



Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Φυσική

Τμήμα Φυσικής
Σχολή Θετικών Επιστημών
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (Μ.Δ.Ε.)
Μελέτη Μηχανισμών Ανάπτυξης Επιφανειακών
Φορτίων σε Νανοδομές Οξειδίων

Γιώργος Θεοφίλου
Αριθμός Μητρώου : 822

Επιβλέπων Καθηγητής: Ιωάννης Δεληγιαννάκης

Ιωάννινα
Φεβρουάριος 2025



Master in Physics

Physics Department

School of Science

University of Ioannina

Master's Thesis

Study of the Mechanisms of Surface Charge
Development on Nanooxides

Giorgos Theofilou

Student registration number : 822

Supervisor : Ioannis Deligiannakis

Ioannina

February 2025

Περίληψη

Πολλές από τις θεμελιώδεις διεργασίες που ορίζουν την δραστικότητα των υλικών με το περιβάλλον καθορίζονται από τη διεπιφανειακή φυσικοχημεία των λεγόμενων «επιφανειακών όξινων-θέσεων». Στα οξείδια μετάλλων, αυτές συχνά σχετίζονται με τις επιφανειακές ομάδες υδροξυλίων σε σχέση με το γειτονικό μεταλλικό ιόν. Σε αυτή τη Μεταπτυχιακή Εργασία, θα μελετήσουμε τις αντιδράσεις πρωτονίωσης-αποπρωτονίωσης των επιφανειακών αμφοτερικών θέσεων νανοοξειδίων και τις αλληλεπιδράσεις της επιφάνειας με ανιόντα και κατιόντα (Ιοντική Ισχύς). Η μελέτη βασίζεται στο Μοντέλο Τριπλής Διπλοστιβάδας (Gouy-Charman-Stern) με κύριο γνώμονα την ανάπτυξη επιφανειακού φορτίου στα νανοοξείδια. Τα υπό μελέτη υλικά έχουν συντεθεί με τεχνολογία Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας (FSP) και είναι τα εξής : TiO_2 , NaTaO_3 , Fe-Oxides , CuO . Επίσης, κάθε υλικό μελετάται υπό τέσσερις διαφορετικές διεργασίες : 1) Το υλικό όπως παράχθηκε από το FSP (As Prepared), 2) Φρυγμένο , 3) Πλυμένο με αιθανόλη, 4) Ενυδατωμένο. Κάθε διεργασία μπορεί να έχει διαφορετική επίπτωση στην ανάπτυξη επιφανειακών φορτίων. Πειραματικά, το φορτίο μετράται ως δυναμικό «ζ» καθορίζοντας αρχικά την Ηλεκτροφορητική Κινητικότητα με μέτρηση LDV (Laser Doppler Velocimetry) και έπειτα λύνοντας την εξίσωση Henry. Στην τιμή pH όπου το δυναμικό «ζ» είναι μηδέν, ορίζεται το Σημείο Μηδενικού Φορτίου (Point of Zero Charge, P.Z.C.), το οποίο αποτελεί αναλλοίωτη φυσική ποσότητα και χαρακτηριστικό της δομής του εκάστοτε υλικού. Με την φασματοσκοπία EPR, χρησιμοποιώντας την τεχνική «spin trapping» με το μόριο DMPO, υπολογίζουμε τις φωτοεπαγόμενες ρίζες OH/nm^2 και παρατηρούμε εάν επαληθεύεται το μοντέλο Gouy-Charman-Stern. Περαιτέρω χαρακτηρισμός γίνεται με XRD όπου βλέπουμε κατά πόσο το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει τις επιφανειακές ιδιότητες, με BET για τον υπολογισμό της SSA και με TG για την συσχέτιση της επιφάνειας των υλικών με την θερμική σταθερότητα τους. Με βάση τα παραπάνω, αποσκοπούμε να προτείνουμε την προτιμητέα διεργασία εκάστοτε υλικού για βέλτιστη απόδοση σε πειράματα κατάλυσης.

Abstract

Many of the fundamental processes which define the potency of materials in regard to the environment are built upon the interfacial physical chemistry of the so called “acidic surface-sites”. When studying metal oxides, those sites are correlated with the surface hydroxyl groups in relation to the metal ions. In this Master Thesis, we will study the protonation-deprotonation mechanisms of the amphoteric surface sites of nanooxides along with the anion and cation interactions (Ionic Strength). The study is based upon the Gouy-Chapman-Stern model and specializes in the development of surface charge in nanooxides. The materials used have been synthesized with Flame Spray Pyrolysis (FSP) and are the following: TiO_2 , NaTaO_3 , Fe-Oxides, CuO . Also, each material is studied under 4 different treatments: 1) As Prepared, 2) Calcinated, 3) Ethanol Washed, 4) Hydrated. Each treatment has a different effect on surface charge development. As for the experimental methods, using Laser Doppler Velocimetry (LDV) we measure the Electrophoretic Mobility which is used in solving the Henry equation and obtaining the Zeta Potential. The pH value in which the Zeta Potential is equal to zero is defined as the Point of Zero Charge (PZC) and is regarded as a fundamental physical value. EPR Spectroscopy is used to calculate the photo-induced OH Radicals/ nm^2 taking advantage of the “spin trapping” method with the DMPO molecule and serves as a verification of the Gouy-Chapman-Stern Model. Further characterization of our materials is conducted with XRD to correlate surface properties with particle size, with BET to calculate the SSA and with TG to determine how thermal stability affects the surface charge development mechanisms. Considering all of the above, we aim to determine and suggest the most effective series of treatments on the discussed materials in order to increase their performance in catalysis experiments.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή

1.1	Νανοοξείδια.....
1.1.1	Εφαρμογές νανοοξειδίων σε διαφορετικούς κλάδους της επιστήμης.....
1.1.2	Τα Νανοοξείδια στον κλάδο της κατάλυσης.....
1.2	Είδη επιφανειακών ομάδων – Αμφοτερικά Νανοοξείδια.....
1.3	Σχηματισμός επιφανειακών υδροξυλομάδων σε αμφοτερικά νανοοξείδια.....
1.4	Το Σημείο Μηδενικού Φορτίου (Point Of Zero Charge) PZC.....
1.4.1	Φυσική Σημασία της παραμέτρου PZC – Μακροσκοπική Παρατήρηση.....
1.5	Συσχέτιση Επιφανειακών Εννοιών/Ποσοτήτων.....
1.6	Κίνητρο Έρευνας.....
1.7	Στόχοι Έρευνας.....
1.8	Περίγραμμα Μελέτης.....

2. Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1	Επιφανειακή Συμπλοκοποίηση.....
2.1.1	Το γενικευμένο μοντέλο διπλού στρώματος (Double Layer Model).....
2.1.2	Γιατί χρειαζόμαστε το μοντέλο διπλού στρώματος;.....
2.1.3	Παραγωγή της Εξίσωσης Gouy-Chapman – Λύση της εξίσωσης Poisson-Boltzmann
2.1.4	Το Μοντέλο του στρώματος διάχυσης (Diffuse Layer Model).....
2.1.5	Το στρώμα Stern.....
2.1.6	Επιφανειακή Οξύτητα.....
2.1.7	Ο Κουλομπικός όρος σε υπολογισμούς επιφανειακής συμπλοκοποίησης.....
2.1.8	Επιφανειακοί υπολογισμοί από πειράματα ηλεκτροφόρησης.....
2.1.8.1	Δυναμικό Ζήτα και Ιοντική Ισχύς.....
2.1.8.2	Δυναμικό Ζήτα και Επιφανειακό Φορτίο.....
2.1.8.3	Επιφανειακό φορτίο και $\equiv\text{SOH}/\text{nm}^2$
2.2	Υπολογισμός Δυναμικού Ζήτα – Ηλεκτροφορητική Κινητικότητα.....

2.2.1	Ηλεκτροκινητικά Φαινόμενα.....
2.2.1.1	Ηλεκτροφόρηση.....
2.2.1.2	Υπολογισμός Δυναμικού Ζήτα.....
2.3	Παραγωγή, Χαρακτηρισμός και Ποσοτικοποίηση Ελεύθερων Ριζών – Φασματοσκοπία Παραμαγνητικού Συντονισμού.....
2.3.1	Δραστικές Μορφές Οξυγόνου σε Επιφάνειες Υλικών.....
2.3.2	Παραγωγή Ριζών.....
2.3.3	Φασματοσκοπία Παραμαγνητικού Συντονισμού.....
2.3.3.1	Θεμελιώδης Αρχές.....
2.3.3.2	Το φαινόμενο Zeeman.....
2.3.3.3	Ισοτροπική Υπέρλεπτη Αλληλεπίδραση σε Φάσματα EPR.....
2.3.3.4	Η τεχνική παγίδευσης Σπιν (Spin Trapping).....
2.3.3.5	Ποσοτικοποίηση σήματος EPR – Ποσοτικοποίηση Ριζών.....

3. Υλικά – Πειραματικές Μέθοδοι

3.1	Μέτρηση Δυναμικού Ζήτα (Zeta Potential).....
3.1.1	Οπτική Διάταξη.....
3.1.2	Μέτρηση Ηλεκτροφορητικής Κινητικότητας – Ταχυμετρία Laser Doppler.....
3.1.3	Ηλεκτροόσμωση.....
3.1.4	Παρατηρήσεις και μέθοδοι για σωστή διεξαγωγή μέτρησης δυναμικού Ζήτα.....
3.2.1	Σχηματισμός και ανάπτυξη σωματιδίων με τεχνολογία ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας (FSP).....
3.2.2	Πειραματική Διάταξη τεχνολογίας FSP.....
3.3	Πειραματική Διάταξη Φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού.....
3.4	Περίθλαση Ακτίνων-X.....
3.4.1	Περίθλαση Σκόνης.....
3.4.2	Εξίσωση Scherrer.....
3.4.3	Πειραματική Διάταξη.....
3.5	Θερμική Ανάλυση TG/DTA
3.6	Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας – BET.....
3.6.1	Ποροσιμετρία Αζώτου.....

3.6.2 Η μέθοδος BET	
3.7 Πειραματικά Πρωτόκολλα – Πειραματικές Συνθήκες	
3.7.1 Επεξεργασία Υλικών.....	
3.7.2 Μετρήσεις Δυναμικού Ζήτα – Τιτλοδοτήσεις.....	
3.7.3 Μετρήσεις ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR).....	
3.7.4 Θερμοβαρυτικές μετρήσεις TG.....	
3.7.5 Ποροσιμετρία απορρόφησης εκρόφησης – Μέθοδος BET.....	
3.8 Υλικά – Πειραματικές συνθήκες Σύνθεσης FSP.....	
 4. Αποτελέσματα – Συζήτηση	
4.1 Διοξείδιο του Τιτανίου – TiO_2	
4.1.1 Degussa P25.....	
4.1.2 FSP - #3313.....	
4.1.3 FSP - #3617.....	
4.1.4 FSP - #3573.....	
4.1.5 FSP – Quantum Dots #3764.....	
4.1.6 Συσχέτιση επιφανειακών ποσοτήτων - TiO_2	
4.2 Περοβσκίτες μορφής NaTaO_3	
4.2.1 FSP - #3733.....	
4.2.2 FSP - #3760.....	
4.2.3 FSP - #3782.....	
4.2.4 Συσχέτιση επιφανειακών ποσοτήτων – NaTaO_3	
4.3 Οξείδια του Σιδήρου (Fe-Oxides).....	
4.3.1 FSP - #SUD14.....	
4.3.2 FSP - #3775.....	
4.3.3 FSP-#3788.....	
4.3.4 Συσχέτιση επιφανειακών ποσοτήτων – Fe-Oxides.....	
4.4 Οξείδια του Χαλκού (Cu-Oxides).....	
4.4.1 FSP - # 3874.....	
4.4.2 FSP - #1225.....	
4.4.3 Συσχέτιση επιφανειακών ποσοτήτων – Cu-Oxides.....	

5. Συμπεράσματα

Παράρτημα – Πειραματικές μετρήσεις BET των υλικών που μελετήθηκαν.

Αναφορές

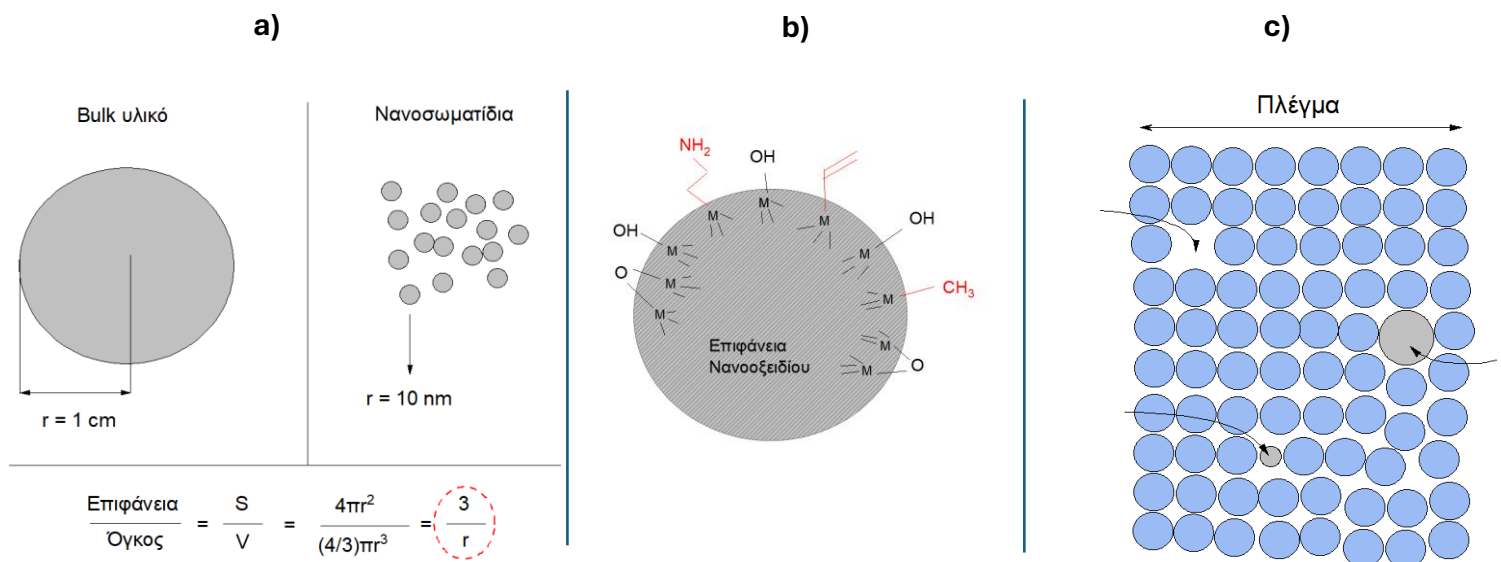
Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Νανοοξειδία

Νανοοξειδία ονομάζονται υλικά τα οποία αποτελούνται από μεταλλικά οξείδια και έχουν τουλάχιστον μία διάσταση στην νανομετρική κλίμακα (1-100 nm), η οποία αναφέρεται και νανοκλίμακα. Ως απόρροια του μεγέθους τους, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερες φυσικές, χημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες. Ένα νανοϋλικό λοιπόν, στην περίπτωση μας ένα νανοοξείδιο, μπορεί να εμφανίζει διαφορετική φυσικοχημική συμπεριφορά από το αντίστοιχο υλικό μεγαλύτερου μεγέθους (bulk material). Κάποια από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που παρατηρούνται στα νανοοξειδία είναι τα εξής:

- Μεγάλη ειδική επιφάνεια^[1] : Ενισχύει τις αλληλεπιδράσεις με άλλα είδη (species) όπως ιόντα σε ένα υδατικό διάλυμα (Εικ. 1.1a).
- Προσρόφηση επιφανειακών ειδών στην επιφάνεια^[2] : Ικανότητα προσρόφησης διαφορετικών επιφανειακών ειδών όπως π.χ. οργανικές ενώσεις, επιφανειακών υδροξυλίων κλπ (Εικ. 1.1b)
- Χημεία «ελαττωμάτων» (Defect chemistry)^[3] : Επηρεάζει την αντιδραστικότητα και την κατανομή φορτίου λόγω επιφανειακών ή δομικών ατελειών (Εικ. 1.1c).



Εικόνα 1.1 α) Σχέση επιφάνειας/όγκου σφαρικού σωματιδίου. Τα νανοσωματίδια έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια από τα bulk υλικά διότι έχουν μικρότερη ακτίνα. **β)** Προσρόφηση επιφανειακών ειδών στην επιφάνεια νανοσωματιδίου. **γ)** Δομικές ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός σωματιδίου.

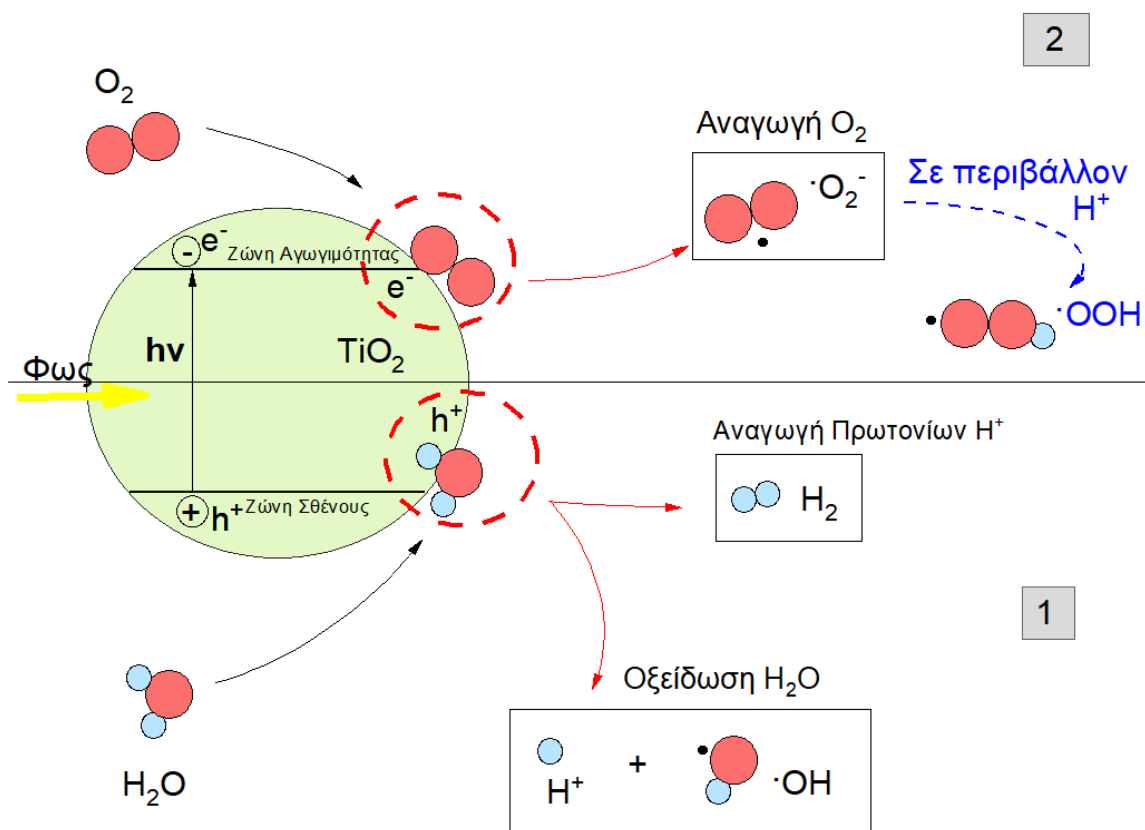
1.1.1 Εφαρμογές νανοοξειδίων σε διαφορετικούς κλάδους της επιστήμης

Τα νανοοξείδια βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς κλάδους της επιστήμης, γεγονός το οποίο οφείλεται, μεταξύ άλλων, στις ιδιαίτερες επιφανειακές τους ιδιότητες.

