HCl}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{NaOH}) / \text{mol dm}^{-3}$
pH = 3	1×10^{-3}	1×10^{-3}	-
pH = 7	2×10^{-3}	-	-
pH = 11	1×10^{-3}	-	1×10^{-3}

Cikličkom voltametrijom provedeno je ispitivanje utjecaja brzine promjene potencijala i promjene anodne granice. Ciklički voltamogrami snimani su području potencijala od -0,8 V do 1,8 V uz brzinu promjene potencijala, $\nu = 10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$. Dodatno, snimani su ciklički voltamogrami pomaka anodne granice od 1,0 V do 1,8 V uz katodnu granicu od -0,8 V i brzinu promjene potencijala, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Električna i dielektrična svojstva staklastog ugljika ispitivana su EIS metodom. Impedancijski spektri snimani u vodenoj otopini NaCl s tri različita sastava (Tablica 4.4) u širokom rasponu frekvencija od 100 kHz do 5 mHz pri naponskom signalu male amplitude od $\pm 5 \text{ mV}$ na potencijalu otvorenog kruga.

4.4. Računalne simulacije

Upotriejbom molekularne dinamike (MD) simulirani su međupovršinski sustavi PTFE, dijamant (111), grafit, grafen i CNT u dodiru s vodenom otopinom NaCl. Za opisivanje interakcija u simuliranim sustavima korišten je OPLS-AA (engl. *Optimized Potentials for Liquid Simulations – all atom*) polje sila, dok je za opis vode korišten TIP3P model.¹⁵⁹ Za opisivanje neveznih interakcija korišten je Lennard-Jonesove potencijal definiran kao:

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (4.7)$$

gdje je V_{LJ} Lennard-Jonesov potencijal, r_{ij} udaljenost između dva atoma, ε_{ij} interakcijska energija, a σ_{ij} van der Waalsov radijus. Interakcijski parametri ε_{ij} i σ_{ij} izračunati su preko geometrijske sredine. Kod 1-4 interakcija elektrostatski potencijal i Lennard-Jonesov potencijal se množe s faktorom 0,5. Kako bi se simulirali uvjeti glavnine otopine korišteni su PBC uvjeti. Sve površine osim PTFE simulirane su kao beskonačno duge površine koje se prostiru preko PBC. Propagacija sustava simulirana je korištenjem *GROMACS* MD paketa.¹⁶⁰

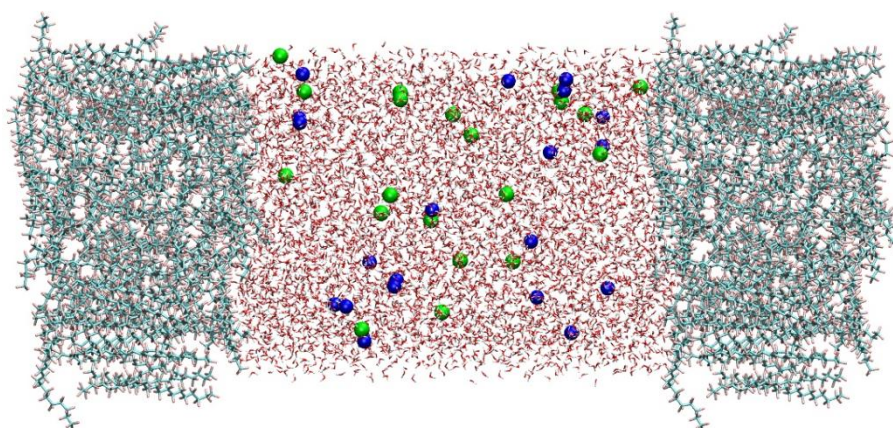
Inertne površine su dizajnirane korištenjem programa *Materials Studio*. U slučaju PTFE dizajnirana je jedna molekula PTFE koja se sastojala od sedam podjedinica. Molekula PTFE je zatim minimizirana i puštena da se savine. Krutina PTFE je napravljena pomoću Packmola iz priređene molekule PTFE. Dodatna modifikacija je napravljena i u slučaju dijamanta, gdje je odrezana površina (111) u potpunosti terminirana sa vodikovim atomima. Ostale inertne površine nisu dodatno modificirane. Atomi u dizajniranim površinama se nalaze na idealnim udaljenostima na temelju kristalnih podataka. Kako bi se dobile realne površine za korišteno polje sila one su prvo energetski minimizirane *steepest descent* metodom nakon čega je rađena kratka NPT simulacija prilikom koje se površina stišće u z smjeru primjenom pritiska od 100 bar. Nakon toga površina je relaksirana NPT simulacijom pri 1 bar. U slučaju PTFE napravljen je dodatni korak u kojem je pripravljena površina PTFE zagrijana na 2000 K te zatim hlađena u koracima od 500 K svakih 4 ns do konačne temperature od 300 K. Ovo je rađeno kako bi se dobio realističniji oblik i raspodjela PTFE molekula unutar površine.

Vodena otopina NaCl dizajnirana je korištenjem aplikacije *Packmol* te je energetski minimizirana korištenjem *steepest descent* metode.¹⁶¹ Sve simulirane vodene otopine su sadržavale po 20 natrijevih i kloridnih iona. Točna koncentracija iona je ovisila o dimenzijama simuliranih sustava (Tablica 4.5) te se je nalazila u rasponu od 0,18 mol dm⁻³ do 0,30 mol dm⁻³. Ovime je ostvarena minimalna ionska jakost u vodenoj otopini uz zadovoljavanje minimalne statističke potrebe. Pripremljena vodena otopina stavljena je između dviju identičnih inertnih površina, odnosno u slučaju CNT oko pripremljene nanocijevi. Sustavi su pripremljeni za simulaciju semi-isotropic NPT simulacijom pri 1 bar prilikom koje se je sustav mogao gibati u z-smjeru (okomitom na površinu). Ovime je dobivena točna gustoća vode od 0,98 g cm⁻³. Dobivena gustoća vode odgovara očekivanoj gustoći vode za TIP3P model vode. Kod svih simulacija, osim CNT, dodatno je dodan

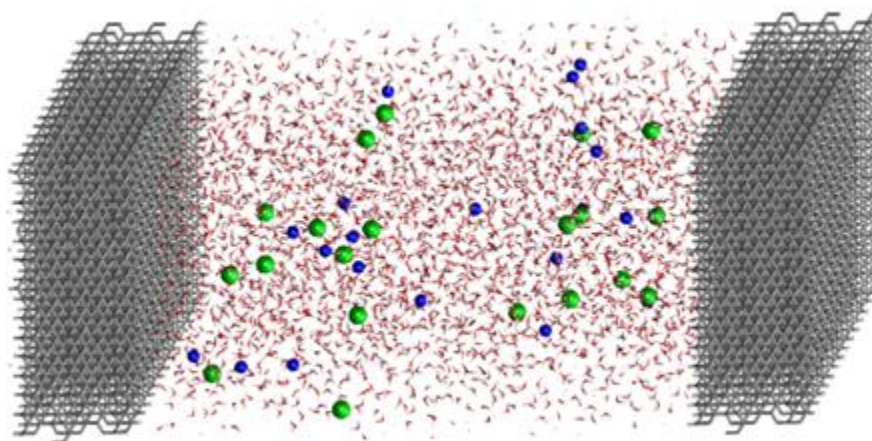
vakuum u z-smjeru između dviju inertnih površina. Ovime simulacija postaje periodična u xy-ravnini unatoč tome što su periodični uvjeti zadani u sve tri dimenzije. Ovo je rađeno kako bi se omogućilo korištenje 3D Ewaldove sumacije za računanje dalekih elektrostatskih interakcija. Dimenzije pripremljenih sustava dane su u tablici 4.5 te su sami sustavi prikazani na slikama 4.2 – 4.6.

Tablica 4.5. Dimenzije ($x \times y \times z$) pripremljenih sustava za MD simulacije u nanometrima.

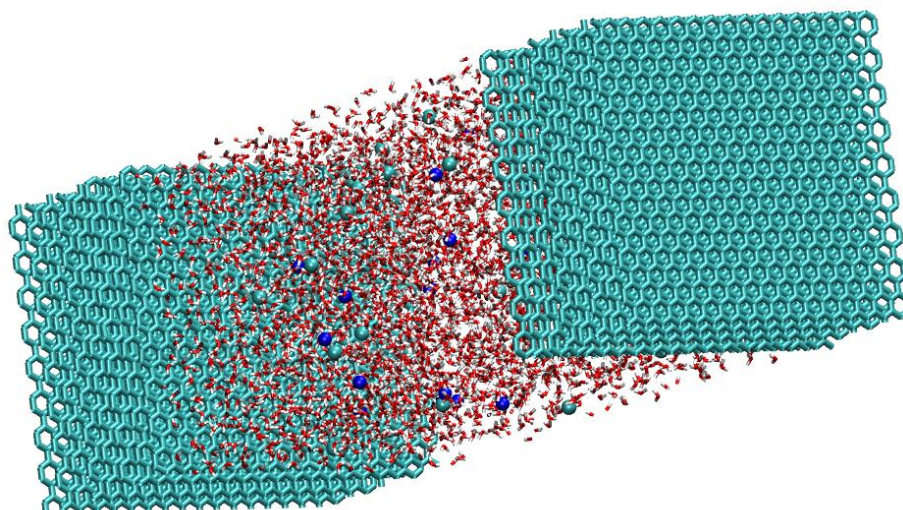
Vrsta površine	Dimenzije krutine	Dimenzije vodene otopine NaCl	Dimenzija sustava	Dimenzija sustava + Vakuum
PTFE	$5,1 \times 5,1 \times 3,7$	$5,1 \times 5,1 \times 7,2$	$5,1 \times 5,1 \times 14,4$	$5,1 \times 5,1 \times 50,0$
Dijamant	$3,8 \times 3,8 \times 3,7$	$3,8 \times 3,8 \times 7,6$	$3,8 \times 3,8 \times 10,9$	$3,8 \times 3,8 \times 80,0$
Grafit	$4,2 \times 3,8 \times 2,5$	$4,2 \times 3,8 \times 7,2$	$4,2 \times 3,8 \times 10,1$	$4,2 \times 3,8 \times 50,0$
Grafen	$4,2 \times 3,8 \times 0,0$	$4,2 \times 3,8 \times 7,4$	$4,2 \times 3,8 \times 8,0$	$4,2 \times 3,8 \times 35,0$
CNT	$l = 3,2, d = 0,8$	$5,0 \times 5,0 \times 3,2$	-	-



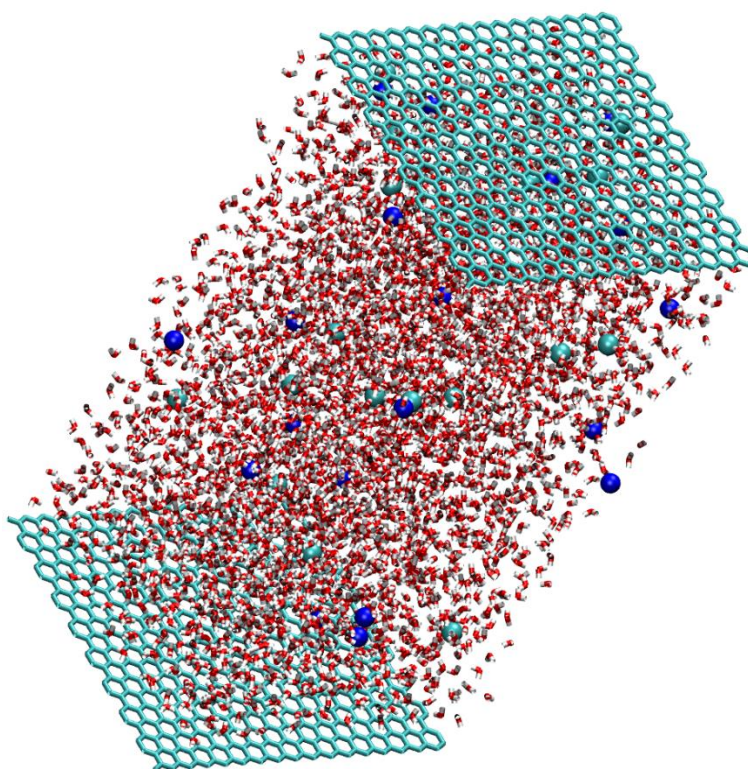
Slika 4.2. Pripremljeni sustav PTFE / vodena otopina NaCl.



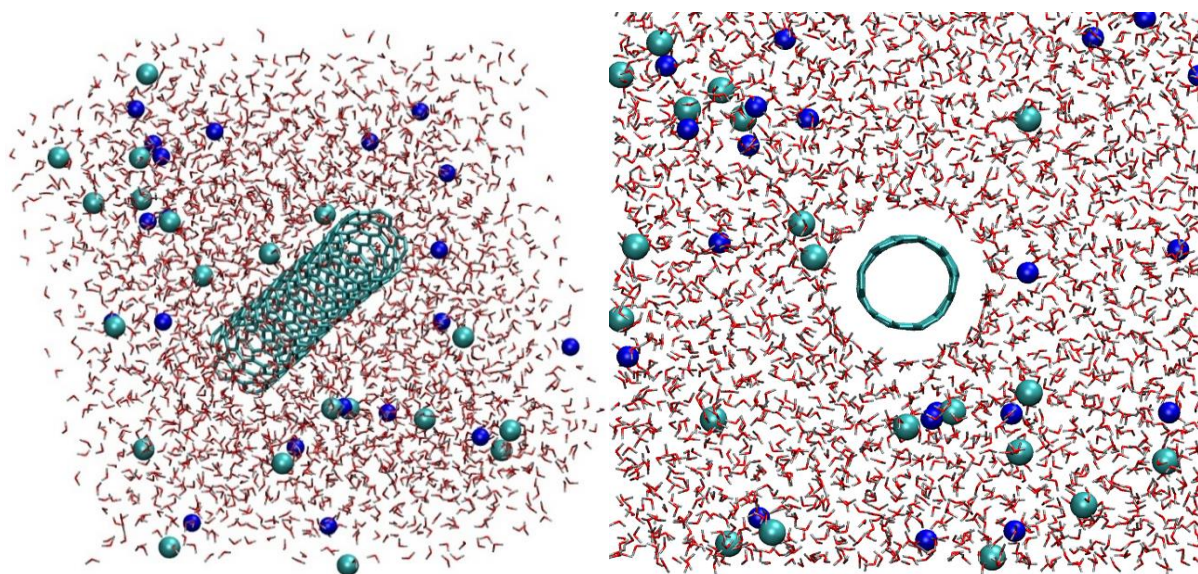
Slika 4.3. Pripremljeni sustav dijamant / vodena otopina NaCl.



Slika 4.4. Pripremljeni sustav grafit / vodena otopina NaCl.



Slika 4.5. Pripremljeni sustav grafen / vodena otopina NaCl.



Slika 4.6. Pripremljeni sustav CNT / vodena otopina NaCl.

U svim opisanim simulacijama te kasnijim NVT simulacijama sustava, korišten je *leap-frog* algoritam za integraciju Newtonovih jednadžbi kretanja. Određivanje susjednih parova rađeno je pomoću Verlet *cutoff-scheme*. Generirana lista susjednih parova se je osvježavala svakih 10 simulacijskih koraka. Dalekosežne interakcije određivane su pomoću PME (engl. *Partical Mash Ewald*). Za opis Ewald geometrije korištena je 3dc korekcija kako bi se korigirale sile i potencijalne energije u z-smjeru. U slučaju CNT ova korekcija nije bila potrebna pa je korištena puna 3d Ewaldova geometrija. *Cutoff* udaljenost za Van der Waalsove i elektrostatske interakcije bila je 1,2 nm. Temperatura u sustavu je kontrolirana pomoću Nose-Hooverovog termostata, dok je tlak kontroliran pomoću Parrinello-Rahmanovog barostata.^{162–164}

Simulacije sustava su rađene u NVT ansamblu. U slučaju dijamanta i grafita većina atoma je bila zamrznuta te su se samo prva 2 - 3 sloja atoma mogli micati. Ovime su simulirani uvjeti glavnine krutine uz međupovršinski sloj. Vrijeme simulacija je iznosilo 100 ns u svim slučajevima osim kod PTFE gdje je vrijeme simulacije iznosilo 80 ns. Za završnu obradu uzeto je u obzir zadnjih 50 ns, osim u slučaju PTFE gdje je za završnu obradu uzeto zadnjih 30 ns.

Cilj provedenih simulacija je bilo određivanje raspodjele i orijentacije molekula vode unutar IWL te raspodjele iona i gustoće naboja unutar IWL. Dodatno su na temelju dobivenih podataka izračunati elektrostatski i elektrokinetički potencijali sustava. Za potrebe analize svi su sustavi podijeljeni na 2000 odrezaka (engl. *slice*), pri čemu je debljina svakog *odreska* iznosila 0,03 – 0,04 nm. Sustavi su analizirani uglavnom u z-smjeru (smjer normale na

prisutnu krutu površinu) osim u slučaju nanocijevi gdje je računata radijalna distribucijska funkcija (RDF). Prilikom prikaza rezultata podatci na z-osi su korigirani kako bi pozicija $z = 0$ predstavljala kraj inertne površine. Na isti način su korigirani i podatci za ugljikove nanocijevi gdje $r_{corr} = 0$ predstavlja površinu ugljikove nanocijevi. U slučaju PTFE nije bilo moguće definirati točnu granicu površine, pa $z = 0$ u tom slučaju predstavlja prosječnu poziciju granice površine.

§ 5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Karakterizacija materijala

5.1.1. Specifična površina čestica (BET)

Specifična površina (s) određena je za čestice: PTFE, dijamanta, grafita i CNT. Kao metoda određivanja korištena je Brunauer-Emmett-Tellerova (BET) metoda višeslojne adsorpcije plinovitog dušika opisana u poglavlju 3.2.1. Iz linearnog prikaza prema jednadžbi 3.1 određen je volumen adsorbenda koji prekriva površinu u monosloju, po kilogramu adsorbensa. Specifična površina čestica određena je prema jednadžbi 3.2 te su rezultati prikazani u tablici 5.1.

Tablica 5.1. Rezultati BET metode određivanja specifične površine različitih čestica.

Materijal	$s / \text{m}^2\text{g}^{-1} \pm \text{SD}$
PTFE	$7,2 \pm 0,3$
Dijamant	$6,0 \pm 0,2$
Grafit	$18,7 \pm 0,1$
CNT	$163,2 \pm 0,7$

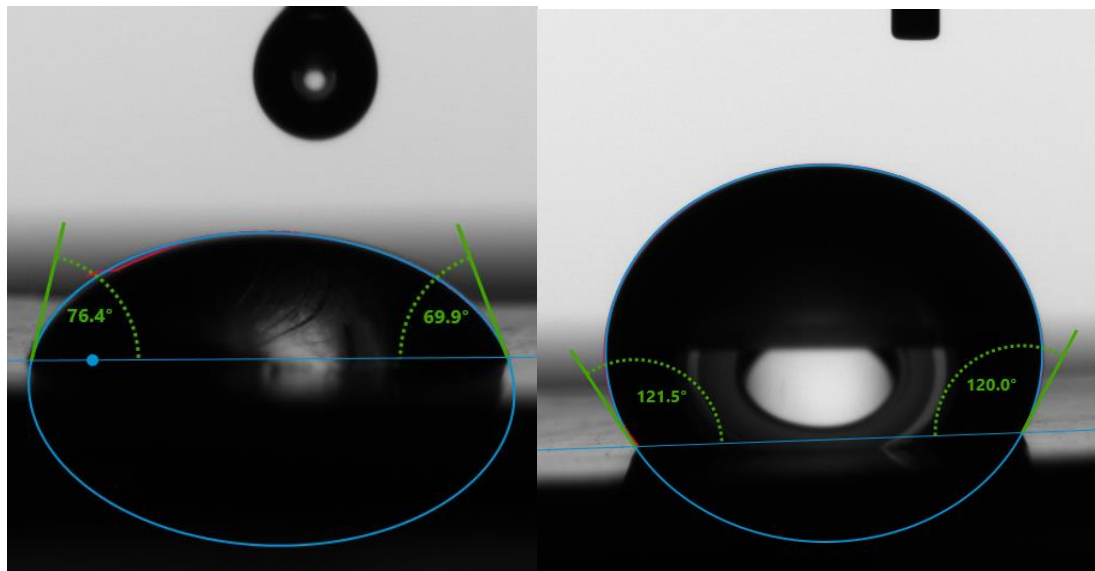
Rezultati korištene BET analize za PTFE i dijamantne čestice pokazuju izrazito nisku specifičnu površinu ovih materijala ($< 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Prilikom ovako niskih vrijednosti specifične površine za očekivati je da će prilikom potenciometrijske masene titracije biti nemoguće pouzdano odrediti pH_∞ , a samim time i vrijednost pH_{pzc} . Unatoč tome moguće je napraviti pouzdanu procjenu vrijednosti pH_∞ izvođenjem masenih titracija do visokih vrijednosti masene koncentracije čestica u suspenziji i/ili podešavanjem početne pH vrijednosti vodene otopine da bude bliska očekivanoj vrijednosti točke nul-naboja (Detaljnije poglavlje 4.2.4).

U slučaju grafitnih i CNT čestica određena je visoka specifična površina te se kod njih ne očekuju poteškoće prilikom potenciometrijskih masenih titracija. Visoka vrijednost specifične površine CNT ($> 100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) očekivana je u slučaju nanomaterijala gdje su površinska svojstva značajno izražena naspram njihovih makroskopskih ekvivalenata.¹⁶⁵

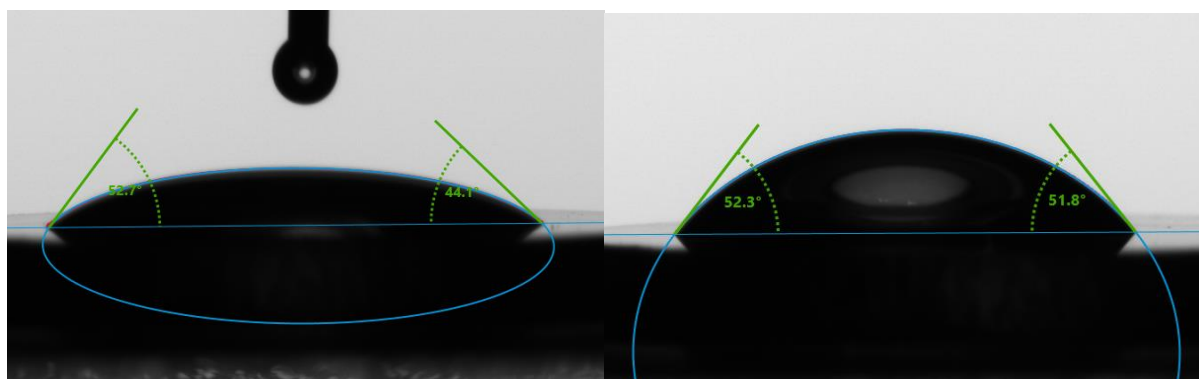
5.1.2. Slobodna površinska energija

Slobodna površinska energija je određena korištenjem Fowkesove metode opisane u poglavlju 3.2.2. Izmjereni su kontaktni kutovi na površini PTFE pločice, dijamantnog monokristala,

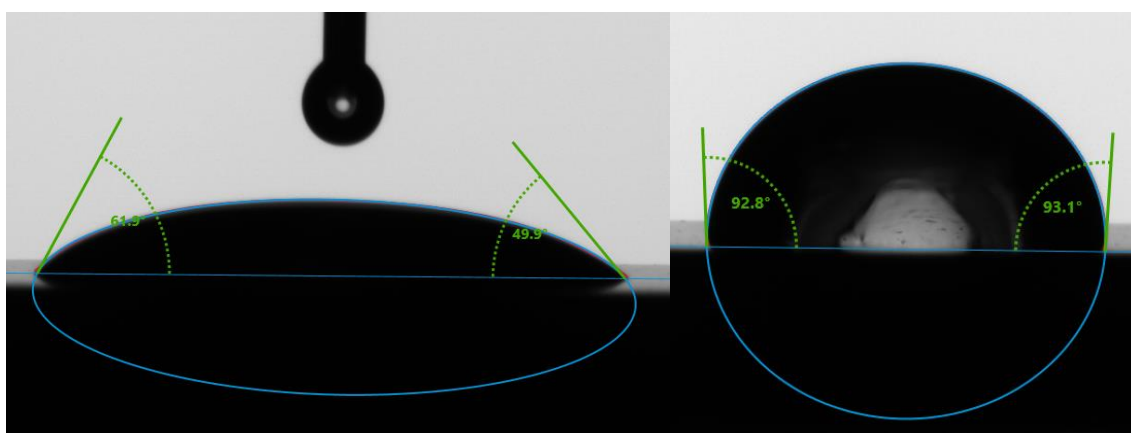
grafitne pločice i grafena. Kao disperzna tekućina korišten je dijodometan, dok je kao polarna tekućina korištena degazirana voda. Na slikama 5.1 – 5.4 prikazan je oblik kapljice dijodometana (lijevo) i kapljice vode (desno) na svim navedenim materijalima.



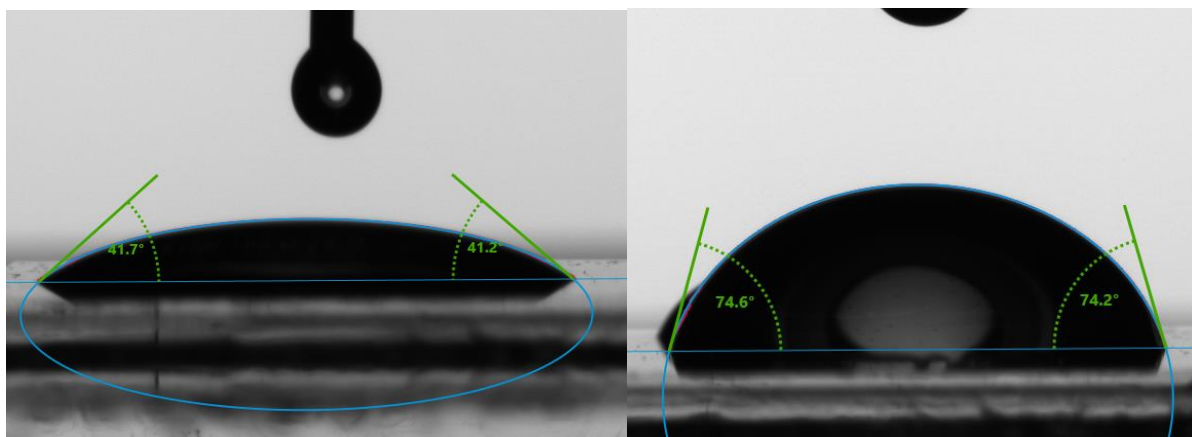
Slika 5.1. Kapljica dijodometana (lijevo) i vode (desno) na površini PTFE pločice.



Slika 5.2. Kapljica dijodometana (lijevo) i vode (desno) na površini dijamantnog monokristala.



Slika 5.3. Kapljica dijodometana (lijevo) i vode (desno) na površini grafitne pločice.



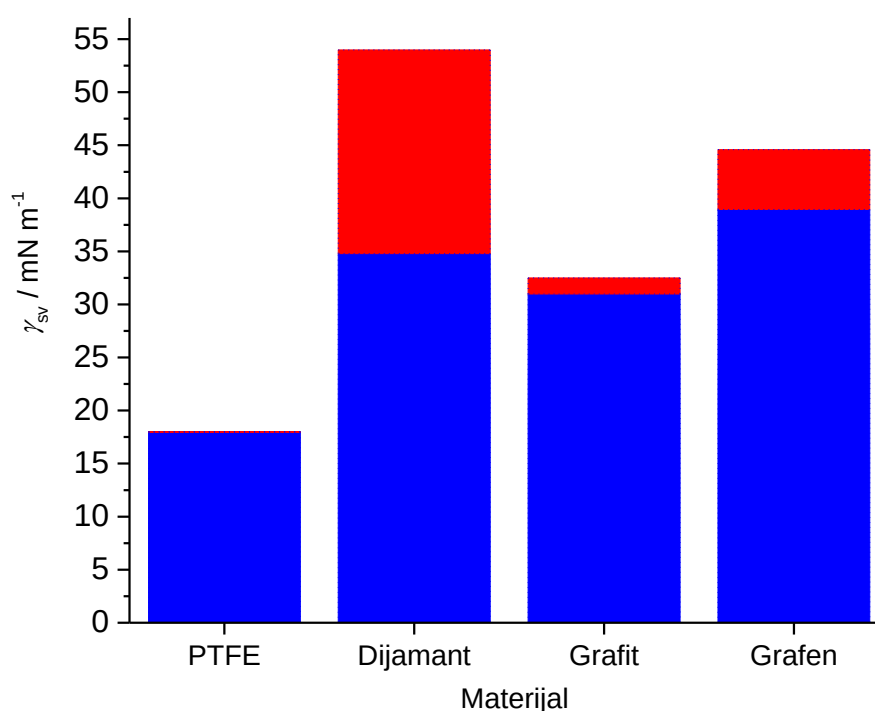
Slika 5.4. Kapljica dijodometana (lijevo) i vode (desno) na površini grafena.

Na temelju izmjerenih vrijednosti kontaktnog kuta između vode i inertnog materijala moguće je odrediti ljestvicu hidrofnosti u skladu sa kriterijima opisanim u poglavlju 2.3.5 (Tablica 5.2). Jedini izrazito hidrofn materijal je PTFE pločica, dok su grafit i grafen blago hidrofn, odnosno hidrofilni u slučaju grafena. Dijamant pokazuje izrazito hidrofilna svojstva.

Tablica 5.2. Srednja vrijednost kontaktnog kuta (CA(m)) na inertnim materijalima za dijodometan i vodu.

Materijal	CA(m) / ° ± SD	
	Dijodometan	Voda
PTFE	79 ± 3	121,3 ± 0,6
Dijamant	49 ± 1	52,0 ± 0,8
Grafit	55,8 ± 0,4	92,6 ± 0,6
Grafen	41 ± 1	74 ± 2

Korištenjem Fowkesove jednadžbe (3.5) moguće je, na temelju određenih vrijednosti kontaktnog kuta inertnih materijala sa dijodometanom i vodom odrediti površinsku slobodnu energiju (Slika 5.5). Također određeni su polarni (narančasto) i disperzijski (plavo) doprinosi slobodnoj površinskoj energiji. Izračunate vrijednosti svih prikazanih parametara su dani u tablici 5.3. Na temelju dobivenih podataka napravljena je relativna skala hidrofnosti koja prati niz: PTFE > grafit > grafen > dijamant.



Slika 5.5. Slobodna površinska energija (γ_{sg}) različitih inertnih materijala određena Fowkesovom metodom uz upotrebu dijodometana i vode. Plavom bojom naznačeni su disperzni doprinosi, dok su crvenom bojom naznačeni polarni doprinosi.

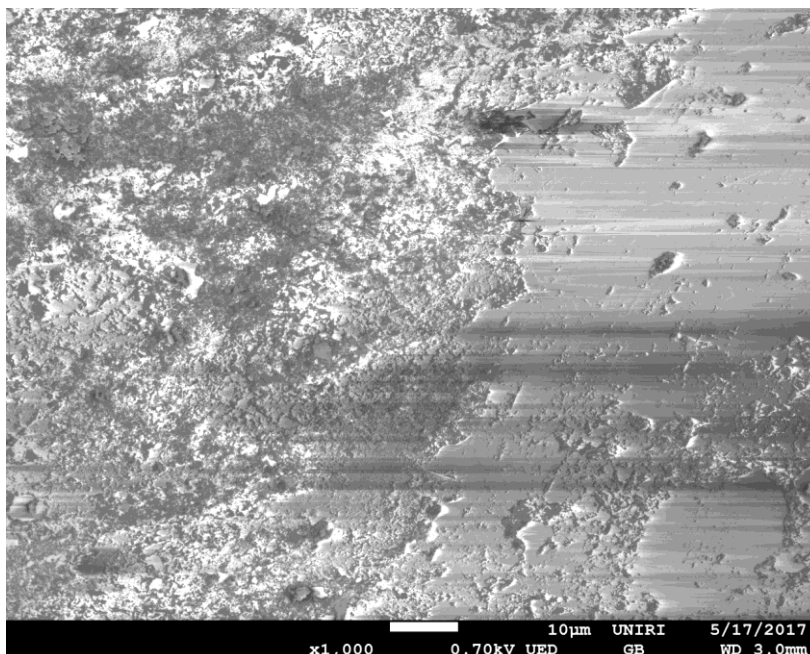
Tablica 5.3. Izračunate vrijednosti slobodne površinske energije γ_{sg} te vrijednosti disperznih (d) i polarnih (p) doprinosa. Vrijednosti su određene Fowkesovom metodom.

Materijal	$\gamma_{sg} / \text{mNm}^{-1}$	$\gamma_{sg}(d) / \text{mNm}^{-1}$	$\gamma_{sg}(p) / \text{mNm}^{-1}$
PTFE	18,04	17,94 (99,5 %)	0,09 (0,5 %)
Dijamant	53,98	34,78 (64,4 %)	19,2 (35,6 %)
Grafit	32,49	30,99 (95,4 %)	1,5 (4,6 %)
Grafen	44,58	38,95 (87,3 %)	5,64 (12,7 %)

Kod svih korištenih materijala najveći doprinos slobodnoj površinskoj energiji dolazi od disperzijskih parametara. Štoviše, doprinos polarnih parametara je značajan samo u slučaju dijamanta i grafena pri čemu je polarni doprinos slobodnoj površinskoj energiji dijamanta značajno veći nego u ostalim slučajevima. Pod polarne doprinose slobodnoj površinskoj energiji ubrajaju se i vodikove veze koje materijal može raditi sa polarnom tekućinom. Visoki polarni doprinos izmjerenoj vrijednosti slobodne površinske energije dijamanta, mogao bi biti posljedica H-terminirane površine.

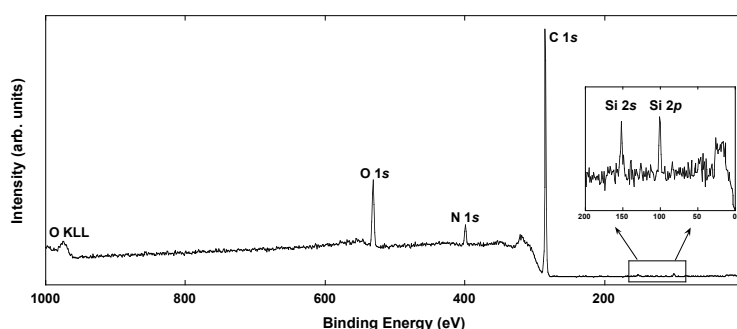
5.1.3. SEM, XPS, SIMS

Površina dijamantnog monokristala je dodatno analizirana s tri metode: SEM (Slika 5.6), XPS (Slika 5.7) i SIMS (Slika 5.8) metodom. Cilj ovih mjerenja je odrediti morfologiju površine dijamanta i odrediti vrstu terminacije korištenog dijamanta.



Slika 5.6. Morfologija površine dijamantnog monokristala snimljena SEM metodom.

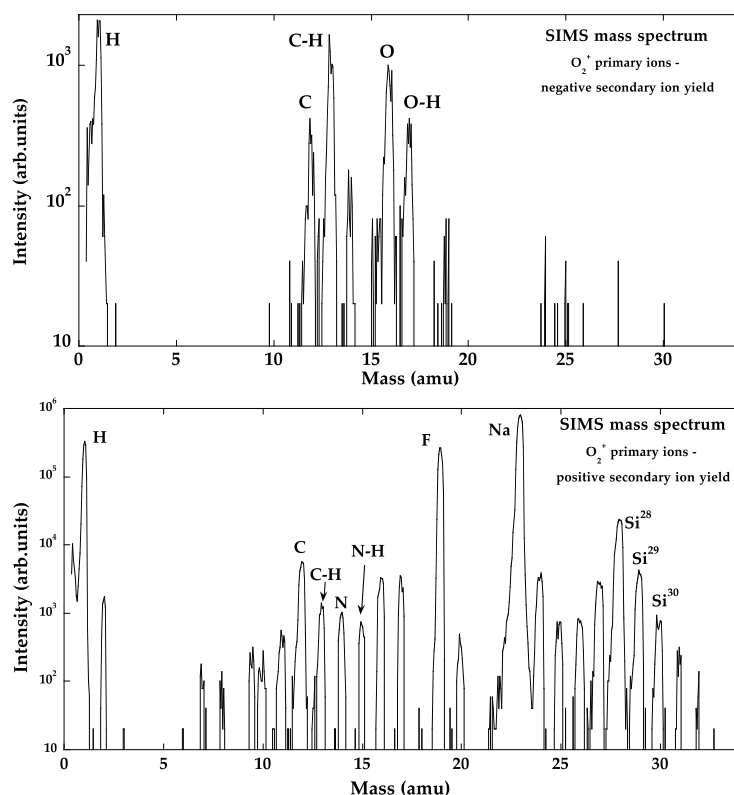
Korištenjem SEM metode snimljena je površina dijamantnog monokristala i određena je njezina morfologija. Na slici 5.6 je vidljivo da dok postoje ravni i glatki dijelovi površine dijamanta, da je veći dio površine hrapav. Ovakva morfologija površine je posljedica CVD metode sinteze dijamanta.



Slika 5.7. Udio atoma u prva dva sloja dijamantnog monokristala određenog XPS metodom. Spektri oko pojedinih razina su utočnjavani s nekoliko krivulja (kombinacija Gaussijana i Lorentzijana).

XPS je, zbog nedovoljno vodljive površine dijamanta napravljen uz neutralizaciju površine niskoenergijskim elektronima (5 eV). Zanimljivo je da široki spektar, uz očekivane signale ugljika i kisika pokazuje izražene signale dušika i silicija. Ovi se atomi u velikim

količinama mogu naći na površini dijamanta kada se ona ciljano mijenja kako bi se promijenila optička i termalna svojstva dijamanta (poglavlje 2.2.3).



Slika 5.8. Udio atoma u prva dva sloja dijamantnog monokristala određenog SIMS metodom. Negativni mod (gore) i pozitivni mod (dolje) mjerenja.

SIMS analiza površine dijamantnog monokristala je također otežana zbog nabijanja površine koja značajno smanjuje signale, a neki se i izgube. Mjerenja su rađena s vrlo malom strujom primarnih iona O²⁺, uz detektiranje negativnih sekundarnih iona koji izlaze s površine. Na taj su se način uspješno detektirali atomi vodika, kisika i ugljika, kao i CH i OH molekule.