Σε περιβαλλοντολογικές εφαρμογές, χρησιμεύουν για καθαρισμό νερού[4] και αφαίρεση βαρέων μετάλλων (π.χ. Pb^{2+}). Μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια σε χαμηλές τιμές pH ενισχύει την προσρόφηση ανιόντων ενώ μια αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια σε υψηλές τιμές pH ελκύει κατιόντα. Επίσης, το επιφανειακό φορτίο επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις με ρύπους, π.χ. προσρόφηση ιόντων ή οργανικών ουσιών (ZnO για αντιμικροβιακές επικαλύψεις[5]). Στις μπαταρίες[6], κυψέλες καυσίμου και ηλιακές κυψέλες, τα νανοοξείδια μπορούν να βοηθήσουν στην μεταφορά φορτίου και την σταθερότητα της διεπιφάνειας ενώ στον τομέα της βιοϊατρικής, υλικά όπως το SiO_2 [7] και το ZnO μελετώνται για εφαρμογές σε χορήγηση φαρμάκων και θεραπευτικές χρήσεις. Για τέτοιου είδους εφαρμογές η φυσικοχημεία της επιφάνειας πάλι έχει μείζων ρόλο μιας και καθορίζει τις αλληλεπιδράσεις με βιολογικά μόρια και κυτταρικές μεμβράνες. Νανοοξείδια με ελεγχόμενο επιφανειακό φορτίο μπορούν να αλληλοεπιδρούν επιλεκτικά με βιολογικές μεμβράνες βελτιστοποιώντας κυτταρικές προσλήψεις με ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση της τοξικότητας. Τέλος, οι επιφανειακές ιδιότητες των νανοοξειδίων SnO_2 τα καθιστούν ικανά για χρήση σε αισθητήρες[8] ανίχνευσης αερίων.

1.1.2 Τα νανοοξείδια στον κλάδο της κατάλυσης

Ένας από τους τομείς της επιστήμης όπου το εργαστήριο μας δραστηριοποιείται είναι ο τομέας της κατάλυσης και της φωτοκατάλυσης. Στον κλάδο της κατάλυσης λοιπόν, τα νανοοξείδια επιλέγονται συχνά ως καταλύτες ή σπινίγματα για καταλυτικές αντιδράσεις, μιας και το επιφανειακό τους φορτίο επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση και την ενεργοποίηση των αντιδρώντων. Στην κατάλυση νανოსωματιδίων TiO_2 [9] για παράδειγμα, το επιφανειακό φορτίο επηρεάζει την προσρόφηση μορίων νερού ή οξυγόνου, τα οποία είναι απαραίτητα για την παραγωγή δραστικών ριζών για την αποδόμηση ρυπών. Μερικές από τις βασικές φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις για το TiO_2 παρουσιάζονται παρακάτω.



Εικόνα 1.2 Φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις για νανοσωματίδια TiO_2 . Περιοχή 1: Παρουσιάζεται η διεργασία οξείδωσης του νερού για παραγωγή ριζών υδροξυλίου $\text{OH} + \text{H}^+$ και η διεργασία αναγωγής πρωτονίων για παραγωγή υδρογόνου H_2 . Περιοχή 2: Διεργασία αναγωγής οξυγόνου για παραγωγή ριζών O_2^- .

Φωτίζοντας το TiO_2 [10][11] με ακτινοβολία μήκους κύματος μεγαλύτερη από την ενέργεια ζώνης χάσματος του ημιαγωγού (φως υπεριώδους – UV), ηλεκτρόνια (e^-) διεγείρονται από την ζώνη σθένους, αφήνοντας πίσω οπές (h^+), και ταξιδεύουν προς την ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση



Εάν ο φωτοκαταλύτης έρθει επίσης σε επαφή με νερό μπορεί να το διασπάσει. Δύο είναι οι πιθανές αντιδράσεις που μπορούν να συμβούν και παρουσιάζονται στην Περιοχή 1 της Εικόνας 1.2

1) Παραγωγή H_2

Τα ηλεκτρόνια (e^-) της ζώνης αγωγιμότητας ανάγουν τα πρωτόνια H^+ μορίων νερού και παράγουν αέριο υδρογόνο H_2 :



2) Οξείδωση του H₂O

Οι φωτοεπαγόμενες οπές οξειδώνουν τα μόρια νερού που προσροφούνται στην επιφάνεια και παράγουν ρίζες υδροξυλίου •OH[14] :



Σε περίπτωση που το υλικό έρθει σε επαφή με μοριακό οξυγόνο O₂, τα ηλεκτρόνια (e⁻) της ζώνης αγωγιμότητας το ανάγουν σε ρίζες υπεροξειδίου O₂^{•-} (Περιοχή 2 της Εικόνας 1.2) [14] :



Οι ρίζες O₂^{•-} με την σειρά τους, σε περιβάλλον πρωτονίων π.χ. υδατικό διάλυμα μπορούν να αντιδράσουν για την παραγωγή ριζών •OOH (ρίζες hydroperoxyl) :



Σημειώνεται ότι όλες οι παραπάνω αντιδράσεις συμβαίνουν στην **επιφάνεια** του σωματιδίου.

Όπως γίνεται εμφανές και στα παραδείγματα εφαρμογών που αναλύθηκαν παραπάνω, το επιφανειακό φορτίο είναι ένας βασικός παράγοντας που χαρακτηρίζει τα νανοοξειδία και την απόδοσή τους[12][13]. Συγκεκριμένα, επηρεάζει την :

- 1) **Σταθερότητα ή αστάθεια της επιφάνειας** : Το επιφανειακό φορτίο καθορίζει την κολλοειδή σταθερότητα του συστήματος επηρεάζοντας τις διασωματιδιακές δυνάμεις.
- 2) **Αντιδραστικότητα της επιφάνειας** : Η κατάσταση φόρτισης της επιφάνειας (θετικά φορτισμένη, ουδέτερα φορτισμένη ή αρνητικά φορτισμένη), ελέγχει την δέσμευση αντιδρώντων και προϊόντων σε χημικές διεργασίες.
- 3) **Αλληλεπίδραση της επιφάνειας με ιόντα και μόρια** : Η προσρόφηση ή εκρόφηση των ειδών εξαρτώνται από την ηλεκτροστατική έλξη ή απώθηση που καθορίζεται από το επιφανειακό φορτίο.
- 4) **Περιβαλλοντική και βιολογική συμβατότητα** : Το επιφανειακό φορτίο επηρεάζει την τοξικότητα, τη βιοσυμβατότητα και τις περιβαλλοντικές αλληλεπιδράσεις των νανοοξειδίων.

1.2 Είδη επιφανειακών ομάδων – Αμφοτερικά νανοοξειδία.

Όπως είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο, πολλές από τις βασικές διεργασίες που επηρεάζουν τη δραστηριότητα των νανοοξειδίων στο περιβάλλον (π.χ., σε υδατικά συστήματα), την αλληλεπίδρασή τους με αέρια όπως το O_2 , καθώς και τις τεχνολογικές εφαρμογές τους (π.χ., στην κατάλυση), εξαρτώνται από τη φυσικοχημεία που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια τους[9][4][5]. **Η επιφάνεια των νανοοξειδίων λοιπόν, περιγράφεται από τις επιφανειακές υδροξυλομάδες OH σε συνδυασμό με το κοντινό μεταλλικό ιόν[15][16].** Οι λεπτομερείς εξισώσεις και φυσικοχημικοί μηχανισμοί παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 2, ενώ εδώ δίνεται μια αρχική εισαγωγή στις σχετικές έννοιες.

Έτσι, η επιφάνεια χαρακτηρίζεται από το φορτίο των επιφανειακών υδροξυλομάδων OH , οι οποίες ονομάζονται και $\equiv SOH$ ($S = Surface$, επιφάνεια) ή $\equiv MOH$ ($M = Metal$, το κοντινό επιφανειακό μεταλλικό ιόν). Διακρίνονται τρεις περιπτώσεις φόρτισης :

1) Θετικά φορτισμένη επιφάνεια

Σε μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια οι επιφανειακές υδροξυλομάδες είναι προτονιωμένες, φέρουν θετικό φορτίο (+1) δεσμεύοντας δύο πρωτόνια και συμβολίζονται $\equiv SOH_2^+$ (ή αντίστοιχα $\equiv MOH_2^+$).

2) Αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια

Σε μια αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια οι επιφανειακές υδροξυλομάδες είναι πλήρως αποπροτονιωμένες, φέρουν αρνητικό φορτίο (-1) και συμβολίζονται $\equiv SO^-$ (ή αντίστοιχα $\equiv MO^-$).

3) Ουδέτερα φορτισμένη επιφάνεια

Σε μια ουδέτερα φορτισμένη επιφάνεια, οι επιφανειακές υδροξυλομάδες είναι ουδέτερα φορτισμένες και συμβολίζονται $\equiv SOH^0$ (ή αντίστοιχα $\equiv MOH^0$).

Όταν οι επιφανειακές ομάδες ενός οξειδίου έχουν την δυνατότητα να προτονιώνονται και να αποπροτονιώνονται, δηλαδή μπορούν να αποκτήσουν θετικό, αρνητικό ή ουδέτερο φορτίο, το οξύδιο χαρακτηρίζεται ως αμφοτερικό[17][18].

Οι επιφανειακές υδροξυλομάδες παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.3.



Εικόνα 1.3 Σχηματική αναπαράσταση των επιφανειακών υδροξυλομάδων $[≡\text{MOH}_2^+]$, $[≡\text{MO}^-]$ και $[≡\text{MOH}^0]$ για σωματίδια νανοοξειδίου

1.3 Σχηματισμός επιφανειακών υδροξυλομάδων σε αμφοτερικά νανοοξειδία

Ο σχηματισμός των επιφανειακών υδροξυλομάδων $≡\text{SOH}$ σε αμφοτερικές επιφάνειες νανοοξειδίων, σε υδατικό διάλυμα, συμβαίνει λόγω των χημικών αντιδράσεων προτονίωσης και αποπροτονίωσης που λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού[19][20]. Ο αμφοτερικός χαρακτήρας του οξειδίου το καθιστά ικανό να αντιδρά τόσο με οξέα όσο και με βάσεις, παρουσιάζοντας έτσι συμπεριφορά οξέος-βάσης ανάλογα με το περιβάλλον. Παρατηρούνται λοιπόν οι παρακάτω αντιδράσεις :

Αντίδραση με Οξέα – Προτονίωση της επιφάνειας

Σε χαμηλό pH διαλύματος, λόγω αφθονίας H^+ οι ουδέτερες θέσεις της επιφάνειας $\equiv MOH$ προτονιώνονται,



Η σταθερά ισορροπίας pK_+ ορίζεται ως η τιμή του pH όπου το 50% των θέσεων της επιφάνειας είναι προτονιωμένες ($\equiv MOH_2^+$) και το υπόλοιπο 50% είναι ουδέτερες ($\equiv MOH^0$) (Εικ. 1.4a).

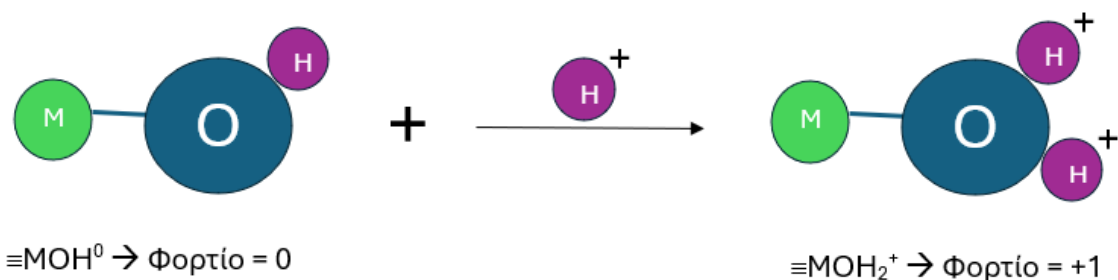
Αντίδραση με Βάσεις – Αποπροτονίωση της επιφάνειας

Σε υψηλό pH διαλύματος, λόγω αφθονίας H^+ οι ουδέτερες θέσεις της επιφάνειας $\equiv SOH$ αποπροτονιούνται.

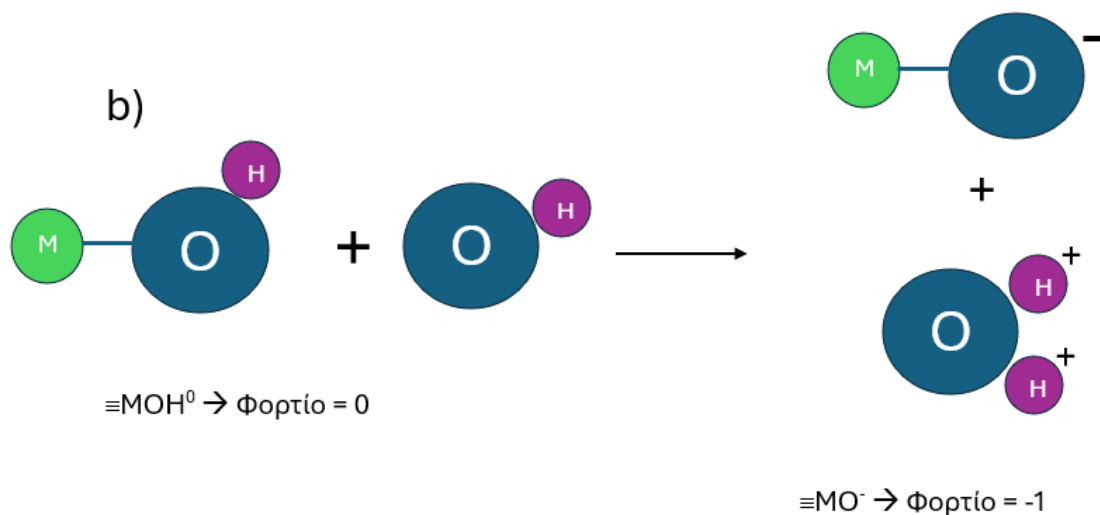


Η σταθερά ισορροπίας pK_- ορίζεται ως η τιμή του pH όπου το 50% των θέσεων της επιφάνειας είναι αποπροτονιωμένες ($\equiv MO^-$) και το υπόλοιπο 50% είναι ουδέτερες ($\equiv MOH^0$) (Εικ. 1.4b).

a)



b)



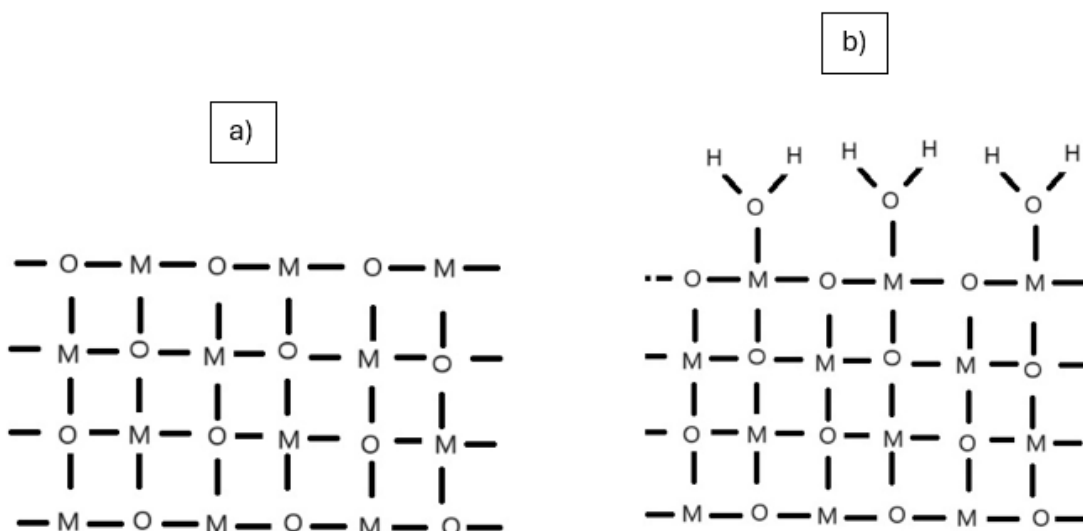
Εικόνα 1.4 **a)** Η πρωτονίωση των αμφοτερικών θέσεων δημιουργεί θετικά φορτισμένες θέσεις στην επιφάνεια. **b)** Η αποπρωτονίωση των αμφοτερικών θέσεων δημιουργεί αρνητικά φορτισμένες θέσεις στην επιφάνεια. [21]

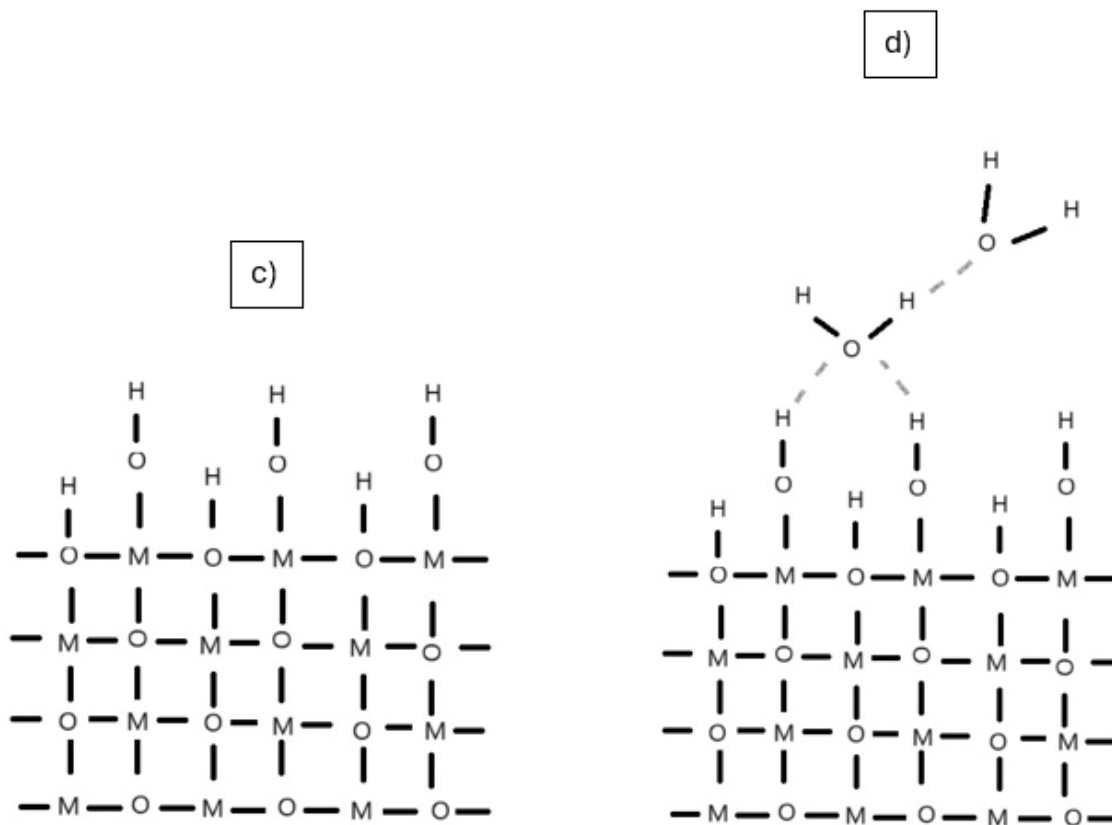
Σύμφωνα με τα παραπάνω, σε οποιαδήποτε τιμή pH διαλύματος, το ολικό άθροισμα των φορτισμένων (θετικά και αρνητικά) και αφόρτιστων επιφανειακών υδροξυλομάδων είναι ίσο με το ολικό πλήθος των επιφανειακών θέσεων :

$$[\equiv \text{MOH}^0] + [\equiv \text{MO}^-] + [\equiv \text{MOH}_2^+] = [\equiv \text{MOH}_{\text{Total}}]$$

(Εξίσωση 1.8)

Ο μηχανισμός με τον οποίο συμβαίνουν οι παραπάνω αντιδράσεις είναι ο εξής: Όταν ένα οξείδιο μετάλλου εκτίθεται στο νερό ή στον ατμό του, σχηματίζονται στην επιφάνεια του οι ομάδες υδροξυλίου από την διασπαστική ρόφηση των μορίων νερού όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.5. Τα μεταλλικά ιόντα στο επιφανειακό στρώμα ενός στεγνού μετάλλου δεν είναι εν γένει πλήρως συντονισμένα (Εικ. 1.5.α), και μόρια νερού μπορούν να καταλάβουν αυτές τις κενές θέσεις συντονισμού μέσω χημιορρόφησης (Εικ. 1.5b). Η επιφάνεια γίνεται υδροξυλωμένη διαμέσω μεταφοράς πρωτονίων από τα δεσμευμένα μόρια νερού προς τα γειτονικά ιόντα του οξειδίου (Εικ. 1.5c), μια διαδικασία που φαίνεται να ευνοείται ενεργειακά επειδή επιτυγχάνεται καλύτερη εξουδετέρωση φορτίου στο πλέγμα. (Boehm, 1971 [22]). Οι James και Parks (1982) [23] σημειώνουν ότι η υδροξυλίωση πολλών επιφανειών μεταλλικών οξειδίων είναι πλήρης σε υγρασία κάτω του ενός τις εκατό. Επίσης, περεταίρω μόρια νερού μπορούν να ροφηθούν στην υδροξυλωμένη επιφάνεια, όπως φαίνεται στην Εικ. 1.5d.





Εικόνα 1.5 Σχηματική διατομή του επιφανειακού στρώματος ενός μεταλλικού οξειδίου. α) Τα επιφανειακά ιόντα δεν είναι πλήρως συντονισμένα. β) Επιφανειακά μεταλλικά ιόντα συντονίζουν μόρια H₂O υπό παρουσία νερού. γ) Προτόνια διασπώνται από τα προσροφημένα μόρια H₂O, οδηγώντας στον σχηματισμό μιας ομοιόμορφα υδροξυλωμένης επιφάνειας. δ) Ρόφηση νερού στην υδροξυλωμένη επιφάνεια. [24]

Σύμφωνα με τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι η «έκταση» της προτονίωσης και αποπροτονίωσης της επιφάνειας ενός νανοοξειδίου σε υδατικό διάλυμα θα εξαρτάται κατά κόρον από την τιμή pH του περιβάλλοντος διαλύματος. Έτσι, σε χαμηλές τιμές pH οι επιφάνειες είναι κυρίως θετικά φορτισμένες λόγω περίσσειας H⁺, ενώ σε υψηλές τιμές pH αναμένουμε αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες λόγω περίσσειας OH⁻.

1.4 Το Σημείο Μηδενικού Φορτίου (Point Of Zero Charge) PZC

Όταν η συγκέντρωση των θετικά και αρνητικά φορτισμένων επιφανειακών ομάδων είναι ίδια, δηλαδή όταν

$$[\equiv \text{MO}^-] = [\equiv \text{MOH}_2^+] \quad (\text{Εξίσωση 1.9})$$

το φορτίο της επιφάνειας είναι μηδέν. Στην τιμή pH όπου παρατηρείται το γεγονός αυτό ορίζεται το σημείο μηδενικού φορτίου ή ισοηλεκτρικό σημείο (Point Of Zero Charge) PZC. Με βάση τους ορισμούς των σταθερών pK^+ και pK^- που δόθηκαν παραπάνω, το PZC μπορεί να υπολογιστεί με την εξίσωση

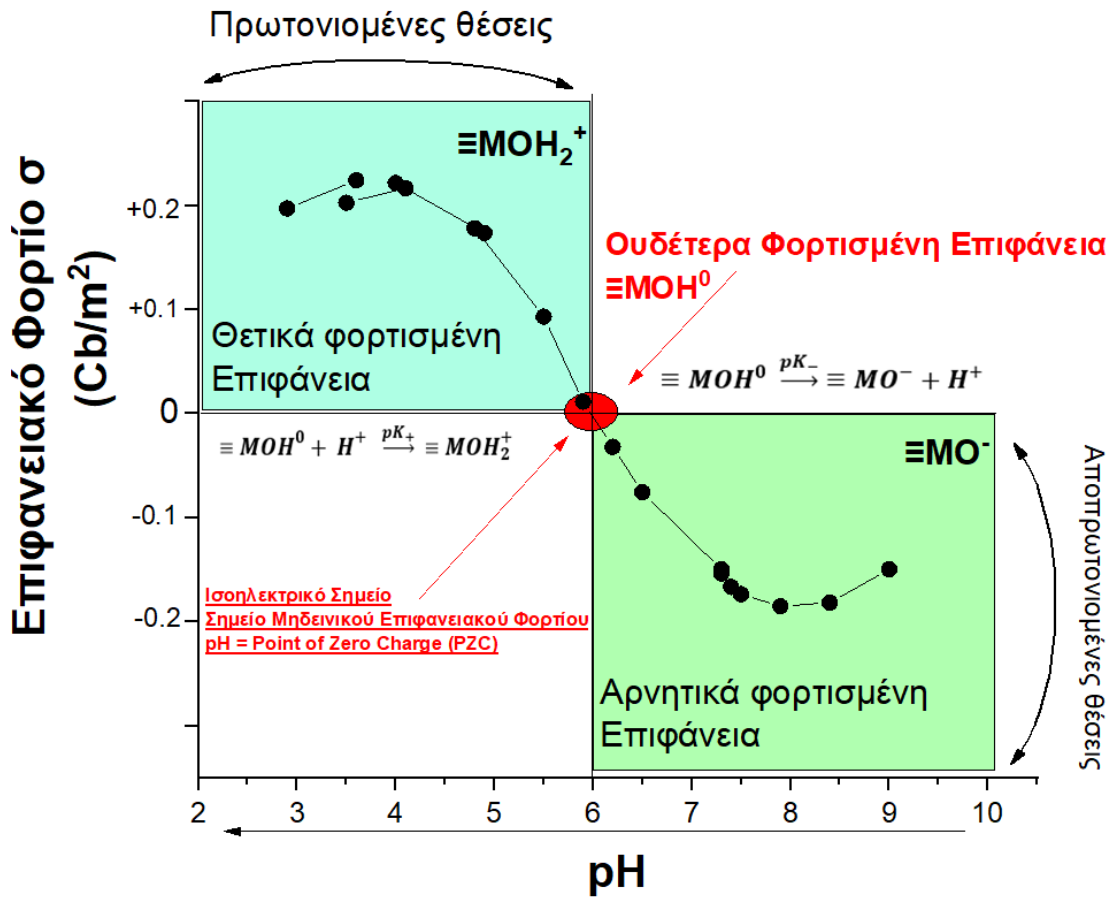
$$\boxed{PZC = \frac{pK^+ + pK^-}{2}} \quad (\text{Εξίσωση 1.10})$$

Το σημείο μηδενικού φορτίου PZC αποτελεί αναλλοίωτη φυσική ποσότητα και χαρακτηριστικό της δομής του εκάστοτε οξειδίου. Στο σημείο αυτό, οι αριθμοί των θετικών και αρνητικών φορτίων στην επιφάνεια του υλικού είναι ίσοι, οδηγώντας σε ελάχιστη ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με τα ιόντα του διαλύματος [25][26][27].

Επίσης, η εξίσωση 1.10 είναι θεμελιώδης στην επιφανειακή φυσικοχημεία των υλικών, διότι επιτρέπει τη σύνδεση των ατομικών παραμέτρων pK^+ , pK^- [28] με ένα μακροσκοπικά εύκολα παρατηρήσιμο μέγεθος, το σημείο μηδενικού επιφανειακού φορτίου PZC.

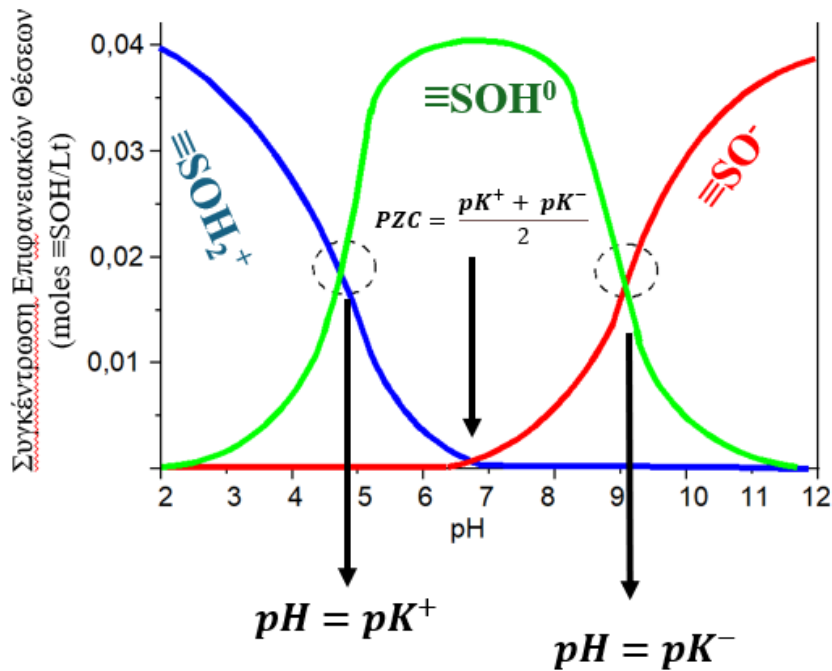
Παράδειγμα

Για καλύτερη κατανόηση, ας θεωρήσουμε σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) διαλυμένα σε υδατικό διάλυμα. Το επιφανειακό φορτίο σ (Cb/m^2) που προκύπτει από τις επιφανειακές ομάδες υδροξυλίου $\equiv\text{MOH}$ σύμφωνα με τις αντιδράσεις προτονίωσης και αποπροτονίωσης (Εξίσωση 1.6 & 1.7) παρουσιάζεται στην Εικ. 1.6 (λεπτομερής ανάλυση του επιφανειακού φορτίου γίνεται στο Κεφάλαιο 2). Παρατηρούμε λοιπόν ότι το υλικό παρουσιάζει σημείο PZC σε τιμή $\text{pH} = 6$ και σε τιμές $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ υπάρχει ανάπτυξη θετικού επιφανειακού φορτίου καθώς η συγκέντρωση των θετικά φορτισμένων ομάδων $\equiv\text{MOH}_2^+$ είναι μεγαλύτερη από αυτή των αρνητικά φορτισμένων $\equiv\text{MO}^-$. Σε τιμές $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ συμβαίνει το αντίθετο. Η αμφοτερική φύση του υλικού επιβεβαιώνεται.



Εικόνα 1.6 Ανάπτυξη επιφανειακού φορτίου στην επιφάνεια νανοσωματιδίου σύμφωνα με τις αντιδράσεις προτονίωσης και αποπρωτονίωσης της επιφάνεια TiO₂. Το PZC του υλικού παρατηρήθηκε σε τιμή pH = 6.

Επίσης, στην Εικ. 1.7 βλέπουμε την κατανομή όλων των επιφανειακών ειδών συναρτήσει του pH (Διάγραμμα επιφανειακής ειδογένειας – Surface Speciation) [21][29][30]. Συγκρίνοντας με την Εικ. 1.6 οι τιμές του γραφήματος επαληθεύονται, καθώς παρατηρούμε ότι οι ομάδες ≡MOH₂⁺ είναι μέγιστες σε όξινες τιμές pH και φθίνουν έως ότου να φτάσουν στο σημείο pH_{PZC}, οι ομάδες ≡MO⁻ έχουν αντίστοιχη συμπεριφορά στις αλκαλικές τιμές pH ενώ οι ουδέτερες ομάδες ≡MOH⁰ γίνονται μέγιστες στο σημείο pH_{PZC} και πέφτουν καθώς απομακρυνόμαστε από αυτό.



Εικόνα 1.7 Διάγραμμα επιφανειακής ειδογένειας (Surface Speciation)

1.4.1 Φυσική σημασία της παραμέτρου PZC – Μακροσκοπική παρατήρηση

Υλικά τα οποία αναπτύσσουν φορτία στην επιφάνεια τους, όπως τα αμφοτερικά νανοοξείδια που θα μελετήσουμε, χαρακτηρίζονται ως υδρόφιλα. Αυτό σημαίνει ότι διασπείρονται εύκολα ακόμα και σε μεγάλες ποσότητες νερού και ότι η διασπορά τους εξαρτάται από το pH του νερού και το PZC του υλικού. Το γεγονός αυτό παρουσιάζεται στην Εικ. 1.8 για το TiO_2 , το οποίο παρουσιάζει $\text{PZC} = 6$ [31][32]. Το φαινόμενο που παρατηρείται μπορεί να αναλυθεί με δύο εξηγήσεις :

Εξήγηση - 1 :

Το υδατικό διάλυμα έχει pH είτε πολύ πιο όξινο από το PZC είτε πολύ πιο αλκαλικό από το PZC με αποτέλεσμα τα σωματίδια να αναπτύσσουν φορτίο.

- $\text{pH} \ll \text{PZC} \rightarrow$ Θετικό Φορτίο
- $\text{pH} \gg \text{PZC} \rightarrow$ Αρνητικό Φορτίο.

Αυτό οδηγεί σε δύο μηχανισμούς με τους οποίους ευνοείται η διασπορά των σωματιδίων στο υδατικό μέσο. Ο πρώτος μηχανισμός οφείλεται στην δύναμη Coulomb[33]. Λόγω των απώσεων Coulomb, τα φορτισμένα σωματίδια απωθούνται μεταξύ τους και έτσι περιβάλλονται από πιο πολλά μόρια νερού. Ο δεύτερος μηχανισμός οφείλεται στο φορτίο των ίδιων των σωματιδίων. Λόγω των φορτίων τους λοιπόν, τα σωματίδια έλκουν τα δίπολα του νερού γύρω τους και προσροφούν μόρια

νερού [4][35] στην επιφάνεια τους (ενυδάτωση). Αυτές οι δύο διεργασίες συμβαίνουν ταυτόχρονα και αλληλοενισχούνται, και αυτό οδηγεί σε ραγδαία διασπορά των σωματιδίων στο νερό.