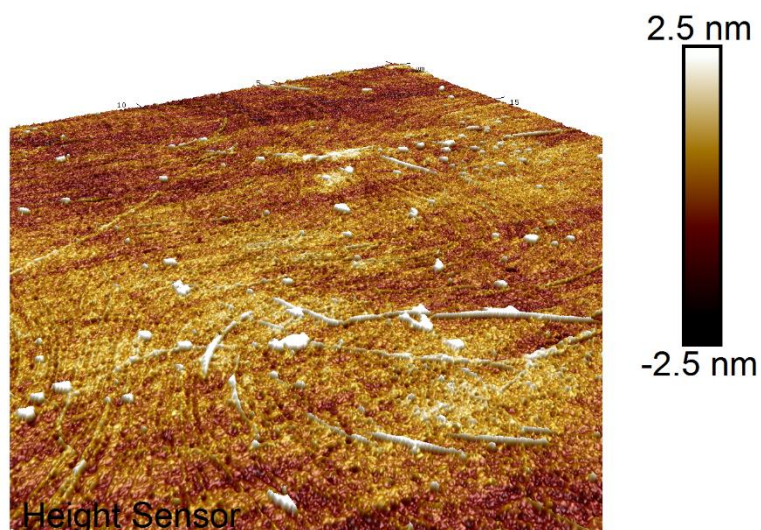
U negativnom modu se ne može vidjeti dušik, a signal Si je također mali i uz to smanjen zbog nabijanja površine. Kako bi se mogli detektirati atomi Si i N sakupljani su pozitivni sekundarni ioni, ali to je moguće samo uz neutralizaciju površine elektronima. U tom se slučaju aktivira mehanizam poznat kao *electron induced ion desorption*, tako da se u spektru pojavljuju i ioni desorbirani s nosača uzorka. Uglavnom su to ioni malih masa, kao H, C, O, F ili Cl, koji se vrlo lako izbacuju s površine pomoću niskoenergetskih elektrona. Međutim, na nosaču ne očekujemo Si, pa signal Si u ovom spektru sigurno dolazi s površine dijamanta, a vjerojatno i signal dušika. Vodik, ugljik i kisik su najvjerojatnije mješavina signala s uzorka i nosača uzorka.

Zaključak ovih analiza je da je površina dijamanta prvenstveno terminirana sa vodikovim atomima. No isto tako je određeno da je oko 8% površine terminirano kisicima, dok se dušik i silicij mogu pronaći na površini u tragovima najvjerojatnije kao onečišćenje tijekom sinteze dijamanta.

5.1.4. AFM mikroskopija

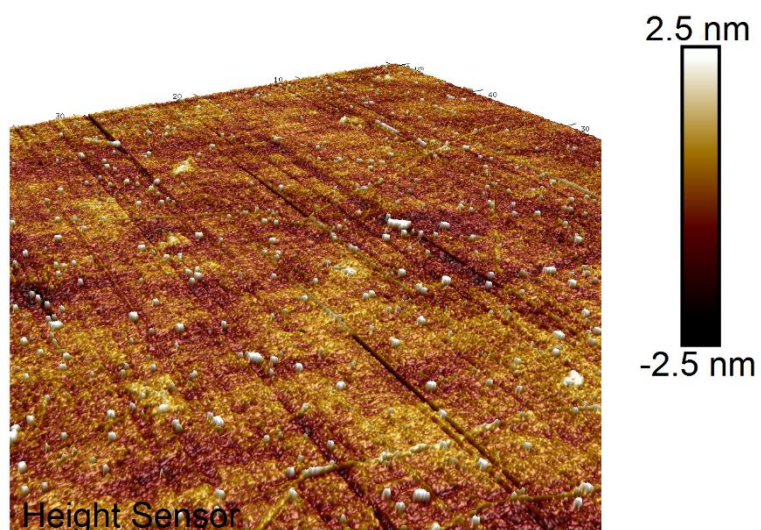
AFM snimke grafena napravljene su kako bi se provjerila kvaliteta komercijalno nabavljenog grafena na površini kvarca. Prilikom snimanja posebna pažnja posvećena je hrapavosti površine i postojanju pukotina. Pukotine na površini grafena su posebno problematične pošto bi omogućile kontakt između vodene otopine elektrolita i kvarca što bi karakterizaciju IWL uz površinu grafena učinilo problematičnom.

Slika 5.9 prikazuje 3D sliku površine grafena napravljenu na uzorku površine 20 x 20 μm . Pri ovako visokoj rezoluciji snimke površine vidljiva je fina struktura grafena. Na slici se ne uočavaju pukotine koje bi izložile kvarc kontaktu s vodenom otopinom elektrolita. Ono što se uočava je postojanje povišenih dijelova (bijelo) grafena. Ova povišenja se pripisuju naborima na površini koji odgovaraju višeslojnom grafenu. Primijećeni nabori su najvjerojatnije nastali tijekom CVD sinteze grafena, te oni sami nemaju utjecaj na karakterizaciju IWL uz površinu. Druga zanimljiva karakteristika grafena je postojanje vijugavih tragova (linije) na površini. Oni su najvjerojatnije posljedica nesavršene površine bakra na kojoj je sintetiziran grafen. Prilikom prebacivanja sintetiziranog grafena sa površine bakra na kvarc, morfologija grafena je očuvana te samim time i linije koje opisuju bakrenu površinu. Opisane linije nemaju utjecaj na daljnja mjerenja, ali značajno pridonose hrapavosti površine grafena.



Slika 5.9. 3D snimka površine grafena napravljena AFM-om na površini 20 x 20 μm . Skala s desne strane opisuje hrapavost površine.

Hrapavost površine grafena je relativno niska te iznosi 0,65 nm. Opisana analiza je ponovljena na nekoliko lokacija sa jednakim rezultatima. Slika 5.10 prikazuje 3D snimku grafena na većem uzorku površine (50 x 50 μm). Dana slika potvrđuje da na grafenu nema pukotina. Ravne linije koje se prostiru uzduž grafena su posljedica upotrebe *fast tapping* metode snimanja na relativno velikoj površini.

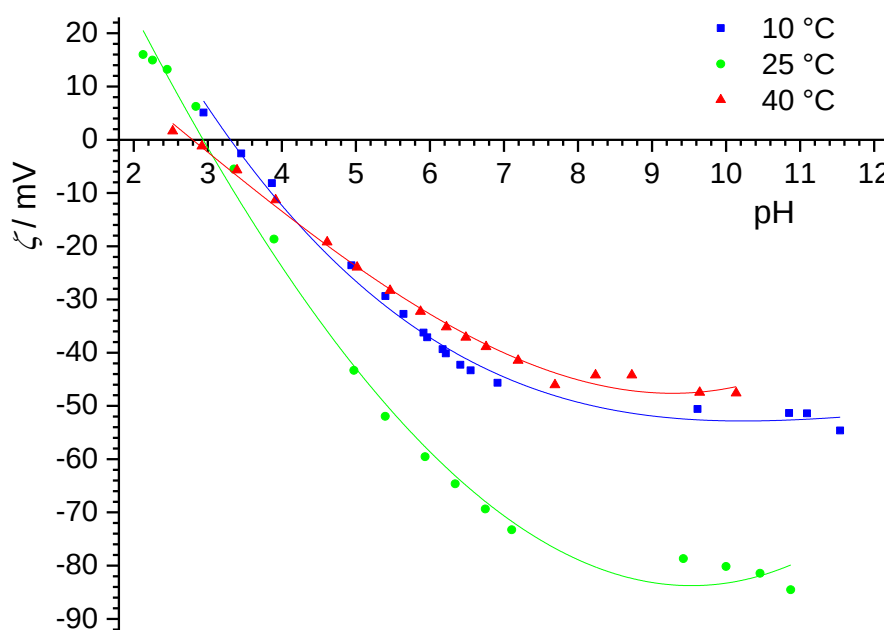


Slika 5.10. 3D snimka površine grafena napravljena AFM-om na površini 50 x 50 μm . Skala s desne strane opisuje hrapavost površine.

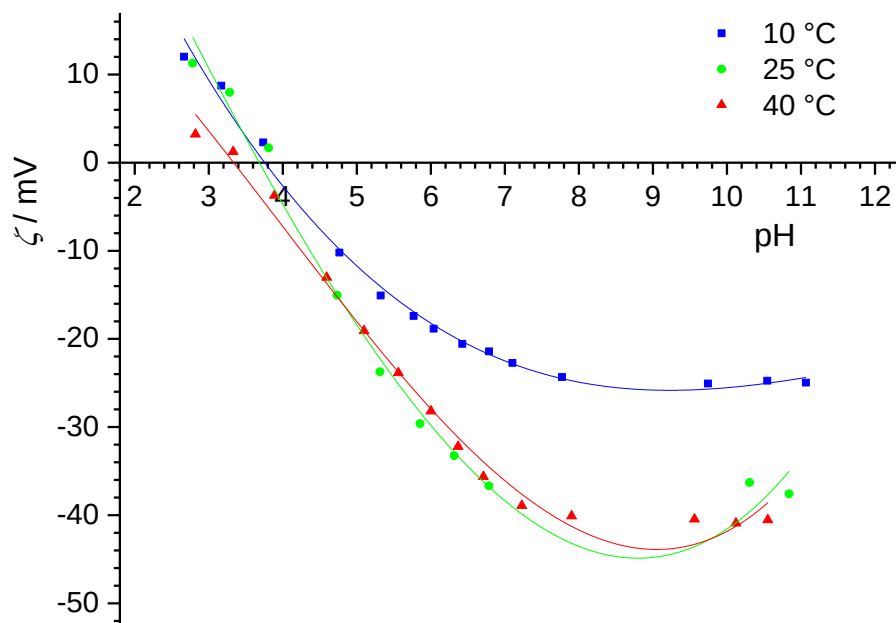
5.2. Karakterizacija IWL inertni materijal / vodena otopina elektrolita

5.2.1. Mjerenje potencijala strujanja

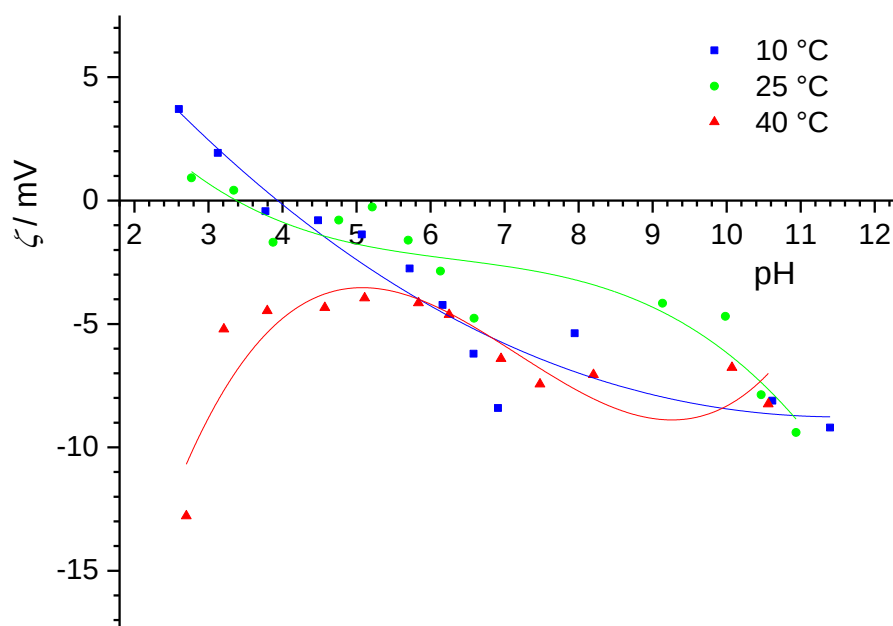
Elektrokinetički potencijal međupovršine inertni materijal / vodena otopina elektrolita određen je pri različitim temperaturama upotrebom metode potencijala strujanja opisane u poglavlju 3.3.1. Mjerenja su napravljena na pločici PTFE (Slika 5.11), kristalu dijamanta (Slika 5.12), pločici grafita (Slika 5.13) i na uzorku grafena (Slika 5.14). Za svaki eksperiment napravljena je potenciometrijska titracija vodene otopine NaCl, početne ionske jakosti 2 mmol dm^{-3} . Potenciometrijska titracija je započeta iz lužnatog pH područja ($\text{pH} \approx 11$) prema kiselom pH području ($\text{pH} = 2 - 3$). Mjerenja su rađena pri temperaturama od 10°C , 25°C i 40°C . Vrijednosti izoelektrične točke pri tri temperature su uspješno određene pri svim temperaturama osim za grafit pri 40°C , te su njihove vrijednosti dane u tablici 5.4. Procjena iznosa izoelektrične točke napravljena je korištenjem težinske regresijske analize polinomom 3. stupnja.



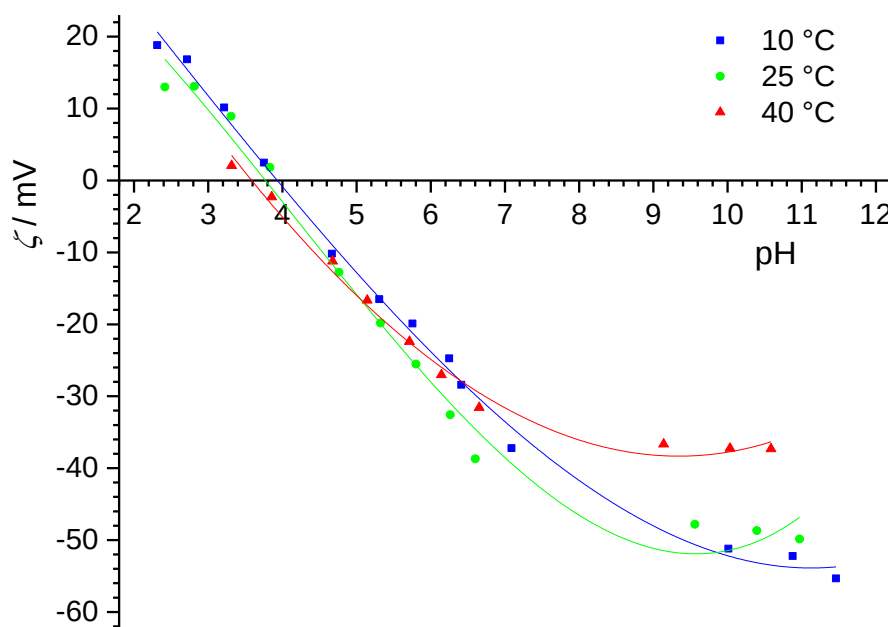
Slika 5.11. Elektrokinetički potencijal PTFE pločice tijekom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri različitim temperaturama.



Slika 5.12. Elektrokinetički potencijal dijamantnog monokristala tijekom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri različitim temperaturama.



Slika 5.13. Elektrokinetički potencijal grafitne pločice tijekom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri različitim temperaturama.



Slika 5.14. Elektrokinetički potencijal grafena tijekom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri različitim temperaturama.

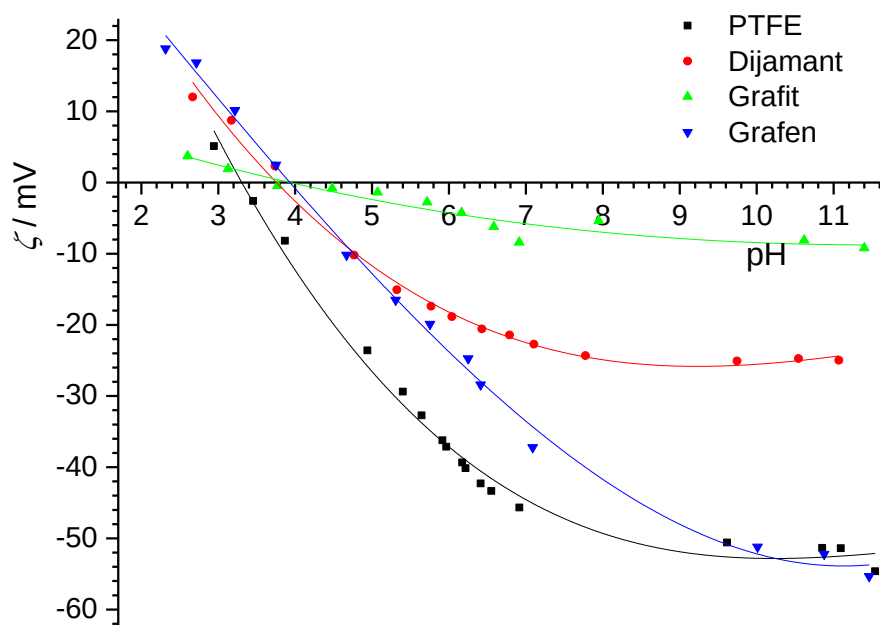
Izoelektrična točka ispitivanih materijala pri svim temperaturama se nalazi u području između 2 – 4 pH. Dakle, kod svih materijala hidroksidni ioni imaju veći afinitet prema površini nego hidronijevi ioni. Također, kod svih ispitanih materijala porastom temperature dolazi do pomicanja izoelektrične točke prema nižim pH vrijednostima.

Izoelektrična točka kod grafita pri 40 °C nije se mogla odrediti pošto dolazi do naglog pada elektrokinetičkog potencijala pri $\text{pH} < 3$. Pošto su mjerenja rađena pri vrlo niskoj koncentraciji NaCl ($c = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$), ovakvo ponašanje se može pripisati naglom povećanju ionske jakosti u navedenom pH području. Sličan utjecaj ionske jakosti se može primijetiti i kod ostalih materijala. Ono što je specifično za slučaj grafita jest, da na apsolutnoj skali, dolazi do naglog povećanja u iznosu elektrokinetičkog potencijala, dok kod ostalih materijala dolazi do smanjenja u apsolutnom iznosu elektrokinetičkog potencijala. Ovakvo ponašanje može biti posljedica velikog afiniteta kloridnih iona prema grafitnoj površini uočenog kod grafitne elektrode.

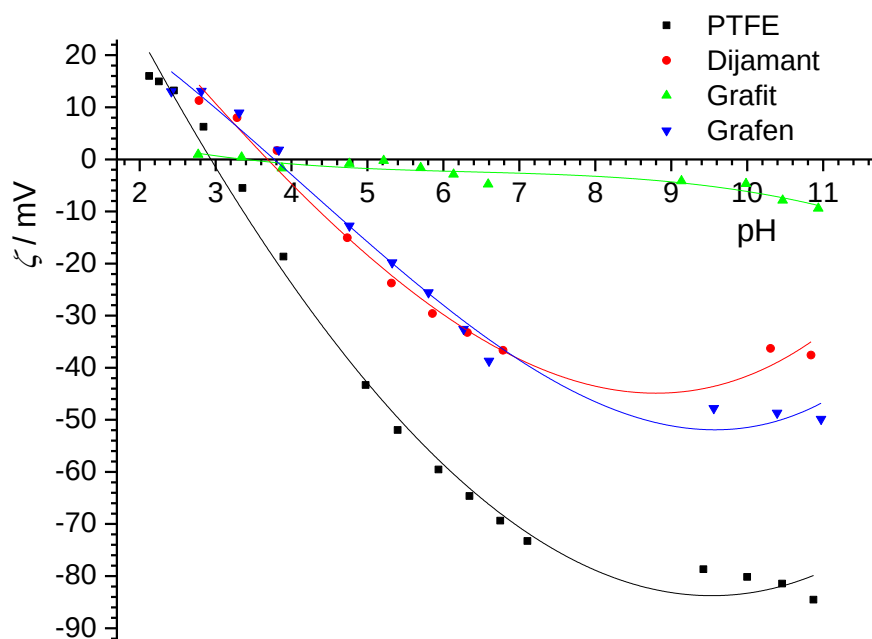
Tablica 5.4. Procijenjene vrijednosti izoelektrične točke za dijamant, grafit i grafen pri različitim temperaturama vodene otopine NaCl ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$).

	pH_{iep}		
	10 °C	25 °C	40 °C
PTFE	3,3	3,1	2,7
Dijamant	3,8	3,7	3,5
Grafit	4,0	3,3	< 3
Grafen	3,9	3,8	3,6

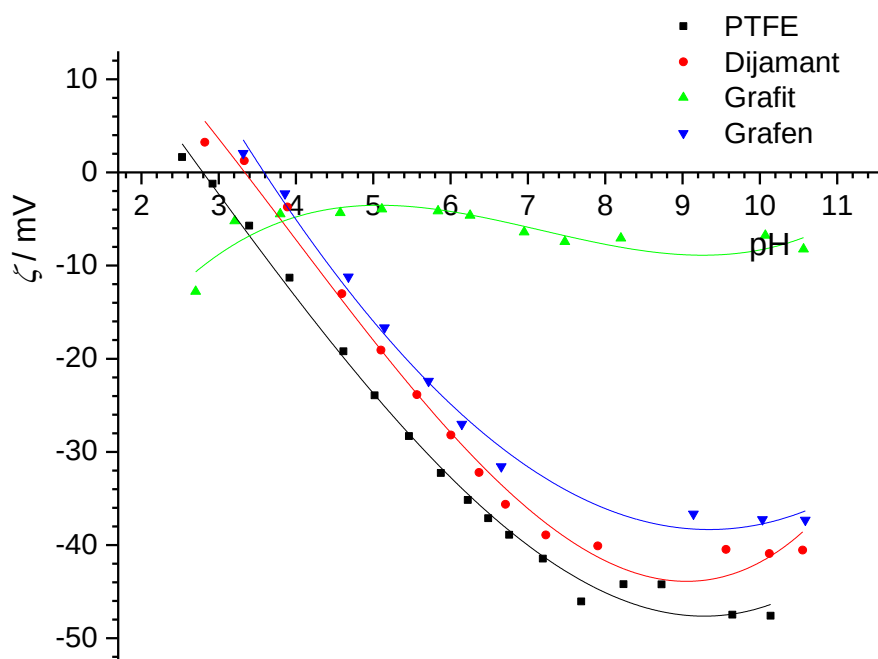
Na slikama 5.15 – 5.17 prikazana je usporedba različitih inertnih materijala pri mjerenim temperaturama. Iz prikazanih usporedba vidljivo je da postoje značajne razlike u obliku i iznosima $\zeta(\text{pH})$ funkcije. U neutralnom i lužnatom pH području, IWL je najnegativniji uz površinu PTFE, dok je najmanje negativan uz površinu grafita. Ovakav trend je zapažen pri svim temperaturama, dok je naboj IWL dijamanta i grafena podjednak. Iznos elektrokinetičkog potencijala u neutralnom i lužnatom pH području, kod PTFE, dijamanta i grafena, je u skladu s očekivanjima na temelju literaturnih podataka za ostale inertne materijale. Niske vrijednosti elektrokinetičkog potencijala izmjerene u slučaju grafita su neuobičajene.



Slika 5.15. Vrijednosti elektrokinetičkog potencijala PTFE, dijamanta, grafita i grafena tijekom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$). $\theta = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 5.16. Vrijednosti elektrokinetičkog potencijala PTFE, dijamanta, grafita i grafena tijekom potencimetrijske titracije vodene otopine NaCl ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$). $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



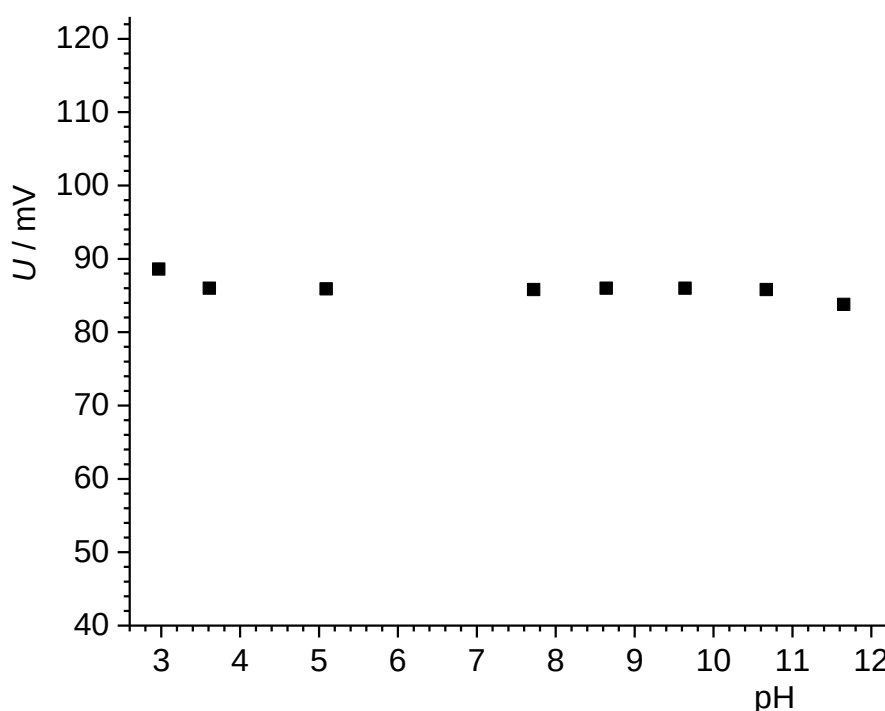
Slika 5.17. Vrijednosti elektrokinetičkog potencijala PTFE, dijamanta, grafita i grafena tijekom potencimetrijske titracije vodene otopine NaCl ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$). $\theta = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.2. Mjerenje površinskog potencijala

Površinski potencijal inertnih materijala je ispitivan pomoću monokristalnih elektroda (SCrE). Mjerenja su napravljena na elektrodi od PTFE, dijamanta, grafita i staklastom ugljiku. Na grafenu mjerenja nisu napravljena zbog poteškoća u izradi elektrode od grafena opisanih u poglavlju 3.1.3. U skladu s potencijalom strujanja, kod svih mjerenja je rađena

potenciometrijska titracija vodene otopine NaCl, početne ionske jakosti 2 mmol dm^{-3} . Za razliku od potencijala strujanja, u ovim mjerenjima je potenciometrijska titracija rađena iz kiselog pH područja ($\text{pH} \approx 3$) prema lužnatom pH području ($\text{pH} \approx 10$). Razlog tome je dugo vrijeme potrebno da se stabilizira signal sa površine elektrode ($> 12 \text{ h}$). Da se je potenciometrijska titracija radila iz lužnatog pH područja, u navedenom vremenskom intervalu stabilizacije signala dolazilo bi do otapanja CO_2 iz zraka unatoč propuhivanju s argonom.

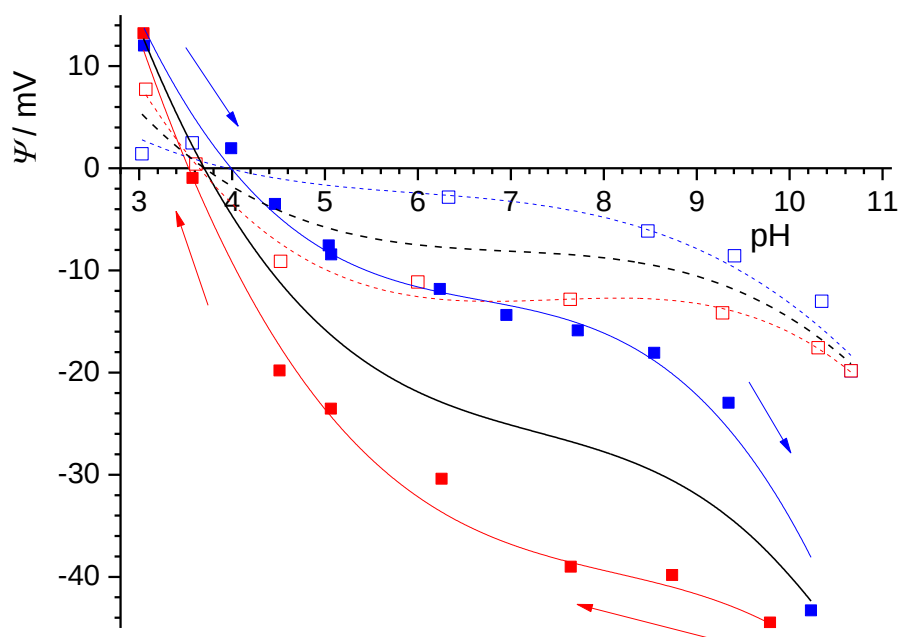
Prilikom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl, potencijal elektrode od PTFE se nije mijenjao te zbog toga potenciometrijska titracija nije rađena u oba smjera (Slika 5.18). Ne utjecaj promjene pH na odziv signala sugerira da kod PTFE ili ne dolazi do utjecaja hidronijevih i hidroksidnih iona na površinski potencijal ili je utjecaj premali da bi se mogao pouzdano odrediti. Potrebno je u obzir uzeti da PTFE posjeduje veliki unutarnji otpor ($\approx 10^{18} \Omega \text{ cm}$) zbog čega je njegova sposobnost provođenja struje upitna.¹⁶⁶ Odnosno moguće je da se površinski potencijal PTFE mijenja tijekom potenciometrijske titracije ali da se on ne može izmjeriti zbog visokog otpora glavnine materijala.



Slika 5.18. Elektrodni potencijal PTFE elektrode tijekom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl. $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$; $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Elektrodni potencijal dijamantne monokristalne elektrode se mijenjao tijekom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl (Slika 5.19). Tijekom potenciometrijske titracije sa NaOH (povećavanje pH) dolazi do smanjenja elektrodnog potencijala na

dijamantnoj elektrodi, dok tijekom potenciometrijske titracije s HCl (smanjivanje pH) dolazi do povećanja elektrodnog potencijala. Elektrodni potencijal je preračunat u površinski potencijal tako što je pretpostavljeno da površinski potencijal iznosi nula u izoelektričnoj točki dijamanta ($\text{pH}_{\text{iep}} = 3,7$). Funkcija elektrodnog potencijala o pH je skalirana na način da pri $\text{pH} = 3,7$ iznosi nula. Dobivena promjena u iznosu površinskog potencijala o pH se može objasniti kao posljedica distribucije hidronijevih i hidroksidnih iona iz ostatka otopine u IWL. Tijekom povratnog procesa dolazi do nastanka krivulja histereze koje indiciraju različitu brzinu i mehanizme distribucije između hidronijevih i hidroksidnih iona. Histereza je najznačajnija u neutralnom pH području, između pH 5 i 8, dok prema niskim i visokim pH vrijednostima nestaje. U navedenom neutralnom pH području su koncentracije potencijal-odredbenih iona bliske te na značajan stupanj histereze utječe razlika između difuzijskih koeficijenata hidronijevih i hidroksidnih iona u blizini dijamantne površine.



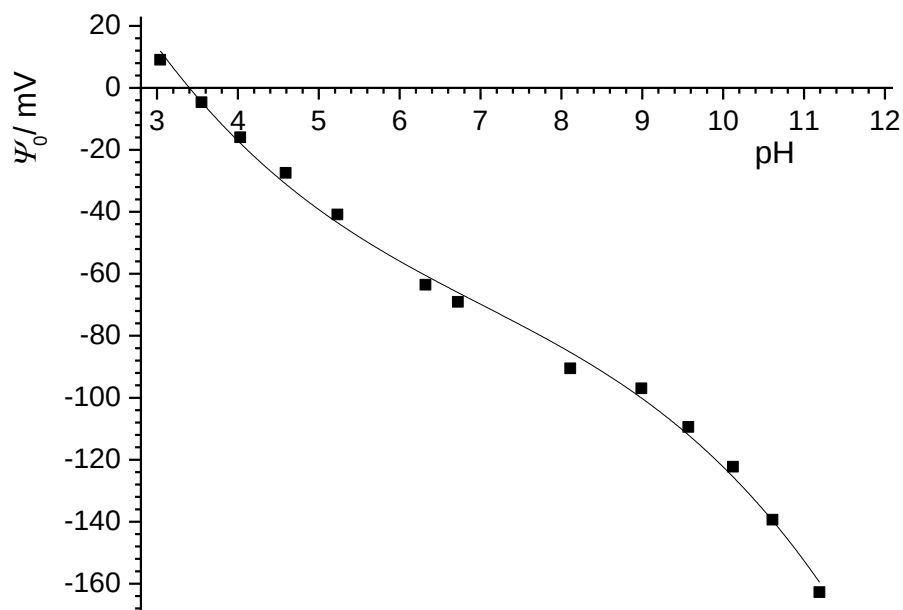
Slika 5.19. Površinski potencijal dijamantnog monokristala tijekom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl lužinom (■, □) i kiselinom (■, □) pri dvije ionske jakosti (■, ■ = 1 mmol dm⁻³; □, □ = 10 mmol dm⁻³). $\theta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

U slučaju dijamantne elektrode testiran je i utjecaj ionske jakosti na ovisnost površinskog potencijala o pH. Mjerenje je ponovljeno na isti način kao i u prvom slučaju, samo je ionska jakost vodene otopine NaCl povećana na 10 mmol dm⁻³, dodatkom NaCl prije stabiliziranja signala. Povećanje u ionskoj jakosti vodene otopine dovodi do značajnog smanjenja u apsolutnom iznosu površinskog potencijala (Slika 5.19). Ovakva promjena u površinskom potencijalu se može objasniti kao smanjenje u debljini IWL zbog povećanja ionske jakosti

otopine. Sa povećanjem u koncentraciji protuiona potreban je manji volumen IWL kako bi se zadovoljili uvjeti elektroneutralnosti. Zbog opisanog efekta dolazi do pomicanja klizne plohe prema inertnoj površini. Na kliznoj plohi je definiran zeta potencijal, te njenim približavanjem inertnoj površini dolazi do smanjenja u iznosu zeta potencijala (2.4). Kao što je objašnjeno u poglavlju 2.1.1. veza između površinskog potencijala, Sternovog potencijala i zeta potencijala je uzajamna. Drugim riječima zbog smanjenja u iznosu zeta potencijala, za očekivati je da će doći i do smanjenja vrijednosti površinskog potencijala (2.1 – 2.4). Bitno je naglasiti da do promjene dolazi isključivo zbog smanjenja u udaljenosti između različitih ploha unutar IWL, dok ukupna gustoća naboja potencijal-odredbenih iona i protuiona ostaje ista. Povećanje ionske jakosti također dovodi i do smanjenja razlike u histerezama što indicira da su difuzijski koeficijenti hidronijevih i hidroksidnih iona sličniji pri visokim ionskim jakostima.

Prilikom računanja površinskog potencijala dijamantnog monokristala pri višoj ionskoj jakosti korišten je ista vrijednost izoelektrične točke ($\text{pH}_{\text{iep}} = 3,7$). Kada se izučavani sustav nalazi u izoelektričnoj točki zeta potencijal je jednak nuli. Ako se pretpostavi da sustav zadovoljava uvjet elektroneutralnosti, što je u ovom slučaju opravdano vršenjem mjerenja pri niskim ionskim jakostima, onda je nužno i površinski potencijal jednak nuli. U takvim uvjetima vrijednost izoelektrične točke i točke nul-naboja postaju neovisni o ionskoj jakosti, pošto povećanjem ionske jakosti ne dolazi do asimetrične adsorpcije protuiona uz površinu čestice. Umjesto toga dešava se isključivo kompresija IWL. Isti utjecaj protuiona na IWL je uočen i kod metalnih oksida.³¹

U slučaju grafitne elektrode promatran je utjecaj pH na elektrodni potencijal isključivo potenciometrijskom titracijom iz kiselog prema lužnatom (Slika 5.20). Elektrodni potencijal je preračunat u površinski potencijal na temelju izoelektrične točke grafita ($\text{pH}_{\text{iep}} = 3,3$). Utjecaj pH na površinski potencijal grafita je u skladu s podacima za dijamantnu monokristalnu elektrodu pri nižim ionskim jakostima te time potvrđuju da su hidronijevi i hidroksidni ioni potencijal-odredbeni ioni u sustavu. Tijekom povratne potenciometrijske titracije je dolazilo do izrazite nestabilnosti u mjerenom signalu te pouzdana očitavanja površinskog potencijala nisu bila moguća.



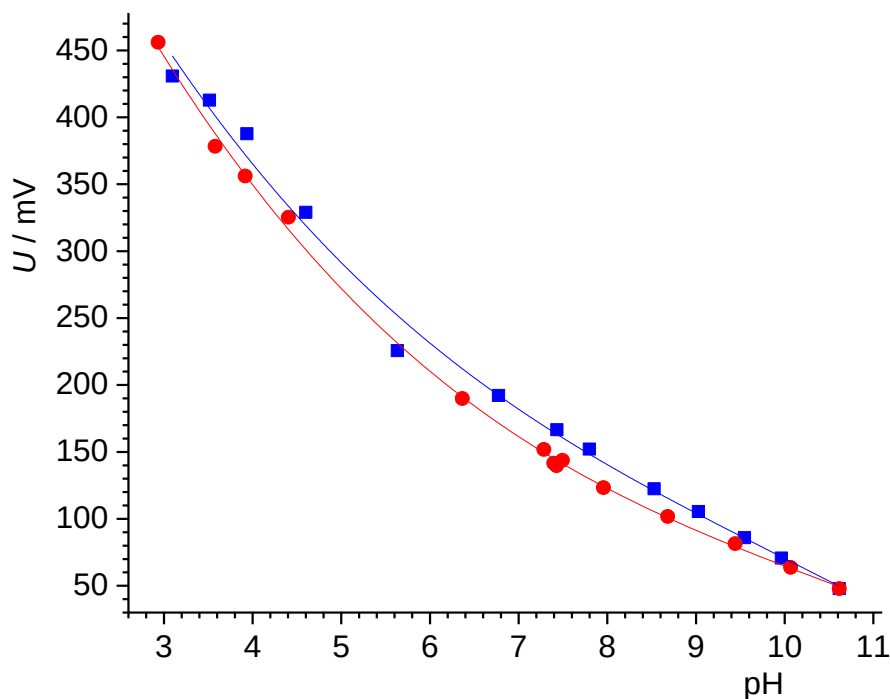
Slika 5.20. Površinski potencijal grafitne elektrode tijekom potenciometrijske titracije. $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\theta = 25^\circ \text{C}$.