Φορτίο στην επιφάνεια ↔ ενυδάτωση σωματιδίων ↔ διασπορά

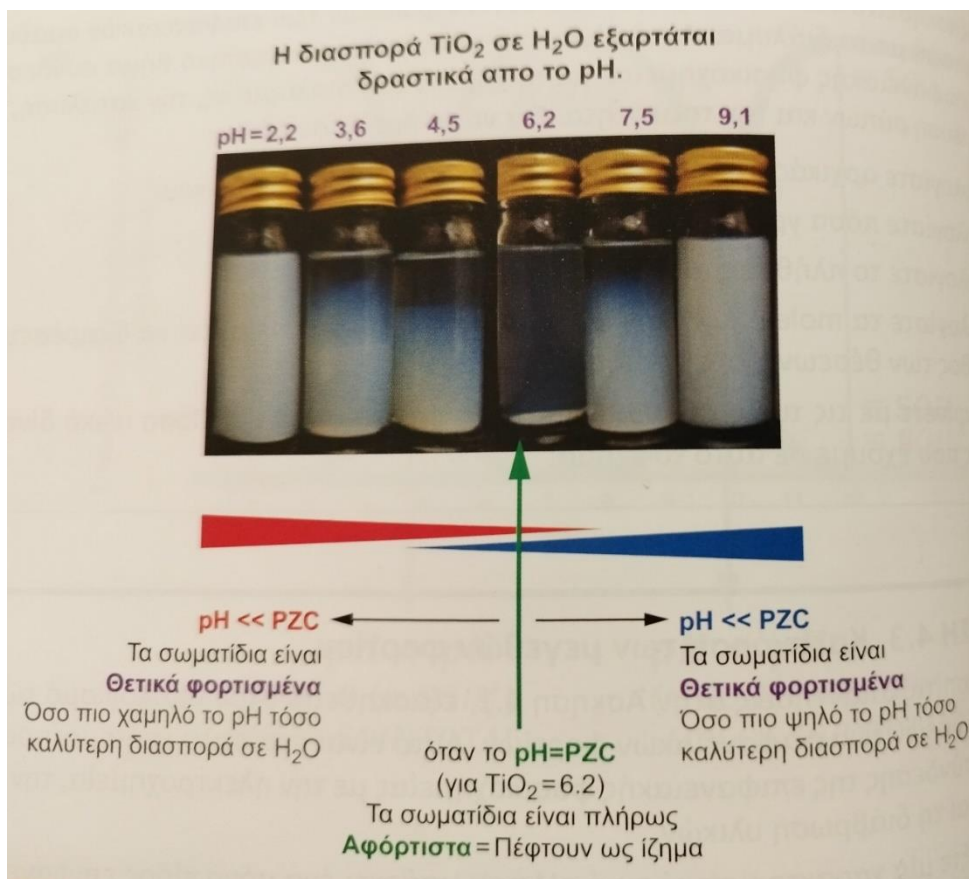
Εξήγηση – 2 :

Στην περίπτωση που το νερό έχει pH ίσο με το PZC, τα σωματίδια είναι αφόρτιστα.

- $\text{pH} = \text{PZC} \rightarrow \text{Μηδενικό Φορτίο}$

Αυτό οδηγεί σε ακύρωση των δύο μηχανισμών που περιγράφονται στην Εξήγηση – 1 (απόσψεις Coulomb και ενυδάτωση). Ως αποτέλεσμα, καταλήγει να ευνοείται θερμοδυναμικά η συγκέντρωση των σωματιδίων μεταξύ τους (**συσσωμάτωση**) [35]. Όταν τα συσσωματώματα μεγαλώσουν λόγω βαρύτητας, πέφτουν ως ίζημα.

Μηδενικό Φορτίο ↔ συσσωμάτωση σωματιδίων ↔ Ίζημα.



Εικόνα 1.8 [21] Καθώς το pH απομακρύνεται από το PZC του TiO_2 , τα σωματίδια αποκτούν φορτίο (θετικό ή αρνητικό) οπότε ενισχύεται η διασπορά τους στο υδατικό μέσο. Σε $\text{pH} = \text{PZC}$, τα σωματίδια χάνουν το φορτίο τους και κατακάθονται ως ίζημα.

1.5 Συσχέτιση επιφανειακών εννοιών/ποσοτήτων

Έως τώρα, έχουμε συζητήσει τον σημαντικό ρόλο που παίζει η επιφάνεια των νανοοξειδίων στις εφαρμογές τους και τις επιφανειακές θέσεις που αναπτύσσονται σε μια αμφοτερική επιφάνεια. Στην προηγούμενη παράγραφο συνδέσαμε άμεσα το επιφανειακό φορτίο σ με τις επιφανειακές θέσεις υδροξυλίων $\equiv\text{MOH}$ αλλά η σύνδεση τους δεν είναι τόσο απλή. Το τρίτο επιφανειακό μέγεθος, στο οποίο δεν έχουμε αναφερθεί ακόμα είναι το επιφανειακό Δυναμικό Ψ_0 . Ανακεφαλαιώνοντας, έχουμε

1. Επιφανειακές θέσεις

Στην επιφανειακή δομή αναπτύσσονται οι ομάδες Υδροξυλίου $\equiv\text{MOH}$ οι οποίες συσχετίζονται άμεσα με το επιφανειακό φορτίο σ σύμφωνα με την θεωρία αμφοτερικών επιφανειών, αλλά δεν δίνουν κάποια πληροφορία για το επιφανειακό δυναμικό Ψ_0 .

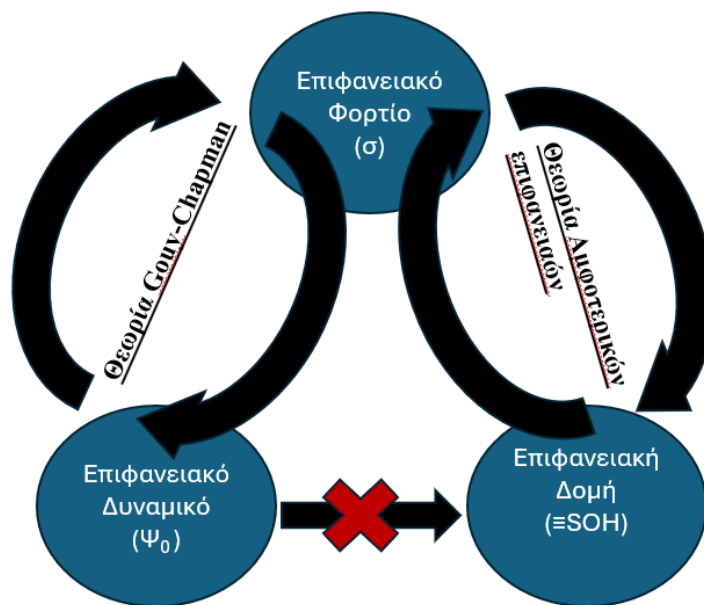
2. Επιφανειακό φορτίο

Το επιφανειακό φορτίο σ μπορεί να προκύψει γνωρίζοντας είτε τις επιφανειακές ομάδες σύμφωνα με την θεωρία αμφοτερικών επιφανειών [36] είτε γνωρίζοντας το επιφανειακό δυναμικό Ψ_0 και εφαρμόζοντας την θεωρία Gouy-Chapman[24][37] η οποία αναλύεται στο επόμενο Κεφάλαιο.

3. Επιφανειακό Δυναμικό

Το επιφανειακό δυναμικό συνδέεται άμεσα με το επιφανειακό φορτίο με την θεωρία Gouy-Chapman αλλά δεν συνδέεται άμεσα με τις επιφανειακές ομάδες $\equiv\text{MOH}$

Η σύνδεση των τριών διαφορετικών επιφανειακών εννοιών παρουσιάζεται στην Εικ. 1.9



Εικόνα 1.9 Εννοιολογική σύνδεση των επιφανειακών ποσοτήτων

Πώς όμως μπορούν να μετρηθούν πειραματικά οι επιφανειακές έννοιες; (Εικ. 1.10)

1. Επιφανειακές θέσεις

Δύο από τις πειραματικές τεχνικές που εφαρμόζονται συνήθως για τον υπολογισμό των ομάδων $\equiv\text{MOH}$ είναι η θερμοβαρυτική ανάλυση (TG)[38][39] και η pH-μετρική τιτλοδότηση[40]

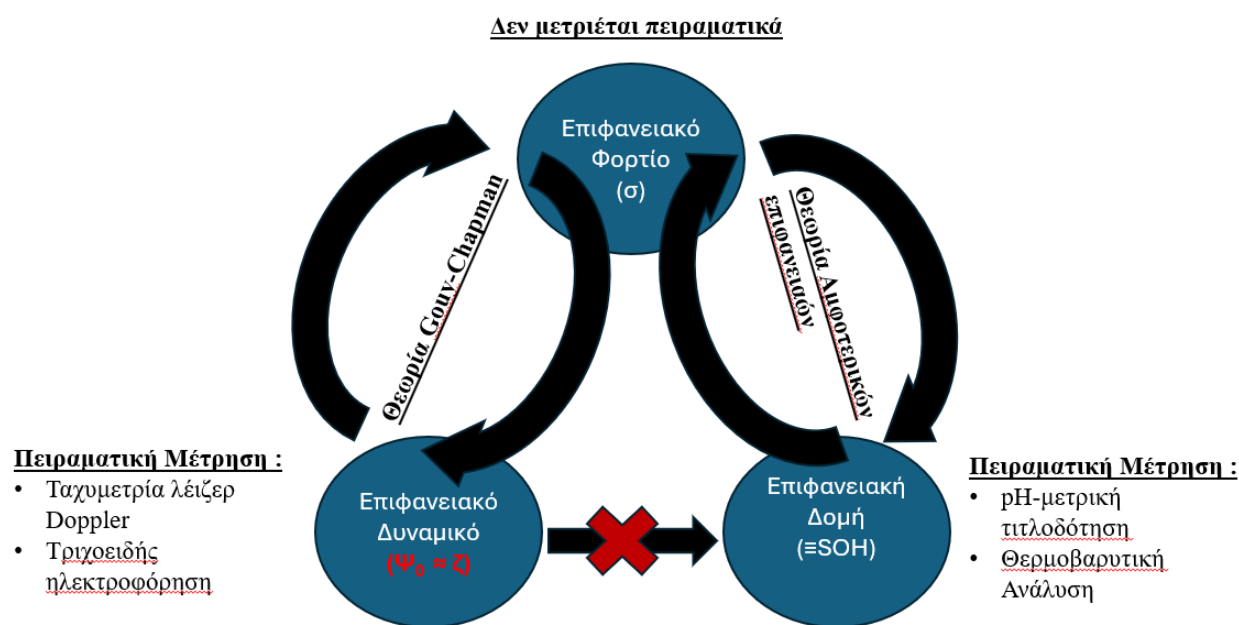
2. Επιφανειακό φορτίο

Δεν υπολογίζεται πειραματικά

3. Επιφανειακό Δυναμικό

Το επιφανειακό δυναμικό Ψ_0 συσχετίζεται συνήθως με το Δυναμικό Ζήτα (ζ) [41] (Κεφάλαιο 2) και υπολογίζεται πειραματικά με μεθόδους όπως η ταχυμετρία λέιζερ Doppler (LDV) [42][43] και η τριχοειδής ηλεκτροφόρηση.[44][45]

Εμείς χρησιμοποιήσαμε την ταχυμετρία λέιζερ Doppler για υπολογισμό του δυναμικού Ζήτα, το οποίο προσεγγιστικά ισούται με το επιφανειακό δυναμικό, καθώς αποτελεί μια μέτρηση υψηλής ακρίβειας. Γνωρίζοντας όμως το επιφανειακό δυναμικό, δεν μπορούμε να υπολογίσουμε απευθείας τις επιφανειακές ομάδες οπότε πρέπει να το συσχετίσουμε πρώτα με το επιφανειακό φορτίο (Θεωρία Gouy-Chapman).



Εικόνα 1.10 Πειραματικές μέθοδοι υπολογισμού επιφανειακών ποσοτήτων.

Μερικές διαφορετικές πειραματικές τεχνικές του Δυναμικού Ζήτα περιγράφονται παρακάτω :

Laser Doppler Velocimetry (LDV) [42][43]

Μετρά την ταχύτητα των σωματιδίων που κινούνται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου χρησιμοποιώντας της μετατόπιση Doppler του σκεδαζόμενου φωτός. Η ταχύτητα χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας, η οποία σχετίζεται με το δυναμικό ζ μέσω της εξίσωσης Henry. **Η τεχνική που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη.**

Η μέθοδος LDV είναι μια μέθοδος υψηλής ακρίβειας με σχετικά γρήγορο χρόνο μέτρησης αλλά υποθέτει ότι τα σωματίδια είναι μικρά και η τιμή του ιξώδους του μέσου χαμηλή.

Ανάλυση φάσης σκέδασης φωτός (Phase Analysis Light Scattering (PALS) [46]

Μετρά τις μετατοπίσεις φάσης στο σκεδαζόμενο φως που προκαλείται από την κίνηση των σωματιδίων σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Είναι πιο ευαίσθητη από την LDV, ιδιαίτερα για συστήματα με χαμηλή ηλεκτροφορητική κινητικότητα, αλλά είναι σημαντικά πιο αργή. Επιλέγεται συνήθως για συστήματα υψηλής ιοντικής ισχύς και απαιτεί τακτή βαθμονόμηση για αξιόπιστα αποτελέσματα.

Μικροηλεκτροφόρηση (Micro-Electrophoresis) [47][48]

Παρατηρεί άμεσα την κίνηση των σωματιδίων με χρήση μικροσκοπίου ενώ εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο και η ταχύτητα των σωματιδίων χρησιμοποιείται για την υπολογισμό της κινητικότητας και του ζήτα δυναμικού. Αποτελείται από σχετικά απλή πειραματική διάταξη και παρέχει άμεση απεικόνιση της κίνησης των σωματιδίων αλλά είναι χρονοβόρα και λιγότερο ακριβής για μικρά νανοσωματίδια.

Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση (Capillary electrophoresis) [44][45]

Σωματίδια τοποθετούνται σε τριχοειδή σωλήνα και η μετακίνηση τους μετράται υπό ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Χαρακτηρίζεται από υψηλή ανάλυση και ευαισθησία αλλά απαιτεί σύνθετη προετοιμασία δείγματος.

Μια τυπική σύγκριση των διαφορετικών πειραματικών μεθόδων παρουσιάζεται στον πίνακα 1.1

Πειραματική μέθοδος	Ευαισθησία (Sensitivity)	Είδος/μορφή δείγματος	Ευκολία χρήσι μεθόδου	Σχόλια
Ταχυμετρία λέιζερ Doppler (LDV)	Υψηλή	Κολλοειδή αιωρήματα	Σχετικά εύκολη	Η πιο ευρέως

				χρησιμοποιημένη μέθοδος
Ανάλυση Σκέδασης Φωτός (PALS)	Πολύ υψηλή	Συστήματα χαμηλής κινητικότητας	Μεσαίας δυσκολίας	Κατάλληλη για αραιωμένα συστήματα
Μικροηλεκτροφόρηση	Χαμηλή	Απομονωμένα μικρά συστήματα	Δύσκολη	Απαιτεί χειρωνακτική παρατήρηση
Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση	Υψηλή	Μείγματα και αιωρήματα	Μεσαίας δυσκολίας	Απαιτεί εξειδικευμένο εξοπλισμό

Πίνακας 1.1 Ποιτική σύγκριση των διαφορετικών πειραματικών μεθόδων για υπολογισμό του Δυναμικού Ζήτα.

1.6 Κίνητρο έρευνας

Έχοντας αναφέρει, αν όχι λεπτομερώς, τους μηχανισμούς ανάπτυξης επιφανειακών φορτίων, την έννοια του σημείου PZC αλλά και τον τρόπο με τον οποίο τέτοιες έννοιες συνδέονται και είναι αλληλένδετες με βιομηχανικούς τομείς και την καθημερινή μας ζωή, αντιλαμβάνεται κανείς την σοβαρότητα του θέματος. Για τον λόγο αυτό έχουν γίνει πολλές έρευνες σε διάφορα υλικά και νανοοξείδια με πολλές διαφορετικές μεθόδους.

Παρόλα αυτά, δεν έχει γίνει κάποια συγκεντρωτική έρευνα σε υλικά παραγμένα με **τεχνολογία ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας (Flame Spray Pyrolysis, FSP) [100][101][102]**, όσο αναφορά την ανάπτυξη επιφανειακών φορτίων τους σε υδατικά διαλύματα, και εδώ έρχεται να συμβάλει η δική μας μελέτη. Τα οξείδια που θα μελετήσουμε ανήκουν στις εξής οικογένειες υλικών : Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2) σε μέγεθος 20nm και ως κβαντικές τελείες 3 nm, περοφσκίτες τύπου NaTaO_3 , Οξείδια του Σιδήρου (Fe-Oxides) και Οξείδια του Χαλκού (CuO & Cu_2O). Για τα υλικά αυτά κύριος στόχος μας είναι να γίνει μελέτη του επιφανειακού τους φορτίου δια μέσω της καμπύλης Ζήτα δυναμικού και της θεωρίας των Gouy-Chapman, χαρακτηρισμός και αναγνώριση του σημείου PZC και σύνδεση της πληροφορίας αυτής με τις παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου OH που μετρήθηκαν με την φασματοσκοπία παραμαγνητικού συντονισμού (EPR).

Επίσης, τα υλικά μελετώνται υπό διαφορετικές επιφανειακές διεργασίες :

- i) Το υλικό όπως παράχθηκε από το FSP
- ii) Το υλικό έπειτα από θερμική επεξεργασία (συνήθως ψήσιμο για 2 ώρες στους 400C)
- iii) Το υλικό έπειτα από χημική επεξεργασία (ένα πλύσιμο με αιθανόλη)

iv) Το υλικό έπειτα από ενυδάτωση για 12 ώρες.

Οι συνθήκες αυτές δεν επιβλήθηκαν σε όλα τα εν δυνάμει υλικά που μελετήθηκαν αλλά όπου θεωρούνταν αναγκαίο.

Για τα υλικά που αναφέρθηκαν παραπάνω και είναι κατασκευασμένα με τεχνολογία FSP, δεν έχει παρουσιαστεί στην βιβλιογραφία ολοκληρωμένη μελέτη τιτλοδοτήσεων. Όσες αναφέρονται σε τιμές δυναμικού ζήτα είτε δεν συνοδεύονται με την αντίστοιχη τιμή pH είτε δεν συνοδεύονται από μια καμπύλη τιτλοδότησης δυναμικού συναρτήσει του pH. Συγκεκριμένα, οι μελέτες που έχουν γίνει αναφέρονται στον πίνακα 1.2

FSP-made particles	Publication
TiO ₂	[49],[52],[53]
NaTaO ₃	[51]
Fe-Oxides	[50]
CuO & Cu ₂ O	-

Πίνακας 1.2 Βιβλιογραφικές αναφορές για μετρήσεις Ζήτα δυναμικού σε Fsp-made νανοσωματίδια.