Glavna razlika između određenih funkcija $\psi_0(\text{pH})$ dijamantne monokristalne elektrode i grafitne elektrode je u njihovim nagibima. Kod grafitne elektrode nagib funkcije $\psi_0(\text{pH})$ iznosi oko 43 % Nernstovog nagiba u izrazito kiselom ($3 < \text{pH} < 4$) i lužnatom ($9,5 < \text{pH} < 11$) pH području. Kod dijamantne elektrode nagib funkcije $\psi_0(\text{pH})$, u istom pH području, iznosio oko 19 % Nernstovog nagiba. Postotak Nernstovog nagiba je podatak koji daje informaciju o omjeru površinskih koncentracija hidronijevih i hidroksidnih iona, ali i o njihovoj ukupnoj količini (2.46). Niski postotak Nernstovog nagiba u slučaju dijamantne elektrode pokazuje da se potencijal-odredbeni ioni slabo vežu na površinu dijamanta. Kada se uzmu u obzir podatci površinske karakterizacije dijamantnog monokristala (Poglavlje 4.1.3) može se pretpostaviti da je dobivena površinska aktivnost posljedica postojanja kisikovih atoma na uglavnom H-terminiranoj površini dijamanta. Relativno visok postotak Nernstovog nagiba u slučaju grafitne elektrode pokazuje da postoji značajan udio potencijal-odredbenih iona na površini grafitne elektrode.

Visoki postotak Nernstovog nagiba te poteškoće prilikom titracije sustava sa HCl ukazuju na mogućnost adsorpcije kloridnih iona na površinu grafita. Nakon završetka eksperimenta sa grafitnom elektrodom, ona je detaljno isprana i posušena nakon čega je uronjena u vodenu otopinu amonijaka. Prilikom uranjanja korištene grafitne elektrode u vodenu otopinu amonijaka dolazi do nastanka bijelog „oblaka“ oko elektrode. Ova pojava se može pripisati nastanku amonijevog klorida (NH_4Cl) koja dokazuje da dolazi do vezanja kloridnih iona na

površinu grafita. Kako bi se potvrdilo da kloridi dolaze iz elektrolita uronjena je i nekorisćena grafitna elektroda u otopinu amonijaka te kod nje nije došlo do nastanka amonijevog klorida.

Izmjeren je elektrodni potencijal GC elektrode. Potencijal članka GC elektrode je uspješno izmjeren u oba smjera potenciometrijske titracije (slika 5.21). Pošto nije bilo moguće odrediti izoelektričnu točku staklastog ugljika (poglavlje 3.3) onda također nije bilo moguće preračunati izmjereni potencijal elektrode u površinski potencijal staklastog ugljika.



Slika 5.21. Elektrodni potencijal GC elektrode tijekom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl lužinom (■) i kiselinom (■). $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\theta = 25^\circ \text{C}$.

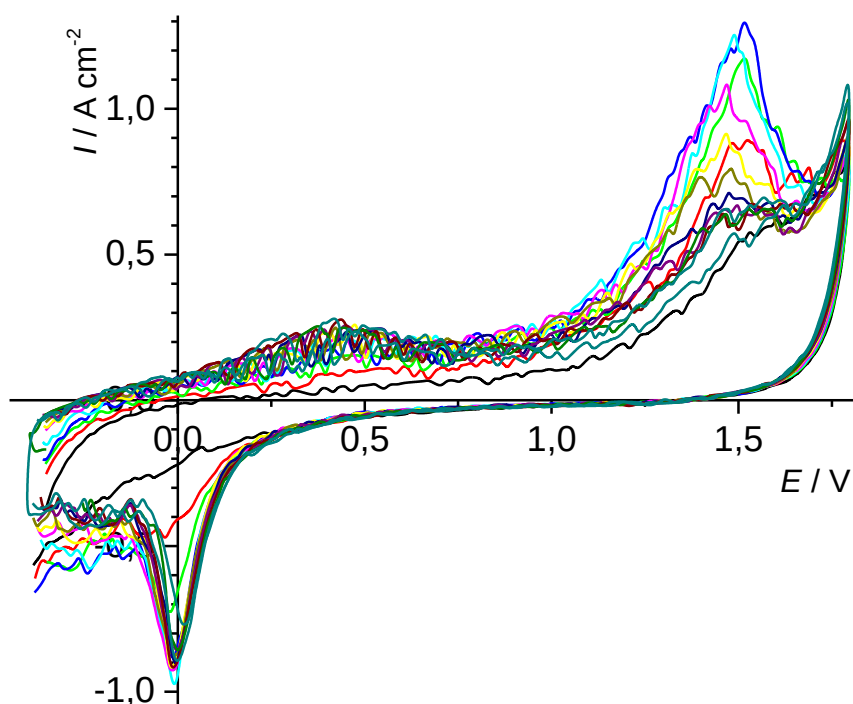
Utjecaj pH na elektrodni potencijal GC elektrode je u skladu s promatranjima na dijamantnoj i grafitnoj elektrodi što potvrđuje da su i u ovom slučaju potencijal-odredbeni ioni hidronijevi i hidroksidni ioni. Zanimljivo je za primijetiti da je histereza u slučaju GC slična histerezi na dijamantnoj elektrodi. Kod oba materijala razlika između izmjerenih potencijala pri $\text{pH} = 7$, gdje je histereza najveća, iznosi 22 mV. Ovo upućuje da između dva proučavana materijala nema razlike u omjeru difuzijskih koeficijenata hidronijevih i hidroksidnih iona.

Nagib funkcije elektrodnog potencijala o pH iznosi 89 % Nernstovog nagiba što upućuje da na elektrodi dolazi do adsorpcije potencijal-odredbenih iona. Kako bi se detaljno proučilo koji potencijal-odredbeni ioni adsorbiraju na površinu staklastog ugljika te mehanizam te adsorpcije, napravljena su mjerenja cikličke voltametrije i električne impendancijske spektroskopije na GC elektrodi.

5.2.3. Reakcije na elektrodi staklastog ugljika

5.2.3.1. Utjecaj elektrokemijske aktivacije na ponašanje elektrode od staklastog ugljika

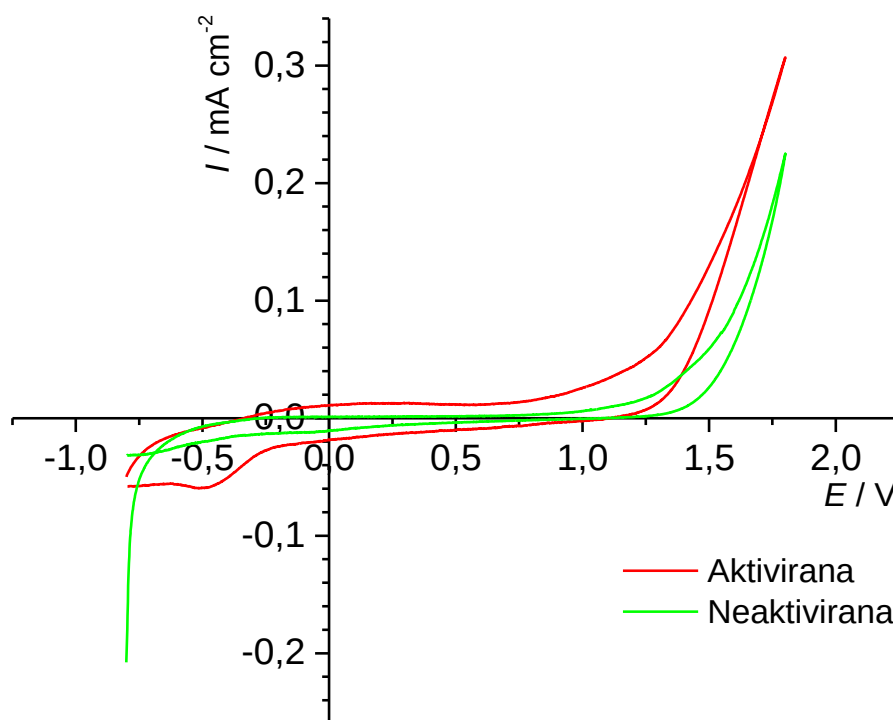
Elektrokemijska aktivacija elektrode od staklastog ugljika provedena je ciklizacijom elektrode tijekom 15 ciklusa u vodenoj otopini H_2SO_4 ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) uz $E_k = -0,4 \text{ V}$, $E_a = 1,8 \text{ V}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Dobiveni ciklički voltamogrami prikazani su na Slici 5.22. Strujni vrhovi uočeni u anodnom dijelu krivulja pripisuju se procesima oksidacije aktivnih mjesta, formiranju i rastu grafitnog oksida na površini staklastog ugljika, dok se strujni vrh uočeni u katodnom dijelu krivulja pripisuje procesu redukcije oksidnog sloja formiranog u anodnom dijelu cikličkog voltamograma. Postupkom ciklizacije u zadanim granicama potencijala nakon 15 ciklusa, postignuto je stabilno stanje aktivirane površine. To je vidljivo u smanjenju vrijednosti anodnih struja pri potencijalima višim od $1,0 \text{ V}$ i konstantnosti vrijednosti struja u cijelom području potencijala za dva slijedna ciklička voltamograma. Stoga je postupak elektrokemijske aktivacije elektrode korišten kao dodatni korak pripreme radne elektrode u svim daljnim elektrokemijskim mjerenjima.



Slika 5.22. Elektrokemijska aktivacija elektrode od staklastog ugljika ciklizacijom elektrode provedenoj tijekom 15 ciklusa u vodenoj otopini H_2SO_4 ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) uz $E_k = -0,4 \text{ V}$, $E_a = 1,8 \text{ V}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Dobivene točke su pokazane kao krivulje povezane *B-Spline* metodom.

Metodom cikličke voltametrije ispitivan je utjecaj elektrokemijske aktivacije na elektrokemijsko ponašanje elektrode od staklastog ugljika u vodenoj otopini NaCl ($c = 2$

mmol dm⁻³). Snimljeni su ciklički voltamogrami na neaktiviranoj i aktiviranoj elektrodi od staklastog ugljika u navedenoj elektrolitnoj otopini u širokom području potencijala, od potencijala izlučivanja vodika do potencijala izlučivanja kisika (Slika 5.23). Usporedbom prikazanih cikličkih voltamograma vidljiv je utjecaj pripreme površine elektrode; aktivirana površina pokazuje više vrijednosti anodnih i katodnih struja u cijelom ispitivanom području potencijala. Dodatno, uočen je značajan porast anodnih struja pri nižim vrijednostima potencijala i pojava jasno definiranog katodnog strujnog vrha za aktiviranu elektrodu povezanog s procesom redukcije kisika. Ovim rezultatima potvrđen je pozitivan utjecaj elektrokemijske aktivacije elektrode od staklastog ugljika na elektrokemijsko ponašanje ispitivanog sustava.

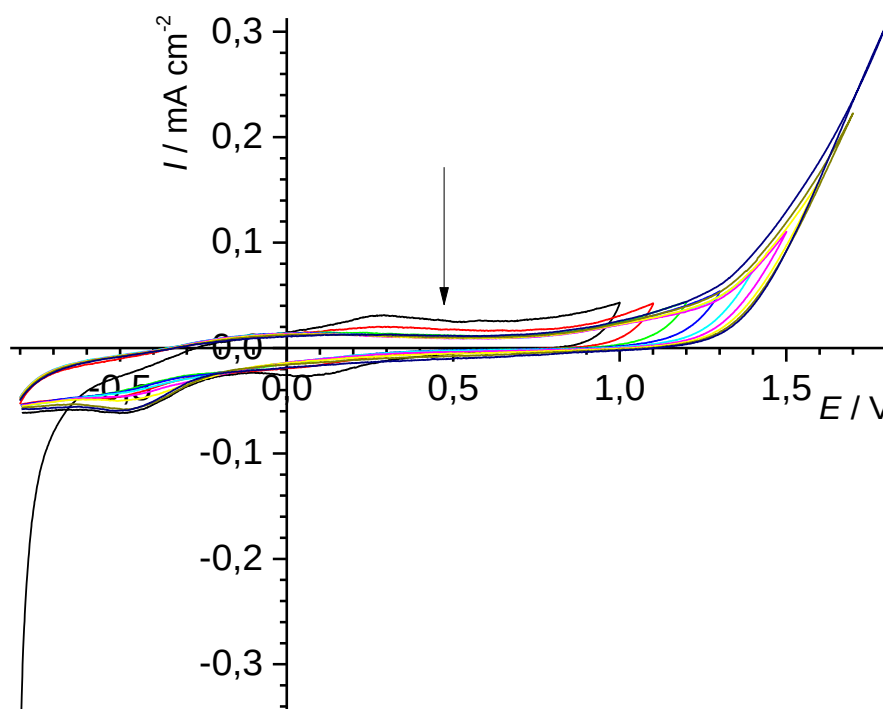


Slika 5.23. Ciklički voltamogrami aktivirane i neaktivirane elektrode od staklastog ugljika snimljeni u vodenoj otopini NaCl ($c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 7$) pri $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Dobivene točke su pokazane kao krivulje povezane B-Spline metodom.

5.2.3.2. Definiranje područja kapacitivnog ponašanja elektrode od staklastog ugljika

Slika 5.24 prikazuje utjecaj pomaka anodne granice na profil cikličkih voltamograma elektrode od staklastog ugljika u vodenoj otopini NaCl ($c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 7$). Iz strujnih odziva, pri sukcesivnoj promjeni anodne granice, jasno se uočava kapacitivno ponašanje elektrode u širokom području potencijala od -0,2 V do 1 V. Pomakom anodne granice na vrijednosti potencijala više od 1,5 V dolazi do naglog porasta anodne struje povezanog s

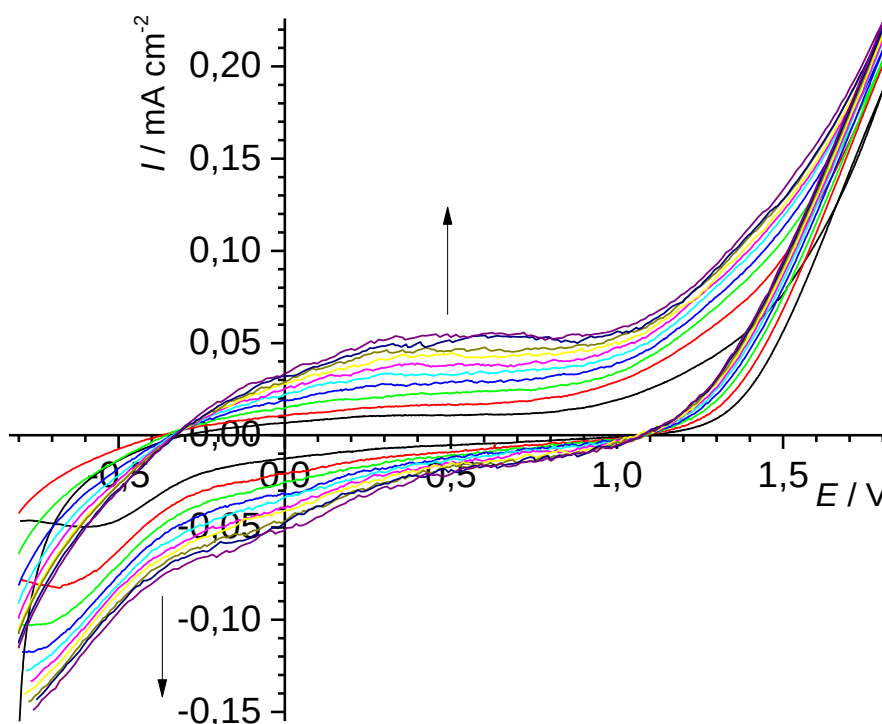
elektronskim procesom izlučivanja kisika i profiliranja katodnog strujnog vrha pri $-0,45$ V koji odgovara procesu redukcije kisika. Dobiveni rezultati upućuju da je idealno mjereno područje $-0,7$ V – $1,8$ V pošto su pri takvim uvjetima izmjerene minimalne promjene u gustoći jakosti struje. Ove slabe promjene su bitne za mjerenja elektrodne impedancijske spektroskopije.



Slika 5.24. Ciklički voltamogrami elektrode od staklastog ugljika snimljeni u vodenoj otopini NaCl ($c = 2$ mmol dm^{-3} , pH = 7) za pomak anodne granice, $E_a = 1,0 - 1,8$ V pri $v = 10$ mV s^{-1} .

5.2.3.3. Utjecaj brzine promjene potencijala

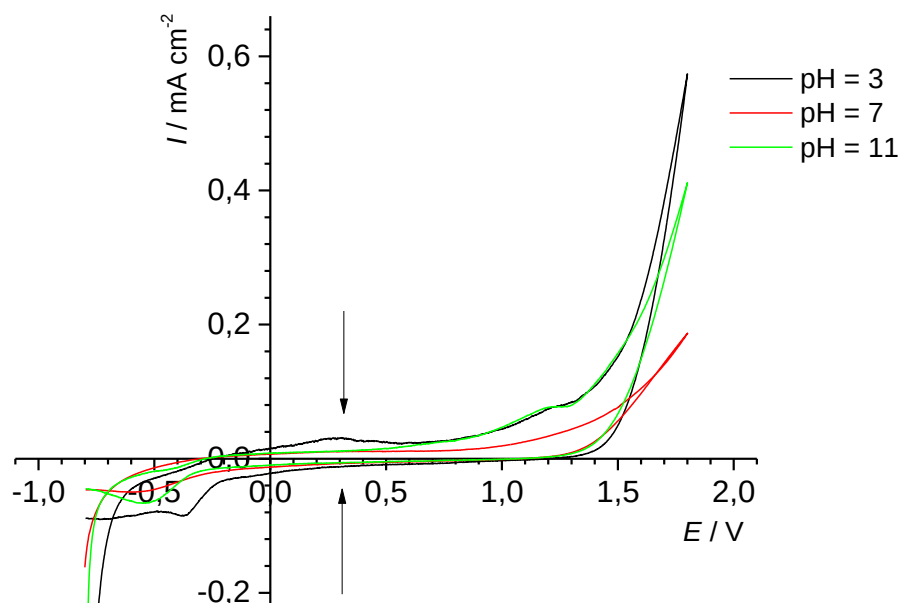
Dodatno, metodom cikličke voltametrije ispitivan je utjecaj brzine promjene potencijala na elektrokemijsko ponašanje elektrode od staklastog ugljika. Snimljeni ciklički voltamogrami u ispitivanom sustavu pri različitim brzinama promjene potencijala, $v = 10 - 100$ mV s^{-1} prikazani su na Slici 5.25. Uslijed povećanje brzine promjene potencijala dolazi do povećanja vrijednosti struja u kapacitivnom području reflektirajući povećanje količine naboja u elektrokemijskom dvosloju, što je linearno povezano s povećanjem vrijednosti kapaciteta. Zaključeno je da se mjerenja trebaju raditi pri niskim brzinama promjene potencijala kako bi se izbjeglo povećanje količine naboja u elektrokemijskom dvosloju.



Slika 5.25. Ciklički voltamogrami elektrode od staklastog ugljika snimljeni u vodenoj otopini NaCl ($c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 7$) pri različitim brzinama promjene potencijala, $v = 10\text{--}100 \text{ mV s}^{-1}$.

5.2.3.4. Utjecaj sastava elektrolita

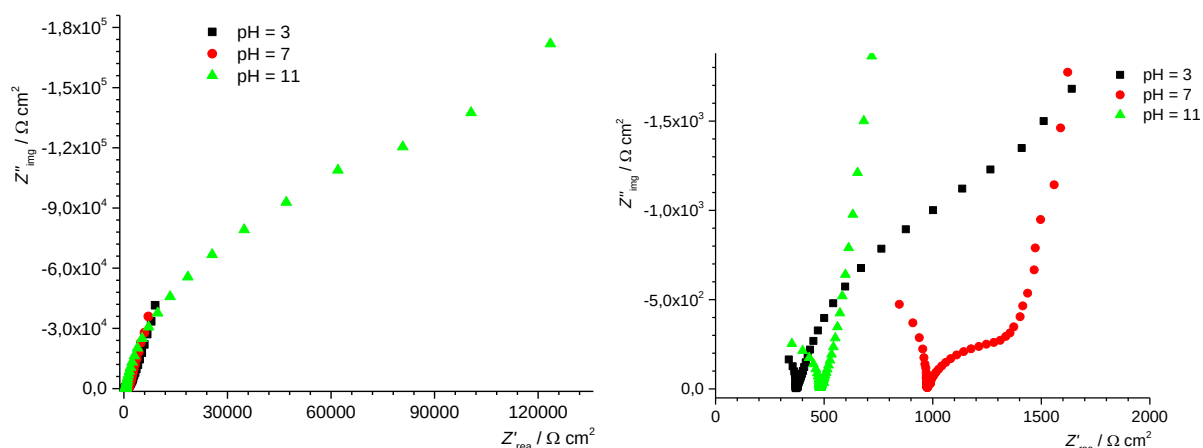
Slika 5.26 prikazuje cikličke voltamograme elektrode od staklastog ugljika snimljene u različitim sastavima vodene otopine NaCl ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3 - 11$) pri $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Vidljiv je značajan utjecaj promjene sastava elektrolita na elektrokemijsko ponašanje u ispitivanom sustavu. Elektroda je elektrokemijski aktivnija pri $\text{pH} = 3$ i $\text{pH} = 11$ u odnosu na $\text{pH} = 7$ što je vidljivo iz razlika u vrijednostima anodnih i katodnih struja (posebno na potencijalima oko $-0,3 \text{ V}$ i $0,3 \text{ V}$, i nešto manje značajno pri potencijalima višim od $1,2 \text{ V}$). Ovakvo ponašanje ukazuje da povećanjem koncentracije hidronijevih iona GC elektroda lakše provodi struju, odnosno postaje nepolarizabilna. Da bi se napravila kvalitetna usporedba s mjerenjima elektrodnog potencijala GC elektrode potrebno je dodatno napraviti mjerenja elektronske impedancijske spektroskopije.



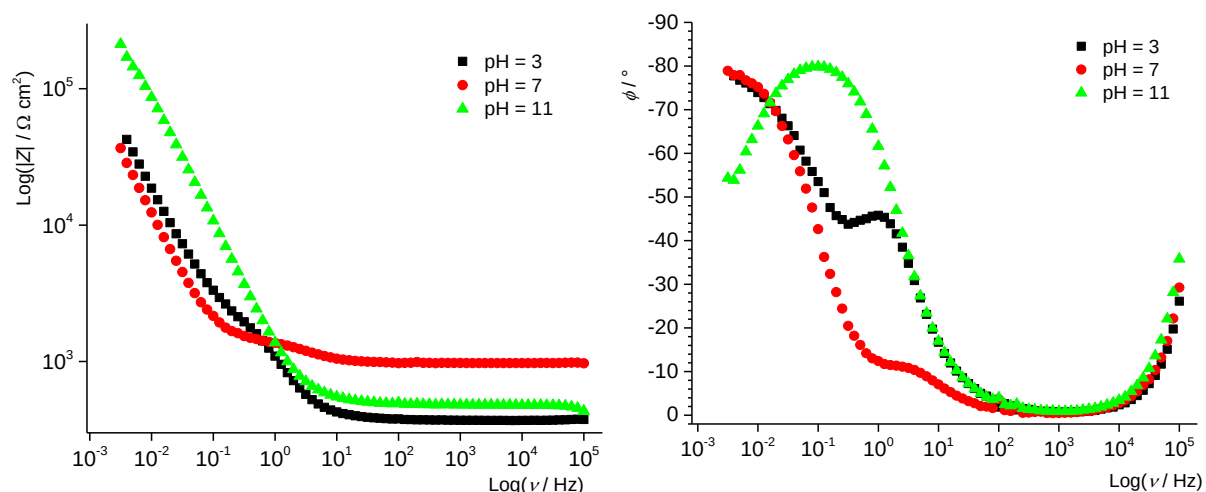
Slika 5.26. Ciklički voltamogrami elektrode od staklastog ugljika snimljeni pri različitim sastavima vodene otopine NaCl ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH = 3 – 11) pri brzini promjene potencijala, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

5.2.3.5. Elektronska impedancijska spektroskopija

Električna i dielektrična svojstva elektrode od staklastog ugljika ispitivana su EIS metodom. Impedancijski spektri snimani su u vodenoj otopini NaCl tri različita sastava, pH = 3 – 11 (Tablica 4.3) u širokom rasponu frekvencija od 100 kHz do 3 mHz pri naponskom signalu male amplitude od $\pm 5 \text{ mV}$ na potencijalu otvorenog kruga. Dobiveni spektri dani su na slikama 5.27 i 5.28 u Nyquistovom i Bodeovom prikazu.



Slika 5.27. Nyquistov prikaz impedancijskih odziva elektrode od staklastog ugljika snimljeni pri različitim pH vrijednostima vodene otopine NaCl ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$) na potencijalu otvorenog kruga.



Slika 5.28. Bodeovi prikazi impedancijskih odziva elektrode od staklastog ugljika snimljeni pri različitim pH vrijednostima vodene otopine NaCl ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$) na potencijalu otvorenog kruga.

Nyquistov prikaz impedancijskih spektara (Slika 5.27) pokazuje kapacitivno ponašanje elektrode neovisno o pH vrijednostima otopine elektrolita, no pri pH 3 i 7 odzivi upućuju na ponašanje elektrode kao idealno nepolarizabilne, dok pri pH = 11 odziv upućuje na više polarizabilno ponašanje elektrode. U Bodeovom prikazu (Slika 5.28) ovisnosti modula impedancije, $|Z|$ o frekvenciji, f vidljiva je zona neovisnosti $|Z|$ o f u području visokih i srednjih frekvencija što je karakteristično za ohmsko ponašanje ispitivanih sustava. U području srednjih i niskih frekvencija odziv $|Z|$ je linearan što se pripisuje kapacitivnom ponašanju elektrode, odvija se samo akumulacija naboja u dvosloju na međufaznoj granici elektroda|elektrolit. Ohmska komponenta pokazuje najviše vrijednosti za pH = 7, a najniže za pH = 3 što je posljedica najniže, odnosno najviše vodljivosti ispitivanog sustava. Fazni kut, kao strukturno osjetljiva veličina impedancije, jasnije demonstrira strukturne promjene u površinskom sloju staklastog ugljika u ovisnosti o pH elektrolitne otopine. Vidljiv je prijelaz u vrijednostima faznog kuta i manje izražen prijelaz u vrijednostima $|Z|$ pri frekvencijama od 1 do 10 Hz za pH = 3 i pH = 7. Promjena je najizrazitija pri pH = 3 što upućuje na penetraciju hidronijevih iona u strukturu površinskog sloja staklastog ugljika i aktivaciju dubljih slojeva površine elektrode. Odziv pri pH = 11 je u skladu s ponašanjem za polarizabilnu elektrodu, uz naznaku prisutnosti dodatne otporne komponente u sustavu povezane s izmjenom naboja na međufaznoj granici staklasti ugljik | elektrolitna otopina.

Na temelju podataka mjerenja elektrodnog potencijala, cikličke voltametrije i elektronske impedancijske spektroskopije može se zaključiti da je GC elektroda kemijski inertna elektroda. Relativno velik nagib određene funkcije elektrodnog potencijala o pH je posljedica

penetracije hidronijevih iona u dublje slojeve staklastog ugljika i njihove elektrokemijske aktivacije.

5.2.4. Potencijometrijske masene titracije

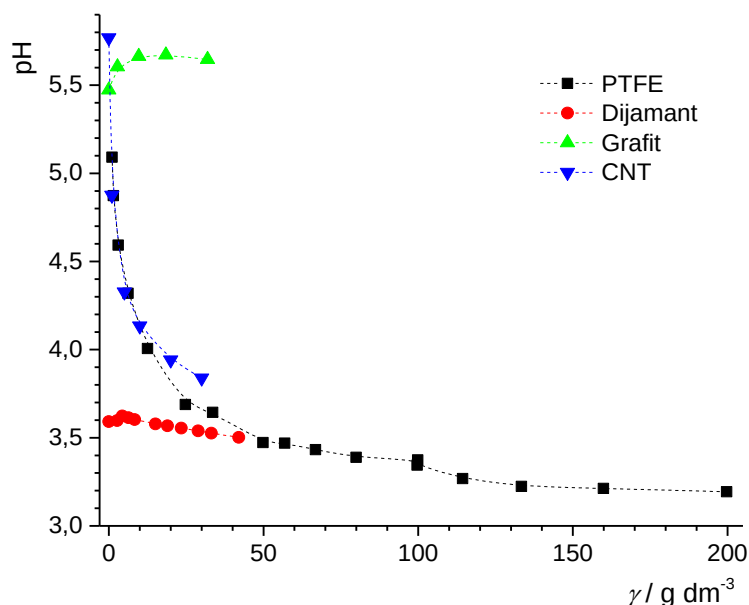
Za određivanje točke nul-naboja korištene su potencijometrijske masene titracije. Potencijometrijske masene titracije su izvedene na način da je u pripremljenu vodenu otopinu NaCl, $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, dodavan suhi uzorak inertnih čestica. Kao inertne čestice korištene su čestice dijamanta, grafita i ugljikovih nanocijevi (CNT). Nakon dodatka suhe mase čestica praćena je promjena pH suspenzije u ovisnosti o masenoj koncentraciji čestica. Pri određenoj masenoj koncentraciji bi se pH suspenzije prestao mijenjati, te ta vrijednost pH_∞ bila bi jednaka pH vrijednosti točke nul-naboja (poglavlje 3.3.3).

U slučaju PTFE korištene su literaturne vrijednosti rezultata masenih titracija.¹⁵⁷ Masena titracija izvedena je razrjeđivanjem guste suspenzije jer su čestice teflona hidrofobne i teško se suspendiraju u vodi. Iz tog razloga masena titracija izvedena je obrnutim smjerom te je početni pH (pH_0 koji odgovara pH vrijednosti vodene otopine elektrolita bez čestica teflona) određen mjerenjem pH vodene otopine elektrolita koja je korištena za pripremu guste suspenzije čestica teflona određene početne ionske jakosti. Dodatno, potrebno je naglasiti da mjerenja rađena na PTFE česticama, su rađena uz KCl kao elektrolit.

Iznos specifične površine čestica ima veliki utjecaj na oblik krivulje potencijometrijskih masenih titracija. Za čestica sa visokom specifičnom površinom promjena pH suspenzije u ovisnosti o dodatku mase je veća nego kod čestica sa niskom specifičnom površinom. U skladu s time kod čestica sa visokom specifičnom površinom za očekivati je da će se pH_∞ postići već pri nižim masenim koncentracijama čestica u suspenziji. Kod čestica sa niskom specifičnom površinom potrebno je doseći visoke masene koncentracije ($> 100 \text{ g dm}^{-3}$) kako bi se odredio pH_∞ . U slučajevima kada je specifična površina čestica drastično niska ($< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) nemoguće je odrediti pH_∞ , nego je moguće samo napraviti njegovu procjenu.

Slika 5.29 prikazuje rezultat potencijometrijskih masenih titracija na svim ispitivanim uzorcima uz dodatak literaturnih podataka za PTFE.¹⁵⁷ Kod svih ispitivanih uzoraka dolazi do promjene pH u ovisnosti o masenoj koncentraciji čestica u suspenziji. Također, kod većine uzoraka povećanjem mase dolazi do smanjenja pH vrijednosti suspenzije što je očekivano pošto su titracije započete iz neutralnog pH područja dok je očekivana točka nul-naboja u kiselom pH području ($2 < \text{pH} < 4$). Dodatkom čestica u sustav dolazi do preraspodjele

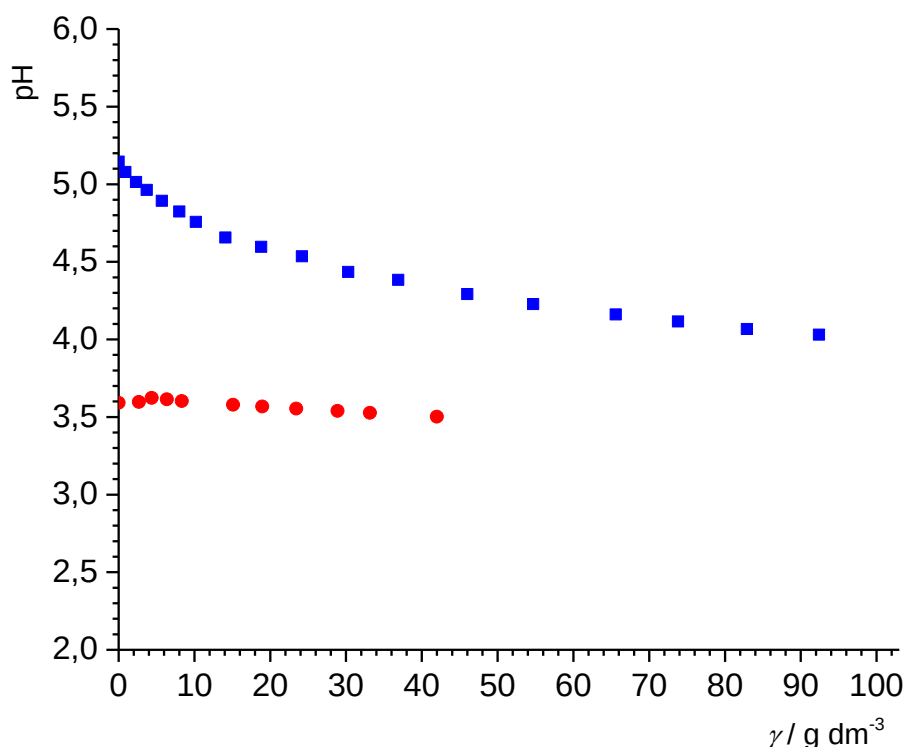
potencijal-odredbenih iona između ostatka otopine i IWL. Hidroksidni ioni ulaze u IWL, dok hidronijevi ioni ostaju u ostatku otopine čime dolazi do smanjenja pH.



Slika 5.29. Potenciometrijska masena titracija različitih suspenzija inertnih čestica. $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Grafit je jedini uzorak kod kojeg dolazi do blagog povećanja u pH vrijednosti. Razlog tome je relativno visoka pH vrijednost točke nul-naboja koja se i dalje nalazi u blago kiselom području indicirajući preferirani ulazak hidroksidnih iona naspram hidronijevih iona ili asocijaciju nekih drugih aniona iz otopine.

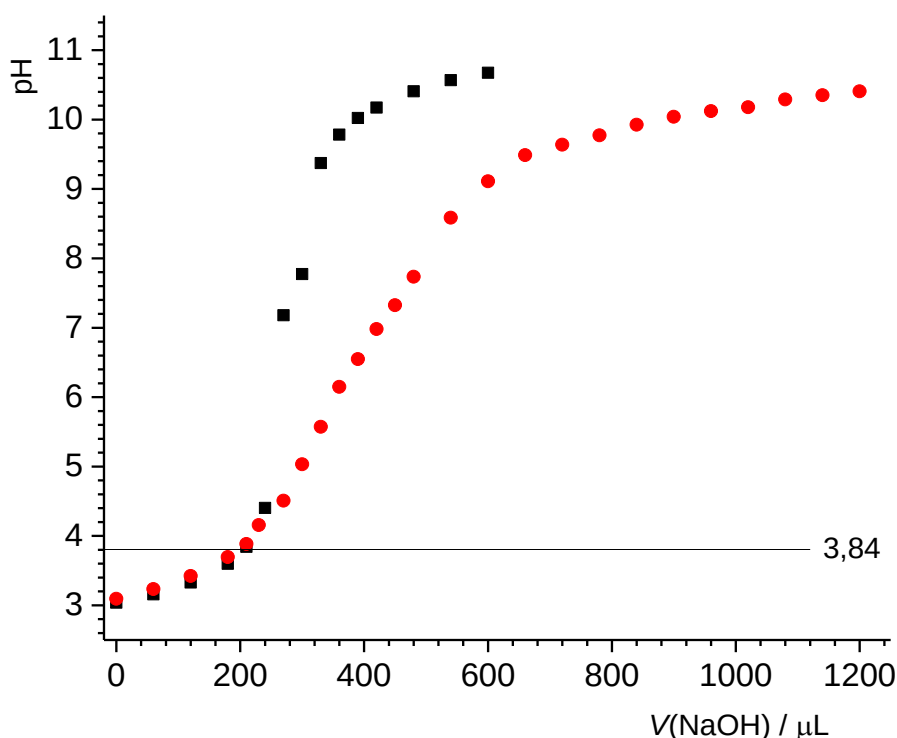
U slučaju dijamanta i CNT pH_∞ nije postignut. Za dijamant je ovo bilo očekivano zbog niske specifične površine te je potenciometrijska masena titracija ponovljena iz kisele suspenzije ($\text{pH}_0 = 3,6$) kako bi se pri nižim masenim koncentracijama dosegla stalna pH vrijednost koja odgovara točki nul-naboja (Slika 5.30).



Slika 5.30. Potenciometrijska masena titracija suspenzije dijamanta sa (•) i bez (■) dodatka HCl. $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kod CNT pH_{∞} nije bio određen zbog poteškoća sa gustom suspenzijom. Pošto su CNT šuplji nanomaterijal, njihova gustoća je izrazito niska naspram koloidnih čestica. Samim time za postizanje visokih masenih koncentracija potrebno je dodati veliku masu, a samim time i veliki volumen praškastog uzorka CNT, što je dovodilo do nastanka izrazito gustih suspenzija već pri niskim masenim koncentracijama. Na temelju potenciometrijskih masenih titracija napravljena je samo procjena točke nul-naboja za CNT čestice (Slika 5.29), dok se je za točno određivanje primijenila metoda kiselinsko-baznih titracija (Slika 5.31).

Kiselinsko-bazna titracija (Poglavlje 2.3.2) rađena je na način da je posebno titriran uzorak vodene otopine elektrolita i uzorak suspenzije CNT. Vodena otopina elektrolita ($I_{c,0} = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$) pripravljena je dodatkom $50 \text{ }\mu\text{L NaCl}$ ($c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) i $100 \text{ }\mu\text{L HCl}$ ($c_0 = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) u 10 mL vode. Nakon svakog dodatka NaOH ($c_0 = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) izmjerena je pH vrijednost suspenzije. Suspenzija ugljikovih nanocijevi ($\gamma = 5 \text{ g cm}^{-3}$) pripremljena je dodatkom 50 mg ugljikovih nanocijevi u 10 mL vodene otopine elektrolita istog sastava kao i prilikom titracije vodene otopine elektrolita bez čestica. Nakon svakog dodatka titransa mjerena je pH vrijednost suspenzije, a između mjerenja suspenzija je tretirana ultrazvučnom sondom u trajanju od 1 min . Ovom metodom su dobivene dvije krivulje iz čijeg se sjecišta određuje točka nul-naboja (Slika 5.31).



Slika 5.31. Usporedba potencijometrijske titracije vodene otopine NaCl sa (●) i bez (■) CNT čestica ($I_{c,0} = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $V = 10 \text{ mL}$, $\gamma = 5 \text{ g cm}^{-3}$). $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Tablica 5.5 prikazuje izmjerene vrijednosti točke nul-naboja za ispitane uzorke. Dobivene vrijednosti pH_{pzc} su u očekivanom području 3 – 4 pH jedinica s iznimkom grafita. Pošto je kod grafitne elektrode pokazano da dolazi do adsorpcije klorida na površinu grafita, moguće je da sličan proces uzrokuje visoku vrijednost točke nul-naboja. U slučaju PTFE i dijamanta određena točka nul-naboja je bliske vrijednosti kao i izoelektrična točka ravnih ploha.

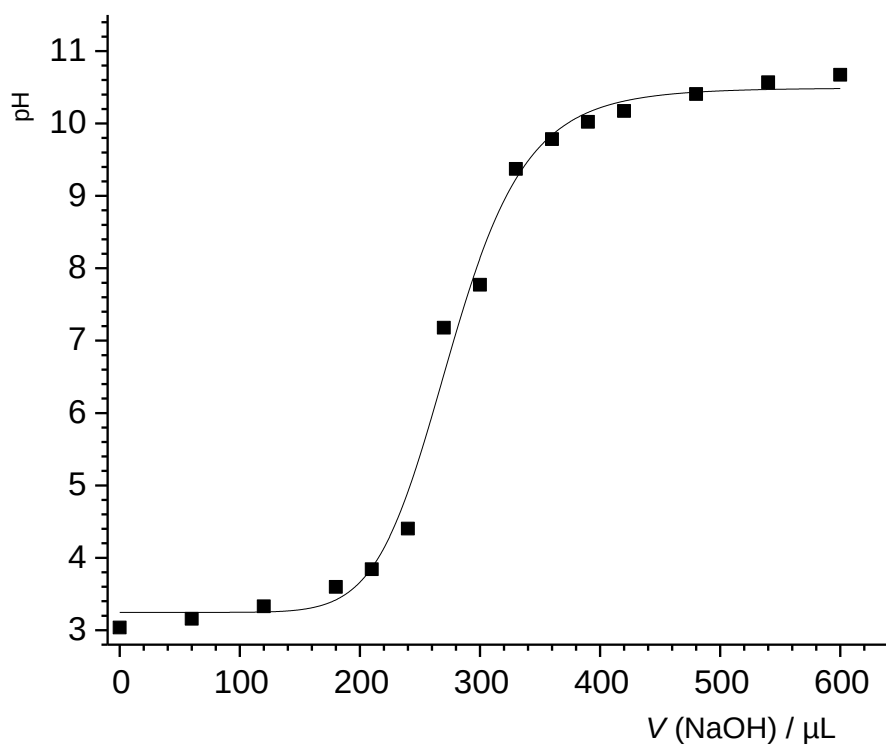
Tablica 5.5. Vrijednosti točke nul-naboja za ispitivane sustave. $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

	pH_{pzc}
PTFE	3,2 ¹⁵⁷
Dijamant	3,5
Grafit	5,6
CNT	3,8

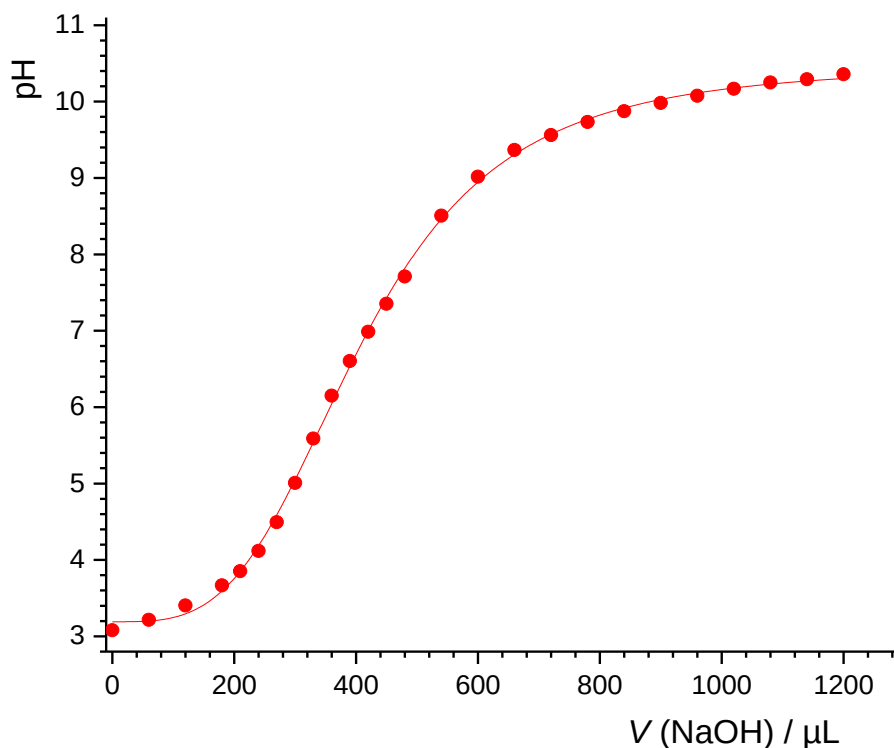
Pošto se je za određivanje točke nul-naboja CNT čestica koristila kiselinsko-bazna titracija, u njihovom slučaju je dodatno izračunata i ovisnost površinske gustoće naboja o pH suspenzije. Primjenom logističke funkcije na podatke dobivene kiselo-baznom titracijom može se konstruirati ovisnost površinske gustoće naboja o pH (Slika 5.32 i 5.33). Logistička funkcija dana je izrazom:

$$\text{pH} = \frac{(A_1 - A_2)}{1 + \left(\frac{V}{x_0}\right)^p} + A_2 \quad (5.1)$$

pri čemu su A_1 , A_2 , p i x_0 ugodivi parametri koji se određuju iz numeričke prilagodbe funkcije prema podacima, dok V predstavlja volumen dodane baze.



Slika 5.32. Slaganje primijenjene logističke funkcije s eksperimentalno dobivenim podacima kiselo-bazne titracije vodene otopine NaCl (Slika 5.31). $I_{c,0} = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $V = 10 \text{ mL}$, $\gamma = 5 \text{ g cm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

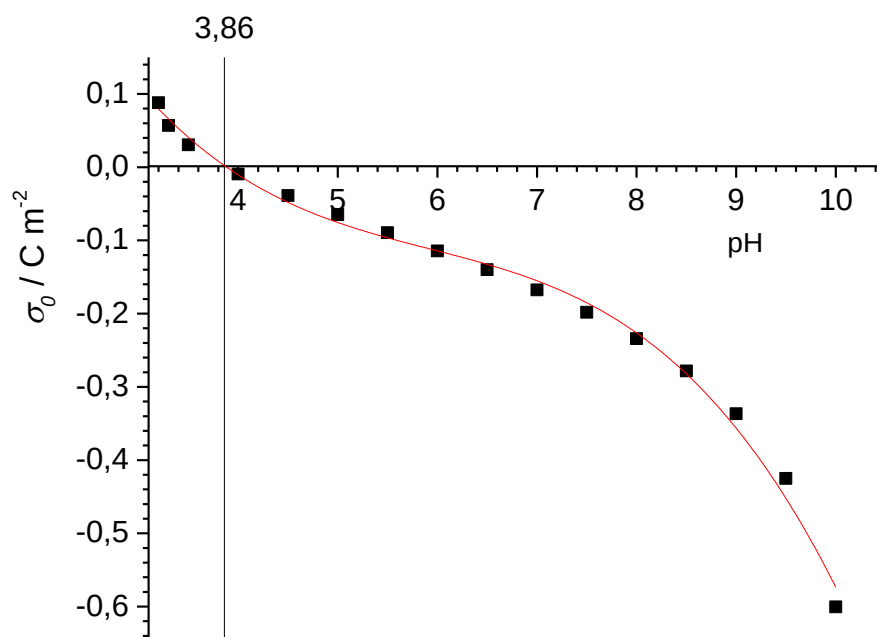


Slika 5.33. Slaganje primijenjene logističke funkcije s eksperimentalno dobivenim podacima kiselo-bazne titracije suspenzije ugljikovih nanocijevi u vodenoj otopini NaCl (Slika 5.31). $I_{c,0} = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $V = 10 \text{ mL}$, $\gamma = 5 \text{ g cm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Provjera prilagođenosti funkcija mjerenim podacima provodi se računanjem utrošenog volumena NaOH za postizanje pH vrijednosti u sjecištu krivulja titracije. Dobiven je volumen od 210,6 μL koji odgovara pH vrijednosti od 3,86. Sljedeći korak je računanje razlika volumena dodanog NaOH za postizanje istih vrijednosti pH u vodenoj otopini elektrolita i suspenziji te računanje površinske gustoće naboja σ_0 (Slika 5.34) prema formuli:

$$\sigma_0 = \frac{Fc(V_b - V_d)}{s\gamma V} \quad (5.2)$$

gdje F označava Faradayevu konstantu, c početnu koncentraciju NaOH, V_b volumen baze za postizanje određene pH vrijednosti vodene otopine elektrolita, V_d volumen baze za postizanje iste pH vrijednosti suspenzije, s specifičnu površinu koloidnih čestica, γ masenu koncentraciju i V volumen suspenzije.



Slika 5.34. Slaganje funkcije površinske gustoće naboja CNT čestica u vodenoj otopini NaCl s eksperimentalno dobivenim podacima. $I_{c,0} = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $V = 10 \text{ mL}$, $\gamma = 5 \text{ g cm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Dobivena funkcija površinske gustoće naboja o pH potvrđuje povećani afinitet hidroksidnih iona prema površini CNT. Pri $\text{pH} = 7$, kada je količina hidroksidnih i hidronijevih iona u suspenziji jednaka, površinska gustoća naboja unutar IWL iznosi $-0,1675 \text{ C m}^{-2}$. Literaturna vrijednost površinske gustoće naboja PTFE čestica, pri istoj ionskoj jakosti i pH vrijednosti, iznosi $0,05 \text{ C m}^{-2}$.¹⁶⁷ Dobivena razlika je posljedica velike razlike u specifičnoj površini čestica. Površinska gustoća naboja suspenzije ugljikovih nanocijevi iznosi nula pri $\text{pH} \approx 3,86$, odnosno u točki nul-naboja.

5.2.5. Mjerenje elektrokinetičkog potencijala elektroforezom

Elektrokinetički potencijal inertnih čestica određen je metodom elektroforetskog raspršenja svijetlosti. Mjerenja su napravljena na česticama dijamanta, grafita i CNT. Česticama PTFE elektrokinetički potencijal se nije mogao odrediti zbog njihove visoke hidrofobnosti.

Suspenzija inertnog materijala u kojoj je množinska koncentracija NaCl bila 2 mmol dm^{-3} , a $\text{pH} \approx 11$, titrirana je s HCl do $\text{pH} \approx 2 - 3$. Nakon svakog dodatka kiseline izmjerena je pokretljivost čestica inertnog materijala. Mjerenja su rađena pri temperaturama od $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, osim u slučaju CNT u čijem slučaju je mjerenje napravljeno i pri $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

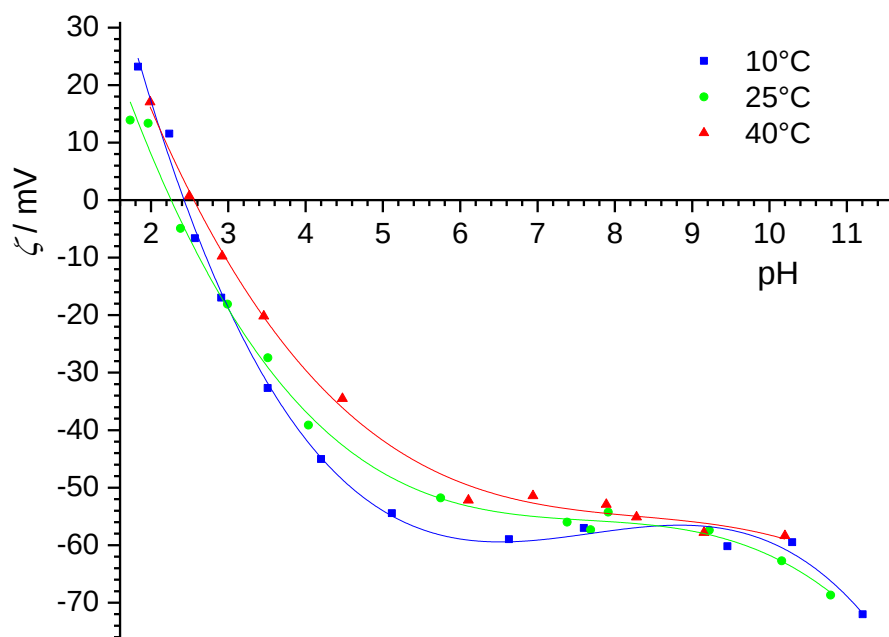
Za razliku od potencijala strujanja, gdje je također mjeren elektrokinetički potencijal ravnih ploha, kod elektroforeze mjerenja pri povišenim temperaturama su bila ne reproducibilna. Uređaj za elektroforezu zahtjeva očitavanje stabilnih signala prije mjerenja

pokretljivosti čestica. Pri nižim temperaturama (10 °C i 25 °C) stabilnost signala bila je zadovoljavajuća. Pri višim temperaturama mjerni signal je bio nestabilan i mjerenja su bila duga i nepouzdana. Najvjerojatniji uzrok ovog problema je povećanje termalnog gibanja čestica u suspenziji, zbog kojeg računalni software ne može pouzdano odrediti koloidne, odnosno nanočestice. Posljedica toga je da su mjerenja pri 40 °C nepouzdana pogotovo u blizini izoelektrične točke gdje dodatno dolazi do značajne agregacije i taloženja čestica.

Također, za razliku od potencijala strujanja, elektroforetska mjerenja pri istoj temperaturi se ne mogu uspoređivati među različitim materijalima. Na elektroforetsku pokretljivost, a samim time i izmjerene elektrokinetičke potencijale, utječu mnogobrojni faktori od vrsta čestica i njihovih površinskih svojstava, do sastava suspenzije. Jedan od tih faktora je i masena koncentracija čestica u suspenziji. Kao što je objašnjeno u eksperimentalnom dijelu masena koncentracija čestica je ugođena posebno za svaku vrstu čestica kako bi se osigurali optimalni uvjeti mjerenja elektrokinetičkog potencijala. Iz tog razloga masena koncentracija čestica je različita između različitih uzoraka te samim time nije moguće uspoređivati izmjerene podatke između različitih inertnih materijala.

5.2.5.1. Rezultati za dijamantne čestice

Na slici 5.35 prikazana je ovisnost elektrokinetičkog potencijala dijamantnih čestica pri tri temperature. Oblik krivulje ovisnosti elektrokinetičkog potencijala o pH suspenzije je slična pri sve tri ispitivane temperature te se izoelektrična točka, za sve tri temperature, nalazi u uskom području između 2,2 – 2,6 pH jedinice (Tablica 5.6).



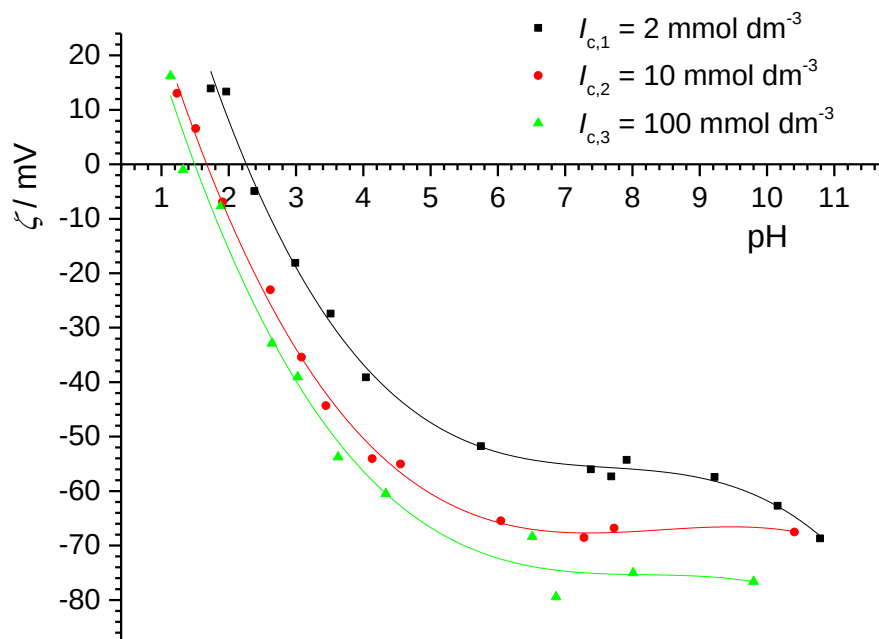
Slika 5.35. Elektrokinetički potencijal dijamančnih čestica prilikom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl pri različitim temperaturama. $\gamma = 0,06 \text{ g dm}^{-3}$, $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

Ovisnost izoelektrične točke o temperaturi u ispitivanom području nema slijed. Ovaj rezultat može indicirati da entalpija i entropija nisu temperaturno neovisni u ispitivanom području. Također, nelinearna ovisnost može biti posljedica nepouzdanih mjerenja elektrokinetičkog potencijala pri 40 °C.

Tablica 5.6. Vrijednosti izoelektrične točke čestica dijamanta određene pri različitim temperaturama. $\gamma = 0,06 \text{ g dm}^{-3}$, $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

$\theta / ^\circ\text{C}$	pH_{iep}
10	2,4
25	2,2
40	2,6

Zbog relativno niske ionske jakosti korištene u eksperimentima ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$) mjerenja su nepouzdana u pH području u kojem su određene vrijednosti izoelektrične točke. Tijekom potenciometrijske titracije lužine kiselinom pri ovako niskoj ionskoj jakosti dolazi do naglog porasta u ionskoj jakosti kada je $\text{pH} < 3$. Drugim riječima određene vrijednosti izoelektrične točke ne odgovaraju sustavu u kojem je ionska jakost 2 mmol dm^{-3} , nego sustavu sa značajno višom ionskom jakošću. Kako bi se dodatno izučio efekt ionske jakosti na izoelektričnu točku dijamančnih čestica, mjerenja pri 25 °C su ponovljena pri tri dodatne ionske jakosti: $I_{c2} = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $I_{c3} = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$ (Slika 5.36). Određene vrijednosti izoelektrične točke pri različitim ionskim jakostima dane su u tablici 5.7.



Slika 5.36. Elektrokinetički potencijal dijamančnih čestica prilikom potencijometrijske titracije vodene otopine NaCl pri različitim ionskim jakostima. $\gamma = 0,06 \text{ g dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

U cijelom pH području povećanjem ionske jakosti elektrokinetički potencijal postaje više negativan. Ovaj efekt je klasična indikacija asimetričnog vezanja protuiona unutar IWL. Pošto se iznosi elektrokinetičkog potencijala smanjuju i vrijednosti izoelektrične točke pomiču prema kiselim području, može se zaključiti da kloridni ioni lakše ulaze u IWL naspram natrijevih iona. Zbog toga je potrebna veća koncentracija pozitivnih hidronijevih iona kako bi se sustav doveo u izoelektričnu točku.

Tablica 5.7. Vrijednosti izoelektrične točke čestica dijamanta određene pri različitim ionskim jakostima. $\gamma = 0,06 \text{ g dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

$I_c / \text{mmol dm}^{-3}$	pH_{iep}
2	2,2
10	1,7
100	1,5

Ovakvo ponašanje protuiona objašnjava značajnu razliku između izoelektrične točke ($\text{pH}_{\text{iep}} = 2,2$) i točke nul-naboja ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 3,5$) za dijamančne čestice pri $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i ionskoj jakosti 2 mmol dm^{-3} . Simetrično vezanje protuiona unutar IWL je glavni kriterij za uvjet elektroneutralnosti. Kod sustava u kojima ne vrijedi uvjet elektroneutralnosti zbog asimetričnog vezanja protuiona unutar IWL, očekivano je ponašanje da će točka nul-naboja biti pri višim pH vrijednostima nego izoelektrična točka kada se anioni bolje vežu od kationa. Odnosno kada je $K_a \gg K_c$ (2.47 i 2.48). Dodatan utjecaj na razliku između točke nul-naboja i

izoelektrične točke ima i način izvedbe eksperimenta. Kao što je ranije objašnjeno, tijekom elektroforetskih mjerenja dolazi do konstantnih promjena u ionskoj jakosti zbog dodatka HCl koje postaju kada je $\text{pH} < 3$. Do povećanja ionske jakosti ne dolazi tijekom potenciometrijskih masenih titracija gdje se suha tvar dodaje u vodenu otopinu elektrolita konstantne ionske jakosti. Unatoč tome što se tijekom masene titracije masa dijamantnih čestica i pH suspenzije mijenjaju, ionska jakost ostaje ista. Sva opisana opažanja dovode do zaključaka da značajna razlika između točke nul-naboja i izoelektrične točke je posljedica utjecaja ionske jakosti na točno mjerenje vrijednosti izoelektrične točke.

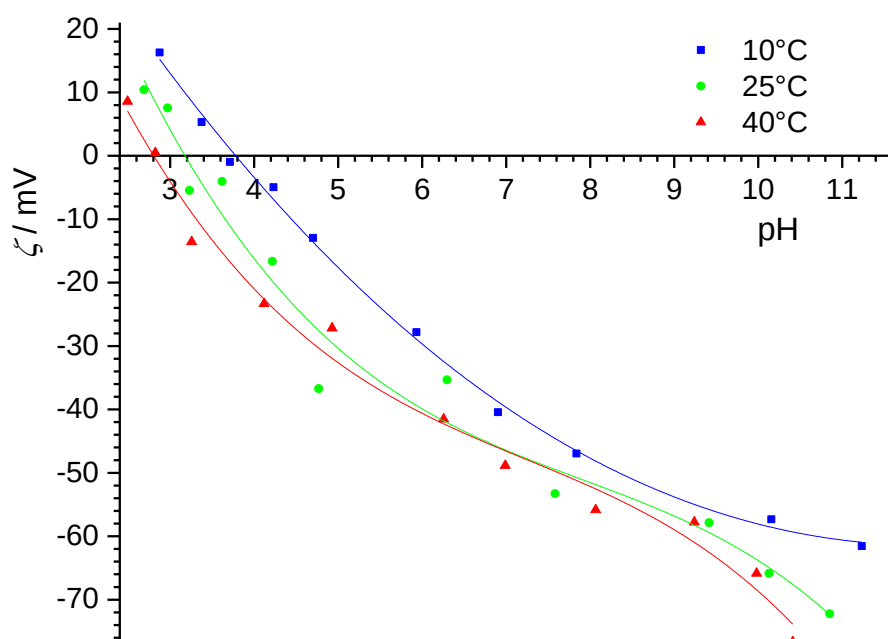
Proces asimetrične asocijacije protuiona unutar IWL je u suprotnosti sa opaženim procesom kompresije IWL, uslijed povećanja ionske jakosti, kod dijamantnog kristala. Bitno je za primijetiti na slici 5.36 da utjecaj asimetrične asocijacije protuiona slabi porastom ionske jakosti. Odnosno, smanjenje izmjerenih vrijednosti elektrokinetičkog potencijala je jače kada se uspoređuju mjerenja napravljena pri ionskim jakostima od 2 mmol dm^{-3} i 10 mmol dm^{-3} , nego kada se uspoređuju mjerenja napravljena pri dvjema višim ionskim jakostima (10 mmol dm^{-3} i 100 mmol dm^{-3}). Ovakvo ponašanje sugerira da su asimetrična asocijacija protuiona i kompresija IWL kompeticijski efekti. Asimetrična asocijacija protuiona je dominantni efekt kada je izložena površina materijala velika, te je samim time ukupni volumen IWL velik. S porastom koncentracije protuiona u ostatku otopine/suspenzije više je energije potrebno da bi protuioni ušli u IWL te stoga kompresija IWL postaje energetski povoljniji i dominantniji efekt. Monokristal dijamanta ima relativno malu površinu izloženu prema elektrolitu naspram suspendiranih čestica. Stoga je prilikom mjerenja površinskog potencijala dijamantnog monokristala pri višim ionskim jakostima zamijećen isključivo kompresijski efekt. U suspenzije dijamantnih čestica izložena površina je drastično veća te je pri relativno niskim koncentracijama protuiona dominantni efekt asimetrična asocijacija protuiona. No pri visokim koncentracijama protuiona dolazi do slabljenja efekta asimetrične asocijacije protuiona i jačanja efekta kompresije IWL.

U konačnici nužno je istaknuti da kod kompresije IWL ne dolazi do pomaka u vrijednostima izoelektrične točke, točke nul-naboja i nul-potencijala. Odnosno kod kompresije IWL uvjet elektroneutralnosti je očuvan. U slučaju asimetrične asocijacije protuiona uvjet elektroneutralnosti je narušen te dolazi do utjecaja protuiona na izmjerene vrijednosti izoelektrične točke, točke nul-naboja i nul-potencijala.

Elektrokinetički potencijal dijamantnih čestica pri niskoj ionskoj jakosti ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$) može se direktno uspoređivati sa izmjerenim elektrokinetičkim potencijalom dijamantnog monokristala (Slika 5.12). Izoelektrična točka dijamantnih čestica pri 25°C je značajno pomaknuta prema kiselom dijelu pH spektra ($\text{pH}_{\text{iep}} = 2,2$) naspram točke nul-naboja dijamantnih čestica ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 3,7$). U sličnoj usporedbi izoelektrične točke i točke nul-naboja dijamantnih čestica objašnjeno je da do pomaka dolazi isključivo zbog utjecaja ionske jakosti na preciznost određivanja izoelektrične točke. Isto objašnjenje može vrijediti i u ovom slučaju zbog ranije objašnjenog različitog utjecaja kompresije IWL i asimetrične asocijacije protuiona na poziciju izoelektrične točke. Ipak mora se uzeti u obzir da se u ovom slučaju također radi o dva različita materijala. Prijašnja istraživanja na metalnim oksidima su pokazala značajan utjecaj mikroskopske strukture površine na strukturu, naboje i potencijale unutar IWL.^{38,156} Tako bi izmjerena razlika između dva materijala mogla biti posljedica različitih vrsta ploha. Kod dijamantnog monokristala izložena ploha je isključivo (100), dok kod čestica su potvrđene barem tri različite orijentacije dijamanta ((100), (111), (110)).^{82,168,169} Isto tako opaženi pomak izoelektrične točke prema nižim ionskim jakostima je značajka OH-terminiranih dijamanta. Härtly i suradnici su pokazali snimajući potencijal strujanja H-terminiranog i OH-terminiranog dijamantnog monokristala da OH-terminirani dijamant ima izoelektričnu točku u području $\text{pH} < 2$, dok H-terminirani dijamant posjeduju izoelektričnu točku između $\text{pH} = 3 - 4$.⁸⁴

5.2.5.2. Rezultati za grafitne čestice

Ovisnost elektrokinetičkog potencijala grafitnih čestica o pH pri različitim temperaturama prikazana je na slici 5.37. Kao i kod dijamanta oblik krivulje ovisnosti elektrokinetičkog potencijala o pH suspenzije je sličan pri svim mjerenim temperaturama. Što ukazuje da nema promjene u fundamentalnim procesima unutar IWL, nego samo u omjeru konstanti ravnoteža koje opisuju procese unutar IWL. Odnosno, vrsta i utjecaj potencijal-odredbenih iona je isti u promatranim slučajevima, ali se mijenja pozicija izoelektrične točke. U slučaju grafitnih čestica zabilježen je najveći utjecaj temperature na pH vrijednosti izoelektrične točke te se one mijenjaju u području od 2,7 – 3,7 (Tablica 5.8). Na ovako širok raspon najvjerojatnije utječe povećanje ionske jakosti kada je $\text{pH} < 3$ te ranije opisani problemi sa određivanjem izoelektrične točke pri visokim temperaturama.



Slika 5.37. Elektrokinetički potencijal grafitnih čestica prilikom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl pri različitim temperaturama. $\gamma = 0,40 \text{ g dm}^{-3}$, $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$.

U slučaju grafitnih čestica dobiveno je da se povećanjem temperature vrijednost izoelektrične točke pomiče prema nižim pH vrijednostima. Kao i u slučaju potencijala strujanja pH vrijednost izoelektrične točke se pomiče prema nižim pH vrijednostima povećanjem temperature.

Tablica 5.8. Vrijednosti izoelektrične točke grafitnih čestica pri različitim temperaturama. $\gamma = 0,40 \text{ g dm}^{-3}$, $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$.

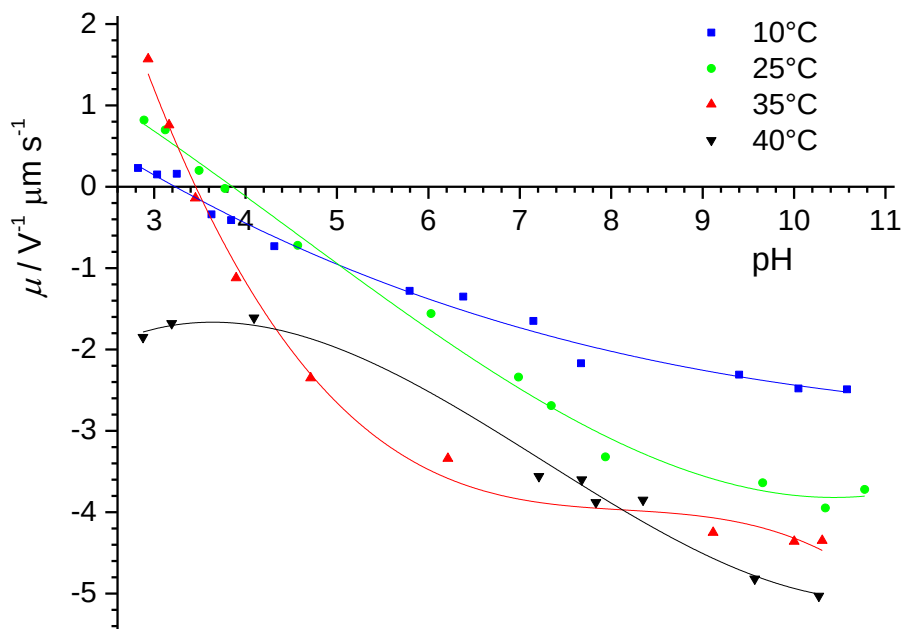
$\theta / ^\circ\text{C}$	pH_{iep}
10	3,7
25	3,2
40	2,7

Treba uzeti u obzir i mogući utjecaj protuiona na izmjerene vrijednosti izoelektrične točke pri određenoj temperaturi. Ranije je pokazano da kod grafitnih pločica dolazi do vezanja kloridnih iona na površinu grafita. Isti proces se opravdano može očekivati i u slučaju grafitnih čestica pošto površinski sastav grafitnih čestica i pločica nije različit kao npr. u slučaju čestica dijamanta i dijamantnog monokristala. Također, pri 25 °C, izoelektrična točka grafitnih čestica ($\text{pH}_{\text{iep}} = 3,2$) je značajno pomaknuta prema kiselom pH području naspram točke nul-naboja ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,6$). Ovako velik pomak se ne može objasniti utjecajem ionske jakosti kao u slučaju dijamanta, pošto izmjerena vrijednost izoelektrične točke nije u jako kiselom pH području te se dodatkom kiseline tijekom titracije ionska jakost značajno ne

mijenja. Uzimajući u obzir veliku razliku od 2,4 pH jedinice između točke nul-naboja i izoelektrične točke, možemo zaključiti da u slučaju grafitnih čestica, kao i kod pločice grafita, dolazi do vezanja kloridnih iona na površinu čestica.

5.2.5.3. Rezultati za CNT čestice

U slučaju CNT čestica elektrokinetički potencijal se nije mogao izmjeriti. Prilikom elektroforetskih mjerenja mjeri se pokretljivost čestica u električnom polju. Izmjerena pokretljivost (mobilnost) čestica preračunava se u elektrokinetički potencijal na temelju jednadžbe Smoluchowskog (2.53) koja vrijedi samo za sferne čestice koje imaju tanke međupovršinske slojeve. U slučaju ugljikovih nanocijevi ova aproksimacija ne vrijedi te ne postoji odgovarajući model pa elektrokinetički potencijal nije računat. Umjesto toga rezultati su iskazani kao izmjerene vrijednosti elektroforetske pokretljivosti CNT čestica pri različitim pH vrijednostima (Slika 5.38). Također kod CNT čestica mjerenja su rađena pri 4 različite temperature pošto je pri 40 °C vrijednost izoelektrične točke manja od $\text{pH} < 2,5$. Smanjenjem temperature na 35 °C smanjen je utjecaj termalnog gibanja na pouzdanost i reproducibilnost mjerenja, te je izoelektrična točka uspješno određena.



Slika 5.38. Elektroforetska pokretljivost CNT čestica prilikom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl pri različitim temperaturama. $\gamma = 0,05 \text{ g cm}^{-3}$, $I_{c,0} = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$

Kao i u slučaju dijamantnih čestica, temperaturna ovisnost izoelektrične točke CNT čestica ne posjeduje jasan slijed. Najvjerojatniji uzrok nepostojanja slijeda je temperaturna ovisnost termodinamičkih parametara površinskih reakcija.

Tablica 5.9. Vrijednosti izoelektrične točke CNT čestica pri različitim temperaturama. $\gamma = 0,05 \text{ g dm}^{-3}$, $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$.

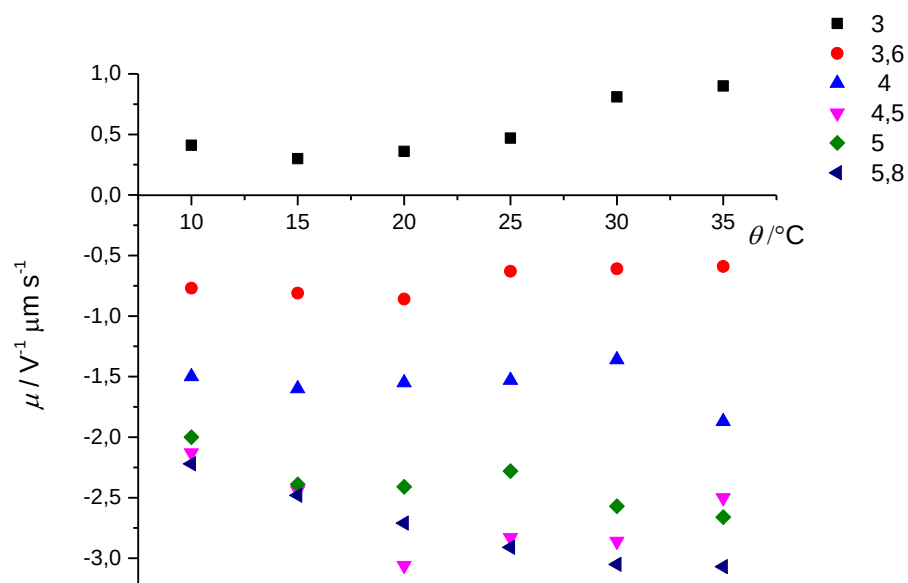
$\theta / ^\circ\text{C}$	pH_{iep}
10	3,2
25	4,0
35	3,5
40	< 3

Kod CNT čestica je također primijećen utjecaj temperature na oblik funkcije elektroforetske pokretljivosti o pH. Činjenica da je u slučaju CNT čestica prikazana elektroforetska pokretljivost, a kod ostalih materijala elektrokinetički potencijal nema utjecaj na rezultat pošto se elektrokinetički potencijal dobiva preračunavanjem vrijednosti elektroforetske pokretljivosti (2.52). Iz slike 5.38 vidljivo je da povećanjem temperature funkcija elektroforetske pokretljivosti o pH postaje zakrivljenija. Tako je pri 10 °C nagib navedene funkcije gotovo pa konstantan kroz cijelo pH područje. Pri 35 °C nagib funkcije je gotovo nula kroz cijelo lužnato područje ali pri vrijednostima $\text{pH} < 6$ nagib postaje značajno negativan.

Također primijećen je utjecaj temperature na vrijednosti elektroforetske pokretljivosti u lužnatom području koje se mijenjanju od $-2 \text{ V}^{-1}\mu\text{ms}^{-1}$ pri 10 °C do čak $-5 \text{ V}^{-1}\mu\text{ms}^{-1}$ pri 40 °C. Utjecaj temperature na vrijednosti elektroforetske pokretljivosti može se objasniti termalnim gibanjem čestica koje raste sa porastom temperature. Također porastom temperature dolazi do smanjenja u viskoznosti otapala čime se smanjuje utjecaj elektroforetske retardacije na pokretljivost čestica.

Kako bi se dodatno istražio primijećeni utjecaj temperature na oblik funkcije elektroforetske pokretljivosti o pH napravljen je dodatni eksperiment u kojem je pripravljeno 6 suspenzija CNT čestica različitih pH vrijednosti (3, 3,6, 4, 4,5, 5, 5,8) ali iste masene koncentracije i ionske jakosti ($\gamma = 0,05 \text{ g dm}^{-3}$, $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$). Elektroforetska pokretljivost CNT čestica u navedenim suspenzijama snimana je pri 7 različitih temperatura (10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C) te su rezultati prikazani na slici 5.39. Ovaj način izvođenja eksperimenta je sličan prethodnom uz razliku da se ne izvodi potenciometrijska titracija suspenzije. Time se eliminiraju bilo kakvi utjecaji potenciometrijske titracije na

mjerenje elektroforetske pokretljivosti kao što je promjena ionske jakosti, prijenos suspenzija, upotreba UZV sonde i sl.