1.7 Στόχοι Έρευνας (Thesis Scope)

Το αντικείμενο και οι στόχοι της παρούσας έρευνας λοιπόν είναι :

- Μελέτη της ανάπτυξης επιφανειακού φορτίου των υλικών TiO₂, NaTaO₃, Fe-Oxides, Cu-Oxides υπό διαφορετικές διεργασίες με πειράματα τιτλοδότησης Ζήτα δυναμικού και προσδιορισμός της καλύτερης διεργασίας για περεταίρω φυσικοχημικές εφαρμογές.
- Προσδιορισμός του σημείου pH_{PZC} των υλικών και μελέτη τους υπό το φαινόμενο της ιοντικής ισχύς.
- Περεταίρω χαρακτηρισμός των υλικών με τεχνικές όπως XRD, TG/DTA, BET
- Ποσοτικοποίηση του επιφανειακού φορτίου και υπολογισμός των ενεργών θέσεων OH/nm² των υλικών χρησιμοποιώντας την θεωρία Gouy-Chapman
- Υπολογισμός και ποσοτικοποίησή των παραγόμενων ριζών υδροξυλίου OH των υλικών με την χρήση της φασματοσκοπίας παραμαγνητικού συντονισμού EPR.
- Σύνδεση πληροφορίας επιφανειακού φορτίου με παραγωγή ριζών υδροξυλίου.

1.8 Περίγραμμα μελέτης

Η μελέτη οργανώνεται ως εξής :

1. Θεωρητικό υπόβαθρο

Στο κεφάλαιο 2 αναλύεται η θεωρία συμπλοκοποίησης επιφάνειας των Gouy-Chapman για την ανάπτυξη επιφανειακού φορτίου σε νανοοξείδια. Αναλύεται επίσης η θεωρία των ελεύθερων ριζών και της δέσμευσης τους στην επιφάνεια των υλικών.

2. Πειραματικές μέθοδοι – Υλικά

Στο κεφάλαιο 3 περιγράφονται οι πειραματικές μέθοδοι και η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκαν για την έρευνα. Ονομαστικά : Μέτρηση δυναμικού Ζήτα με τιτλοδότηση σύμφωνα με την μέθοδο ηλεκτροφορητικής σκέδασης φωτός (Electrophoretic Light Scattering, ELS), φασματοσκοπία παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) για υπολογισμό των παραγόμενων ριζών OH, Περίθλαση ακτίνων X (XRD) για προσδιορισμό του μεγέθους των υλικών, θερμοβαρυτικές μετρήσεις (TG/DTA) για μελέτη της απώλειας βάρους και ποροσιμετρία καμπυλών απορρόφησης και εκρόφησης για καθορισμό της ειδικής επιφάνειας SSA με την μέθοδο BET. Επίσης γίνεται περιγραφή των συνθηκών και των πρωτοκόλλων που ακολουθήθηκαν για διεκπεραίωση των πειραμάτων.

3. Αποτελέσματα – Συζήτηση

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών και των πειραμάτων για τα υλικά. Συζητάται η επίδραση των διαφορετικών διεργασιών στην επιφάνεια των υλικών και γίνεται συσχέτιση με τις παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου OH

4. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο 5 γίνεται μια ανασκόπηση των αποτελεσμάτων και συνοψίζονται τα αποτελέσματα της μελέτης.

Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1 Επιφανειακή Συμπλοκοποίηση

Στην ενότητα αυτή αναπτύσσεται η θεωρία της επιφανειακής συμπλοκοποίησης σε επιφάνειες μεταβλητού φορτίου.

2.1.1 Το γενικευμένο μοντέλο διπλού στρώματος (two layer model)

Το γενικευμένο μοντέλο διπλού στρώματος περιγράφει την ρόφηση διαλυμένων ουσιών σε επιφάνειες οξειδίων ως μια χημική αντίδραση με συγκεκριμένες επιφανειακές θέσεις. Αυτές οι επιφανειακές αντιδράσεις συμπεριλαμβάνουν ανταλλαγή πρωτονίων (οξεοβασικά) και δέσμευση ανιόντων και κατιόντων δια μέσω ανταλλαγής υποκαταστατών (ligands) στις επιφανειακές θέσεις υδροξυλίων. Για κάθε αντίδραση ρόφησης σε ισορροπία οι συγκεντρώσεις της ροφητικής και υπό ρόφηση οντότητας, μαζί με τις επιφανειακές θέσεις, πρέπει να ικανοποιούν μια εξίσωση νόμου μάζας (mass law equation). Η σταθερά ισορροπίας μιας τέτοιας εξίσωσης προέρχεται από δύο παράγοντες :

1. Έναν σταθερό «εγγενή» όρο ο οποίος αντιστοιχεί στην ελεύθερη χημική ενέργεια της διαδικασίας δέσμευσης σε μια συγκεκριμένη επιφανειακή θέση
2. Έναν μεταβαλλόμενο «κουλομπικό» όρο ο οποίος αντιστοιχεί στην κουλομπική ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για την δέσμευση, του οποίου η συνεισφορά οφείλεται στο ηλεκτροστατικό φορτίο της επιφάνειας.

Το επιφανειακό φορτίο προκαλείται από τον ιονισμό όλων των επιφανειακών θέσεων, κυρίως λόγω των αντιδράσεων ανταλλαγής πρωτονίων. Ο κουλομπικός όρος [54], ο οποίος αντιστοιχεί σε έναν συντελεστή επιφανειακής δραστηριότητας (Παράγραφος 2.1.7), υπολογίζεται από την θεωρία των Gouy-Chapman του ηλεκτρικού διπλού μοντέλου (EDL) λαμβάνοντας υπόψιν ένα στρώμα ως το επίπεδο που βρίσκονται τα επιφανειακά φορτία (Stern layer [55]) και ένα δεύτερο στρώμα, το διάχυτο στρώμα (Diffuse layer), στο οποίο βρίσκονται τα αντιτιθέμενα φορτία του διαλύματος. Σε υψηλές συγκεντρώσεις, τα υπό ρόφηση ανιόντα και κατιόντα μπορεί να σχηματίσουν ένα επιφανειακό ίζημα το οποίο περιγράφεται ως ένα ιδανικό στερεό διάλυμα της επιφάνειας. Μια τέτοιου είδους επιφανειακή καθίζηση έχει ως αποτέλεσμα την ομαλή μετάβαση

μεταξύ της ρόφησης μιας διαλυμένης ουσίας σε μια επιφάνεια και της καθίζησης αυτής της διαλυμένης ουσίας ως νέος όγκος στερεάς φάσης.

Το γενικευμένο μοντέλο διπλού στρώματος είναι προφανώς κομμάτι της θεωρίας συμπλοκοποίησης της επιφάνειας και έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή και εξήγηση της ρόφησης διαλυμένων ουσιών σε επιφάνειες οξειδίων. Η επιλογή του συγκεκριμένου μοντέλου, και όχι άλλων μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης, οφείλεται σε έναν λόγο : Είναι το απλούστερο μοντέλο που μπορεί να εξηγήσει ποιοτικά και ποσοτικά τα πειραματικά δεδομένα. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ένας κολουμπικός όρος διόρθωσης είναι απαραίτητος για την μοντελοποίηση της συνεχόμενης αλλαγής της σταθεράς οξύτητας K_a της επιφάνειας σε διαφορετικές τιμές pH. Ο κολουμπικός όρος που προτείνει η θεωρία EDL είναι ο απλούστερος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αυτήν την περίπτωση. Εκτός από την διόρθωση των σταθερών οξύτητας, ο όρος επηρεάζει και τις σταθερές των νόμων μάζας για τις αντιδράσεις της επιφάνειας για να γίνει σωστή περιγραφή της επίδρασης του pH και της ιοντικής ισχύς.

Μοντέλα που είναι πιο περίπλοκα από το γενικευμένο μοντέλο διπλού στρώματος είναι σίγουρα πιθανά, ίσως και επιθυμητά σε ορισμένες περιπτώσεις, και μάλιστα έχουν προταθεί από διάφορους συγγραφείς[56][57][58]. Μπορεί κανείς να λάβει υπόψιν πρόσθετα είδη επιφάνειας, να διαφοροποιήσει εντελώς τις όξινες και βασικές επιφανειακές ομάδες ή να εισάγει πιο περίπλοκους κολουμπικούς όρους διόρθωσης για τις ροφητικές αντιδράσεις. Παρόλα αυτά, τα πειραματικά μας δεδομένα δεν απαιτούν τέτοιου είδους δυσκολίες. Η θεωρία των Gouy-Charman, η οποία είναι το αυστηρό ισοδύναμο της θεωρίας Debye-Huckel [59] για αλληλεπιδράσεις μεταξύ φορτισμένων διαλυμένων ουσιών, είναι ιδανική για την μελέτη των κολουμπικών αλληλεπιδράσεων και είναι επιδεκτική σε εμπειρικές τροποποιήσεις.

Το γενικευμένο μοντέλο διπλού στρώματος έχει αναπτυχθεί από το απλό μοντέλο διπλού στρώματος – το μοντέλο του στρώματος διάχυσης – σύμφωνα με έρευνες ρόφησης σε υψηλούς λόγους ουσίας υπό ρόφηση/ροφητικού. [60][61]

2.1.2 Γιατί χρειαζόμαστε το μοντέλου διπλού στρώματος;

Μία από τις κύριες ποσότητες που θέλουμε να υπολογίσουμε σε αυτήν την μελέτη είναι το φορτίο στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων σε υδατικό διάλυμα. Θα μπορούσε κάποιος να αναρωτηθεί γιατί πρέπει να «μπλέξουμε» με το γενικευμένο μοντέλο διπλού στρώματος, την θεωρία Gouy-Charman, κλπ. ενώ μπορούμε να εφαρμόσουμε τον νόμο του Gauss [33];

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon}, \text{ Νόμος Gauss, διαφορική μορφή} \quad (\text{Εξίσωση 2.1})$$

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{A} = \frac{Q_{enc}}{\epsilon}, \text{ Νόμος Gauss, ολοκληρωτική μορφή} \quad (\text{Εξίσωση 2.2})$$

Τα νανοσωματίδια μας είναι σφαιρικά, οπότε μπορούμε να λύσουμε την εξίσωση 2.2 για σφαιρική συμμετρία και έτσι γνωρίζουμε το επιφανειακό ηλεκτρικό πεδίο. Έπειτα, ολοκληρώνοντας το, εξάγουμε το δυναμικό της επιφάνειας, το οποίο θα δίνεται από την εξίσωση

$$\Phi = \frac{Q}{4\pi\epsilon R}, \quad (\text{Εξίσωση 2.3}).$$

Στο σημείο αυτό, θα μπορούσαμε να αντικαταστήσουμε το δυναμικό Φ με αυτό που μετρήθηκε από τα πειράματα ηλεκτροφόρησης για τα υλικά και να λύσουμε ως προς Q για να εξάγουμε το φορτίο της επιφάνειας.

Το πρόβλημα αυτής της λογικής είναι, προφανώς, ότι αφού μιλάμε για νανοσωματίδια, η ακτίνα R είναι στην κλίμακα των 10^{-9} μέτρων επομένως **το φορτίο θα απειρίζεται**.

Ο λόγος που η παραπάνω λογική δεν αρκεί είναι το γεγονός ότι παραλείπεται η ύπαρξη των ιόντων ενός ηλεκτρολύτη στο υδατικό διάλυμα, τα οποία αλληλεπιδρούν και προσροφούνται στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου. Έτσι, για να εξάγουμε μια ποσοτική περιγραφή τέτοιων αλληλεπιδράσεων πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μια άλλη θεωρία.

Ξεκινάμε λοιπόν με ένα σύστημα στο οποίο υπάρχουν μόνο ηλεκτροστατικές δυνάμεις, λαμβάνοντας υπόψη μια φορτισμένη επιφάνεια βυθισμένη σε ένα ιδανικό (μη αντιδραστικό) διάλυμα ηλεκτρολύτη. Χρησιμοποιώντας την αρχή της πρόσθεσης των ενεργειών, μπορούμε στη συνέχεια να επιθέσουμε τα αποτελέσματα με οποιοδήποτε επιλεγμένο σύνολο αντιδράσεων επιφανειακής συμπλοκοποίησης, λαμβάνοντας έτσι ένα πλήρες μοντέλο προσρόφησης που λαμβάνει υπόψη τόσο τις κουλομπικές όσο και τις χημικές αλληλεπιδράσεις. Ο υπολογισμός των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων γίνεται με την θεωρία των **Gouy-Chapman** [24] ενώ ο υπολογισμός των χημικών αντιδράσεων γίνεται με την θεωρία **Stern**. [62]

Για απλότητα θεωρούμε ένα μονοδιάστατο σύστημα που αποτελείται από ένα αδρανές διάλυμα ηλεκτρολύτη το οποίο βρίσκεται κοντά σε μια άπειρη επίπεδη επιφάνεια (η επιφάνεια του σωματιδίου). Αυτή η γεωμετρία είναι γενικά εφαρμόσιμη για την περίπτωση σωματιδίων σε διάλυμα επειδή οι αποστάσεις στις οποίες οι κουλομπικές δυνάμεις από τις φορτισμένες επιφάνειες επηρεάζουν τα ιόντα στο διάλυμα είναι συνήθως πολύ μικρότερες από τις ακτίνες των σωματιδίων.

Η κατανομή των συν- και αντι-ιόντων (co-ions, counter-ions) σε περιοχή κοντινή με την επίπεδη επιφάνεια περιγράφεται από την εξίσωση Poisson – Boltzmann [63], η οποία έχει αναλυτική λύση, σε αντίθεση με την περίπτωση σφαιρικής γεωμετρίας. Η λύση προέκυψε από τους Gouy-Chapman το 1910, μία δεκαετία πριν οι Debye και Huckel να καταλήξουν στο ίδιο αποτέλεσμα. Το

αποτέλεσμα είναι μια χωρική κατανομή ιόντων κοντά στην επιφάνεια, η οποία συμπεριλαμβάνει την χαρακτηριστική απόσταση $1/\kappa$, λεγόμενη και μήκος Debye ή πάχος του διπλού στρώματος (Παράγραφος 2.1.4).

2.1.3 Παραγωγή της εξίσωσης Gouy-Chapman – Λύση της Poisson-Boltzmann

Πριν προχωρήσουμε στην λύση της εξίσωσης Poisson-Boltzmann, πρέπει να αναφέρουμε τους περιορισμούς και τις υποθέσεις που φέρει η θεωρία των Gouy-Chapman. Η θεωρία βασίζεται στην εγκυρότητα της εξίσωσης Poisson για αποστάσεις που μετρώνται σε μοριακές διαστάσεις και εξαρτάται από τις παρακάτω υποθέσεις :

1. Η επιφάνεια από την οποία μετράται το x (απόσταση) είναι ένα ομοιόμορφο άπειρο επίπεδο φορτίου.
2. Τα φορτισμένα είδη στο διάλυμα είναι σημειακά ιόντα: αυτά τα ιόντα αλληλεπιδρούν με τον εαυτό τους και με την επιφάνεια μόνο με κουλอมπική δύναμη.
3. το νερό στο διάλυμα είναι ένα ομοιόμορφο συνεχές που χαρακτηρίζεται από τη διηλεκτρική σταθερά
4. Το δυναμικό Ψ , σε απόσταση x , είναι ανάλογο στη μέση ενέργεια $W_i(x)$ που απαιτείται για να φέρουμε ένα ιόν i από το άπειρο στην θέση x στο διάλυμα.
5. Θεωρούμε αραιά διαλύματα και εξισώνουμε την συγκέντρωση με την ενεργότητα : $W_i(x) = z_i F \Psi(x)$

Εξίσωση Poisson-Boltzmann

Η εξίσωση Poisson-Boltzmann συνδυάζει την ηλεκτροστατική περιγραφή που παρέχει η εξίσωση Poisson με την κατανομή Boltzmann των ιόντων σε ένα διάλυμα. Ας αναλύσουμε τα βασικά στοιχεία:

i) Εξίσωση Poisson

Η εξίσωση Poisson στην ηλεκτροστατική συνδέει το ηλεκτρικό δυναμικό $\phi(\mathbf{r})$ με την κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου $\rho(\mathbf{r})$ στο χώρο:

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = - \frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon} , \quad (\text{Εξίσωση 2.4})$$

Όπου :

→ ∇^2 , ο Λαπλασιανός τελεστής

→ $\phi(\mathbf{r})$, το ηλεκτρικό δυναμικό σε θέση $\mathbf{r}$

→ $\rho(\mathbf{r})$, η χωρική κατανομή του φορτίου

→ ϵ , η απόλυτη διηλεκτρική σταθερά του διαλύματος (συχνά $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, όπου ϵ_0 η σταθερά του κενού και ϵ_r η σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού).

ii) Κατανομή Boltzmann

Σε ένα διάλυμα ιόντων, η συγκέντρωση c_i ενός συγκεκριμένου i -ου ιόντος με φορτίο z_i σε μια θέση όπου το δυναμικό είναι $\phi(\mathbf{r})$ ακολουθεί την κατανομή Boltzmann:

$$c_i(\vec{r}) = c_{i,0} \exp\left(-\frac{z_i e \phi(\vec{r})}{k_B T}\right), \quad (\text{Εξίσωση 2.5})$$

Όπου :

→ $c_{i,0}$, η συγκέντρωση του ιόντος στο bulk (μακριά από την επιφάνεια)

→ e , το στοιχειώδες φορτίο

→ k_B , η σταθερά του Boltzmann

→ T , η θερμοκρασία

iii) Συνδυασμός : Εξίσωση Poisson Boltzmann

Η συνολική χωρική κατανομή του φορτίου σε ένα διάλυμα προκύπτει από την προσθήκη των φορτίων όλων των ιόντων:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i z_i e c_i(\vec{r}) = \sum_i z_i e c_0 \exp\left(-\frac{z_i e \phi(\vec{r})}{k_B T}\right), \quad (\text{Εξίσωση 2.6})$$

Αντικαθιστώντας την παραπάνω σχέση στην εξίσωση Poisson, έχουμε την εξίσωση Poisson-Boltzmann:

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon} \sum_i z_i e c_0 \exp\left(-\frac{z_i e \phi(\vec{r})}{k_B T}\right), \quad (\text{Εξίσωση 2.7})$$

Αυτή η εξίσωση είναι **μη γραμμική** λόγω του εκθετικού όρου και περιγράφει πώς το ηλεκτρικό δυναμικό $\phi(\mathbf{r})$ αλλάζει στο χώρο σε σχέση με την κατανομή των ιόντων.