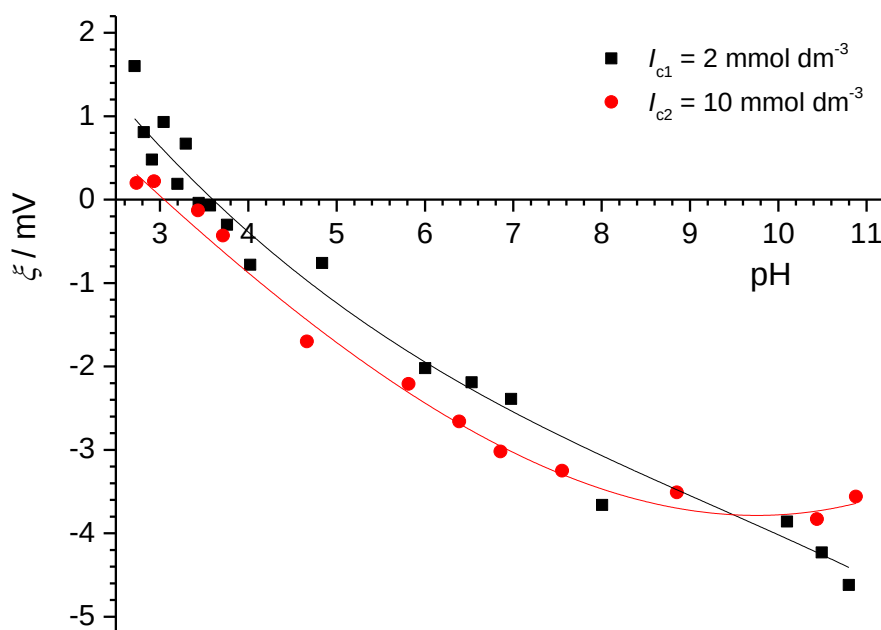
Slika 5.39. Temperaturna ovisnost elektroforetskih pokretljivosti CNT čestica određenih pH vrijednosti. $\gamma = 0,05 \text{ g cm}^{-3}$, $I_{c,0} = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Svrha navedenog mjerenja nije određivanje izoelektrične točke kao u ranijem slučaju nego ispitivanje utjecaja temperature na elektroforetsku pokretljivost pri različitim uvjetima unutar IWL. Kao što je ranije objašnjeno u blizini izoelektrične točke dolazi do slabljenja elektrostatskih doprinosa. U ovom posebno dizajniranom eksperimentu može se ispitivati utjecaj temperature kada su elektrostatski doprinosi zanemarivi (kada je elektroforetska pokretljivost čestica niska) i kada oni jačaju (kada je elektroforetska pokretljivost čestica visoka).

Iz prikazanih rezultata na slici 5.39 vidljivo je da postoje dva različita temperaturna slijeda. Kod čestica niske elektroforetske pokretljivosti ($\text{pH} = 3$ i $3,6$), kod kojih su elektrostatski doprinosi slabi, povišenjem temperature dolazi do porasta elektroforetske pokretljivosti. Kod čestica s visokom elektroforetskom pokretljivosti ($\text{pH} > 4$), kod kojih su elektroforetski doprinosi značajniji, dolazi do smanjenja elektroforetske pokretljivosti. Ovakvo ponašanje sustava upućuje na različit utjecaj temperature na akumulaciju potencijal-odredbenih ioni i protuioni unutar IWL. Kod suspenzije čiji je $\text{pH} = 4$ nema značajnog utjecaja temperature na elektroforetsku pokretljivost. Odnosno ona predstavlja granični slučaj gdje je utjecaj temperature na potencijal-odredbene ione balansiran utjecajem temperature na protuione.

Opisani utjecaji su u skladu s promjenama u obliku funkcije elektroforetske pokretljivosti o pH primijećeni na slici 5.38. Tamo je povišenje temperature dovelo do snižavanja elektroforetske pokretljivosti kada je $\text{pH} > 4$, odnosno kada su elektrostatski doprinosi značajni. Dok bi u blizini izoelektrične točke razlike u elektroforetskoj pokretljivosti bile male, sa iznimkom izmjerene elektroforetske pokretljivosti pri 40 °C.

U konačnici je određen utjecaj ionske jakosti na izoelektričnu točku CNT čestica ponavljanjem mjerenja pri 25 °C sa povišenom ionskom jakošću ($I_c = 17 \text{ mmol dm}^{-3}$). Usporedba mjerenja napravljenih pri različitim ionskim jakostima prikazana je na slici 5.40.



Slika 5.40. Elektroforetska pokretljivost CNT čestica prilikom potenciometrijske titracije pri različitim ionskim jakostima. $\gamma = 0,05 \text{ g cm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ °C}$.

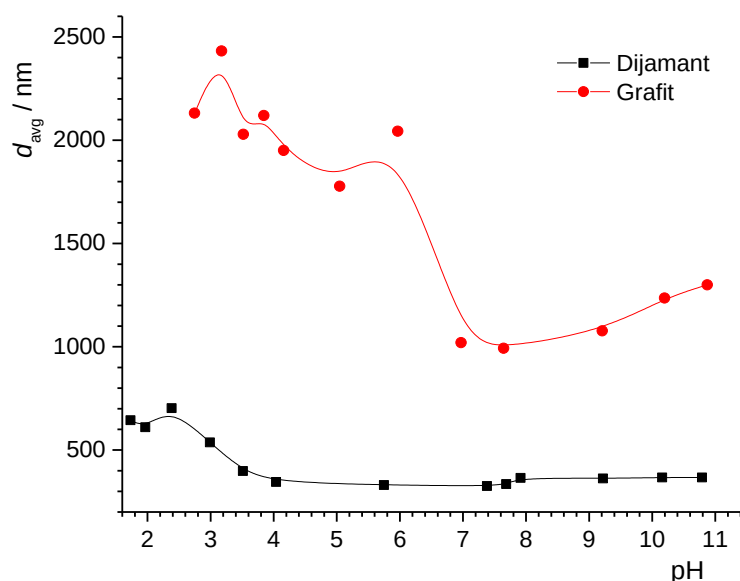
Isto kao i u slučaju dijamanta pokazano je da ionska jakost ne utječe na oblik krivulje te dolazi isključivo do pomicanja elektroforetske pokretljivosti prema nižim vrijednostima. Kao i u slučaju dijamanta ovaj efekt je karakterističan za asimetričnu asocijaciju protuiona pri čemu dolazi do jače akumulacije kloridnih iona unutar IWL, naspram natrijevih iona.

Za razliku od dijamanta, kod CNT čestica ne dolazi do značajne razlike u iznosima točke nul-naboja ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 3,8$) i izoelektrične točke ($\text{pH}_{\text{iep}} = 4,0$). Ovo sugerira da je pri niskim ionskim jakostima ($I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$) akumulacija protuiona unutar IWL i dalje simetrična. Odnosno da je uvjet elektroneutralnosti očuvan. Tek pri višim ionskim jakostima je akumulacija kloridnih iona energetski povoljnija od akumulacije natrijevih iona što dovodi do asimetrične akumulacije protuiona i narušavanja uvjeta elektroneutralnosti.

5.2.6. Mjerenje hidrodinamičkog promjera čestica

Hidrodinamički promjer čestica u ovisnosti o pH suspenzije je određen mjerenjem raspršenja svjetlosti (DLS). Mjerenja su rađena paralelno sa mjerenjima elektrokinetičkog potencijala pri 25 °C. Hidrodinamički promjer čestica određen je samo za dijamant i grafit. U slučaju CNT čestica nije bio određen pošto su cilindričnog oblika dok korišteni Stokesov model vrijedi isključivo za sferične čestice. Za razliku od elektrokinetičkog potencijala, masena koncentracija suspenzija ima manji utjecaj na oblik funkcije ovisnosti hidrodinamičkog promjera čestice o pH te je stoga moguće uspoređivati dobivene rezultate između dijamanta i grafita.

Slika 5.41 prikazuje pH ovisnost hidrodinamičkog promjera dijamantnih i grafitnih čestica. Hidrodinamički promjer dijamantnih čestica ($d_{\text{avg}}(\text{pH} > 4) = 350 \text{ nm}$), daleko od područja izoelektrične točke, je značajno manji nego grafitnih čestica ($d_{\text{avg}}(\text{pH} > 7) = 1000 \text{ nm}$). Maksimalni hidrodinamički promjer dijamantnih i grafitnih čestica se nalazi u blizini njihovih izoelektričnih točaka što sugerira da je povećanje hidrodinamičkog promjera posljedica agregacije čestica. Do agregacije dolazi uslijed smanjenja odbojnih sila između koloidnih čestica, što se dešava kada je elektrokinetički potencijal i površinski naboj nizak.



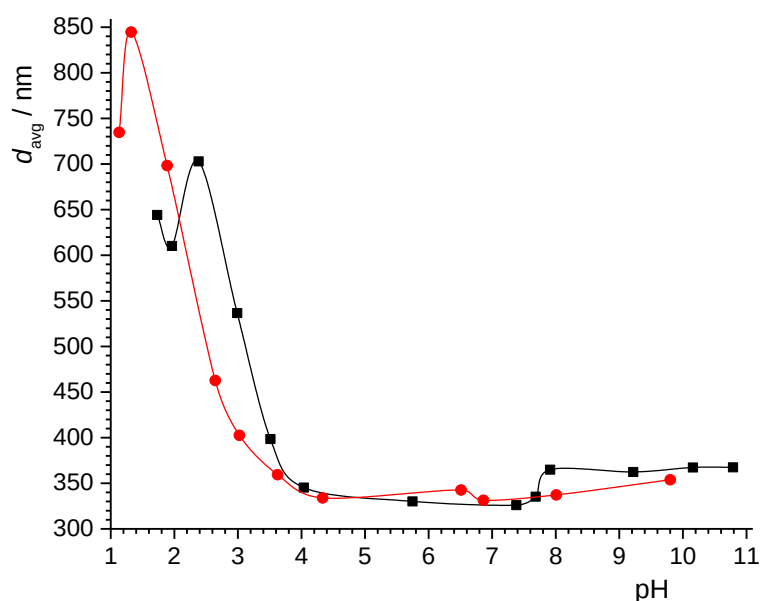
Slika 5.41. Prosječni hidrodinamički promjer čestica dijamanta ($\gamma = 0.06 \text{ g dm}^{-3}$) i grafita ($\gamma = 0.40 \text{ g dm}^{-3}$) prilikom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl. $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ °C}$.

Zanimljivo je primijetiti da se pH pri kojem dolazi do početka agregacije čestica značajno razlikuje između dijamanta i grafita. Dijamantne čestice počinju agregirati tek pri pH vrijednostima nižima od $\text{pH} < 4$, dok kod grafitnih čestica dolazi do agregacije već pri vrijednostima $\text{pH} < 7$. Ovakva ovisnost hidrodinamičkog promjera o pH je u skladu s ranije

prikazanima ovisnostima elektrokinetičkog potencijala o pH, odnosno u skladu s određenim izoelektričnim točkama ova dva materijala. U slučaju dijamanta (Slika 5.36) elektrokinetički potencijal čestica se slabo mijenja u lužnatom i neutralnom pH području dok pri $\text{pH} < 4$ dolazi do naglog smanjenja u elektrokinetičkom potencijalu što olakšava agregaciju čestica. Kod grafita (Slika 5.38) elektrokinetički potencijal se počinje smanjivati ispod $\text{pH} < 7$.

Unatoč različitim oblicima krivulja između dijamantnih i grafitnih čestica omjer maksimalnog i prosječnog hidrodinamičkog promjera je sličan te iznosi 2 za dijamantne čestice i 2,4 za grafitne čestice što znači da se u blizini izoelektrične točke veličina čestice poveća oko dva puta.

Ispitan je i utjecaj ionske jakosti na hidrodinamički promjer dijamantnih čestica (Slika 5.42). Izmjereni podatci pokazuju da ionska jakost ne utječe na hidrodinamički promjer dijamantnih čestica u pH području iznad $\text{pH} > 4$. Pošto ionska jakost ima utjecaj na elektrokinetički potencijal dijamantnih čestica u navedenom području (Slika 5.37) može se zaključiti da određeni prosječni hidrodinamički promjer čestica dijamanta odgovara ne agregiranim česticama.



Slika 5.42. Prosječni hidrodinamički promjer čestica dijamanta prilikom potenciometrijske titracije vodene otopine NaCl pri različitim ionskim jakostima (■ = 1 mmol dm^{-3} ; ● = 100 mmol dm^{-3}). $\gamma = 0.06$; $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pri pH vrijednostima nižima od $\text{pH} < 4$ dolazi do utjecaja ionske jakosti na hidrodinamički promjer dijamantnih čestica. Povećanjem ionske jakosti nagib krivulje $d_{\text{avg}}(\text{pH})$ sporije raste što je u skladu s podacima o povećanju elektrokinetičkog potencijala i teže agregacije čestica u navedenom pH području. Maksimum agregacije dijamantnih čestica u oba slučaja se nalazi

u blizini izoelektrične točke. Pri tome maksimalna izmjerena vrijednost hidrodinamičkog promjera je značajno veća pri višoj ionskoj jakosti.

5.3. Termodinamički parametri distribucije potencijal-odredbenih iona između IWL i ostatka otopine

Termodinamički parametri distribucije potencijal-odredbenih iona između IWL i ostatka otopine određeni su upotrebom Van't Hoffove jednadžbe i mjerenja ravnotežnih parametara promatranih reakcija. U teorijskoj osnovici (poglavlje 3.1.2) je napravljena poveznica između distribucijskog modela i Van't Hoffove jednadžbe te je dobivena jednadžba 3.15 pomoću koje se iz temperaturne ovisnosti točke nul-naboja ili izoelektrične točke može izračunati standardna reakcijska entalpija ($\Delta_r H^\circ$ (ukupna)) za ulazak hidronijevih iona u unutarnji sloj IWL i istiskivanje hidroksidnih iona iz IWL u ostatak otopine (poglavlje 3.2). Standardna reakcijska entalpija se određuje iz nagiba pravca (a) po jednadžbi:

$$\Delta_r H^\circ (\text{ukupna}) = -2R \ln(10)a + \Delta_r H^\circ (\text{H}_2\text{O}) \quad (5.3)$$

Standardna reakcijska Gibbsova energija za navedenu reakciju se može odrediti na temelju pH vrijednosti točke nul-naboja ili izoelektrične točke pri 25 °C. Račun se temelji na poveznici standardne reakcijske Gibbsove energije i točke elektroneutralnosti preko omjera konstanti ravnoteže za distribuciju hidronijevih i hidroksidnih iona unutar IWL (2.43 i 3.3). Iz dobivenih vrijednosti standardne reakcijske Gibbsove i entalpijske energije konačno se može odrediti i standardna reakcijska entropija korištenjem definicijske jednadžbe za Gibbsovu energiju (3.4).

Standardna reakcijska Gibbsova energija, standardna reakcijska entalpijska energija i standardna reakcijska entropija ulaska hidronijevih iona u unutarnji sloj IWL i istiskivanja hidroksidnih iona u ostatak otopine predstavljaju termodinamičke parametre distribucije potencijal-odredbenih iona unutar IWL. Navedene termodinamičke vrijednosti daju kompletnu sliku o spontanosti i energetske povoljnosti procesa koji dovode do nabijanja međupovršinskog sloja vode uz inertne materijale te također daju uvid u promjene u uređenosti promatranih sustava.

5.3.1. Utjecaj elektrostatskih doprinosa

Prilikom primjene Van't Hoffove jednadžbe na određivanje termodinamičkih parametara distribucije potencijal-odredbenih iona nužno je paziti na dvije stvari. Prvo, određena

termodinamička ovisnost točke nul-naboja i izoelektrične točke nužno mora biti linearna. Nelinearna ovisnost ukazuje na temperaturnu ovisnost entalpijskih i entropijskih doprinosa te je njihovo određivanje onda moguće na temelju temperaturne ovisnosti toplinskog kapaciteta sustava. U slučaju elektroforetskog mjerenja elektrokinetičkog potencijala dijamantnih i CNT čestica nije dobiven temperaturni slijed te stoga ti podatci neće biti korišteni za određivanje termodinamičkih parametara. U slučaju elektroforetskog određivanja izoelektrične točke grafitnih čestica dobiven je temperaturni slijed ali prilikom analize rezultata potrebno je imati na umu da je metoda mjerenja elektroforetske pokretljivosti bila nepouzdana pri visokim temperaturama.

Drugi uvjet nužan za pouzdano određivanje termodinamičkih parametara korištenjem Van't Hoffove jednadžbe jest uvjet elektroneutralnosti. Uvjet elektroneutralnosti je ključna aproksimacija korištena prilikom povezivanja triju jednadžbi distribucijskog modela koje definiraju raspodjelu potencijal-odredbenih iona (2.38 – 2.40). Da bi se površina nalazila u stanju elektroneutralnosti sustav mora biti u točki nul-potencijala ($\psi_0 = 0$), točki nul-naboja ($\sigma_0 = 0$), i u izoelektričnoj točki ($\zeta = 0$). Tek ako su sva tri uvjeta zadovoljena možemo reći da je sustav u stanju elektroneutralnosti. Ako sustav ne zadovoljava uvjet elektroneutralnosti daljnji izvod, na način na koji je prezentiran u poglavlju 2.1.5, nije moguć te samim time nije moguće povezivanje distribucijskog modela sa Van't Hoffovom jednadžbom na taj način. Nadalje, uvjet elektroneutralnosti je nužan kako bi se eliminirali elektrostatski doprinosi određenim termodinamičkim parametrima. Iz navedenih razloga prije određivanja termodinamičkih parametara nužno je pokazati da uvjet elektroneutralnosti vrijedni i promatranim sustavima.

Zadovoljava li ispitivani sustav uvjet elektroneutralnosti moguće je ispitati na dva načina. Prvi je ponavljanjem mjerenja pri različitim ionskim jakostima i određivanjem točke nul-naboja i izoelektrične točke pri različitim ionskim jakostima. Drugi je uspoređivanjem određenih točaka nul-naboja i izoelektričnih točaka pri istim ionskim jakostima. Tablica 5.10 prikazuje sumarno sve određene točke nul-naboja i izoelektrične točke čestica i ravnih ploha određenih u sklopu ove disertacije. I dok nisu uspješno određene sve karakteristične točke sustava (pH_{iep} , pH_{pzc} , pH_{pzp}) za sve materijale dobiveni podatci u kombinaciji sa podacima o utjecaju ionske jakosti su dovoljni da se odredi da li ispitivani sustavi zadovoljavaju uvjet elektroneutralnosti.

Tablica 5.10. Određene točke nul-naboja i izoelektrične točke različitih inertnih materijala. $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Materijali	Ravne plohe	Čestice	
	pH _{iep}	pH _{pzc}	pH _{iep}
PTFE	3,1	3,2 ¹⁵⁷	3,7 ¹⁶⁷
Dijamant	3,7	3,5	2,2
Grafit	3,3	5,6	3,2
Grafen	3,8	–	–
CNT	–	3,8	4,0

Kod PTFE je uspješno određena izoelektrična točka ravne plohe (pH_{iep} = 3,1), te su iz literature uzeti podatci o točki nul-naboja (3,2)¹⁵⁷ i izoelektričnoj točki (3,7)¹⁶⁷ za PTFE čestice. Iako su mjerenja napravljena na različitom tipu PTFE (ravna ploha i čestice) dobiveni podatci se i dalje mogu uspoređivati. Sastav PTFE pločice i čestica je identičan te pošto se radi o polimeru u oba slučaja bi iste površinske skupine trebale biti izložene vodenoj otopini elektrolita. Slaganje između određenih točaka je zadovoljavajuće te se može zaključiti da sustav PTFE / vodena otopina elektrolita zadovoljava uvjet elektroneutralnosti.

Kod dijamantnog monokristala je uspješno određena izoelektrična točka (pH_{iep} = 3,7), dok su kod dijamantnih čestica određene točka nul-naboja (pH_{pzc} = 3,5) i izoelektrična točka (pH_{iep} = 2,2). U slučaju dijamanta postoji značajna razlika između monokristala i čestica zbog ploha različitih orijentacija koje su izložene vodenoj otopini elektrolita. U slučaju dijamantnog monokristala pokazano je da on zadovoljava uvjet elektroneutralnosti provjerom utjecaja ionske jakosti na površinski potencijal. Pokazano je da povećanje ionske jakosti ne utječe na izoelektričnu točku, odnosno da dolazi do kompresije IWL koja ne utječe na stanje elektroneutralnosti. U slučaju dijamantnih čestica postoji velika razlika između određene točke nul-naboja i izoelektrične točke no razlika je objašnjena kao posljedica promjene ionske jakosti uslijed potenciometrijske titracije suspenzije dijamantnih čestica. Kada se uzme u obzir bliska vrijednost točke nul-naboja dijamantnih čestica i izoelektrične točke dijamantnog monokristala može se uvjetno pretpostaviti da je kod dijamantnih čestica uvjet elektroneutralnosti također zadovoljen.

Grafit predstavlja sustav u kojem je dokazano da uvjet elektroneutralnosti ne vrijedi. Kod grafitne elektrode je dokazano da dolazi do vezanja kloridnih iona na površinu grafita testom s otopinom amonijaka. U slučaju grafitnih čestica isti test nije rađen ali velika razlika između određene točke nul-naboja (pH_{pzc} = 5,6) i izoelektrične točke (pH_{iep} = 3,2) pokazuje da se isti

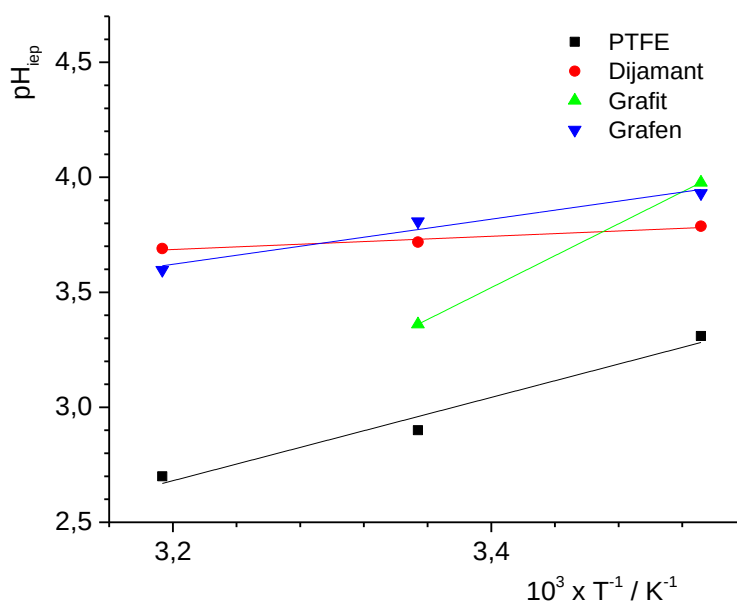
proces odvija i na česticama. Za razliku od dijamantnih čestica ovdje se dobivena razlika ne može objasniti posljedicom promjene ionske jakosti suspenzije uslijed dodatka kiseline ili lužine tijekom potencijometrijske titracije pošto je određena izoelektrična točka iznad $\text{pH} > 3$.

Za sustav grafen / vodena otopina elektrolita određena je samo izoelektrična točka. Podatak sam po sebi nije dovoljan da se pokaže da li grafen zadovoljava uvjet elektroneutralnosti. Određena izoelektrična točka je u skladu s ostalim materijalima kod kojih je dosada potvrđena elektroneutralnost sustava te je također oblik funkcije ovisnosti elektrokinetičkog potencijala sličniji dijamantu nego grafitu. Na temelju tih navedenih promatranja može se pretpostaviti da uvjet elektroneutralnosti vrijedi i za sustav grafena u vodenoj otopini elektrolita.

CNT čestice su primjer sustava koji zadovoljava uvjet elektroneutralnosti. Određena im je točka nul-naboja ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 3,8$) i izoelektrična točka ($\text{pH}_{\text{iep}} = 4,0$) te su obje pH vrijednosti dovoljno bliske da se može ustvrditi da sustav zadovoljava uvjet elektroneutralnosti. Porastom ionske jakosti dolazi do sniženja izoelektrične točke CNT što govori da pri visokim ionskim jakostima sustav ne bi zadovoljavao navedeni uvjet elektroneutralnosti.

5.3.2. Termodinamički parametri za ravne plohe

Termodinamički parametri distribucije hidronijevih i hidroksidnih iona između IWL i ostatka vodene otopine, u slučaju ravnih ploha, izračunati su na temelju temperature ovisnosti izoelektrične točke pločica, odnosno kristala (Slika 5.43). Podatci su dobiveni mjerenjem potencijala strujanja (Poglavlje 5.2.1). Svi ispitivani materijali su pokazali linearnu ovisnost izoelektrične točke o temperaturi te su izračunati termodinamički parametri dani u tablici 5.11. Termodinamički parametri nisu određeni za grafitnu pločicu pošto kod nje nije određena izoelektrična točka pri 40 °C.



Slika 5.43. Temperaturna ovisnost izoelektrične točke različitih inertnih ravnih ploha. $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Temperaturna ovisnost PTFE, dijamanta i grafena je slična. Kod sva tri materijala povišenje temperature uzrokuje pomak izoelektrične točke prema nižim pH vrijednostima. Ipak izračunata vrijednost standardne reakcijske entalpije je pozitivna samo u slučaju dijamanta i grafena dok je kod PTFE negativna. Vrijednost standardne reakcijske entalpije određuje se iz nagiba Van't Hoffove ovisnosti i entalpije autoionizacije vode. Prilikom računanja $\Delta_r H^\circ(\text{ukupna})$, standardna reakcijska entalpija autoionizacije vode ($\Delta_r H(\text{H}_2\text{O}) = 55,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) se oduzima od vrijednosti nagiba pravca (5.3). Tako da se negativna vrijednost $\Delta_r H^\circ(\text{ukupna})$ dobiva kada je nagib pravca jako pozitivan, dok kada je nagib pravca blago pozitivan $\Delta_r H^\circ(\text{ukupna})$ će biti pozitivna.

Tablica 5.11. Izračunati termodinamički parametri za proces izmjene hidroksidnih iona i hidronijevih iona u unutarnjem sloju IWL uz površinu ravnih inertnih ploha pri 25 °C. $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$.

	a / K	$\Delta_r G^\circ(\text{ukupna}) / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_r H^\circ(\text{ukupna}) / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_r S^\circ(\text{ukupna}) / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
PTFE	1804	46	-13	-199
Dijamant	875	38	22	-53
Grafen	975	37	19	-61

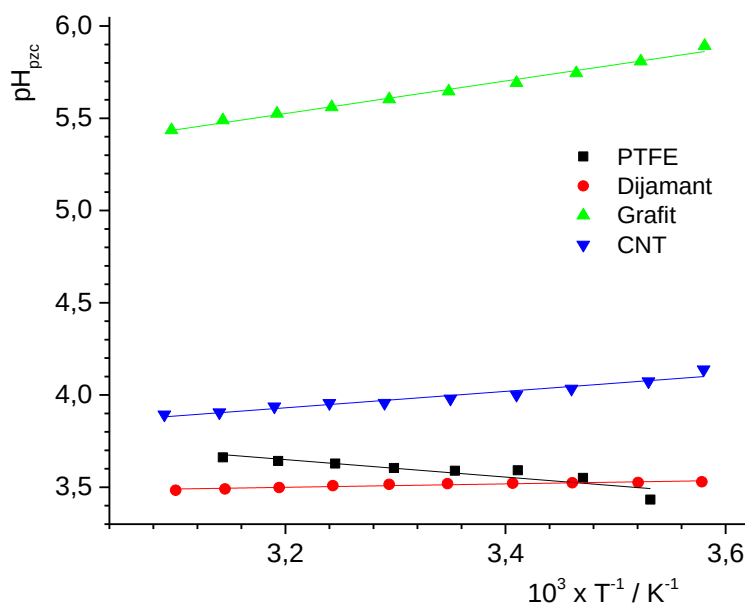
Određene vrijednosti standardne reakcijske Gibbsove energije su za sve materijale pozitivne što pokazuje da je ulazak hidronijevih iona u unutarnji sloj IWL i istiskivanje hidroksidnih iona van IWL nije spontan proces. Ovaj zaključak je u skladu s ranijim zaključcima donesenima na temelju pH vrijednosti izoelektrične točke. Razlog nespontanosti opisanog procesa je različit u slučaju PTFE, dijamanta i grafena. U sva tri slučaja standardna

reakcijska entropija je negativna što ukazuje da prilikom ulaska hidronijevih iona i izlaska hidroksidnih iona iz unutarnjeg sloja IWL sustav postaje „uređeniji“. Hidronijevi ioni u ostatku otopine narušavaju strukturu vodikovih veza dok se uz površinu orijentiraju kisikom prema površini a vodicima prema ostatku otopine čime doprinose stvaranju vodikovih veza.^{68,70} Kao posljedica opisanog efekta hidronijevih iona na molekule vode za očekivati je da njihovim ulaskom u unutarnji sloj voda postaje „uređenija“ te time se može objasniti negativna standardna reakcijska entropija.

PTFE se razlikuje od dijamanta i grafena u entalpijskim doprinosima. Dok je kod dijamanta i grafena standardna reakcijska entalpija pozitivna te time također doprinosi nespontanosti promatranog procesa u slučaju PTFE ona je negativna. To znači da je u slučaju PTFE energetski povoljnije da se hidronijevi ioni nađu uz površinu ravne plohe a hidroksidni ioni u ostatku otopine, dok je kod dijamanta i grafena obrnuto. Ovo bi moglo imati veze sa niskom površinskom energijom PTFE i njegovom visokom hidrofobnosti koja doprinosi okretanju kisika prema površini PTFE i olakšava stvaranje vodikovih veza između hidronijevog iona i ostatka otopine. To bi značilo da dijamant koji posjeduje visoku površinsku energiju te je hidrofilan onemogućava ovu vrstu interakcije između hidronijevih iona i vodene otopine te time povisuje energiju hidronijevih iona uz površinu.

5.3.3. Termodinamički parametri za čestice

Masenim titracijama pri različitim temperaturama (Poglavlje 5.2.4) određena je temperaturna ovisnost točke nul-naboja čestica PTFE, dijamanta, grafita i grafena (Slika 5.44). Za sve čestice određeni su termodinamički parametri za distribuciju hidronijevih i hidroksidnih iona između IWL i ostatka otopine. Kod čestica grafita izmjerena je velika razlika između pH vrijednosti točke nul-naboja i izoelektrične točke na temelju čega se može zaključiti da dolazi do specifične adsorpcije klorida na površinu grafita. Zbog toga u izračunate vrijednosti entalpije i entropije, u slučaju grafita, uključeni su i elektrostatski doprinosi pošto se sustav ne nalazi u točki elektroneutralnosti.



Slika 5.44. Temperaturna ovisnost točke nul-naboja različitih inertnih čestica. $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Svi ispitani inertni materijali pokazuju linearnu ovisnost točke nul-naboja o temperaturi te su na temelju njih određeni termodinamički parametri (Tablica 5.12). Dobiven nagib pravaca je pozitivan u svim slučajima osim kod PTFE gdje je dobiveni nagib pravca negativan. Ovo znači da kod dijamanta, grafita i CNT čestica povišenjem temperature dolazi do pomaka točke nul-naboja prema nižim pH vrijednostima. Odnosno da povišenjem temperature dolazi do povećanog afiniteta hidroksidnih iona prema površini čestica naspram hidronijevih iona. U slučaju PTFE ovisnost je obrnuta no to ne znači da je i utjecaj temperature na afinitet iona prema površini različit. Izračunate vrijednosti standardne reakcijske entalpije su kod svih materijala pozitivne što znači da je negativni nagib u slučaju PTFE čestica posljedica autoionizacije vode.

Tablica 5.12. Izračunati termodinamički parametri za proces izmjene hidroksidnih iona i hidronijevih iona u unutarnjem sloju IWL uz površinu inertnih čestica pri 25 °C. $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$.

	a / K	$\Delta_r G^\circ(\text{ukupna}) / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_r H^\circ(\text{ukupna}) / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_r S^\circ(\text{ukupna}) / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
PTFE	-473	39	74	117
Dijamant	92	39	52	45
Grafit	886	16*	22*	19*
CNT	445	35	39	11

* - U termodinamičke doprinose su uključeni elektrostatski doprinosi

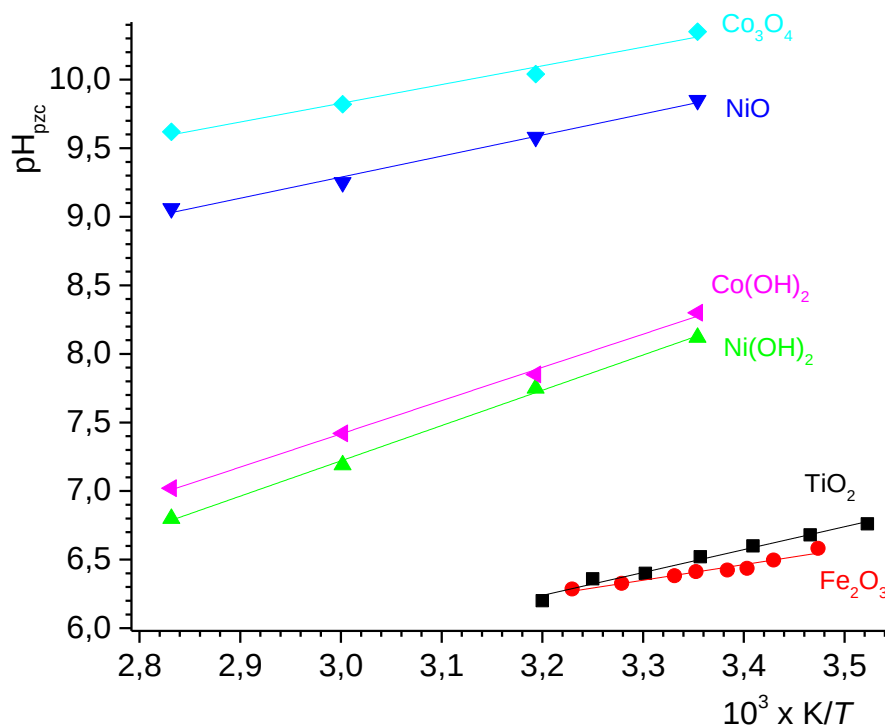
Kao i kod ravnih ploha, kod svih čestica su dobivene pozitivne vrijednosti standardne reakcijske Gibbsove energije što je u skladu sa svim dosadašnjim zaključcima i ukazuje da je proces ulaska hidronijevih iona u unutarnji sloj i istiskivanje hidroksidnih iona van u ostatak

otopine ne spontan proces. Zanimljivo je da u slučaju čestica taj proces je isključivo nepovoljan zbog entalpijskih doprinosa, dok su entropijski doprinosi povoljni.

U slučaju ravnih površina promatrani proces je bio nepovoljan zbog nepovoljnih entropijskih i entalpijskih doprinosa (osim u slučaju PTFE). Ovo indicira da u slučaju čestica zakrivljenost površine utječe na način na koji će hidronijevi i hidroksidni ioni „uređivati“ vodu oko čestica. Teško je za očekivati da ovakav utjecaj zakrivljenosti čestica može imati na ostatak vodene otopine nego je puno vjerojatnije da zakrivljenost utječe samo na molekule vode unutar IWL. Odnosno tijekom ulaska hidronijevih iona u unutarnji sloj oni više nisu u mogućnosti raditi vodikove veze sa molekulama vode u ostatku otopine te narušavaju postojeću „uređenost“ molekula vode unutar IWL.

Pozitivni standardne reakcijske entalpije potvrđuju da je, proces ulaska hidronijevih iona u unutarnji sloj i istovremeno istiskivanje hidroksidnih iona u ostatak otopine, energetski izuzetno nepovoljan proces koji zahtjeva utrošak energije od $39 - 74 \text{ kJ mol}^{-1}$.

5.3.4. Usporedba termodinamičkih parametara na inertnim površinama i metalnim oksidima
Međupovršinski sustavi u kojima je površina metalnog oksida u dodiru s vodenom otopinom elektrolita predstavljaju najistraživiji oblik sustava u koloidnoj i međupovršinskoj kemiji. Za potpuno objašnjenje procesa unutar IWL uz inertne površine korisno je usporediti ranije izračunate termodinamičke parametre za inertne površine sa literaturnim vrijednostima termodinamičkih parametara za metalne okside. Temperaturna ovisnost točke nul-naboja metalnih oksida je najučestaliji podatak u literaturi te su odabrane ovisnosti iz više različitih izvora prikazane na slici 5.45. Na temelju ranije prikazane poveznice između Van't Hoffove jednadžbe i modela površinske disocijacije (poglavlje 3.3) izračunati su termodinamički podatci za proces disocijacije površinske MO skupine i dani su u tablici 5.13.

Slika 5.45. Temperaturna ovisnost točke nul-naboja različitih čestica metalnih oksida. $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$,^{170,171}Tablica 5.13. Izračunati termodinamički parametri za proces disocijacije površinskih MO skupina pri 25 °C. $I_c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$.

	$\Delta_{\text{ads}}G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{ads}}H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{ads}}S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Co_3O_4	-65	-28	123
Co(OH)_2	-65	-28	124
NiO	-65	-28	123
Ni(OH)_2	-64	-28	120
TiO_2	-34	-21	44
Fe_2O_3	-37	-37	1

U slučaju metalnih oksida reakcijska Gibbsova energija je negativna, odnosno promatrani proces protonacije površinske MO skupine je spontan proces. Ovo je u skladu s promatranjima međupovršinskih slojeva na granici vodene otopine elektrolita i metalnih oksida gdje je uglavnom pri neutralnim pH vrijednostima ($\text{pH} = 7$) međupovršinski sloj pozitivno nabijen. Odnosno, za razliku od inertnih površina, potreban je značajan suvišak hidroksidnih iona (visoke pH vrijednosti) kako bi naboj unutar IWL bio neutralan.

Pošto su vrijednosti standardne reakcijske entropije pozitivne i kod inertnih površina (čestice) i kod površina metalnih oksida, razlog suprotne vrijednosti standardne reakcijske Gibbsove energije, između inertnih površina i površina metalnih oksida, nalazi se u

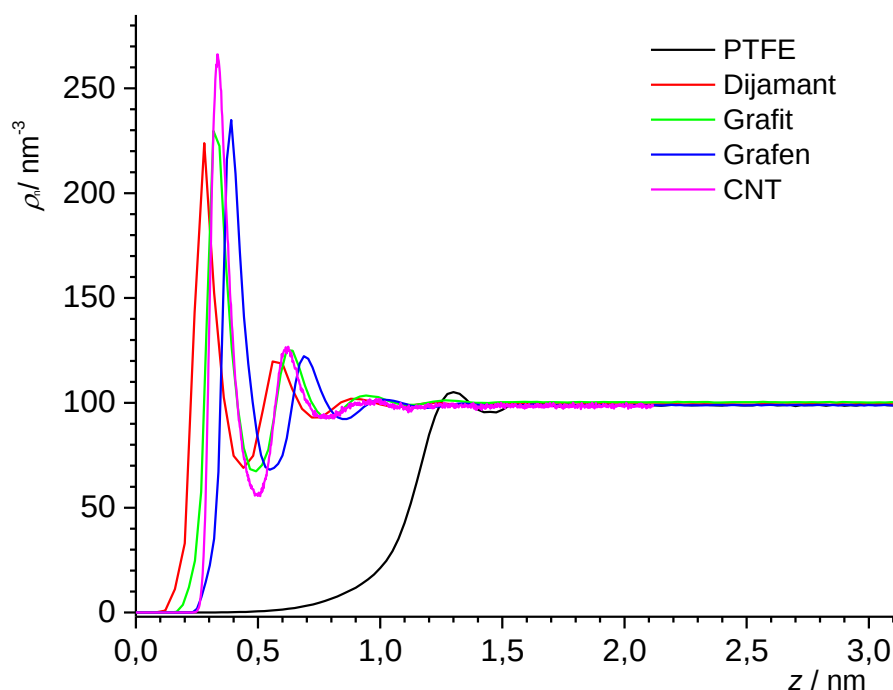
vrijednostima standardne reakcijske entalpije. Dok je reakcijska entalpija kod inertnih čestica svugdje pozitivna, u slučaju metalnih oksida ona je kod svih odabranih sustava negativna. Razlog ovakvih različitih vrijednosti reakcijske entalpije se najvjerojatnije nalazi u sposobnosti hidronijevog iona da se kemijski veže s površinom čestica. Odnosno ulazak hidronijevog iona iz ostatka otopine u unutarnji sloj IWL postaje spontan proces kada se hidronijevi ioni mogu kemijski vezati na površinu. Kod inertnih površina hidronijevi ioni se nemogu kemijski vezati za površinu što dovodi do nepovoljne reakcijske entalpije i otežanog ulaska hidronijevih iona u unutarnji sloj IWL iz ostatka vodene otopine IWL.