Λύση της Poisson-Boltzmann : Η θεωρία Gouy-Chapman

Ο κύριος σκοπός μας είναι να εξάγουμε την σχέση μεταξύ επιφανειακού φορτίου σ και επιφανειακού δυναμικού Ψ_0 για μια άπειρη επίπεδη πλάκα μέσα σε διάλυμα συνεχούς διηλεκτρικού μέσου. Επιπλέον, θα εξάγουμε και την κατανομή των ιόντων και του ηλεκτρικού δυναμικού Ψ στην επιφάνεια. Για απλότητα θεωρούμε έναν συμμετρικό 1:1 ηλεκτρολύτη KNO_3 με ιοντική ισχύ I (Παράγραφος 2.1.4). Η μονοδιάστατη εξίσωση Poisson-Boltzmann γράφεται :

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{FI}{\epsilon \epsilon_0} \left(e^{-\frac{F\Psi}{RT}} - e^{+\frac{F\Psi}{RT}} \right) \quad (\text{Εξίσωση 2.8})$$

Όπου η σταθερά F είναι η σταθερά Faraday (96485 Cb) αντιστοιχεί στο φορτίο ενός mole ηλεκτρονίων, ε η διηλεκτρική σταθερά του νερού (78.5 σε 25 C) και ε₀ η διαπερατότητα του ελεύθερου χώρου (8.854*10⁻¹² C/Vm).

Η (Εξ. 2.8) μπορεί να ολοκληρωθεί με πολλαπλασιασμό επί 2 dΨ/dx και στα δύο μέλη της εξίσωσης. Επιβάλλοντας τις οριακές συνθήκες του bulk διαλύματος :

$$\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 = \frac{2FI}{\varepsilon\varepsilon_0} \frac{RT}{F} \left(e^{-\frac{F\Psi}{RT}} - e^{+\frac{F\Psi}{RT}} + 2\right) \quad (\text{Εξίσωση 2.9})$$

$$= \frac{8RT}{\varepsilon\varepsilon_0} I \sinh^2\left(\frac{F\Psi}{2RT}\right) \quad (\text{Εξίσωση 2.10})$$

Στην συνέχεια παίρνουμε την τετραγωνική ρίζα (με το απαραίτητο αρνητικό πρόσημο) :

$$\frac{d\Psi}{dx} = -\left(\frac{8RTI}{\varepsilon\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{F\Psi}{2RT}\right) \quad (\text{Εξίσωση 2.11})$$

Με την κατάλληλη αλλαγή μεταβλητής η παραπάνω διαφορική εξίσωση μπορεί να ολοκληρωθεί περεταίρω υποβάλλοντας την οριακή συνθήκη Ψ = Ψ₀ στο x =0. Από την χωρική κατανομή του Ψ υπολογίζονται οι κατανομές των συν- και αντι-ιόντων του διαλύματος :

$$[K^+] = I e^{-\frac{F\Psi}{RT}}, [NO_3^-] = I e^{+\frac{F\Psi}{RT}} \quad (\text{Εξίσωση 2.12})$$

Μια πολύ απλή λύση μπορεί να εξαχθεί σε περίπτωση μικρών δυναμικών (FΨ/RT < 1), κατά την οποία η (Εξ. 2.11) ολοκληρώνεται και δίνει :

$$\Psi = \Psi_0 e^{-kx} \quad (\text{Εξίσωση 2.13})$$

Η ποσότητα κ αναλύεται στην Παράγραφο 2.1.4.

Τέλος, το επιφανειακό φορτίο εξάγεται υπολογίζοντας το πλεονάζον αντιτιθέμενο φορτίο στο διάλυμα :

$$\sigma = -F \int_0^\infty ([K^+] - [NO_3^-])dx = \varepsilon\varepsilon_0 \int_0^\infty \frac{d^2\Psi}{dx^2} dx \quad (\text{Εξίσωση 2.14})$$

$$= \varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx}\right)_{x=0} \quad (\text{Εξίσωση 2.15})$$

Με τον τρόπο αυτό, εξάγεται η σχέση επιφανειακού φορτίου-επιφανειακού δυναμικού (χωρίς την υπόθεση μικρών δυναμικών) από τις εξισώσεις (Εξ. 2.11) και (Εξ. 2.15) :

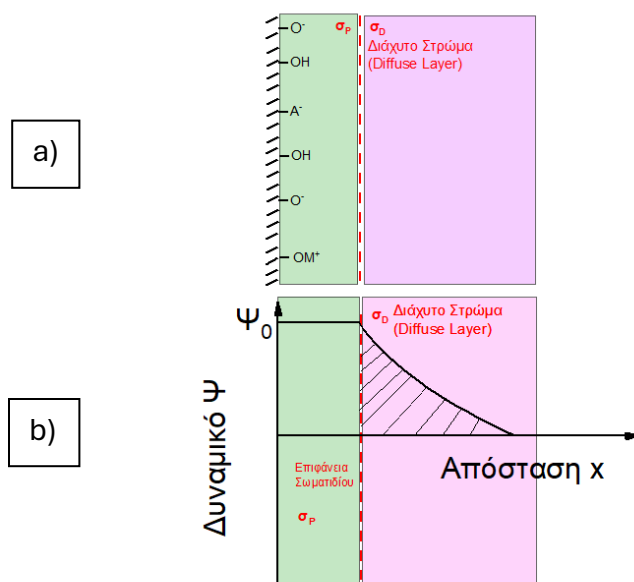
$$\sigma = (8 \varepsilon \varepsilon_0 R T I)^{\frac{1}{2}} \sinh \left(\frac{F \Psi_0}{2 R T} \right) \quad (\text{Εξίσωση 2.16})$$

Η (Εξ. 2.16) αποτελεί την θεμελιώδη εξίσωση της θεωρίας Gouy-Chapman η οποία αναλύεται στην επόμενη παράγραφο.

2.1.4 Το μοντέλο του στρώματος διάχυσης (Diffuse layer model)

Το κεντρικό στοιχείο του γενικευμένου μοντέλου διπλού στρώματος είναι το στρώμα διάχυσης (Stumm et al., 1970). Το μοντέλο αυτό αναπτύσσεται περεταίρω για τις ανάγκες της μελέτης με έναν βασικό τρόπο : Εισάγουμε δύο ειδών επιφανειακές θέσεις αντί ενός για την δέσμευση ιόντων και κατιόντων.

Στο μοντέλο διάχυτου στρώματος, η διεπιφάνεια οξειδίου/νερού αποτελείται από δύο στρώματα φορτίου. Ένα είναι το επιφανειακό στρώμα και το άλλο είναι το στρώμα διάχυσης που δημιουργείται από τα αντιτιθέμενα ιόντα στο διάλυμα.



Εικόνα 2.1 α) Σχηματική αναπαράσταση της δέσμευσης ιόντων στην επιφάνεια οξειδίου. Η απεικόνιση αυτή χρησιμοποιείται από το μοντέλο συμπλοκοποίησης του στρώματος διάχυσης. **β)** Φθίνουσα συμπεριφορά δυναμικού στο στρώμα διάχυσης.

Όλα τα ειδικά ροφημένα ιόντα εκχωρούνται στο επιφανειακό στρώμα και όλα τα μη ειδικά ροφημένα αντιτιθέμενα ιόντα αντισταθμίζονται στο διάχυτο στρώμα. Για το διάλυμα, θεωρείται μια κατανομή ιόντων Gouy-Chapman στην διεπιφάνεια. Αυτό το μοντέλο διπλού στρώματος για την διεπιφάνεια οξειδίου με νερό παρουσιάζεται στην εικόνα 2.1.

Το φορτίο στην επιφάνεια του οξειδίου καθορίζεται από αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων και αντιδράσεις συντονισμού της επιφάνειας με άλλα ανιόντα και κατιόντα. Εν γένει, η καθαρή επιφανειακή πυκνότητα φορτίου υπολογίζεται από την σχέση

$$\sigma = F[\Gamma_H - \Gamma_{OH} + \sum(Z_M \Gamma_M) + \sum(Z_A \Gamma_A)] \quad (\text{Εξίσωση 2.17})$$

όπου F είναι η σταθερά Faraday (96.485 C/mol), Z το σθένος του ιόντος υπό ρόφηση, Γ_H και Γ_{OH} οι πυκνότητες ρόφησης (mol/m^2) των πρωτονίων και ιόντων υδροξυλίου αντίστοιχα και Γ_M και Γ_A οι πυκνότητες ρόφησης των ειδικά ροφούμενων κατιόντων και ανιόντων αντίστοιχα. Όπως παρουσιάζεται και στην εικόνα 2.1, στο μοντέλο του στρώματος διάχυσης, το φορτίο κατοικεί σε ένα στρώμα της επιφάνειας.

Λόγω του στρώματος διάχυσης των αντιτιθέμενων φορτίων που δημιουργείται στην διεπιφάνεια, η σχέση που συνδέει το επιφανειακό φορτίο και το αναπτυσσόμενο δυναμικό καθορίζεται από την θεωρία EDL. Σύμφωνα με την θεωρία Gouy-Chapman για έναν συμμετρικό ηλεκτρολύτη σθένους Z, η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου σ (C/m^2) σχετίζεται με το δυναμικό της επιφάνειας Ψ (Volts) σύμφωνα με την Εξίσωση 2.16.

Στην Εξ. 2.16, R η μοριακή σταθερά των αερίων (8.314 J/molK), T η απόλυτη θερμοκρασία (K), ϵ η διηλεκτρική σταθερά του νερού (αδιάστατη), ϵ_0 η διαπερατότητα του κενού ($8.854 \cdot 10^{-12}$ C/Vm) και c η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Σε χαμηλές τιμές δυναμικού, η εξίσωση μπορεί να γραφεί γραμμικά :

$$\sigma = \epsilon \epsilon_0 \kappa \Psi \quad (\text{Εξίσωση 2.18})$$

όπου το πάχος του διπλού στρώματος $1/\kappa$ (m) ορίζεται από την σχέση

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 I \times 10^3}{RT \epsilon \epsilon_0} \quad (\text{Εξίσωση 2.19})$$

Επίσης, η ιοντική ισχύς I (mol/L) υπολογίζεται από την σχέση

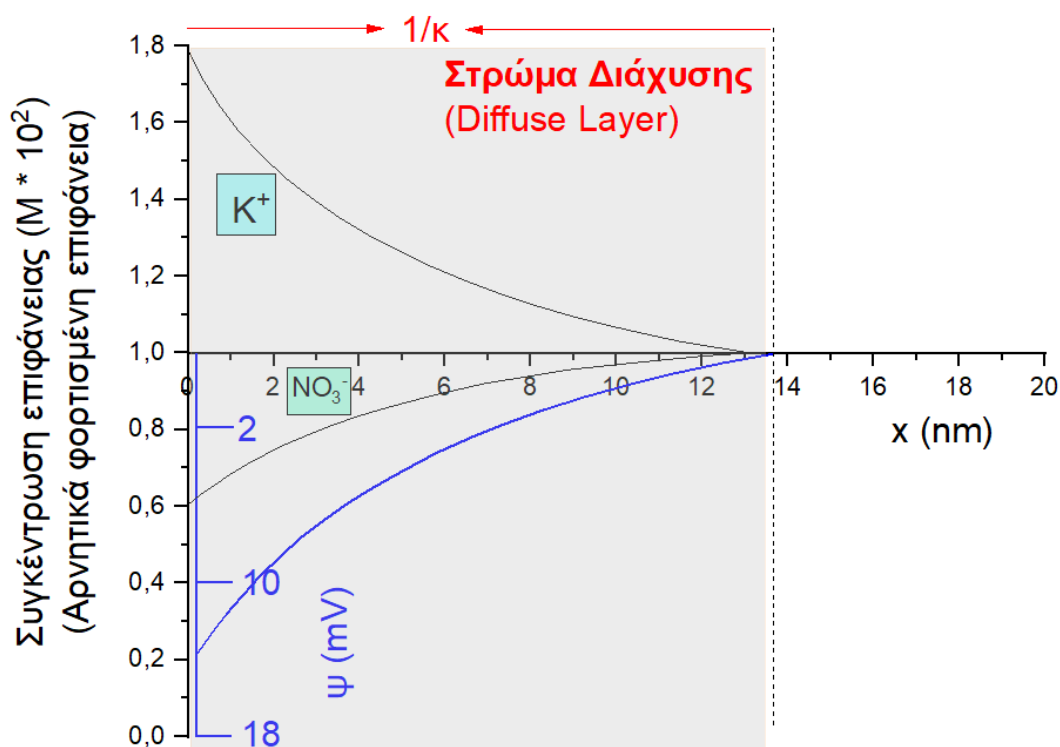
$$I = 0.5 \sum (Z_i^2 \times c_i^2) \quad (\text{Εξίσωση 2.20})$$

Η **ιοντική ισχύς** είναι ένα μέγεθος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη συνολική επίδραση των διαλυμένων ιόντων σε ένα διάλυμα, λαμβάνοντας υπόψη τόσο τις συγκεντρώσεις τους όσο και τα φορτία τους. Στην Εξ. 2.20, ο όρος c_i αντιστοιχεί στην συγκέντρωση του i -οστού ιόντος (σε mol/L) ενώ το z_i είναι το σθένος φορτίου του i -οστού (αδιάστατο).

Έτσι, σε ένα διάλυμα που περιέχει Νιτρικό Κάλιο (KNO_3), το οποίο διασπάται πλήρως σε K^+ και NO_3^- (καθένα με φορτίο 1), αν η συγκέντρωση του διαλύματος είναι c mol/L, τότε :

$$I = \frac{1}{2} (c (1)^2 + c (1)^2) = c, \text{ επομένως } I = c.$$

Όπως βλέπουμε στην Εικ. 2.2, η απόσταση $1/\kappa$ η είναι χαρακτηριστική της έκτασης της ηλεκτροστατικής επιρροής της επιφάνειας στο διάλυμα και καθορίζει πόσο μακριά από την επιφάνεια αυξάνεται η συγκέντρωση των αντίθετων ιόντων (counter-ions) σε σύγκριση με την τιμή του bulk και αντίστοιχα το πόσο μειώνεται για τα συν-ιόντα (co-ions). Οι τιμές που παρουσιάζονται είναι ενδεικτικές για έναν συμμετρικό ηλεκτρολύτη KNO_3 , ο οποίος χρησιμοποιήθηκε και για τα πειράματα ιοντικής ισχύς της μελέτης μας.



Εικόνα 2.2 [64] Θεωρητικές κατανομές της συγκέντρωσης των ιόντων του ηλεκτρολύτη KNO_3 στο διάλυμα και η πτώση του δυναμικού στο στρώμα διάχυσης. Ο παράγοντας $1/\kappa$ αντιστοιχεί στο πάχος του διπλού στρώματος

Σε αραιά διαλύματα, το πάχος του διπλού στρώματος είναι σχετικά μεγάλο ($1/\kappa = 3.0 \text{ nm}$, για ιοντική ισχύ $I = 10^{-2} \text{ M}$), ενώ σε πιο πυκνά διαλύματα, π.χ. $I = 0.5 \text{ M}$, είναι αρκετά συμπιεσμένο ($1/\kappa = 0.4 \text{ nm}$).

Σε θερμοκρασία δωματίου 25°C ($T=298\text{K}$), η διηλεκτρική σταθερά του νερού είναι 78.5 και έτσι οι εξισώσεις 2.16 και 2.18 μετατρέπονται στις

$$\sigma = 0.1174c^{1/2} \sinh(Z\Psi \times 19.46) \quad (\text{Εξίσωση 2.21})$$

$$\sigma = 2.5I^{1/2}\Psi \quad (\text{Εξίσωση 2.22})$$

Στην περίπτωση μη συμμετρικού σθένους ηλεκτρολύτη, πρέπει να εφαρμοστεί διαφορετική σχέση φορτίου-δυναμικού (π.χ. Hunter 1981).

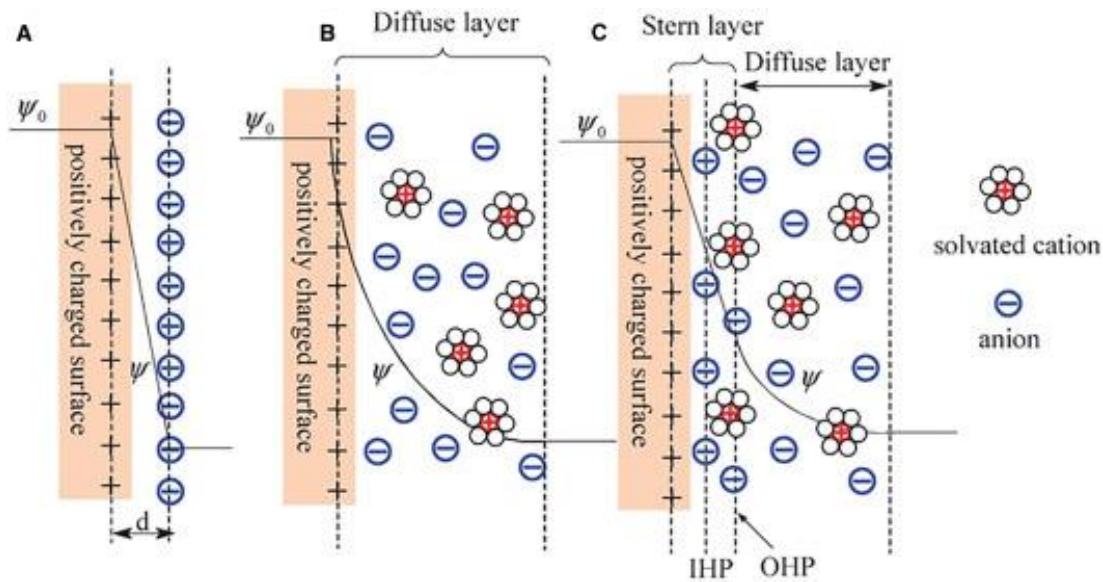
Σε κάθε περίπτωση, το επιφανειακό φορτίο που μπορεί να αναπτυχθεί στην επιφάνεια ενός οξειδίου περιορίζεται πάντα από τις διαθέσιμες ενεργές θέσεις της επιφάνειας.