5.4. MD Simulacije

Molekulskom dinamikom (MD) simulirani su sljedeći međupovršinski sustavi: dijamant (100), PTFE, grafit, grafen i ugljikova nanocijev (CNT) u dodiru s vodenom otopinom NaCl, na način na koji je opisano u poglavlju 3.4. Sve simulacije su izvedene pri 300 K u NVT ansamblu s simulacijskim korakom od 2 fs. Vrijeme simulacija je iznosilo 100 ns u svim slučajevima osim kod PTFE, gdje je vrijeme simulacije iznosilo 80 ns. Podaci su analizirani na način da je prvih 50 ns odbačeno (vrijeme ekvilibriranja), u slučaju svih provedenih simulacija.

5.4.1. Raspodjela i orijentacija molekula vode unutar IWL

Raspodjela molekula vode uz različite inertne površine određena je preko brojčane gustoće te je prikazana na slici 5.46. Iz prikaza brojčane gustoće vode uz površinu može se odrediti pokazuje li površina hidrofobna ili hidrofilna svojstva.¹⁴¹ U slučaju hidrofobne površine očekuje se da su molekule vode odmaknute od površine te da je gustoća vode u njenom prvom sloju do površine tek blago viša u usporedbi s gustoćom vode u ostatku otopine. U slučaju hidrofilne površine očekuje se da je prvi vodeni sloj relativno blizu površine te da je gustoća vode u njemu značajno veća nego gustoća vode u ostatku otopine.



Slika 5.46. Brojčana gustoća molekula vode uz različite inertne površine.

Točne pozicije prvog maksimuma u brojčanoj gustoći vode te omjer gustoće vode u toj regiji naspram gustoće vode u ostatku otopine dani su u tablici 5.14. PTFE je jedina površina koja pokazuje hidrofobna svojstva odmičući molekule vode na udaljenost od 1,3 nm te je gustoća molekula vode u prvom sloju samo 1,06 puta veća nego u ostatku otopine. Svi ostali materijali pokazuju hidrofilna svojstva privlačeći molekule vode na udaljenost 0,3 – 0,4 nm od površine te također gustoća molekula vode u njenom prvom sloju iznosi 2,3 – 2,7 puta više nego u ostatku vodene otopine.

Tablica 5.14. Udaljenost prvog sloja vode od inertne površine (z_1) i omjer brojčane gustoće vode u prvom sloju naspram njezine vrijednosti u ostatku otopine ($\rho_1/\rho_{\text{ostatak}}$).

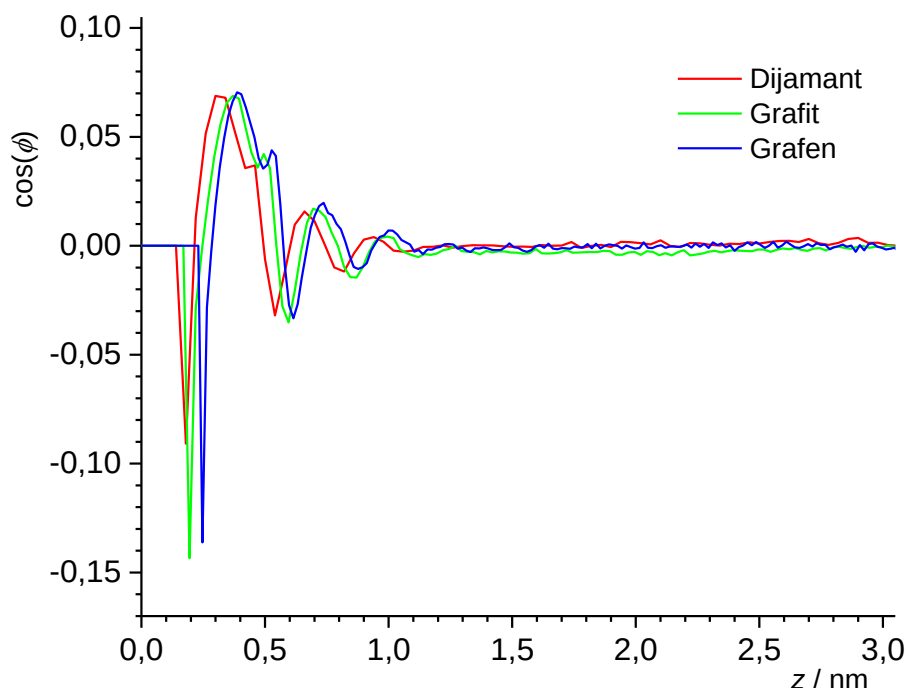
Površina	z_1 / nm	$\rho_1/\rho_{\text{ostatak}}$
PTFE	1,30	1,06
Dijamant	0,28	2,26
Grafit	0,32	2,31
Grafen	0,39	2,37
CNT	0,34	2,66

Dobivena informacija o hidrofobnosti i hidrofilnosti materijala dobivena MD simulacijama je u skladu s rezultatima određivanja slobodne površinske energije metodom prema Fowkesu (Poglavlje 5.1.2). Eksperimentalnim mjerenjima određeno je da PTFE posjeduje najnižu slobodnu površinsku energiju, dok dijamant posjeduje najvišu slobodnu

površinsku energiju, odnosno da je površina PTFE najhidrofobnija od svih ispitivanih materijala, dok je površina dijamanta najhidrofilnija. Grafit i grafen su bili bliski po iznosu slobodne površinske energije dok za CNT slobodna površinska energija nije određena. Sličan trend je dobiven i MD simulacijama gdje dijamant pokazuje najhidrofilnija svojstva, nakon čega slijede grafit, CNT i grafen.

Unatoč tome što je kod dijamanta prvi sloj molekula vode najbliži površini, gustoća tog sloja je kod njega manja od ostalih istraženih hidrofilnih površina (grafit, grafen i CNT). Kako bi se objasnilo ovo opažanje izračunata je površinska gustoća molekula vode u prostoru od početka površine ($z = 0$) do prvog maksimuma u brojčanoj gustoći vode za svaki materijal ($z = z_1$). Za račun je korišten Origin Pro pomoću kojeg su integrirani podatci u navedenom prostoru korištenjem aproksimacije pravokutnika. Na ovaj način izračunata površinska gustoća molekula vode (u području od $0 < z < z_1$) daje informaciju o količini molekula vode između površine čestice i prvog maksimuma u brojčanoj gustoći molekula vode.

Osim gustoće ispitana je i orijentacija molekula vode. Ovo svojstvo je prikazano kao prosječna vrijednost kosinusa kuta između z -osi i dipolnog momenta vode. U slučaju da je orijentacija vode u pojedinom odresku nasumična, za očekivati je da prosječna vrijednost kosinusa kuta iznosi 0. Pozitivna prosječna vrijednost kosinusa kuta implicira da su molekule vode, u prosjeku, okrenute atomima kisika ka površini. S druge strane, negativne vrijednosti prosječnog kosinusa kuta sugeriraju da su molekule vode, u prosjeku, orijentirane vodicima prema površini. Ova analiza je provedena u slučajevima simulacija dijamanta, grafita i grafena. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 5.47.

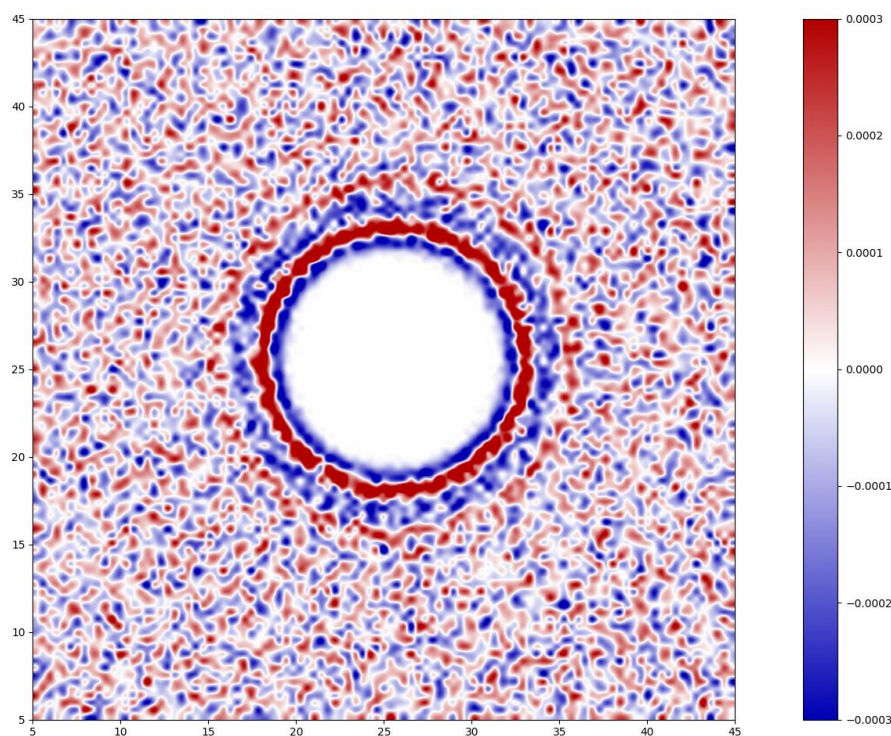


Slika 5.47. Orijehtacija molekula vode uz površinu dijamanta, grafita i grafena iskazana preko prosječne vrijednosti kosinusa kuta između dipolnog momenta vode i z-osi.

Kod sva tri materijala (dijamant, grafit, grafen) dobivene su identične krivulje koje opisuju orijentaciju molekula vode. Dobivene krivulje su međusobno odmaknute u +z smjeru zbog različitih hidrofilnih svojstava ispitivanih površina. U prvom sloju vode, uz svaku od ispitivanih površina, molekule su okrenute vodikima prema površini. Ovo je posebno zanimljivo za slučaj dijamanta koji je terminiran H-atomima koji posjeduju pozitivan parcijalni naboj.

Široki pozitivni maksimum na slici 5.47 sugerira da su molekule vode u drugom sloju orijentirane kisicima prema površini. Drugim riječima, molekule prvog i drugog sloja su međusobno okrenute jedne prema drugima pripadnim kisikovim atomima. Ovakvo ponašanje molekula vode je slično ranije opisanom ponašanju hidroksidnih iona u IWL (Poglavlje 2.2.1). Hidroksidni ion se također orijentira vodikima prema površini budući da je dobar akceptor vodikovih veza. Potrebno je naglasiti da orijentacijski profili čak i u maksimumima pokazuju relativno niske vrijednosti, što sugerira da su molekule vode pretežito nasumično orijentirane, čak i u prvom sloju, gdje pokazuju najveće odstupanje od očekivane, potpuno nasumične, raspodjele promatranog kuta.

Kako bi se ispitala orijentacija molekula vode kod CNT izračunata je gustoća parcijalnog naboja vodikovih i kisikovih atoma te su rezultati prikazani na slici 5.48.



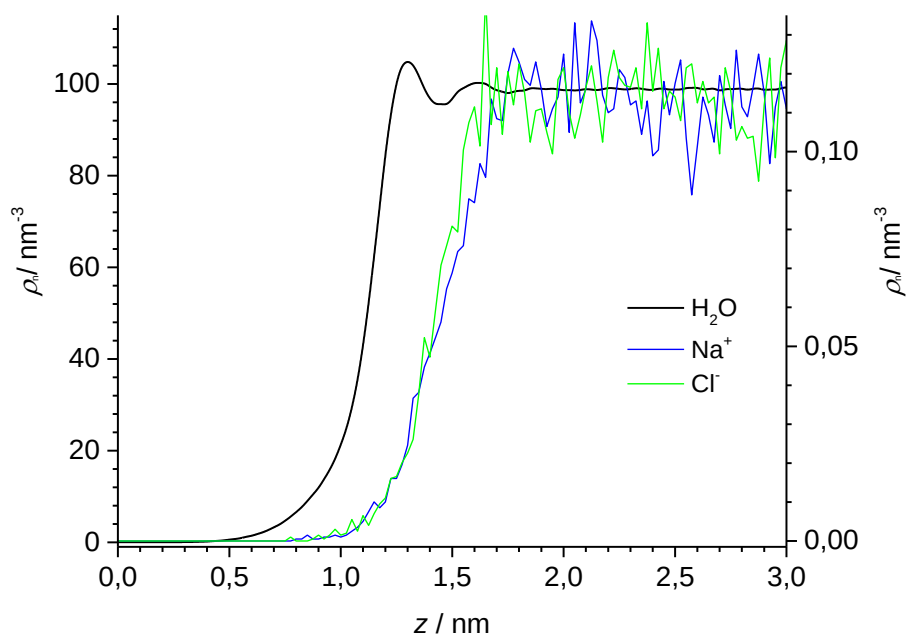
Slika 5.48. Prosječna gustoća naboja molekula vode uz površinu CNT.

Dobiveni rezultati, osim što se slažu s ranije opisanim rezultatima uz površinu dijamanta, grafita i grafena, potvrđuju da su molekule vode u prva dva sloja međusobno orijentirane kisicima. Štoviše rezultati dobiveni na CNT pokazuju da su drugi i treći sloj vode, u prosjeku, međusobno orijentirani vodikima dok su treći i četvrti sloj međusobno orijentirani kisicima. Udaljavanjem od površine udio orijentacijski uređenih molekula vode se smanjuje dok udio nasumično orijentiranih molekula raste sve do ostatka otopine gdje su sve molekule vode nasumično orijentirane.

5.4.2. Raspodjela iona i gustoća naboja unutar IWL

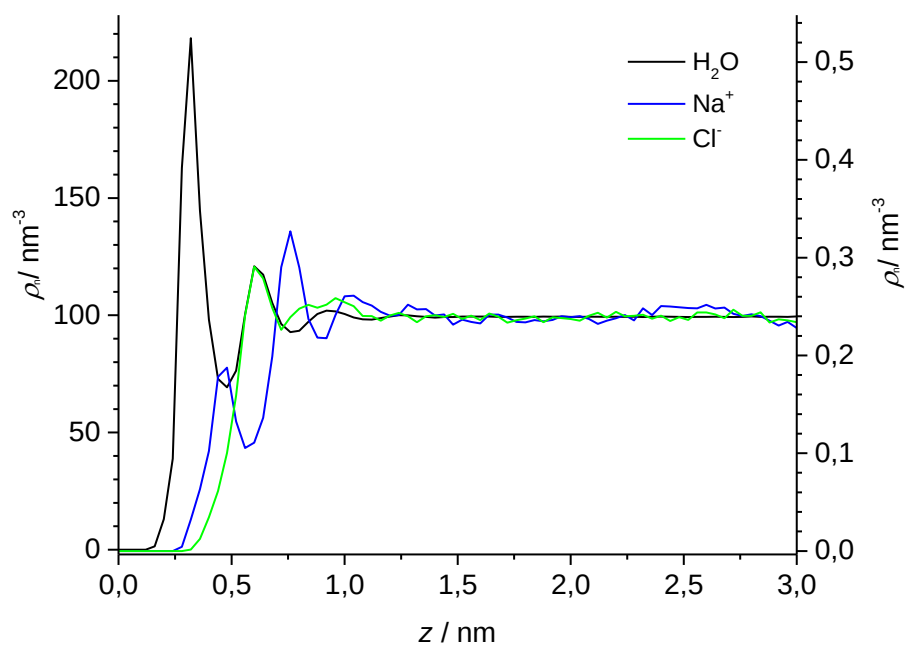
5.4.2.1. Raspodjela iona

Raspodjela iona određena je preko brojčane gustoće iona za PTFE (Slika 5.49), dijamant (Slika 5.50), grafit (Slika 5.51), grafen (Slika 5.52) i CNT (Slika 5.53). Rezultati su prikazani skupa sa raspodjelom molekula vode korištenjem dviju različitih skala. Skale su ugođene na način da se vrijednosti brojčane gustoće molekula vode i iona preklapaju u ostatku vodene otopine.

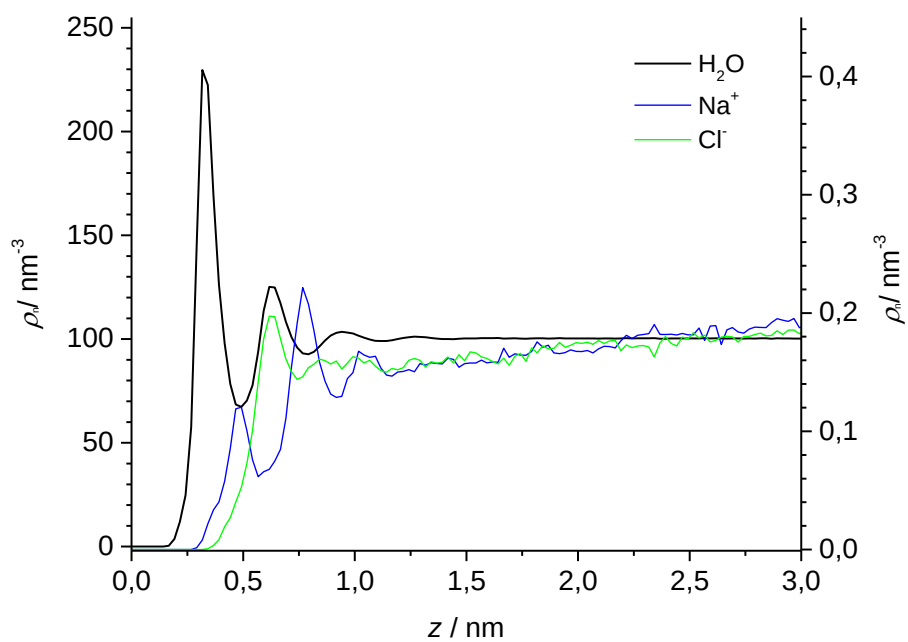


Slika 5.49. Usporedba brojčane gustoće molekula vode (lijeva y-os) i brojčane gustoće iona (desna y-os) uz površinu PTFE.

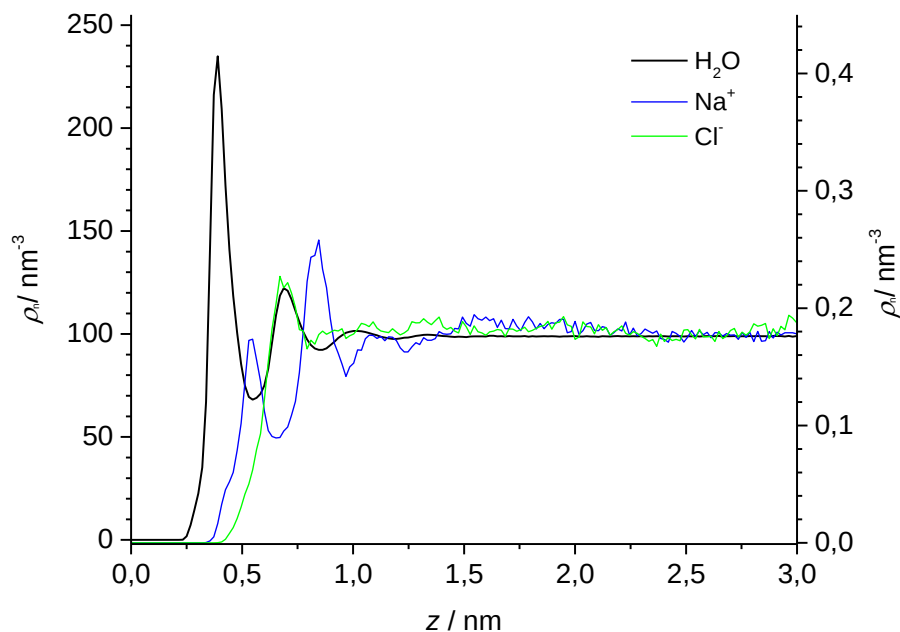
Raspodjela iona je slična uz površine dijamanta, grafitu, grafenu i CNT te bitno različita uz površinu PTFE. Ova razlika između PTFE i ostalih ispitivanih materijala je najvjerojatnije posljedica različite raspodjele molekula vode, što je pak posljedica različitih hidrofobnih i hidrofilnih svojstava ispitivanih površina. Kod PTFE dolazi do slabe separacije iona, što je posljedica visoke hidrofobnosti i relativno niske separacije molekula vode unutar IWL. Posljedica separacije iona uz površinu PTFE je veća ravnotežna prisutnost kloridnih u usporedbi s natrijevim ionima uz samu površinu PTFE.



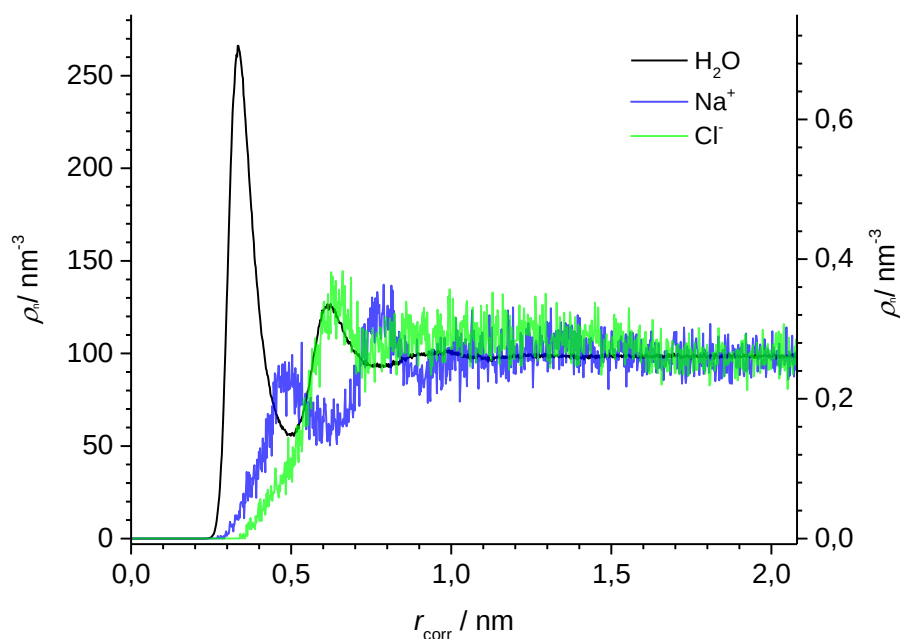
Slika 5.50. Usporedba brojčane gustoće molekula vode (lijeva y-os) i brojčane gustoće iona (desna y-os) uz površinu dijamanta.



Slika 5.51. Usporedba brojčane gustoće molekula vode (lijeva y-os) i brojčane gustoće iona (desna y-os) uz površinu grafita.



Slika 5.52. Usporedba brojčane gustoće molekula vode (lijeva y-os) i brojčane gustoće iona (desna y-os) uz površinu grafena.



Slika 5.53. Usporedba brojčane gustoće molekula vode (lijeva y-os) i brojčane gustoće iona (desna y-os) uz površinu CNT.

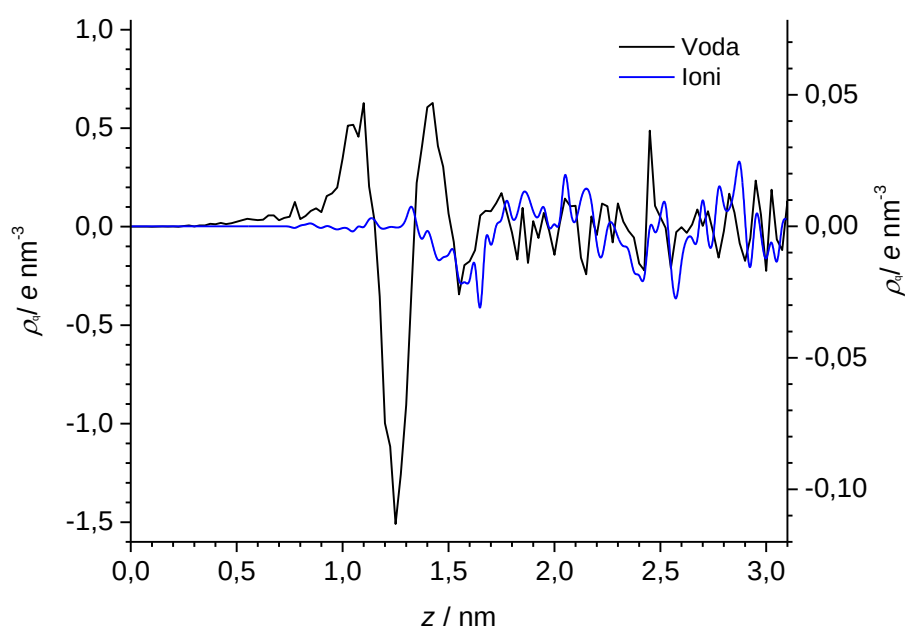
Kod ostalih materijala dobivena je značajnija separacija kationa i aniona unutar IWL i to na način da se gustoća natrijevih iona povećava u području u kojima je gustoća vode niža negoli gustoća vode u ostatku vodene otopine, dok se gustoća kloridnih iona povećava u područjima u kojima je gustoća molekula vode veća nego u ostatku vodene otopine. Dobiveni

rezultati pokazuju da raspodjela iona unutar međupovršinskog sloja ovisi o raspodjeli molekula vode.

Brojčana gustoća kloridnih iona se ne povećava u prvom sloju molekula vode koji je ujedno i najgušći. Zbog toga se prvi „sloj“ natrijevih iona kod svih hidrofilnih materijala nalazi prije prvog „sloja“ kloridnih iona što sugerira da pozitivni ioni dolaze bliže inertnoj površini nego negativni ioni. Dodatan doprinos primijećenom efektu je i veličina iona pri čemu je kloridni ion značajno veći od natrijevog iona. Potrebno je primijetiti da je maksimalna brojčana gustoća natrijevih iona u njihovom prvom maksimumu manja nego brojčana gustoća natrijevih iona u ostatku vodene otopine, što nije slučaj kod raspodjele kloridnih iona.

5.4.2.2. *Gustoća naboja*

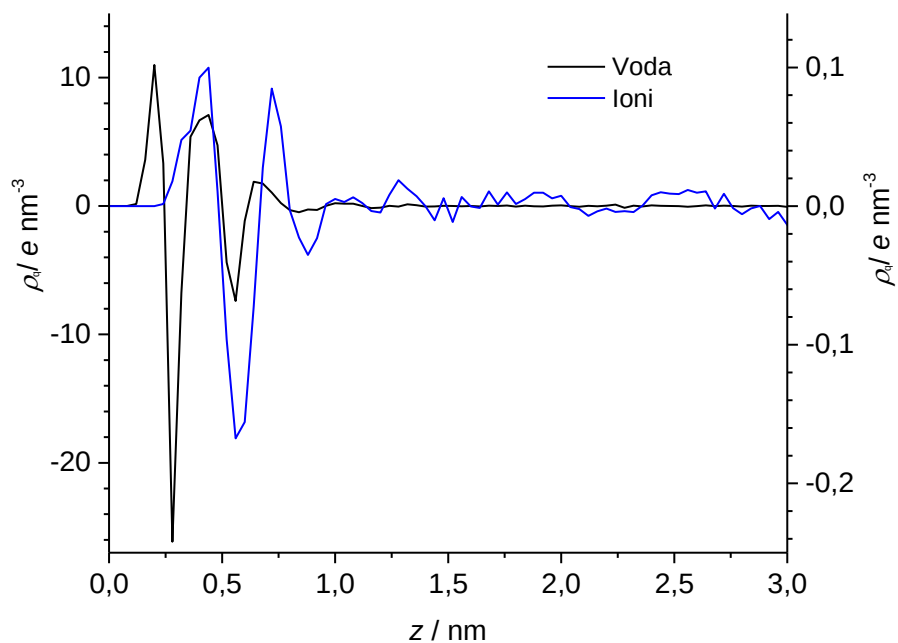
Gustoća naboja molekula vode određena je množenjem brojčane gustoće vodikovih i kisikovih atoma s odgovarajućim parcijalnim nabojima te zbrajanjem dobivenih gustoća naboja atoma vodika i kisika. Na isti način izračunata je i gustoća naboja iona, s time da su se umjesto brojčane gustoće atoma vodika i kisika koristili dobiveni podatci za brojčanu gustoću natrijevih i kloridnih iona. Određene su gustoće naboja molekula vode i iona uz površinu PTFE (Slika 5.54), dijamanta (Slika 5.55), grafita (Slika 5.56), grafena (Slika 5.57) i CNT (Slika 5.58). Dobivene gustoće naboja prikazane su paralelno korištenjem dviju različitih skala. Skale su ugođene na način da se vrijednosti gustoće naboja molekula vode i iona preklapaju u ostatku vodene otopine.



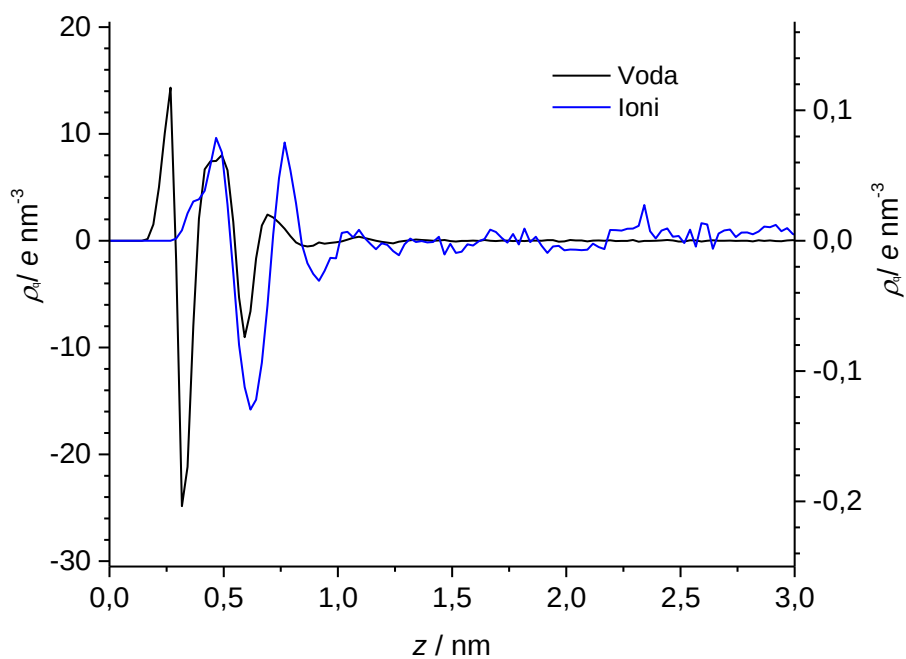
Slika 5.54. Usporedba gustoće naboja molekula vode (lijeva y-os) i ioni (desna y-os) uz površinu PTFE.

Kao i u slučaju raspodjela gustoće molekula vode i ioni, i profili gustoće naboja molekula vode i ioni su slični između dijamanta, grafita, grafena i CNT dok se uz površinu PTFE dobivaju bitno različiti profili. Profil gustoće naboja molekula vode uz PTFE se sastoji od 2 pozitivna maksimuma koji su međusobno odijeljeni dubokim minimumom. Ovakav profil sugerira da su uz površinu PTFE molekule vode također orijentirane vodikima prema površini dok su u drugom sloju orijentirane kisicima prema površini. Oba gore navedena maksimuma su sličnih vrijednosti što sugerira da je količina vodikovih atoma između prvog sloja vode i površine iznimno slična onoj između drugog i trećeg sloja vode. Potrebno je primijetiti da su vrijednosti gustoće naboja u prva dva sloja relativne niske te se ne radi o značajnom udjelu vodikovih atoma, tj. orijentiranje molekula vode prema površini je najvjerojatnije značajno slabije u usporedbi s ostatkom istraženih materijala.

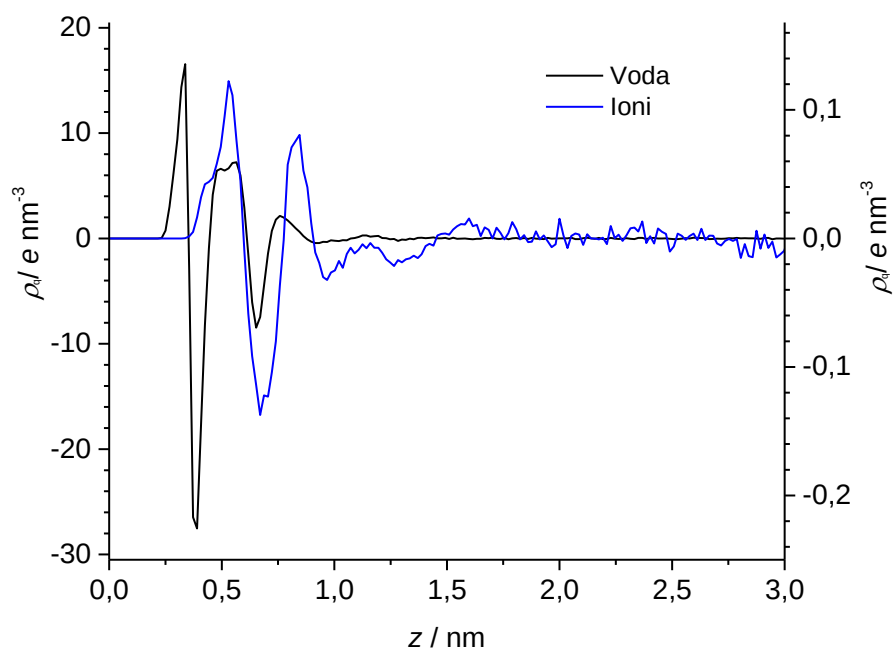
Kod gustoće ioni uočljivo je da je prvi sloj negativno nabijen, što je posljedica bližeg prilaska kloridnih ioni površini u usporedbi s natrijevim ionima. Očekivani maksimum (koji bi odgovarao prvom gušćem sloju natrijevih ioni) se najvjerojatnije ne vidi zbog velikog šuma u ostatku elektrolita. Uočeni minimum u gustoći naboja ioni korelira s drugim minimumom u profilu gustoće naboja molekula vode.



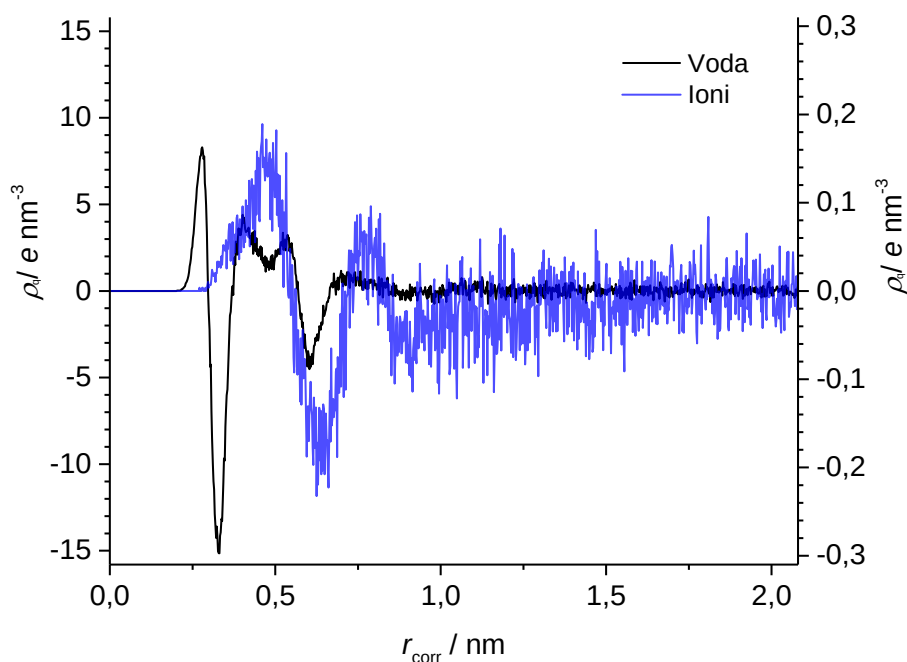
Slika 5.55. Usporedba gustoće naboja molekula vode (lijeva y-os) i iona (desna y-os) uz površinu dijamanta.



Slika 5.56. Usporedba gustoće naboja molekula vode (lijeva y-os) i iona (desna y-os) uz površinu grafita.



Slika 5.57. Usporedba gustoće naboja molekula vode (lijeva y-os) i iona (desna y-os) uz površinu grafena.



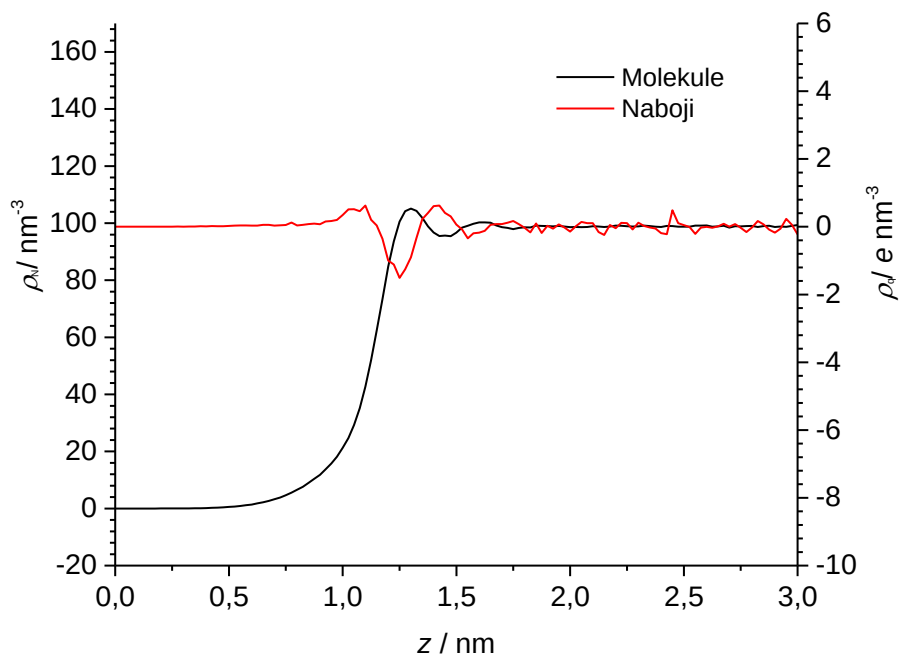
Slika 5.58. Usporedba gustoće naboja molekula vode (lijeva y-os) i iona (desna y-os) uz površinu CNT.

Kod ostalih ispitivanih materijala (dijamant, grafit, grafen, CNT) dobiven je oscilirajući profil gustoće naboja molekula vode, gdje maksimumi u profilu potječu od većeg prisustva vodikovih atoma, dok minimumi predstavljaju regije bogatije kisikovim atomima. Prvi maksimum (prvi vodeni sloj) implicira da su molekule vode najbliže krutoj površini ka njoj okrenute svojim vodikovim atomima. Veći apsolutni iznos prvog minimuma, naspram apsolutnih vrijednosti ostalih ekstrema, potvrđuje da se molekule vode između prvog i drugog

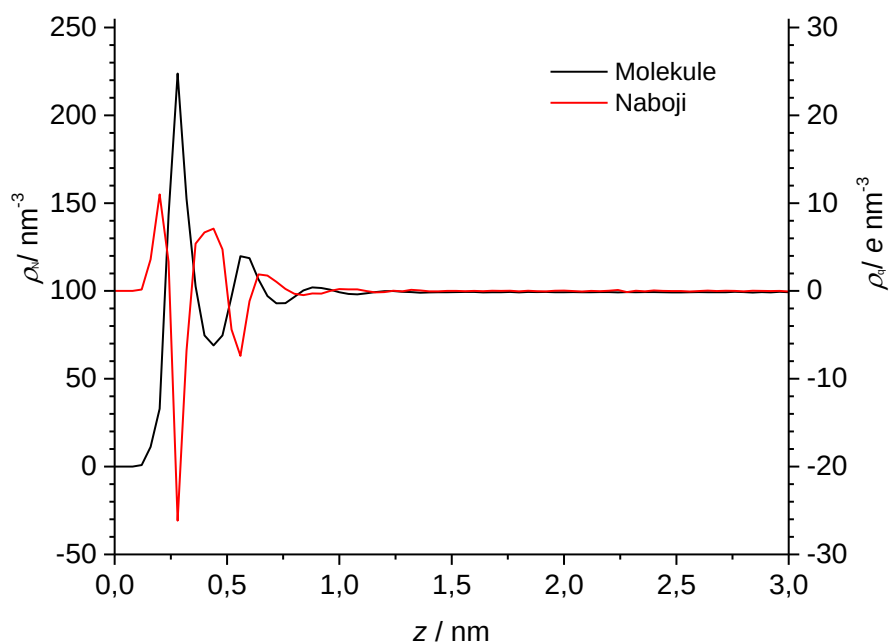
sloja međusobno orijentiraju tako da su kisikovi atomi molekula vode iz dva susjedna sloja okrenuti jedni prema drugima. Gledajući drugi maksimum u gustoći naboja vode uočljiva je značajna razlika između CNT i ostalih hidrofilnih površina. Pošto je jedina razlika između CNT i grafena topološka (CNT ima zakrivljenu geometriju, dok je grafen ravan) možemo zaključiti da je razlika u promatranom maksimumu posljedica topologije a ne sastava površine.

Također je nađeno da profil gustoće naboja iona prati oblik profila gustoće naboja molekula vode i to na način da tamo gdje je gustoća naboja molekula vode pozitivna i sam profil gustoće naboja iona pokazuje pozitivan trend.

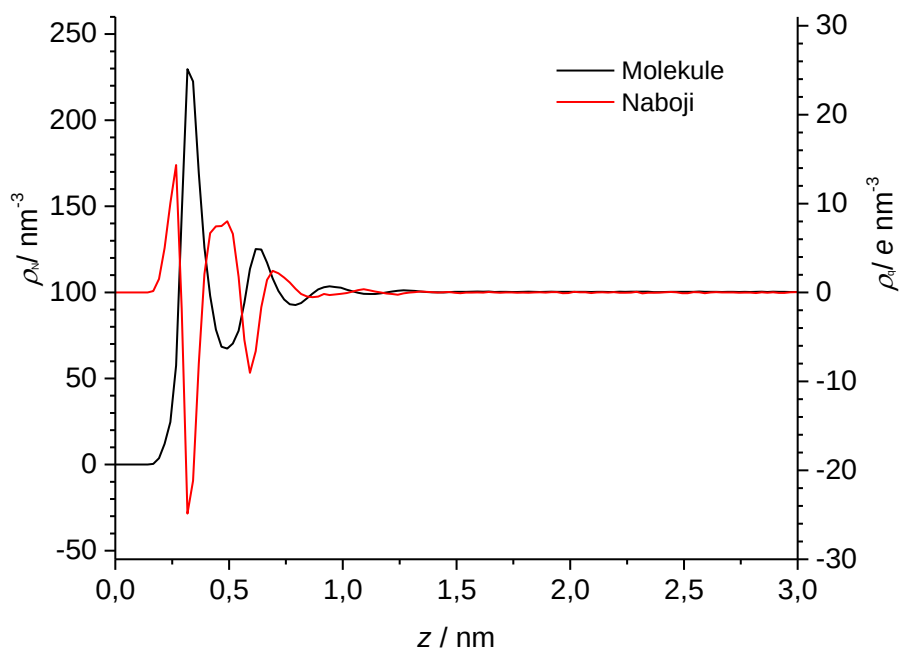
Napravljena je i usporedba profila brojčane gustoće molekula vode i gustoće naboja molekula vode. Usporedba je napravljena za sve ispitivane materijale: PTFE (Slika 5.59), dijamant (Slika 5.60), grafit (Slika 5.61), grafen (Slika 5.62) i CNT (Slika 5.63). Usporedba je napravljena paralelnim prikazom brojčane gustoće i gustoće naboja molekula vode korištenjem dviju različitih skala. Skale su ugođene na način da se vrijednosti brojčane gustoće i gustoće naboja molekula vode preklapaju u ostatku vodene otopine.



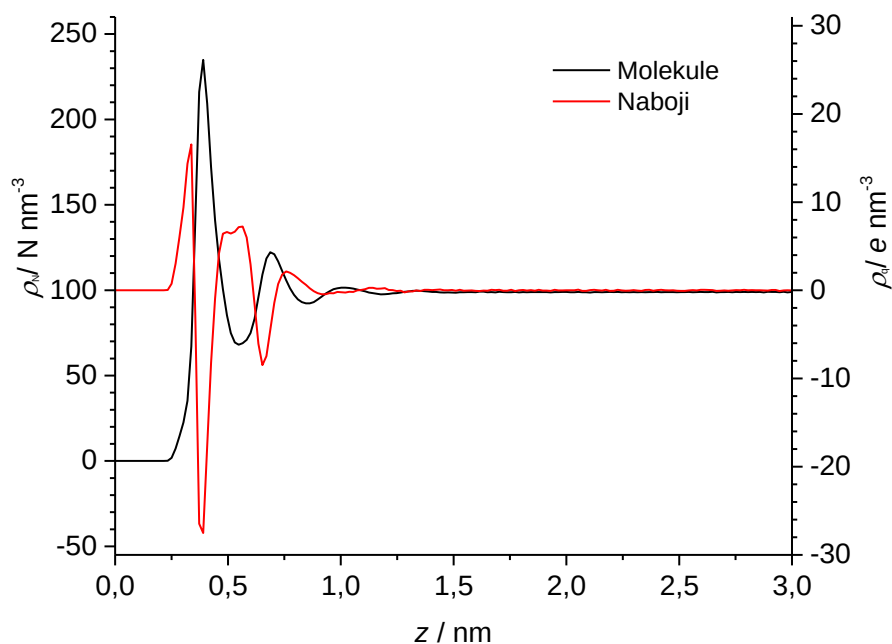
Slika 5.59. Usporedba gustoće molekula vode (lijeva y-os) i gustoće naboja vode (desna y-os) uz površinu PTFE.



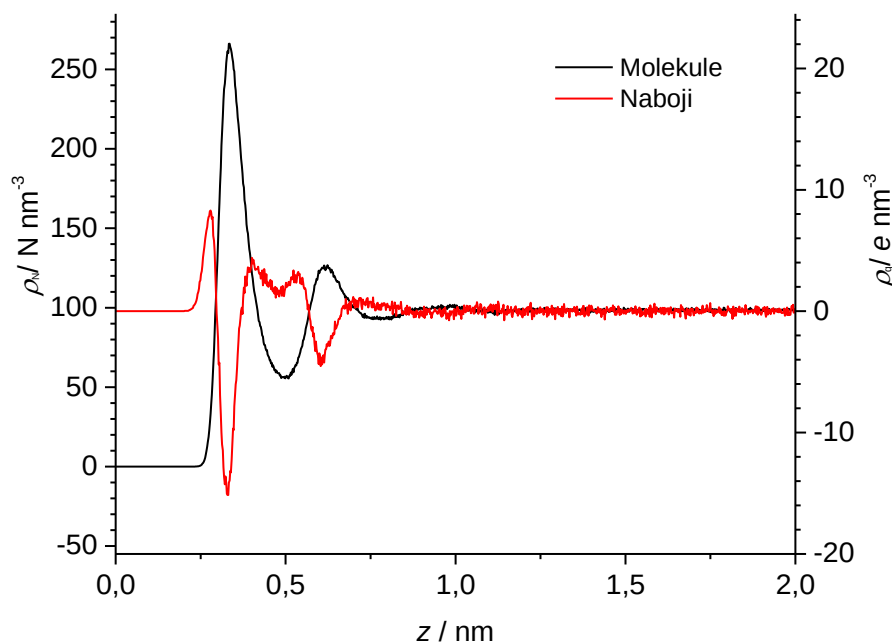
Slika 5.60. Usporedba gustoće molekula vode (lijeva y-os) i gustoće naboja vode (desna y-os) uz površinu dijamanta.



Slika 5.61. Usporedba gustoće molekula vode (lijeva y-os) i gustoće naboja vode (desna y-os) uz površinu grafita.



Slika 5.62. Usporedba gustoće molekula vode (lijeva y-os) i gustoće naboja vode (desna y-os) uz površinu grafena.



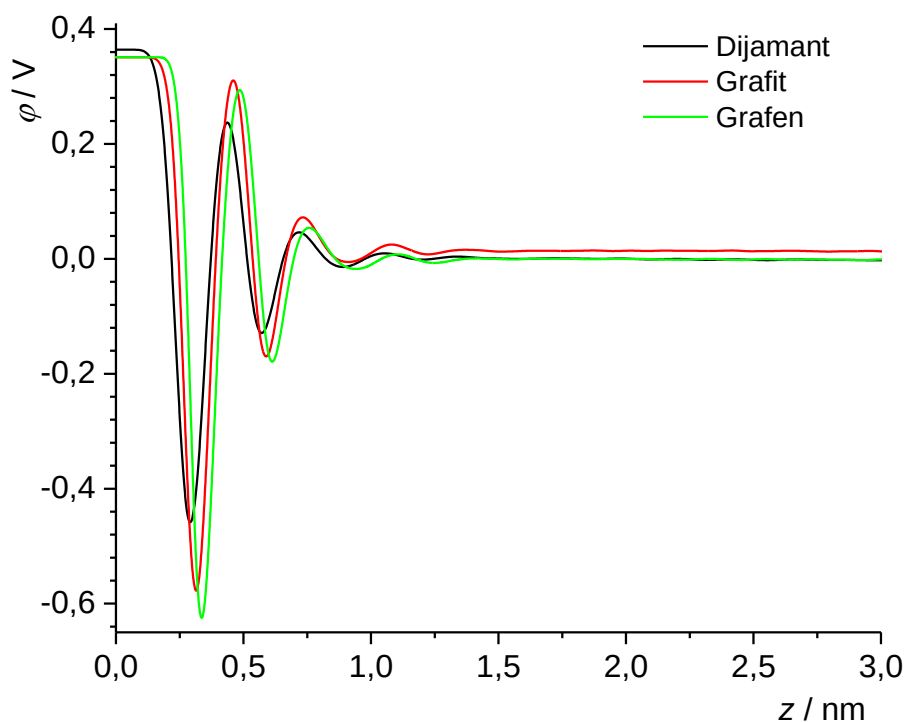
Slika 5.63. Usporedba gustoće molekula vode (lijeva y-os) i gustoće naboja vode (desna y-os) uz površinu CNT.

Kod svih ispitanih materijala dobivena je ista ovisnost gustoće naboja vode o brojčanoj gustoći molekula vode. Maksimumi gustoće naboja molekula vode se nalaze u područjima u kojima je brojčana gustoća molekula vode manja nego u ostatku otopine dok se minimumi gustoće naboja nalaze u područjima u kojima je brojčana gustoća vode veća nego u ostatku otopine. Ovakva ovisnost potvrđuje ranije navedeno opažanje (Poglavlje 5.3) da se molekule

vode orijentiraju u skladu s hidroksidnim ionima, tj. da se molekule vode okreću kisicima prema ostatku vode kako bi omogućili nastanak vodikovih veza.

5.4.2.3. Elektrostatski potencijal sustava

Elektrostatski potencijal sustava određen je dvostrukim integriranjem funkcije gustoće naboja cijelog sustava. Račun je napravljen za simulacije dijamanta, grafitu i grafenu te su rezultati prikazani na slici 5.64. Dobiveni su slični profili potencijala sustava za sva tri ispitana materijala. Maksimumi u profilima potencijala grafitu i grafenu su blago pomaknuti u +z smjeru što je u skladu s nešto slabijim hidrofilnošću ova dva materijala. Maksimumi i minimumi su također nešto viši, odnosno niži, u slučajevima grafitu i grafenu, što je moguća posljedica veće gustoće vode u njenom provom sloju.



Slika 5.64. Potencijal sustava za međupovršinu dijamant, grafit, grafen / vodena otopina NaCl.

Bitno je za primijetiti da dobiveni profil potencijala nije u skladu s makroskopskim modelom međupovršinskog sloja. Makroskopski model predviđa kontinuirani pad potencijala kroz cijeli međupovršinski sloj sve do nule dok je MD simulacijama dobiven oscilirajući elektrostatski potencijal čiji se intenzitet smanjuje udaljavanjem od površine čestice. Ovakvo kvalitativno neslaganje teorijskog mikroskopskog i makroskopskog modela je zapravo prividno te je djelomično posljedica aproksimacija u makroskopskom modelu. Makroskopski model ne uzima u obzir finitnu, atomsku narav sustava, odnosno sustav u makroskopskom

modelu nije istinski diskretan nego je u toj aproksimaciji opisan kontinuumom. Drugi razlog dobivene razlike u potencijalima između MD simulacija i makroskopskog sustava se nalazi u ne idealnosti realnih sustava. Realne površine nisu savršeno ravne, one su hrapave, zakrivljene i posjeduju određen udio nečistoća. Također, u slučaju koloidnih čestica dolazi do preklapanja međupovršinskih slojeva. Svi opisani efekti otežavaju precizna mjerenja te dovode do uprosječivanja oscilirajućih potencijala u kontinuirani padajući potencijal.

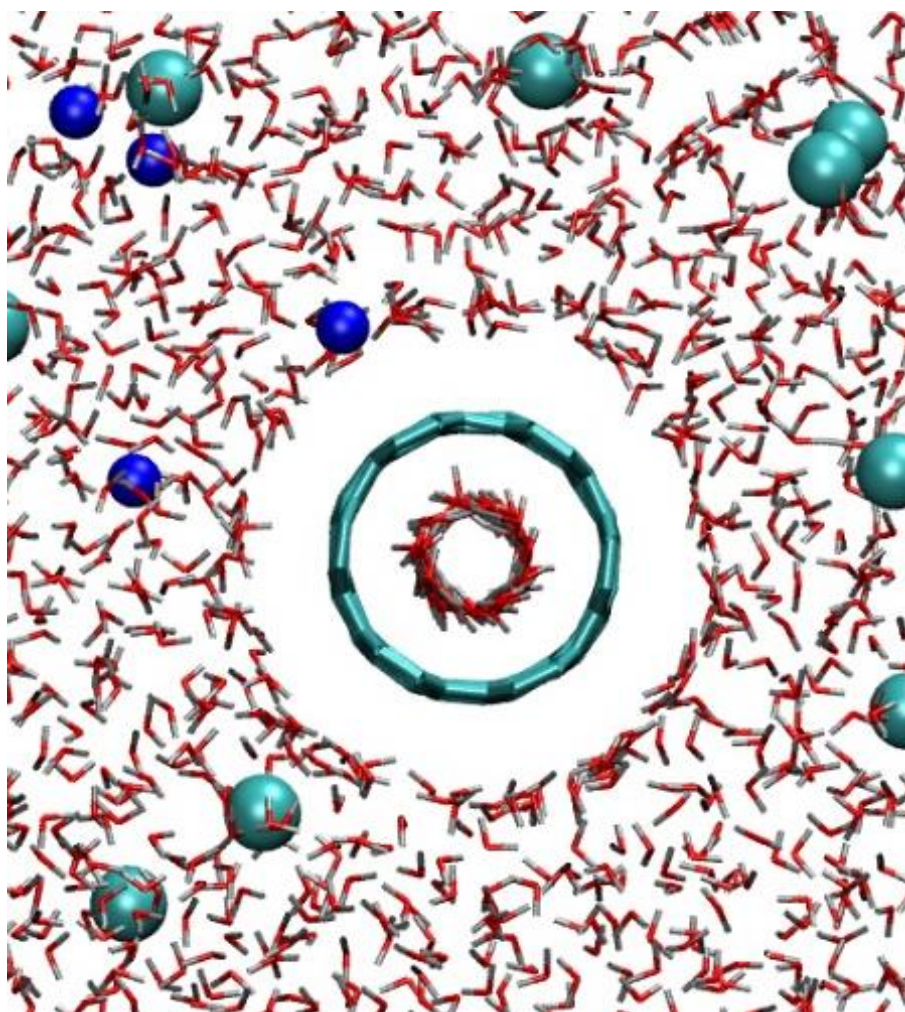
Na temelju svih opisanih rezultata MD simulacija može se izvesti zaključak da do separacije naboja dolazi zbog toga što ioni prate distribuciju molekula vode unutar IWL i to na način da gustoća pozitivnih iona raste u području u kojima je gustoća vode niža nego u ostatku vodene otopine, dok gustoća negativnih iona raste u području u kojem je gustoća vode veća nego u ostatku otopine. Uređena orijentacija molekula vode unutar IWL je također posljedica ovakve distribucije molekula vode pri čemu se voda orijentira pripadnim kisicima prema područjima veće gustoće vode nego u ostatku vodene otopine kako bi smanjilo narušavanje strukture vodikovih veza među molekulama vode. U konačnici, sama distribucija molekula vode koja upravlja navedenim procesima je posljedica hidrofobnih ili hidrofilnih svojstava same površine materijala. Kod hidrofobnih materijala distribucija vode će biti sličnija onoj u ostatku vodene otopine te će samim time utjecaj na ostale procese biti manji nego kod hidrofilnih materijala gdje je distribucija molekula vode značajno drugačija nego u ostatku vodene otopine.

Navedeno objašnjenje ne opisuje u potpunosti procese unutar IWL nego predstavlja dio cjelokupne priče. Za potpuno objašnjenje procesa unutar IWL potrebno je uzeti u obzir specifičan način gibanja hidronijevih i hidroksidnih iona u elektrolitima kao i autoprotolizu međupovršinske vode koja je gotovo 10 redova veličine veća nego u ostatku vodene otopine. MD simulacije zbog svojih ograničenja nisu u mogućnosti simulirati ovakve procese nego je potrebna primjena semiempirijskih ili kvantnomehaničkih *ab initio* metoda.

5.4.3. Ispitivanje vode unutar ugljikove nanocijevi

Kao poseban slučaj proučena je distribucija molekula vode oko CNT kada je ona ispunjena vodom. Gustoća vode u nanocijevi je na početku simulacije bila jednaka gustoći vode van nanocijevi. Tijekom simulacije se voda unutar nanocijevi posložila u oblik spirale (Slika 5.65). Ovo je dovelo do naglog povećanja gustoće vode unutar nanocijevi koja je nakon stabilizacije iznosila $2576,16 \text{ nm}^{-3}$, odnosno gotovo 26 puta više u odnosu na gustoću vode u ostatku vodene otopine. Ovako visoka gustoća vode unutar nanocijevi je najvjerojatnije

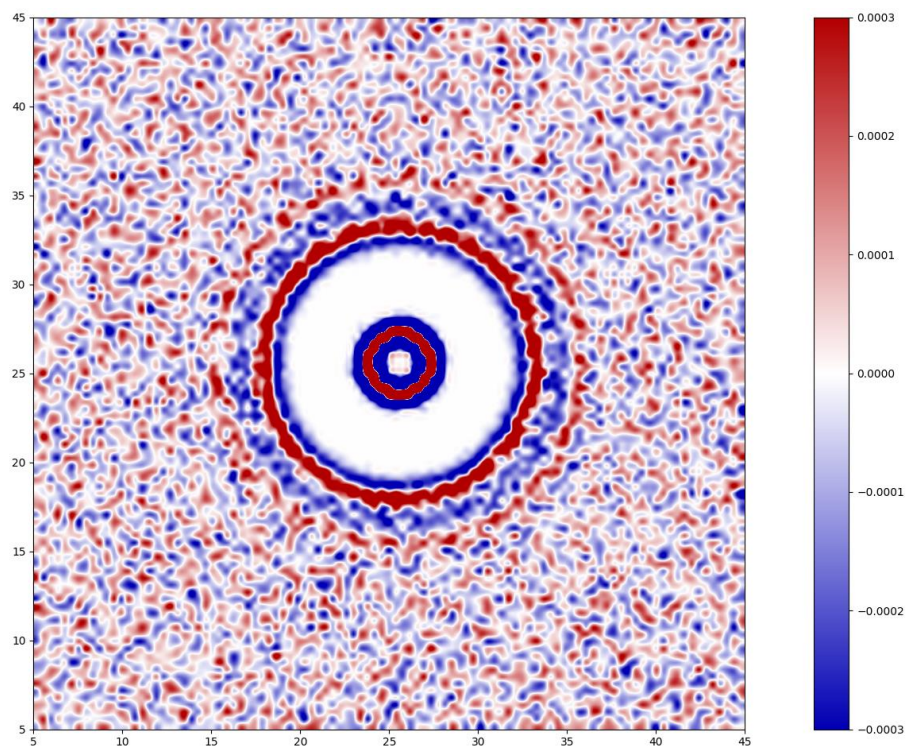
posljedica nemogućnosti vode da izađe iz nanocijevi zbog periodičnih graničnih uvjeta (engl. *periodic boundary condition*) te samim time nije reprezentativan primjer stvarne gustoće vode unutar nanocijevi, iako odražava specifičan utjecaj hidrofobnosti CNT na trodimenzionalno ustrojstvo vode. Za određivanje realnije raspodjele molekula vode unutar nanocijevi potrebno je pripremiti simulacije u kojima je nanocijev konačne duljine i gdje je sama nanocijev otvorena na krajevima te time omogućiti difuziju vode iz nanocijevi prema ostatku vodene otopine i obrnuto.



Slika 5.65. Struktura molekula vode unutar CNT.

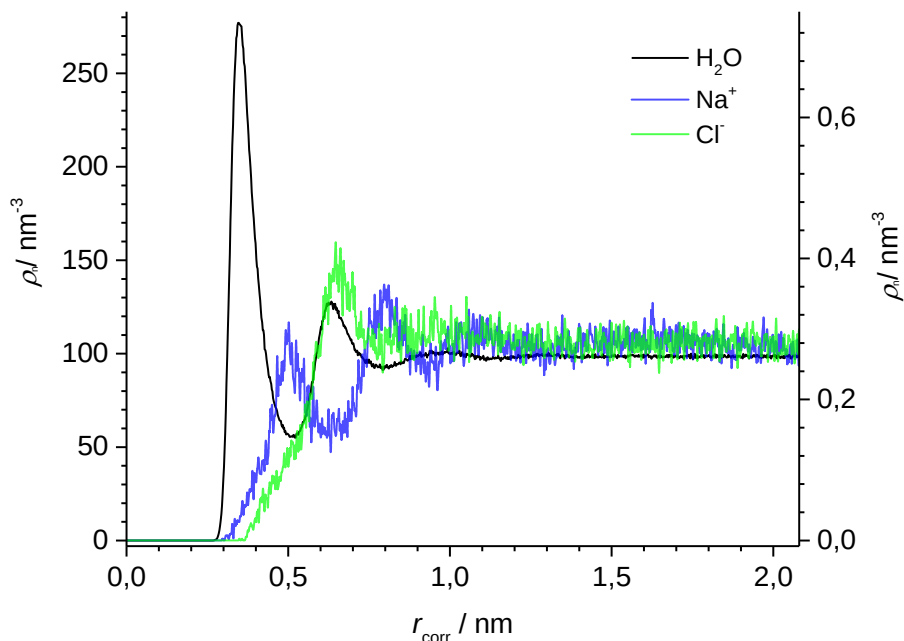
Također je određena orijentacija molekula vode unutar i van CNT (Slika 5.66). Orijentacija molekula vode unutar nanocijevi zrcali postojeću orijentaciju molekula vode van CNT na način da su vodikovi atomi okrenuti prema površini CNT ali i središtu nanocijevi. Drugim riječima, voda unutar nanocijevi se formira u dva sloja koji su međusobno okrenuti kisicima. Potrebno je primijetiti da kod vode unutar nanocijevi ovo strukturiranje je puno

značajnije nego u ranijim slučajevima gdje je većina molekula vode bila i dalje nasumično orijentirana. Ovakvo specijalno ponašanje vode je najvjerojatnije posljedica efekta prostorne ograničenosti vode (engl. *confined water*).¹⁷²



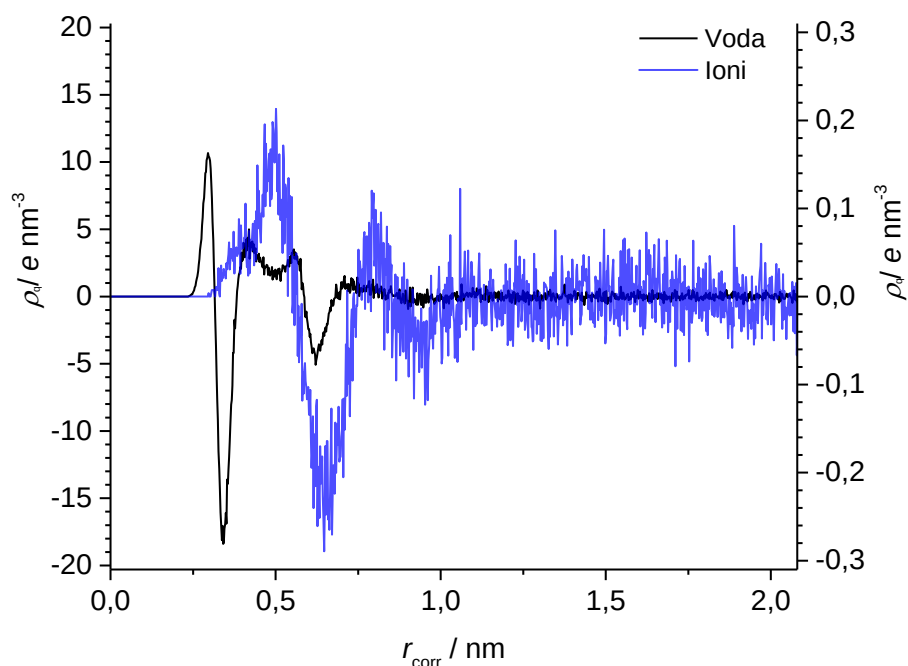
Slika 5.66. Prosječna gustoća naboja molekula vode unutar CNT i uz površinu CNT.

Na temelju rezultata postojeće simulacije određena je raspodjela molekula vode i iona van nanocijevi te je također određene gustoća naboja molekula vode i iona van nanocijevi. Dobiveni rezultati su uspoređeni s ranijim rezultatima simulacije bez molekula vode unutar nanocijevi. Dobiveni profili brojčane gustoće molekula vode i iona (Slika 5.67) su slični ranije određenim profilima brojčane gustoće molekula vode i iona bez vode unutar nanocijevi (Slika 5.53).



Slika 5.67. Usporedba brojčane gustoće molekula vode (lijeva y-os) i brojčane gustoće iona (desna y-os) uz površinu CNT ispunjene molekulama vode.

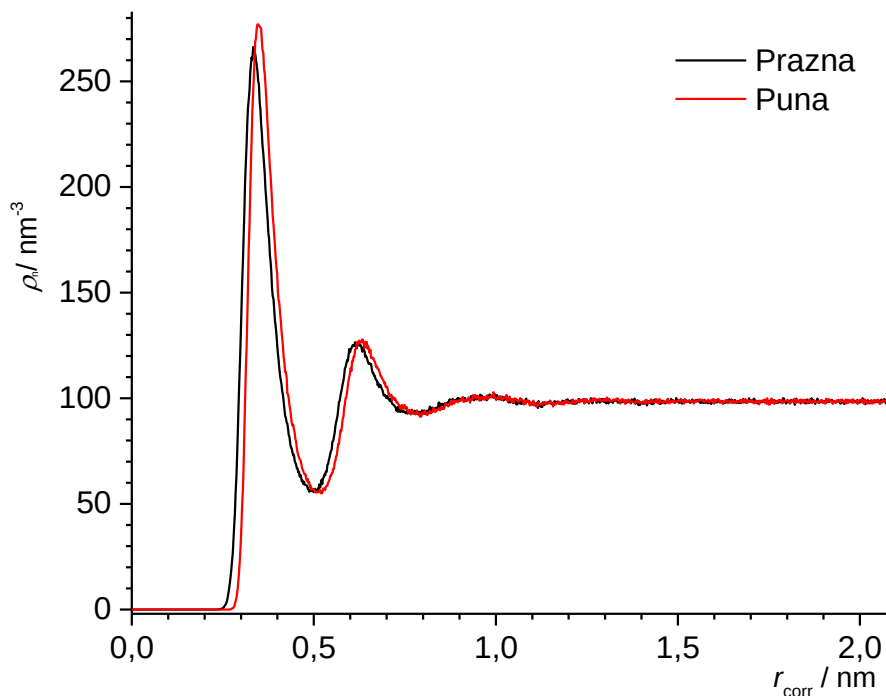
Profil gustoće naboja molekula vode i iona (Slika 5.68) je isto sličan profilu gustoće naboja molekula vode i iona u slučaju kada nema vode unutar nanocijevi (Slika 5.58).



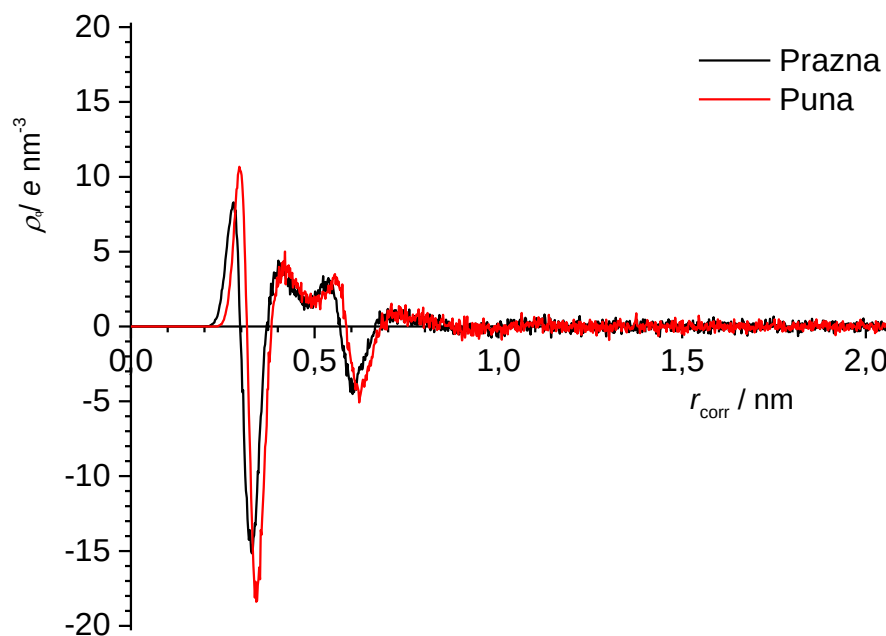
Slika 5.68. Usporedba gustoće naboja molekula vode (lijeva y-os) i iona (desna y-os) uz površinu CNT ispunjene molekulama vode.

Usporedbom profila brojčane gustoće (Slika 5.69) i gustoće naboja (Slika 5.70) molekula vode prazne i vodom napunjene CNT dobiva se uvid u utjecaj vode unutar nanocijevi. Na obje slike vidljivo je da postojanje vode unutar nanocijevi uzrokuje blagi pomak profila u +z

smjeru te dovodi do blagog povećanja maksimuma koji odgovara prvom vodenom sloju. Ovo dokazuje da se molekule vode mogu osjetiti preko stjenke CNT što dovodi do blagog smanjenja hidrofilnih svojstava CNT.



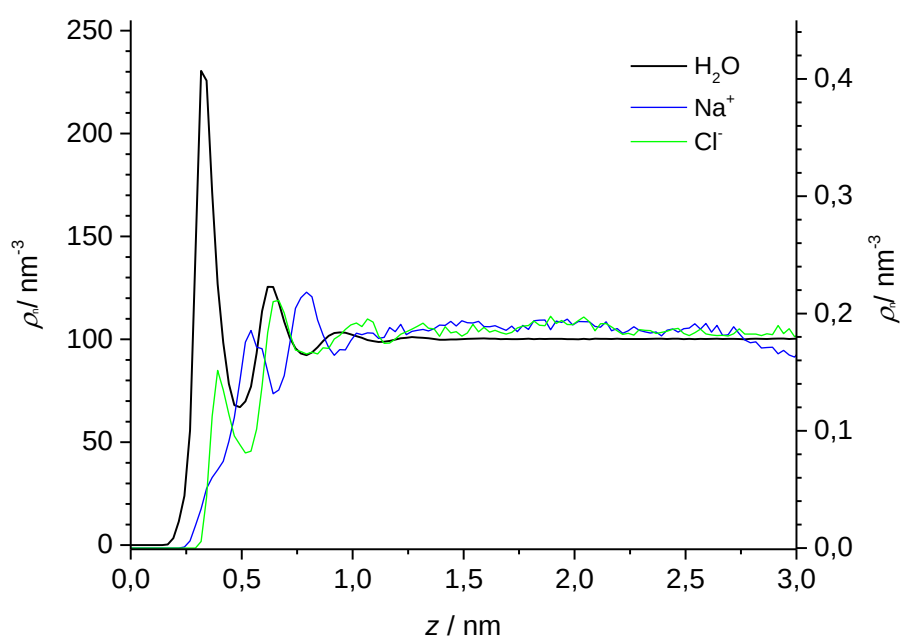
Slika 5.69. Brojčana gustoća molekula vode uz prazan CNT i CNT ispunjen molekulama vode.



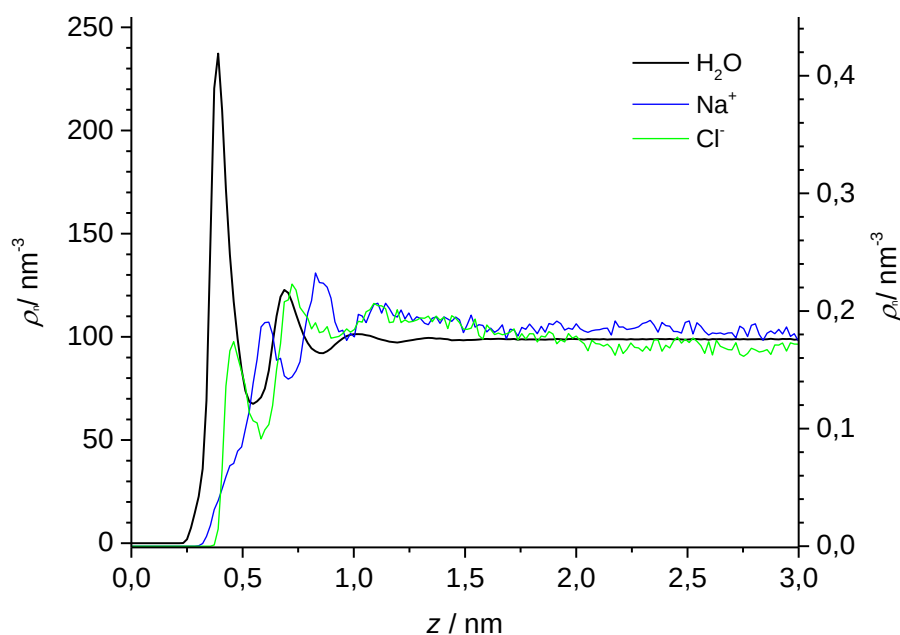
Slika 5.70. Gustoća naboja molekula vode uz prazan CNT i CNT ispunjen molekulama vode.

5.4.4. Utjecaj skaliranja naboja iona

OPLS-AA polje sila, u kojem su izvedene sve simulacije, kao i većina drugih polja sila je nepolarizabilno polje. Kao što je u literaturnom dijelu objašnjeno, nepolarizabilno polje sile u kombinaciji sa uobičajenim modelima vode, kao što je korišteni TIP3P, nedovoljno precizno opisuju sustave kada se u njima nalaze monovalentni ioni visoke gustoće naboja. Na temelju toga istražena su dodatna dva slučaja u kojima su skalirani naboji iona u skladu s jednačbom 2.67. Sustavi su simulirani uz površinu grafita (Slika 5.71) i grafena (Slika 5.72).