2.1.5 Το στρώμα Stern

Η θεωρία Gouy-Chapman αντιμετωπίζει προβλήματα για μικρές τιμές κx όταν το επιφανειακό δυναμικό είναι υψηλό. Οι τοπικές συγκεντρώσεις των ιόντων κοντά στην επιφάνεια γίνονται πάρα πολύ μεγάλες, και αυτό συμβαίνει λόγω της υπόθεσης σημειακών φορτίων.

Ο Stern (1921) πρότεινε η διεπιφάνεια να χωριστεί σε δύο περιοχές. Η πρώτη περιοχή να αντιστοιχεί σε ένα συμπαγές στρώμα των ιόντων (το οποίο ονομάζεται και στρώμα Stern) που προσροφούνται στην επιφάνεια ενώ η δεύτερη να είναι το στρώμα διάχυσης (Diffuse layer). Η πρώτη περιοχή θα μπορούσε να συμπεριλάβει και ιόντα συγκεκριμένου δυναμικού προσρόφησης. Ο Grahame (1947) διεύρυνε την εικόνα της διεπιφάνειας του Stern περεταίρω με τον εξής τρόπο: Χώρισε το συμπαγές στρώμα σε δύο, ένα εσωτερικό στρώμα ειδικά προσροφημένων ιόντων και ένα εξωτερικό στρώμα στο οποίο τα ιόντα διαλύονται στο νερό και κινούνται ελεύθερα. Τα δύο αυτά στρώματα είναι γνωστά ως το Εσωτερικό Επίπεδο Helmholtz (Inner Helmholtz Plane, IHP) και το Εξωτερικό Επίπεδο Helmholtz (Outer Helmholtz Plane, OHP) και παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.3C.

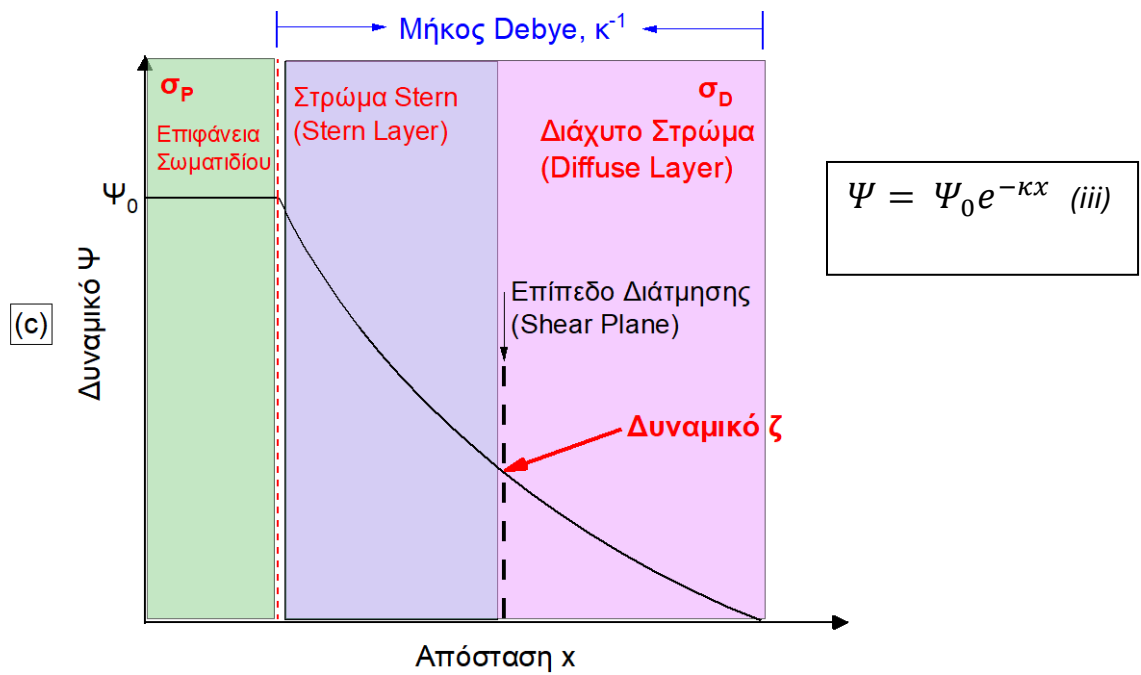
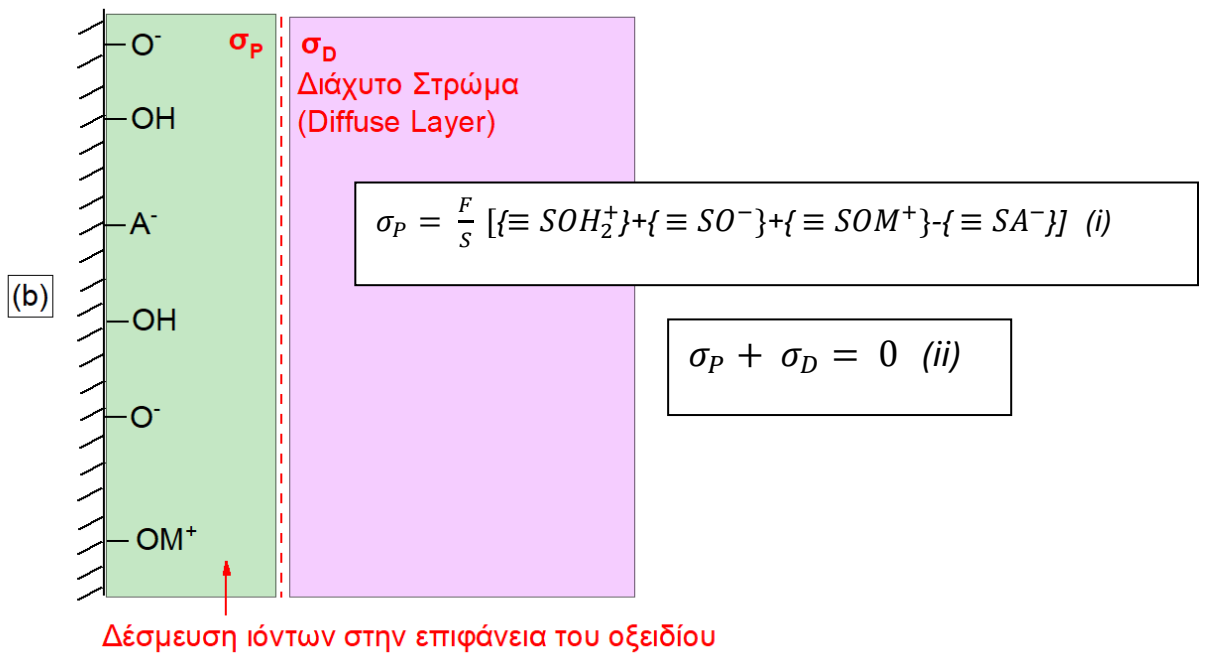
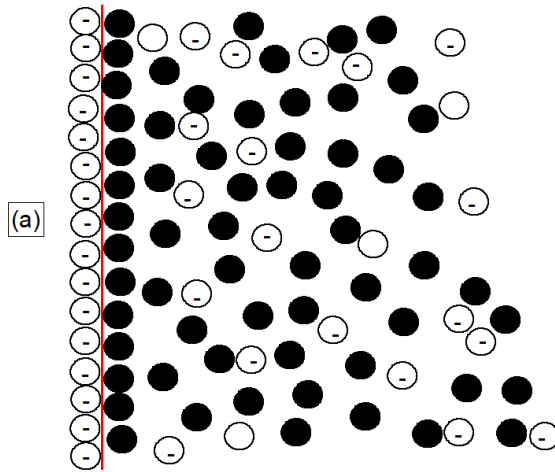
Όπως έχουμε αναφέρει μέχρι τώρα, η διεπιφάνεια οξειδίου-νερού απαιτεί ένα δικό της μοντέλο για την εξήγηση των ηλεκτροστατικών ενεργειών διαδικασιών προσρόφησης, είτε αυτό είναι το απλό μοντέλο Helmholtz (Εικ. 2.3A), είτε το περίπλοκο Stern-Grahame που μόλις περιεγράφηκε. Το κεντρικό ζήτημα είναι πώς θα γίνει η συσχέτιση των χημικών εννοιών της διεπαφής οξειδίου-νερού με ηλεκτροστατικές έννοιες πεδίου (πυκνότητα φορτίου και ηλεκτρικό δυναμικό).

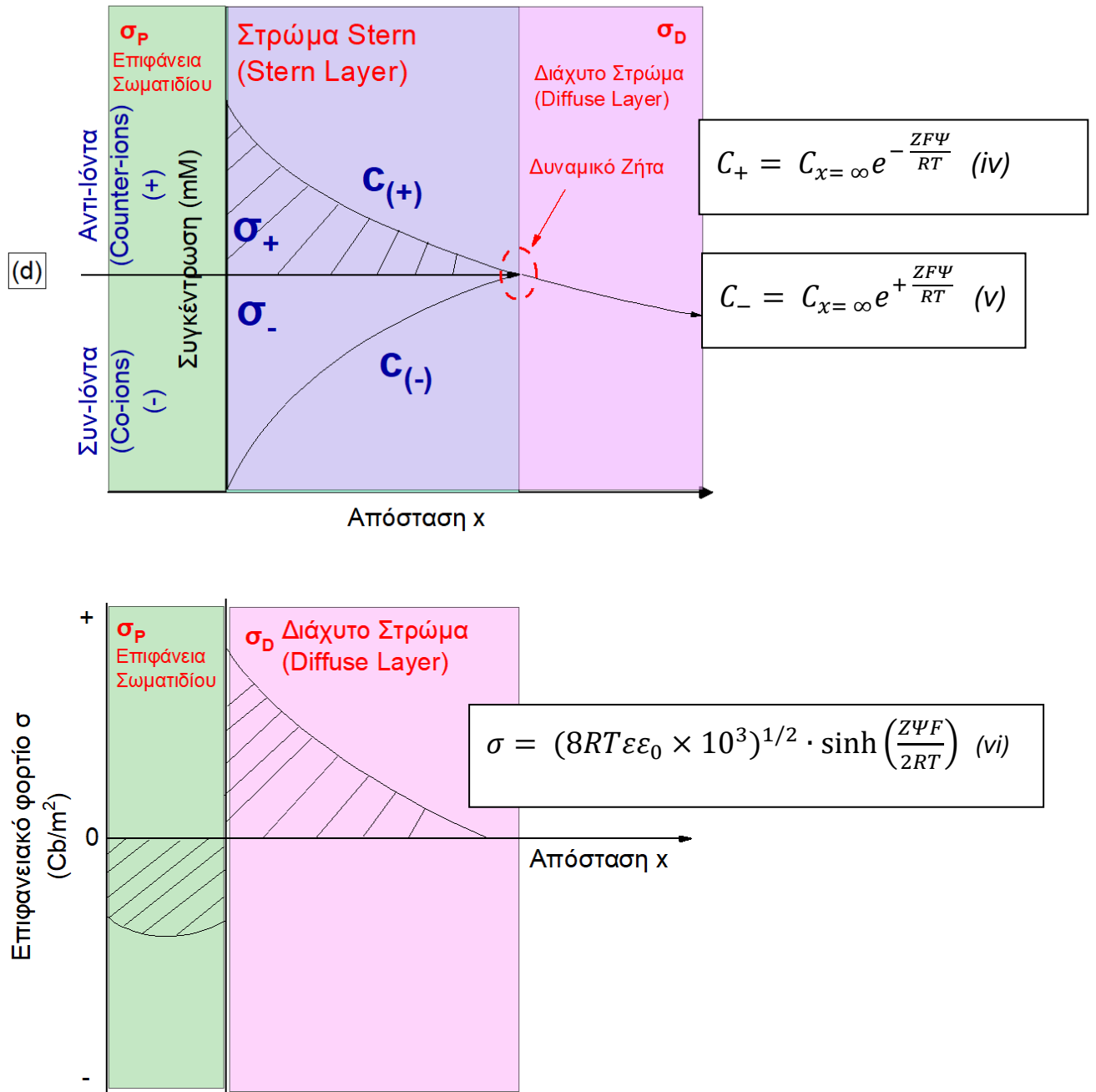


Εικόνα 2.3 [65] Κατανομή των ιόντων, του δυναμικού επιφάνειας και του φορτίου για το Double Layer Model των Gouy-Chapman-Stern **A)** μοντέλο Helmholtz, **B)** μοντέλο Gouy-Chapman, **C)** μοντέλο Gouy-Chapman-Stern.

Όπως φαίνεται στην Εικ. 2.4b, ένα σχετικά απλό μοντέλο της χημείας και των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων της διεπιφάνειας οξειδίου-νερού μπορεί να εξαχθεί εάν θεωρήσουμε ότι όλα τα επιφανειακά είδη (species, OH, O⁻ κλπ.) βρίσκονται στην επιφάνεια του σωματιδίου ως κομμάτι του σ_p, του επιφανειακού φορτίου. Το μοντέλο αυτό απαιτεί το ίδιο επιφανειακό δυναμικό στην επιφάνεια (Ψ_0) και στο στρώμα διάχυσης (Ψ_D), $\Psi_0 = \Psi_D$, και την ίδια πυκνότητα φορτίου και στις δύο περιοχές αντίστοιχα, $\sigma_0 = \sigma_D$.

Η ανάλυση της διεπιφάνειας μπορεί να γίνει με μεγαλύτερη λεπτομέρεια αν λάβουμε υπόψη το στρώμα Stern για τα ιόντα που δεσμεύονται ειδικά στην επιφάνεια του σωματιδίου, αυτά δηλαδή που προσροφούνται ή θα προσροφηθούν, και το στρώμα διάχυσης στο οποίο τα ιόντα κινούνται ελεύθερα στο υδατικό διάλυμα χωρίς να δεσμεύονται στην επιφάνεια των σωματιδίων (Εικ. 2.4c). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, αναγνωρίζουμε και το στρώμα Διάτμησης (Shear Plane) στο οποίο μετρείται το Δυναμικό Ζήτα. Το ηλεκτροκινητικό δυναμικό (Zeta Potential) αντιστοιχεί στην πτώση δυναμικού στο κινητό τμήμα του διπλού στρώματος (Diffuse Layer) που είναι υπεύθυνο για ηλεκτροκινητικά φαινόμενα όπως π.χ. η ηλεκτροφόρηση η οποία περιγράφει την κίνηση κολλοειδών σωματιδίων σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Το επίπεδο διάτμησης λοιπόν, οριοθετεί το στρώμα Stern και το στρώμα Διάχυσης, και αντιστοιχεί στην απόσταση από την επιφάνεια κατά την οποία τα ιόντα του διαλύματος δεν προσροφούνται, αλλά κινούνται ελεύθερα στο υγρό. Παρατηρούμε επίσης και το πάχος του διπλού στρώματος, ή μήκος Debye, κ^{-1} .





Εικόνα 2.4 [66] Το μοντέλο ηλεκτρικού διπλού στρώματος. **α)** Κίνηση των ιόντων του διαλύματος στο διάχυτο στρώμα **β)** Σχηματική αναπαράσταση της δέσμευσης ιόντων στην επιφάνεια του οξειδίου. $\equiv SOH_2^+$, $\equiv SO^-$ είναι οι θετικά και αρνητικά φορτισμένες επιφανειακές υδροξυλομάδες ενώ $\equiv XOM^+$ και $\equiv XA^-$ οι επιφανειακές ομάδες που αντιστοιχούν στην προσρόφηση μετάλλου M ή συνδετικών ενώσεων (ligands) A. Ο όρος s είναι η ειδική επιφάνεια SSA του υλικού. **γ)** Αναπαράσταση του μοντέλου τριπλής διπλοστοιβάδας. Συμπεριλαμβάνεται πλέον το στρώμα Stern, το επίπεδο διάτμησης (Shear Plane) στο οποίο μετριέται το δυναμικό Ζήτα, και το πάχος του στρώματος διάχυσης, $1/\kappa$, Debye Length. Η πρόση του επιφανειακού δυναμικού γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση (iii). **δ)** Η κατανομή φορτίου (συγκέντρωση θετικών και αρνητικών ιόντων) και ανάπτυξη χωρητικότητας στο στρώμα Stern. **ε)** Κατανομή ολικού επιφανειακού φορτίου.

Μια περεταίρω αλλαγή του μοντέλου λόγω της συμπερίληψης του στρώματος Stern είναι η ανάπτυξη χωρητικότητας που ονομάζεται χωρητικότητα Stern. (Εικ. 2.4c). Η χωρητικότητα αυτή οφείλεται στην κατανομή φορτίου στο στρώμα (δηλαδή στην συγκέντρωση των θετικών και αρνητικών ιόντων) και περιγράφεται με τις εξισώσεις (iv) και (v) οι οποίες παρατηρούμε ότι έχουν παρόμοια μορφή με την εξίσωση πτώσης δυναμικού (iii) στο στρώμα διάχυσης. Τέλος στην Εικ. 2.4e παρατηρούμε το ολικό φορτίο που αναπτύσσεται σύμφωνα με την θεμελιώδη εξίσωση των Gouy-Chapman (vi), όπου πλέον θεωρούμε το στρώμα Stern και το στρώμα Διάχυσης ως ένα ενιαίο στρώμα.