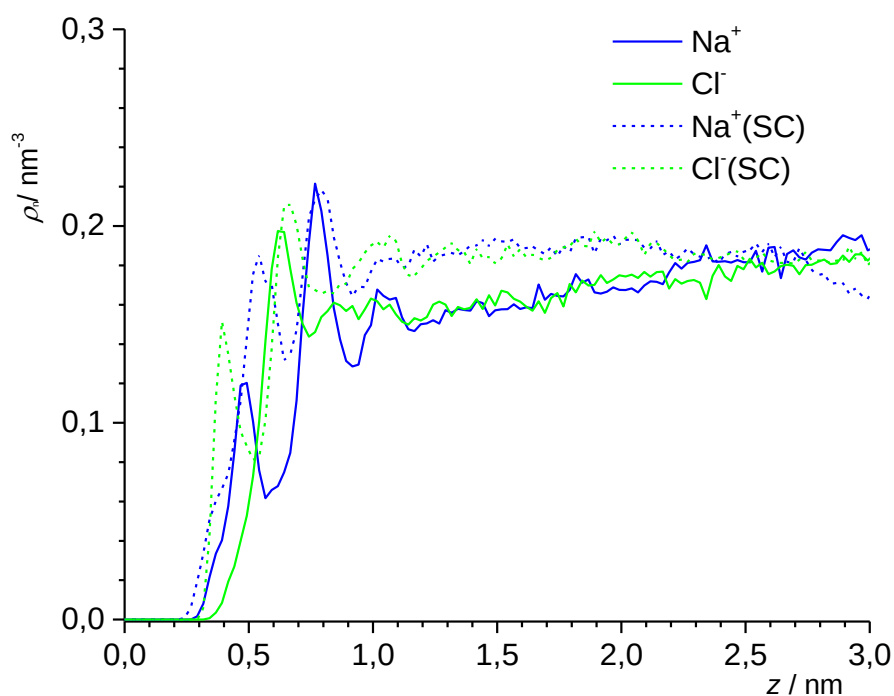
Slika 5.71. Usporedba brojčane gustoće molekula vode (lijeva y-os) i brojčane gustoće iona sa skaliranim nabojem (desna y-os) uz površinu grafita.



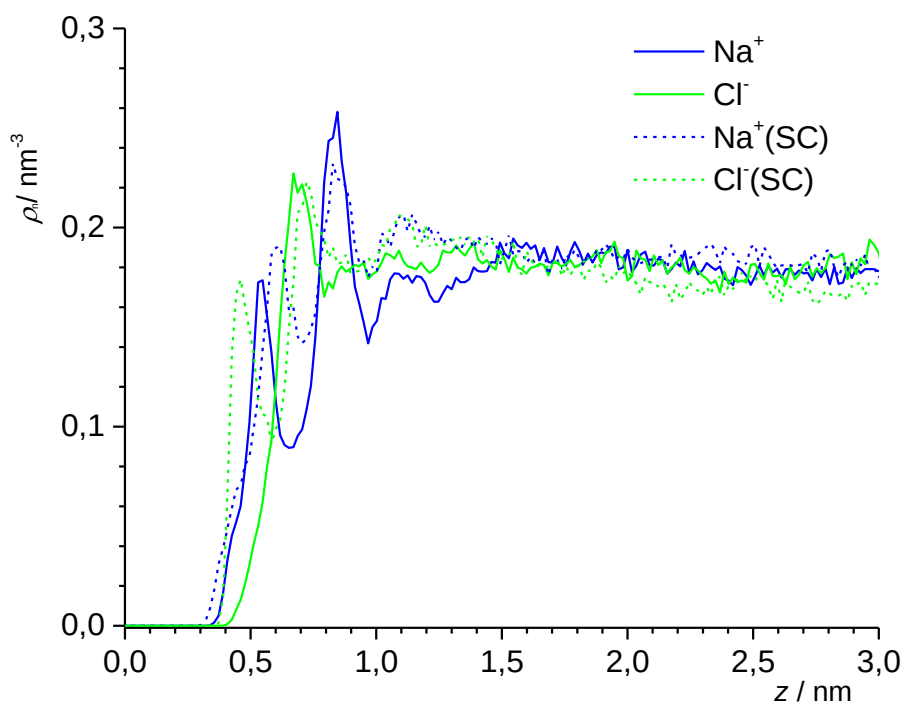
Slika 5.72. Usporedba brojčane gustoće molekula vode (lijeva y-os) i brojčane gustoće iona sa skaliranim nabojem (desna y-os) uz površinu grafena.

Skaliranjem naboja iona dolazi do ulaska kloridnih iona u prvi sloj vode u oba istražena sustava. Gustoća kloridnih iona u prvom maksimumu je manja nego u ostatku vodene otopine elektrolita što je u skladu s distribucijom natrijevih iona u slučaju ne skaliranih iona (Slika 5.51 i 5.52). Ulazak kloridnih iona u prvi sloj vode je najvjerojatnije omogućen povoljnijim ion-voda interakcijama koje nastaju kao rezultat mogućnosti skaliranih iona da polariziraju vodu oko sebe. Gustoća natrijevih iona se, u oba ispitivana sustava, u prvom maksimumu povećala te je slična njihovoj vrijednosti u ostatku otopine. Distribucija skaliranih iona više ne prati savršeno distribuciju molekula vode u smislu da je gustoća kloridnih iona veća u području u kojem je gustoća vode također veća, dok je gustoća natrijevih iona veća u području u kojem je gustoća vode manja. Umjesto toga maksimumi brojčane gustoće iona su blago odmaknuti u +z-smjeru (od površine). U samim profilima brojčane gustoće molekula vode nema promjene.

Direktna usporedba raspodjele skaliranih i ne skaliranih iona prikazana je na slikama 5.73 (Grafit) i 5.74 (Grafen). Iz direktne usporedbe vidljivo je da najveća razlika u brojčanoj gustoći skaliranih i ne skaliranih iona se dešava u prvim slojevima, dok su već drugi maksimumi međusobno sličniji. U oba ispitana slučaja vidljiv je blagi odmak skaliranih iona u +z-smjeru naspram pozicije ne skaliranih iona. Unatoč tome i kod kloridnih i kod natrijevih iona profil gustoće započinje nešto bliže površini što sugerira da ioni sa skaliranim nabojem mogu prići bliže površini.



Slika 5.73. Usporedba brojčane gustoće iona sa i bez skaliranja naboja uz površinu grafita.



Slika 5.74. Usporedba brojčane gustoće iona sa i bez skaliranja naboja uz površinu grafena.

Istražio se je i utjecaj skaliranja naboja iona na elektrokinetički potencijal (Tablica 5.15). U skladu s procedurom prezentiranom u poglavlju 2.4.4.4 izračunati su elektrokinetički potencijali za sustave grafit i grafen na granici s vodenom otopinom NaCl. Funkcija ovisnosti samo-difuzije vode o udaljenosti od površine dobivena je korištenjem skripte od Předote i

suradnika.¹⁵¹ Izračunate vrijednosti elektrokinetičkog potencijala pokazuju da skaliranje naboja dovodi do nešto viših vrijednosti elektrokinetičkog potencijala. Pošto simulirani sustavi ne sadrže hidronijeve i hidroksidne ione te samim time pH vrijednost sustava nije definirana nemoguće je usporediti izračunate elektrokinetičke potencijale sa eksperimentalno određenim vrijednostima.

Tablica 5.15. Izračunate vrijednosti elektrokinetičkog potencijala za skalirane i ne skalirane ione uz površinu grafita i grafena.

	ζ / mV	
	Ne skalirani naboji	Skalirani naboji
Grafit	-0,2	0,6
Grafen	0,3	1,5

§ 6. ZAKLJUČAK

Detaljno je istraženo nekoliko kemijski inertnih površina (politetrafluoreten (PTFE), dijamant, grafit, grafen, ugljikova nanocijev (CNT) i staklasti ugljik) u kontaktu s vodenom otopinom NaCl. Rezultati svih provedenih istraživanja pokazuju da je vodeni sloj uz inertne površine nabijen. Također je pokazano da je naboj međupovršinskog sloja vode (IWL) posljedica distribucije hidronijevih i hidroksidnih iona između unutarnjeg sloja i ostatka vodene otopine NaCl. Kako bi se detaljnije istražio ovaj mehanizam nabijanja IWL uz inertne materijale izveden je termodinamički model koji opisuje procese koji dovode do njegovog nabijanja. Izvedeni termodinamički model opisuje nabijanje IWL kao proces u kojem hidronijevi ioni ulaze u unutarnji sloj iz ostatka vodene otopine NaCl i istiskuje hidroksidne ione van unutarnjeg sloja u ostatak vodene otopine NaCl.

Termodinamički parametri za proces izmjene hidronijevih i hidroksidnih iona između međupovršinskog sloja vode i ostatka vodene otopine određeni su iz temperaturne ovisnosti točke nul-naboja i izoelektrične točke. Mjerenja su rađena na koloidnim česticama i kristalnim ploham istih materijala te su međusobno uspoređena. Točka nul-naboja inertnih čestica određena je potenciometrijskom masenom titracijom i kiselinsko-baznom titracijom guste suspenzije. Izoelektrična točka inertnih čestica određena je elektroforezom dok je izoelektrična točka kristalnih ploha određena mjerenjem potencijala strujanja. Zbog niske pouzdanosti elektroforetskih mjerenja pri 40 °C dobivena temperaturna ovisnost izoelektrične točke nije korištena za izračun termodinamičkih parametara koloidnih čestica. Zaključeno je da procesi ulaska hidronijevih iona iz ostatka vodene otopine u unutarnji sloj međupovršinskog sloja i istiskivanje hidroksidnih iona nisu energetski spontani zbog čega je potreban veliki suvišak hidronijevih iona (niska pH vrijednost vodene otopine) kako bi se neutralizirao električni naboj međupovršinskog sloja vode.

Usporedbom termodinamičkih parametara između čestica i ravnih ploha pokazano je da dok se standardne reakcijske entalpije slažu između istih materijala, standardne reakcijske entropije su obrnute. U slučaju ravnih ploha reakcijska entropija je negativna, odnosno ulaskom hidronijevog iona promatrani sustav postaje ukupno „uređeniji“. Temeljem podataka iz literature ovo se opažanje može objasniti kao posljedica utjecaja hidronijevih iona na strukturu vodikovih veza u ostatku otopine. Hidronijevi ioni u ostatku otopine narušavaju

strukturu vodikovih veza dok se uz površinu orijentiraju kisikom prema površini a vodicima prema ostatku otopine čime doprinose stvaranju vodikovih veza. Samim time njihovim ulaskom u unutarnji sloj dolazi do povoljnijeg uređenja vode u ostatku vodene otopine i samim time snižavanja u reakcijskoj entropiji.

U slučaju čestica reakcijska entropija je pozitivna, odnosno ulaskom hidronijevih iona dolazi do smanjenja u „uređenosti“ sustava. Ovo indicira da u slučaju čestica zakrivljenost površine utječe na način na koji će hidronijevi i hidroksidni ioni „uređivati“ vodu oko čestica. Teško je za očekivati da ovakav utjecaj zakrivljenosti čestica može imati na ostatak vodene otopine nego je puno vjerojatnije da zakrivljenost utječe samo na molekule vode unutar IWL. Odnosno tijekom ulaska hidronijevih iona u unutarnji sloj oni više nisu u mogućnosti raditi vodikove veze sa molekulama vode u ostatku otopine te narušavaju postojeću „uređenost“ molekula vode unutar IWL. Ovo je samo pretpostavka te za definitivni zaključak potrebno je provesti dodatna istraživanja na mikrostrukтури IWL.

Standardna reakcijska entalpija je u svim ispitivanim slučajevima (osim kod PTFE ravne plohe) pozitivna. Odnosno potrebno je uložiti energiju kako bi hidronijevi ioni istisnuli hidroksidne ione iz unutarnjeg sloja IWL u ostatak vodene otopine. Usporedbom s termodinamičkim parametrima za metalne okside zaključeno je da je pozitivna standardna reakcijska entalpija posljedica kemijske inertnosti površina, odnosno nemogućnosti stvaranja kemijskih veza između hidronijevih iona i površinskih skupina. Samim time endoterman proces izmjene iona uz inertne površine je glavni razlog lakšeg ulaska hidroksidnih iona u unutarnji sloj IWL naspram hidronijevih iona i univerzalno negativnog naboja IWL uz inertne površine.

Korištenjem Fowkesove metode određene su slobodne površinske energije za ravne plohe PTFE, dijamanta, grafita i grafena. Pokazano je da je samo PTFE, od ispitanih spojeva, izrazito hidrofoban materijal dok je dijamant izrazito hidrofilan materijal. Grafit je blago hidrofoban dok je grafen blago hidrofilan materijal. Dobiveni rezultati su korišteni u diskusiji oko izračunatih termodinamičkih parametara ali poveznica između slobodne površinske energije i vrijednosti termodinamičkih parametara nije ustvrđena.

Od odabranih inertnih materijala konstruirane su i monokristalne elektrode te je određena ovisnost površinskog potencijala o pH vodene otopine elektrolita. Ovim mjerenjima potvrđena je ranija pretpostavka da kod grafita dolazi do kemijske asocijacije kloridnih iona na površinu grafita. U slučaju PTFE elektrodni potencijal se nije mijenjao u ovisnosti o pH što

je pripisano njegovom velikom unutarnjem otporu. Odnosno da je moguće da se površinski potencijal PTFE mijenja tijekom potenciometrijske titracije, ali da promjenu nije moguće detektirati zbog električnog otpora glavnine PTFE. U slučaju elektrode od staklastog ugljika dobivena je velika ovisnost izmjerenog električnog potencijala o pH te su napravljena dodatna mjerenja cikličke voltametrije i elektronske impedancijske spektroskopije. Ovim dodatnim mjerenjima pokazano je da kod elektrode od staklastog ugljika dolazi do penetracije hidronijevih iona u unutarnji sloj staklastog ugljika i aktivacije dubljih slojeva što za posljedicu daje gotovo Nerstovski nagib funkcije $U(\text{pH})$.

Mjerenjem elektrokinetičkog i površinskog potencijala pri različitim ionskim jakostima promatran je utjecaj protuiona na procese unutar međupovršinskog sloja vode. Mjerenja su rađena isključivo na dijamantnoj površini. Unatoč istom materijalu primijećena su dva različita efekta ionske jakosti na mjerene parametre u slučaju dijamantnog monokristala i dijamantnih čestica. Kod mjerenja površinskog potencijala dijamantnog monokristala povećanje ionske jakosti u vodenoj otopini je dovelo do značajnog smanjenja u apsolutnom iznosu površinskog potencijala. Ovakav utjecaj ionske jakosti na potencijale u međupovršinskom sloju objašnjen je preko kompresije međupovršinskog sloja vode. U slučaju elektroforetskog mjerenja elektrokinetičkog potencijala na dijamantnim česticama primijećeno je da povećanje ionske jakosti dovodi do jednolikog smanjenja u iznosu elektrokinetičkog potencijala kroz cijelo pH područje. Odnosno u slučaju čestica dolazi do asimetrične asocijacije protuiona na Sternovu plohu prilikom čega se kloridni ioni lakše asociraju nego natrijevi ioni.

Zaključeno je da su dva procesa kompeticijska te se dešavaju paralelno jedan s drugim. Asimetrična asocijacija protuiona je dominantni efekt kada je izložena površina materijala velika, te je samim time ukupni volumen IWL velik. S porastom koncentracije protuiona u ostatku otopine/suspenzije više je energije potrebno da bi protuioni ušli u IWL te stoga kompresija IWL postaje energetski povoljniji i dominantniji efekt. Monokristal dijamanta ima relativno malu površinu izloženu prema elektrolitu naspram suspendiranih čestica. Stoga je prilikom mjerenja površinskog potencijala dijamantnog monokristala pri višim ionskim jakostima zamijećen isključivo kompresijski efekt. U suspenziji dijamantnih čestica izložena površina je drastično veća te je pri relativno niskim koncentracijama protuiona dominantni efekt asimetrična asocijacija protuiona. No pri visokim koncentracijama protuiona dolazi do slabljenja efekta asimetrične asocijacije protuiona i jačanja efekta kompresije IWL.

Računalnim simulacijama klasične molekulske dinamike simulirani su odabrani međupovršinski sustavi. Pokazano je da hidrofobna, odnosno hidrofilna, svojstva materijala utječu na distribuciju i orijentaciju molekula vode u međupovršinskom sloju. Računalno dobiven niz hidrofobnosti je u skladu s eksperimentalno određenim nizom (mjerenjem slobodne površinske energije metodom po Fowkesu). Izračunata je i orijentacija molekula vode te je pokazano da se u svim slučajevima prvi sloj molekula vode blago okreće vodicima prema površini. Ovaj efekt je neovisan o naboju s površine što je potvrđeno u slučaju H-terminirane dijamantne površine gdje su vodici pozitivno nabijeni. Zanimljivo je i da je kod svih ispitivanih materijala (osim hidrofobnog PTFE) dobiven oscilirajući profil gustoće naboja molekula vode i to na način da je prvi sloj pozitivan a drugi sloj negativan. Dok se redoslijed pozitivnih i negativnih slojeva ponavlja svaki idući sloj (nakon prvog negativnog) je slabijeg intenziteta. Prvi pozitivni sloj potječe od vodikovih atoma okrenutih prema površini. Veći iznos prvog negativnog sloja, naspram ostalih pozitivnih slojeva, potvrđuje da se molekule vode između prvog i drugog sloja međusobno orijentiraju kisik prema kisiku.

Na temelju svih opisanih rezultata MD simulacija može se izvesti zaključak da do separacije naboja dolazi zbog toga što ioni prate distribuciju molekula vode unutar IWL i to na način da gustoća pozitivnih iona raste u području u kojima je gustoća vode niža nego u ostatku vodene otopine, dok gustoća negativnih iona raste u području u kojem je gustoća vode veća nego u ostatku otopine. Sama distribucija molekula vode koja upravlja navedenim procesima je posljedica hidrofobnih ili hidrofilnih svojstava same površine materijala. Navedeno objašnjenje ne opisuje u potpunosti procese unutar IWL nego predstavlja dio cjelokupne priče. Za potpuno objašnjenje procesa unutar IWL potrebno je uzeti u obzir specifičan način gibanja hidronijevih i hidroksidnih iona u elektrolitima kao i autoprotolizu međupovršinske vode koja je za skoro pa 10 redova veličine veća nego u ostatku vodene otopine. MD simulacije zbog svojih ograničenja nisu u mogućnosti simulirati ovakve procese nego je potrebna primjena semiempirijskih ili *ab initio* metoda.

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. J. Lützenkirchen, *Surface Complexation Modelling*, Elsevier Ltd, London, 2006.
2. J. K. Beattie, A. M. Djerdjev i G. G. Warr, *Faraday Discuss.* **141** (2009) 31–39.
3. J. K. Beattie, A. M. Djerdjev, A. Gray-Weale, N. Kallay, J. Lützenkirchen, T. Preočanin i A. Selmani, *J. Colloid Interface Sci.* **422** (2014) 54–57.
4. B. C. Garrett, *Science* (80-.). **303** (2004) 1146–1147.
5. R. Vácha, V. Buch, A. Milet, J. P. Devlin i P. Jungwirth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** (2007) 4736.
6. B. Winter, M. Faubel, R. Vácha i P. Jungwirth, *Chem. Phys. Lett.* **474** (2009) 241–247.
7. J. K. Beattie, *Chem. Phys. Lett.* **481** (2009) 17–18.
8. B. Winter, M. Faubel, R. Vácha i P. Jungwirth, *Chem. Phys. Lett.* **481** (2009) 19–21.
9. P. Creux, J. Lachaise, A. Graciaa, J. K. Beattie i A. M. Djerdjev, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 14146–14150.
10. L. Pegram i T. Record, *Chem. Phys. Lett.* **467** (2008) 1.
11. C. J. Mundy, I. F. W. Kuo, M. E. Tuckerman, H. S. Lee i D. J. Tobias, *Chem. Phys. Lett.* **481** (2009) 2.
12. R. Zangi i J. B. F. N. Engberts, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 2272.
13. J. Lützenkirchen, T. Preočanin i N. Kallay, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 4676.
14. W. Rudzinski, R. Charmas, J. M. Cases, M. Francois, F. Villieras i L. J. Michot, *Langmuir* **13** (1997) 483.
15. N. Kallay, T. Madić, K. Kučej i T. Preočanin, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **230** (2003) 3.
16. D. E. Yates, S. Levine i T. W. Healy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **70** (1974) 1807.
17. N. Kallay, F. Šupljika i T. Preočanin, *Adsorption* **19** (2013) 211.
18. S. Brunauer, P. H. Emmett i E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309–319.
19. B. J. Berne i R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry*, Dover Publications, New York, 2000.
20. R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science*, Elsevier, London, 1981.
21. R. Zimmermann, S. Dukhin i C. Werner, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 8544–8549.
22. S. Usui i T. W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.* **240** (2001) 127–132.

23. J. N. Noh i J. A. Schwarz, *J. Colloid Interface Sci.* **130** (1989) 157–164.
24. S. Žalac i N. Kallay, *J. Colloid Interface Sci.* **149** (1992) 233.
25. M. Barale, C. Mansour, F. Carrette, E. M. Pavageau, H. Catalette, G. Lefèvre, M. Fedoroff i G. Cote, *J. Nucl. Mater.* **381** (2008) 302–308.
26. J. Lützenkirchen, T. Preočanin, D. Kovačević, V. Tomišić, L. Lövgren i N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* **85** (2012) 391–417.
27. V. Kazmiruk (ur.), *Scanning Electron Microscopy*, InTech, 2012.
28. S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt i G. van Tendeloo (ur.), *Handbook of Microscopy Set*, Wiley, 1996.
29. G. Werner, H. Körber, R. Zimmermann, S. Dukhin i H. J. Jacobasch, *J. Colloid Interface Sci.* **208** (1998) 329–346.
30. N. Kallay, T. Preočanin i T. Ivšić, *J. Colloid Interface Sci.* **309** (2007) 21.
31. W. J. Wnek i R. Davies, *J. Colloid Interface Sci.* **60** (1977) 361–375.
32. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry – Theories and Models*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 2004.
33. D. Kovačević, T. Preočanin, S. Žalac i A. Čop, *Croat. Chem. Acta* **80** (2007) 287.
34. N. Kallay, T. Preočanin, S. Žalac, H. Lewandowski i H. D. Narres, *J. Colloid Interface Sci.* **211** (1999) 401–407.
35. R. Parsons, *Chem. Rev.* **90** (1990) 813.
36. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, J. Lützenkirchen i E. Chibowski, *Croat. Chem. Acta* **83** (2010) 357.
37. T. Preočanin, F. Šupljika, M. Lovrak, J. Barun i N. Kallay, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **443** (2014) 129.
38. D. Namjesnik, *Električna Karakterizacija Međupovršina Kristalnih Ploha Metalnih Oksida i Otopina Elektrolita*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019.
39. R. B. Perry, *J. Chem. Educ.* **64** (1987) A328.
40. A. Čop, D. Kovačević, T. Dragić i N. Kallay, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **230** (2003) 159–165.
41. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, J. Lützenkirchen i M. Villalobos, *Croat. Chem. Acta* **84** (2011) 1.
42. N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* **48** (1976) 271–276.

43. S. K. Milonjić, A. L. Ruvarac i M. V. Šušić, *Thermochim. Acta* **11** (1975) 261–266.
44. N. Kallay i T. Preočanin, *Croat. Chem. Acta* **71** (1998) 1117–1125.
45. P. Somasundaran (ur.), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2015.
46. T. Hiemstra i W. H. Van Riemsdijk, *Colloids and Surfaces* **59** (1991) 7–25.
47. D. A. Sverjensky, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67** (2003) 17–28.
48. I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay i K. Kuchitsu (ur.), *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Science, Oxford, 1993.
49. N. Kallay, T. Preočanin i S. Žalac, *Langmuir* **20** (2004) 2986–2988.
50. Y. . Bérubé i P. . de Bruyn, *J. Colloid Interface Sci.* **27** (1968) 305–318.
51. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.
52. G. Quincke, *Ann. Phys. Chem.* (1861) 513.
53. A. Graciaa, P. Creux, C. Dicharry i J. Lachaise, *J. Dispers. Sci. Technol.* **23** (2002) 301–307.
54. A. Graciaa, G. Morel, P. Saulner, J. Lachaise i R. S. Schechter, *J. Colloid Interface Sci.* **172** (1995) 131–136.
55. H. A. McTaggart, *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **27** (1914) 297–314.
56. C. Li i P. Somasundaran, *J. Colloid Interface Sci.* **146** (1991) 215–218.
57. M. Takahashi, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 21858–21864.
58. J. C. Carruthers, *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) 300.
59. W. Dickinson, *Trans. Faraday Soc.* **37** (1941) 140.
60. K. G. Marinova, R. G. Alargova, N. D. Denkov, O. D. Velev, D. N. Petsev, I. B. Ivanov i R. P. Borwankar, *Langmuir* **12** (1996) 2045–2051.
61. J. K. Beattie i A. M. Djerdjev, *Angew. Chemie Int. Ed.* **43** (2004) 3568–3571.
62. T. W. Healy i D. W. Fuerstenau, *J. Colloid Interface Sci.* **309** (2007) 183–188.
63. J. K. Beattie, *Lab Chip* **6** (2006) 1409.
64. L. X. Dang, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 6351–6353.
65. M. K. Petersen, S. S. Iyengar, T. J. F. Day i G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 14804–14806.
66. J. W. Shin, N. I. Hammer, E. G. Diken, M. A. Johnson, R. S. Walters, T. D. Jaeger, M. A. Duncan i R. A. Christie, *Science (80-.)*. **304** (2004) 1137–1140.

67. M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata i N. Mikami, *Science* (80-.). **304** (2004) 1134–1137.
68. S. S. Iyengar, T. J. F. Day i G. A. Voth, *Int. J. Mass Spectrom.* **241** (2005) 197–204.
69. M. Mucha, T. Frigato, L. M. Levering, H. C. Allen, D. J. Tobias, L. X. Dang i P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 7617–7623.
70. V. Buch, A. Milet, R. Vácha, P. Jungwirth i J. P. Devlin, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104** (2007) 7342–7347.
71. P. B. Petersen i R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 7976–7980.
72. T. L. Tarbuck, S. T. Ota i G. L. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 14519–14527.
73. S. Gopalakrishnan, D. Liu, H. C. Allen, M. Kuo i M. J. Shultz, *Chem. Rev.* **106** (2006) 1155–1175.
74. P. B. Petersen i R. J. Saykally, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57** (2006) 333–364.
75. H. W. Gilbert i P. E. Shaw, *Proc. Phys. Soc. London* **37** (1924).
76. A. D. McNaught i A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
77. R. Zimmermann, N. Rein i C. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 4360.
78. A. Gray-Weale, *Chem. Phys. Lett.* **241** (2009) 22–24.
79. A. Selmani, Fizikalno-Kemijska Svojstva Vode Uz Inertne Površine, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
80. G. M. Swain, A. B. Anderson i J. C. Angus, *MRS Bull.* **23** (1998) 56–60.
81. H. Kawarada, *Surf. Sci. Rep.* **26** (1996) 205.
82. O. A. Shenderova i G. E. McGuire, *Biointerphases* **10** (2015) 030802.
83. G. Kern, J. Hafner, J. Furthmüller i G. Kresse, *Surf. Sci.* **357–358** (1996) 422–426.
84. A. Härtl, J. A. Garrido, S. Nowy, R. Zimmermann, C. Werner, D. Horinek, R. Netz i M. Stutzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 1287–1292.
85. A. C. Lau, D. N. Furlong, T. W. Healy i F. Grieser, *Colloids and Surfaces* **18** (1986) 93–104.
86. S. Parež, M. Předota i M. Machesky, *J. Phys. Chem C* **118** (2014) 4818.
87. K. F. Blurton, *Electrochim. Acta* **18** (1973) 869–875.
88. Y. Oren, H. Tobias i A. Soffer, *J Electroanal Chem* **162** (1984) 87–99.
89. P. J. F. Harris †, *Philos. Mag.* **84** (2004) 3159–3167.
90. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak i J. L. Roberts, *Electrochemistry for Chemists*, Wiley, New York, 1995.

91. B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2017.
92. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez i R. Beyers, *Nature* **363** (1993) 605–607.
93. S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56–58.
94. C. Lu i H. Chiu, *Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 1138–1145.
95. N. H. G. Penners, L. K. Koopal i J. Lyklema, *Colloids and Surfaces* **21** (1986) 457–468.
96. M. J. Avena, O. R. Cámara i C. P. De Pauli, *Colloids and Surfaces* **69** (1993) 217–228.
97. N. Kallay i D. Čakara, *J. Colloid Interface Sci.* **232** (2000) 81–85.
98. N. Kallay, A. Čop, E. Chibowski i L. Holysz, *J. Colloid Interface Sci.* **259** (2003) 89–96.
99. N. Kallay, T. Preočanin, A. Selmani, F. Šupljika i I. Leniček, *Croat. Chem. Acta* **82** (2009) 323.
100. T. Preočanin i N. Kallay, *Adsorption* **19** (2013) 259–267.
101. D. Fairhurst, *Am. Pharm. Rev.* (2013).
102. H. Oshima i F. Kunio, *Electrical Phenomena at Interfaces*, Marcel Dekker, New York, 1998.
103. D. Pugliesi, Illustration of electrophoresis, 2012., <https://en.wikipedia.org/wiki/Electrophoresis> (preuzeto 28. listopada. 2020.)
104. <http://laser.spbu.ru/images/photos/dzetae2.jpg>. (preuzeto 28. listopada. 2020.)
105. A. Revil i H. Mahardika, *Water Resour. Res.* **49** (2013) 744.
106. H. Bukšek, T. Luxbacher i I. Petrinić, *Acta Chim. Slov.* **57** (2010) 700.
107. *SurPASS Operating Manual*, Anton Paar, Graz, 2014.
108. A. W. Adamson i A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, 1997.
109. R. F. Gould, *Advances in Chemistry* **43** (1964).
110. R. J. Good, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5041–5042.
111. J. Gillis, Contact angle, 2006., https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Contact_angle.svg (preuzeto 28. listopada. 2020.)
112. F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* **56** (1964) 40–52.
113. D. K. Owens i R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **13** (1969) 1741–1747.
114. R. J. Good i C. J. van Oss, *Approaches to Wettability*, Springer US, Boston, MA, 1992.
115. F. Hamadi, H. Latrache, M. Zekraoui, M. Ellouali i J. Bengourram, *Mater. Sci. Eng. C* **29** (2009) 1302–1305.

116. P. B. Welzel, C. Rauwolf, O. Yudin i K. Grundke, *J. Colloid Interface Sci.* **251** (2002) 101–108.
117. A. R. Leach, *Molecular Modeling: Principles and Applications*, Longman, 1996.
118. R. G. Parr, *Int. J. Quantum Chem.* **37** (1990) 327.
119. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry – Theories and Models*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 2001, p. 153.
120. R. G. Parr i W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, New York, 1989.
121. P. Hohenberg i W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864–B871.
122. W. Kohn i L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
123. A. Warshel i M. Levitt, *J. Mol. Biol.* **103** (1976) 227.
124. J. W. Ponder i D. A. Case, *Adv. Protein Chem.* **66** (2003) 27.
125. L. Verlet, *Phys. Rev.* **159** (1967) 98–103.
126. W. F. Van Gunsteren i H. J. C. Berendsen, *Mol. Simul.* **1** (1988) 173–185.
127. W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens i K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 637–649.
128. D. Beeman, *J. Comput. Phys.* **20** (1976) 130–139.
129. F. Jensen, *Introduction To Computational Chemistry*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 2007.
130. A. Rahman i F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 3336–3359.
131. A. Luzar i D. Chandler, *Nature* **379** (1996) 55–57.
132. M. Matsumoto, S. Saito i I. Ohmine, *Nature* **416** (2002) 409–413.
133. D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter i M. Parrinello, *Nature* **397** (1999) 601–604.
134. K. B. Møller, R. Rey i J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 1275–1289.
135. H. J. Bakker i J. L. Skinner, *Chem. Rev.* **110** (2010) 1498–1517.
136. Y. Nagata, T. Ohto, E. H. G. Backus i M. Bonn, *J. Phys. Chem. B* **120** (2016) 3785–3796.
137. S. Cervený, F. Mallamace, J. Swenson, M. Vogel i L. Xu, *Chem. Rev.* **116** (2016) 7608–7625.
138. T. D. Kühne, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **4** (2014) 391–406.
139. A. E. Ismail, G. S. Grest i M. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 014702.
140. A. E. Ismail, G. S. Grest i M. J. Stevens, *Langmuir* **23** (2007) 8508–8514.

141. C. Sendner, D. Horinek, L. Bocquet i R. R. Netz, *Langmuir* **25** (2009) 10768.
142. N. Giovambattista, P. G. Debenedetti i P. J. Rossky, *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 9581–9587.
143. N. Giovambattista, P. G. Debenedetti i P. J. Rossky, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 1323–1332.
144. J. Janeček i R. R. Netz, *Langmuir* **23** (2007) 8417–8429.
145. M. Kohagen, E. Pluhařová, P. E. Mason i P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 1563–1567.
146. L. Pegado, O. Marsalek, P. Jungwirth i E. Wernersson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 10248.
147. I. Leontyev i A. Stuchebrukhov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 2613.
148. I. V. Leontyev i A. A. Stuchebrukhov, *J. Chem. Theory Comput.* **6** (2010) 3153–3161.
149. B. J. Kirby i P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. Lett.* **10** (2019) 7531–7536.
150. Z. Brkljača, D. Namjesnik, J. Lützenkirchen, M. Předota i T. Preočanin, *J. Phys. Chem. C* **122** (2018) 24025–24036.
151. M. Předota, P. T. Cummings i D. J. Wesolowski, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 3071–3079.
152. S. Žalac i N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* **69** (1996) 119.
153. S. Strazdaite, J. Versluis i H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **143** (2015).
154. W. B. Holzapfel, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 4424–4428.
155. M. A. Blesa, A. J. G. Maroto i A. E. Regazzoni, *J. Colloid Interface Sci.* **140** (1990) 287–290.
156. J. J. Carlson i S. K. Kawatra, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **34** (2013) 269–303.
157. A. Barišić, J. Lützenkirchen, G. Lefèvre i T. Begović, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **579** (2019) 123616.
158. R. Šoster, K. Stana-Kleinschek, M. Brumen i V. Ribitsch, *Mater. Sci. Forum* **480–481** (2005) 89.
159. W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell i J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 11225–11236.
160. D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark i H. J. C. Berendsen, *J. Comput. Chem.* **26** (2005) 1701–1718.
161. L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin i J. M. Martínez, *J. Comput. Chem.* **30** (2009)

- 2157–2164.
162. S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 511–519.
163. W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31** (1985) 1695–1697.
164. M. Parrinello i A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 1196–1199.
165. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan i M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1025–1102.
166. <https://www.microwaves101.com/encyclopedias/ptfe> (preuzeto 28. listopada. 2020.)
167. T. Preočanin, A. Selmani, P. Lindqvist-Reis, F. Heberling, N. Kallay i J. Lützenkirchen, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **412** (2012) 120–128.
168. N. Petrova, A. Zhukov, F. Gareeva, A. Koscheev, I. Petrov i O. Shenderova, *Diam. Relat. Mater.* **30** (2012) 62.
169. F. Gareeva, N. Petrova, O. Shenderova i A. Zhukov, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **440** (2014) 202.
170. P. H. Tewari i A. B. Campbell, *J. Colloid Interface Sci.* **55** (1976) 531–539.
171. T. Preočanin, S. Krehula i N. Kallay, *Appl. Surf. Sci.* **196** (2002) 392–400.
172. A. A. Chialvo i L. Vlcek, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 7553.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Rođen u Zagrebu 1988 godine. Trenutno student sveučilišnog poslijediplomskog doktorskog studija kemije (fizikalne kemije). 2016. godine diplomirao kemiju na Kemijskom odsjeku, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu. Od 2016. godine zaposlen kao doktorand-asistent na Zavodu za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu.

Znanstveno područje istraživanja: fizikalna kemija međupovršina, koloidne i nanočestice, električni međupovršinski slojevi, površinsko kompleksiranje, termodinamika, elektrokemija i računalne simulacije. U znanstvenom radu služi se sljedećim metodama: potencijometrija, konduktometrija, elektroanalitičke metode, kalorimetrija, molekularna dinamika.

Znanstvene publikacije:

1. A. Barišić, J. Lützenkirchen, G. Lefevre, T. Begović, The influence of temperature on the charging of polytetrafluoroethylene surfaces in electrolyte solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2019**, 579, 123616. (DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.123616)
2. J. Lützenkirchen, A. Barišić, G. Lefevre, T. Begović, Electrokinetic mobility, pH and conductance/conductivity data for aqueous silica and PTFE suspension of controlled composition for selected temperature ranges, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2019**, 25, 104354. (DOI: 10.1016/j.dib.2019.104354)

Kongresna priopćenja:

1. A. Barišić*, Z. Brkljača, T. Begović, Thermodynamics of diamond/aqueous electrolyte solution interface, *European Student Colloid Conference*, Varna, Bulgaria, 2019.
2. T. Begović, D. Namjesnik, A. Barišić, T. Klačić, J. Lützenkirchen, The interplay of dissolution and surface reactions at the solid materials in an aqueous electrolyte solution, *Applications of Multi-scale Approaches in Environmental chemistry (AMARE 2019)*, Rennes, France, 2019.
3. A. Barišić, J. Lützenkirchen, G. Lefevre, T. Begović, Thermodynamics of polytetrafluoroethylene / aqueous electrolyte solution interface, *26th croatian meeting*

- of chemists and chemical engineers with international participation*, Šibenik, Croatia, 2019.
4. G. Horvat, A. Barišić, T. Rinkovec, N. Cindro, L. Frkanec, V. Tomišić, Thermodynamic and structural studies of the complexation of alkali-metal cations with calix[4]arene amide derivatives in several organic solvents, *26th croatian meeting of chemists and chemical engineers with international participation*, Šibenik, Croatia, 2019.
 5. A. Barišić, Z. Brkljača, T. Begović, Međupovršinski sloj vode uz površinu metalnih oksida i inertnih materijala, *III. simpozij studenata doktorskih studija PMF-a*, Zagreb, veljača 2019
 6. A. Barišić, M. Martinčić, T. Begović, Temperature effects on the inert material / aqueous electrolyte solution interface, *32nd Conference of European Colloid and Interface Society (ECIS)*, Ljubljana, Slovenija, rujan 2018.
 7. A. Barišić, M. Mandarić, T. Begović, Istraživanje međupovršinskog sloja grafit – vodena otopina elektrolita, *Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a*, Zagreb, veljača 2018.
 8. A. Barišić, Z. Brkljača, K. Grgić, T. Begović, Determination of electroneutrality point temperature dependence for various materials in an aqueous electrolyte solution, *25th croatian meeting of chemists and chemical engineers with international participation*, Poreč, Croatia, 2017.