2.1.6 Επιφανειακή οξύτητα

Οι επιφανειακές αντιδράσεις ιονισμού στις οποίες οφείλεται ο αμφοτερικός χαρακτήρας της επιφάνειας ενός οξειδίου είναι οι εξής



όπου $\equiv \text{XOH}_2^+$, $\equiv \text{XOH}^0$ και $\equiv \text{XO}^-$ αντιστοιχούν σε θετικά φορτισμένες, ουδέτερες και αρνητικά φορτισμένες επιφανειακές υδροξυλομάδες αντίστοιχα και K_{a1}^{app} και K_{a2}^{app} οι φαινομενικές σταθερές οξύτητας. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι μοντελοποίησης της οξύτητας της επιφάνειας (π.χ. Westall, 1986, 1987) όμως η διπρωτική αναπαράσταση οξέος που αναφέρουμε εδώ χρησιμοποιείται συχνά λόγω της απλότητας της και της ικανότητας της να περιγράψει μια ουδέτερα φορτισμένη επιφάνεια. Οι εξισώσεις νόμου μάζας που αντιστοιχούν στις σχέσεις 2.23 και 2.24 είναι

$$K_{a1}^{\text{app}} = \frac{(\equiv \text{XOH}^0)\{\text{H}^+\}}{(\equiv \text{XOH}_2^+)} \quad (\text{Εξίσωση 2.25})$$

$$K_{a2}^{\text{app}} = \frac{(\equiv \text{XO}^-)\{\text{H}^+\}}{(\equiv \text{XOH}^0)} \quad (\text{Εξίσωση 2.26})$$

με τις παρενθέσεις () να αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις και τις αγκύλες { } να αντιστοιχούν σε ενεργότητες. Οι συντελεστές K_{a1}^{app} και K_{a2}^{app} ονομάζονται φαινομενικές σταθερές ισορροπίας επειδή περιλαμβάνουν φαινόμενα επιφανειακού φορτίου και ως εκ τούτου υπόκεινται στο εύρος του ιονισμού της επιφάνειας. Για την μετακίνηση των ιόντων από και προς το δυναμικό της φορτισμένης επιφάνειας απαιτείται προφανώς ενέργεια, επομένως το φορτίο που υπάρχει σε μια επιφάνεια οξειδίου επηρεάζει άμεσα την δέσμευση των υδροξυλομάδων ή τον

διαχωρισμό/αποδέσμευση των πρωτονίων, όταν έρθει σε επαφή με το νερό. Έτσι, όσο περισσότερο θετικά φορτισμένο είναι το οξύτιο τόσο πιο δύσκολο του είναι να δεσμεύσει πρωτόνια, ενώ αντιθέτως όσο πιο αρνητικά φορτισμένο είναι τόσο πιο δύσκολο του είναι να τα αποδεσμεύσει.

Παρόλο που πειραματικά είναι αδύνατο να διαχωρίσει κανείς την χημική από την ηλεκτρική συνεισφορά στην ολική ενέργεια ρόφησης (Guggenheim, 1929, 1930 ; Sposito, 1984), είναι χρήσιμο να επιχειρήσουμε να τις διαχωρίσουμε θεωρητικά για να εξάγουμε έναν όρο ο οποίος δεν μεταβάλλεται μαζί με το επιφανειακό φορτίο και έπειτα να εισάγουμε τον ηλεκτροστατικό όρο «με το χέρι». Η χρησιμότητα αυτού του τεχνάσματος θα δικαιωθεί από το αποτέλεσμα.

Αρχικά, διαχωρίζουμε την ολική ενέργεια ως εξής :

$$\Delta G_{tot}^0 = \Delta G_{int}^0 + \Delta G_{coul}^0 \quad (\text{Εξίσωση 2.27})$$

με ΔG_{int} να αντιστοιχεί στην ελεύθερη χημική ενέργεια και ΔG_{coul} ο μεταβαλλόμενος ηλεκτροστατικός όρος. Ο κουλομπικός όρος μπορεί να γραφεί ως

$$\Delta G_{coul}^0 = \Delta ZF\Psi \quad (\text{Εξίσωση 2.28})$$

εάν γίνει συσχέτιση του ηλεκτροστατικού έργου που απαιτείται για την μεταφορά ιόντων στο δυναμικό της διεπιφάνειας (Morel ,1983). Ο όρος ΔZ αντιστοιχεί στην μεταβολή του φορτίου της επιφάνειας λόγω της αντίδρασης ρόφησης. Γνωρίζοντας επίσης ότι

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (\text{Εξίσωση 2.29})$$

Αντικαθιστούμε τις εξισώσεις 2.28 και 2.29 στην εξίσωση 2.27 και παίρνουμε την σχέση

$$K^{int} = K^{app} \exp\left(\frac{\Delta ZF\Psi}{RT}\right) \quad (\text{Εξίσωση 2.30}).$$

Η σταθερά K^{int} πλέον είναι μια εγγενής σταθερά ισορροπίας η οποία δεν εξαρτάται από το επιφανειακό φορτίο ενώ ο εκθετικός όρος -- που ονομάζεται και κουλομπικός παράγοντας διόρθωσης -- είναι ένας παράγοντας ενεργότητας για τις μακροσκελής ηλεκτροστατικές αντιδράσεις των επιφανειακών ομάδων (αναφορά). Παρόλο που η συνεισφορά των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων στην ολική ενέργεια ρόφησης δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά, ο κουλομπικός παράγοντας αποτελεί έναν χρήσιμο τρόπο να συμπεριλάβουμε τις μεταβολές του επιφανειακού φορτίου στις αντιδράσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης.

Εάν διαχωρίσουμε τώρα τις αρχικές εξισώσεις 2.23 και 2.24 με τον ίδιο τρόπο, παίρνουμε

$$K_{\alpha 1}^{int} = \frac{(\equiv XOH^0)\{H_S^+\}}{(\equiv XOH_2^+)} = K_{\alpha 1}^{app} \exp\left(-\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (\text{Εξίσωση 2.31})$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{(\equiv XO^-)\{H_s^+\}}{(\equiv XOH^0)} = K_{a2}^{app} \exp\left(-\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (\text{Εξίσωση 2.32})$$

Ο όρος H_s^+ αντιστοιχεί σε ένα πρωτόνιο που απελευθερώνεται στην επιφάνεια αλλά δεν έχει ακόμα μεταφερθεί στο bulk διάλυμα. Πρωτόνια στην επιφάνεια διαφοροποιούνται από τα πρωτόνια του bulk διαλύματος διότι οι εγγενείς σταθερές ισορροπίας αντιστοιχούν μόνο σε χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια. Είναι σημαντικό λοιπόν να μην ξεχνάμε ότι όλα τα αντιδρώντα και προϊόντα στις εξισώσεις νόμων μάζας που αντιστοιχούν σε εγγενείς σταθερές επιφανειακής συμπλοκοποίησης αναφέρονται αποκλειστικά σε επιφανειακές οντότητες.

Ανακαλώντας τώρα τον ορισμό του PZC, ένα οξείδιο σε αυτό το σημείο έχει μηδενικό επιφανειακό φορτίο επειδή ισχύει

$$(\equiv XOH_2^+) = (\equiv XO^-) \quad (\text{Εξίσωση 2.33})$$

Αντικαθιστώντας στην παραπάνω εξίσωση τις σχέσεις 2.31 και 2.32 και λύνοντας ως προς pH καταλήγουμε ότι

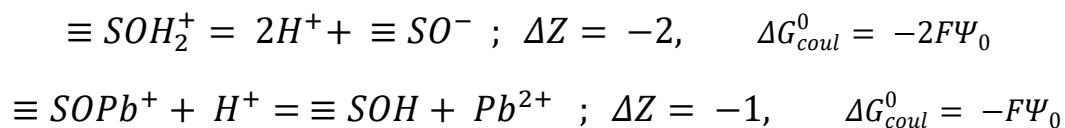
$$\boxed{pH_{PZC} = 0.5[pK_{a1}^{int} + pK_{a2}^{int}]} \quad (\text{Εξίσωση 2.34})$$

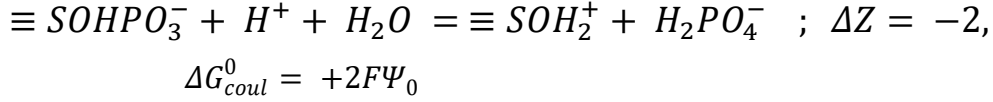
όπου $p = -\log$. Η παραπάνω σχέση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την συσχέτιση δεδομένων τιτλοδότησης με ηλεκτροκινητικές μετρήσεις (Zeta Potential).

2.1.7 Ο Κουλομπικός όρος σε υπολογισμούς επιφανειακής συμπλοκοποίησης

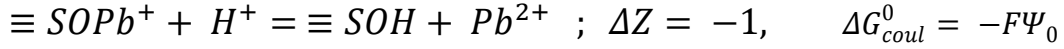
Στις παραγράφους 2.1.4 και 2.1.5 είδαμε τον τρόπο με τον οποίο οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις οδηγούν στην προσρόφηση ιόντων (θετικών και αρνητικών) στο διάχυτο στρώμα. Στην παράγραφο 2.1.6 είδαμε πώς η εισαγωγή της έννοιας μιας ολικής ενέργειας η οποία αντιστοιχεί στο άθροισμα των χημικών και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μπορεί να περιγράψει ολοκληρωτικά το σύστημα μας (Εξισώσεις 2.28 και 2.29). Ας θεωρήσουμε τώρα ένα παράδειγμα για να κατανοήσουμε καλύτερα την σημασία των δύο αυτών εξισώσεων.

Έστω οι εξής αντιδράσεις :



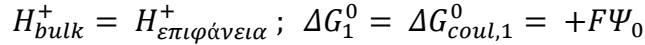


Αυτό που έχουμε κάνει μέχρι τώρα είναι ότι έχουμε θεωρήσει μια αντίδραση προσρόφησης όπως η παρακάτω :

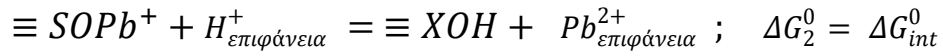


να αντιστοιχεί στο άθροισμα τριών αντιδράσεων :

1. Αρχικά το αντιδραστήριο στο διάλυμα (H^+) μετακινείται στην επιφάνεια :



2. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια :



3. Τέλος, το διαλυμένο προϊόν μετακινείται στο bulk διάλυμα :



Και

$$\Delta G_{Coul}^0 = \Delta G_{coul,1}^0 + \Delta G_{coul,2}^0 = (1 - 2)F\Psi_0$$

Η ιδέα της προσθήκης χημικών και κουλομπικών ελεύθερων ενεργειών για τον υπολογισμό της ειδικής προσρόφησης διαλυμένων ουσιών σε επιφάνειες αναπτύχθηκε από τον Stern, ο οποίος διεύρυνε την θεωρία Gouy-Chapman το 1924. Η πρόσθετη βασική ιδέα του μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης είναι να θεωρηθεί ότι το ίδιο το επιφανειακό φορτίο οφείλεται αποκλειστικά στις χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια.

Έτσι, η θεώρηση των κουλομπικών αλληλεπιδράσεων εισάγει ένα επιπλέον άγνωστο - το επιφανειακό δυναμικό Ψ_0 - στους υπολογισμούς ισορροπίας και το μοντέλο συμπλοκοποίησης επιφάνειας παρέχει την απαραίτητη πρόσθετη εξίσωση της θεμελιώδους σχέσης φορτίου-δυναμικού της θεωρίας Gouy-Chapman (Εξ. 2.16) και το επιφανειακό φορτίο περιγράφεται σύμφωνα με την

$$\sigma = \frac{F}{S} ([\equiv \text{XOH}_2^+] - [\equiv \text{XO}^-] + [\equiv \text{XOPb}^{2+}] - [\equiv \text{XOHPO}_3^-] + \dots) \quad (\text{Εξίσωση 2.35})$$

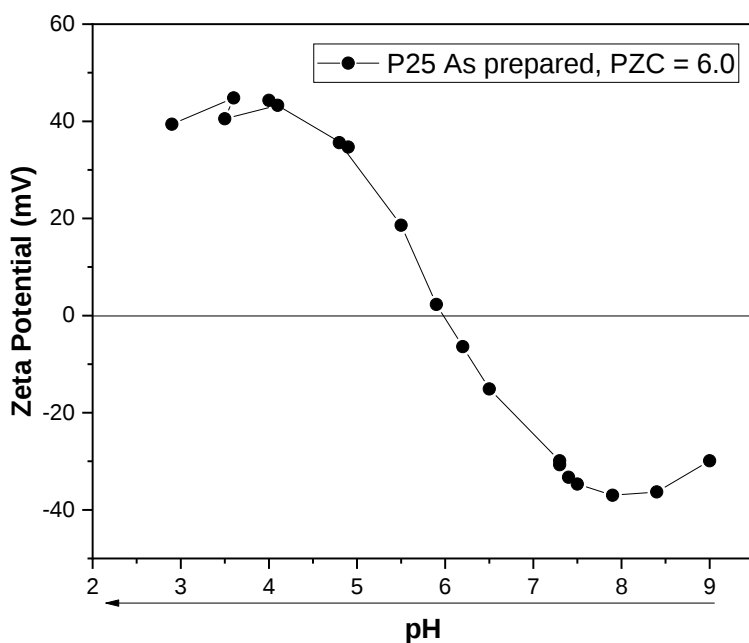
Η οποία αναφέρεται και στην Εικ. 2.4b.

2.1.8 Επιφανειακοί υπολογισμοί από πειράματα ηλεκτροφόρησης.

Στην ενότητα αυτή χρησιμοποιούμε αποτελέσματα ηλεκτροφορητικών μετρήσεων (Δυναμικού Ζήτα) για εξαγωγή επιφανειακών πληροφοριών σύμφωνα με την θεωρία Gouy-Chapman. Χρησιμοποιείται το πείραμα τιτλοδότησης TiO₂ – Degussa P25.

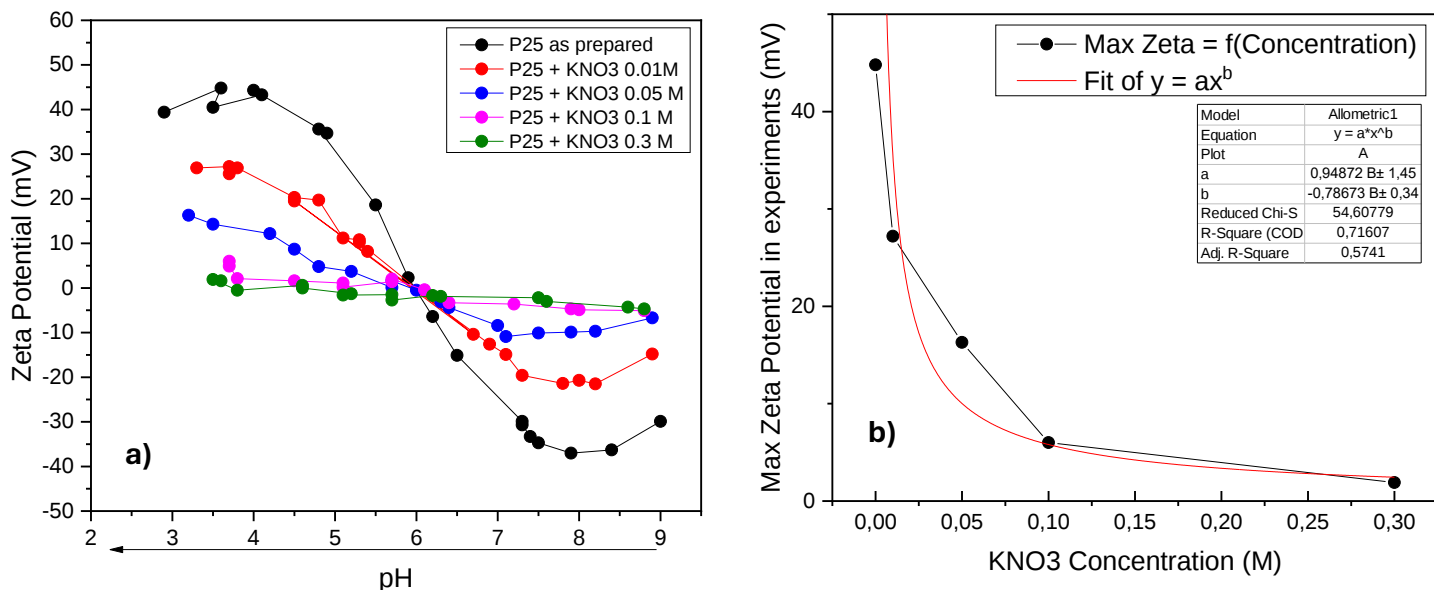
2.1.8.1 Δυναμικό Ζήτα και Ιοντική Ισχύς.

Το πείραμα τιτλοδότησης του υλικού (Βασικές προς όξινες τιμές pH) χωρίς να έχει υποστεί κάποια επεξεργασία παρουσιάζεται στην εικόνα 2.5.



Εικόνα 2.5 Πείραμα τιτλοδότησης του υλικού και μέτρηση του δυναμικού Ζήτα σε διαφορετικές τιμές pH

Η εξισώσεις που έχουμε παράγει στις παραπάνω ενότητες ισχύουν υπό την υπόθεση ότι στο υδατικό διάλυμα υπάρχει συμμετρικός 1:1 ηλεκτρολύτης, επομένως για να χρησιμοποιήσουμε το δυναμικό Ζήτα σε επιφανειακούς υπολογισμούς της θεωρίας Gouy-Chapman τα παραπάνω δεδομένα δεν αρκούν. Χρειαζόμαστε μετρήσεις τιτλοδότησης παρουσία Ιοντικής ισχύς. Πειράματα Ιοντικής ισχύς παρουσιάζονται παρακάτω.



Εικόνα 2.6 α) Πειράματα τιτλοδότησης του υλικού και μέτρηση του δυναμικού Ζήτα σε διαφορετικές τιμές pH, υπό την επίδραση Ιοντικής Ισχύος συμμετρικού ηλεκτρολύτη KNO₃ (0.01, 0.05, 0.1 και 0.3 M). **β)** Γράφημα της πτώσης του Δυναμικού Ζήτα με την αύξηση της Ιοντική Ισχύος. Έχει γίνει Fit της Συνάρτησης $y = ax^b$

Από τα πειράματα της ιοντικής ισχύος εξάγουμε διάφορες πληροφορίες. Παρατηρώντας την Εικ. 2.6 :

- 1) Βλέπουμε ότι με αύξηση της ιοντικής ισχύος το Δυναμικό Ζήτα ελαττώνεται κατά απόλυτη τιμή, γεγονός το οποίο συμφωνεί με την θεωρία Gouy-Chapman. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με το μήκος Debye (κ^{-1}), δηλαδή το πάχος του διπλού στρώματος. Σύμφωνα με την εξίσωση 2.19

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 I \times 10^3}{RT\epsilon\epsilon_0} \quad \text{οπότε λύνοντας ως προς } \kappa^{-1}, \text{ έχουμε}$$

$$\kappa^{-1} = \frac{0.30}{\sqrt{I}} \quad (\text{Εξίσωση 2.36})$$

με το κ^{-1} να μετριέται σε nm και το I σε M.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι με την αύξηση της ιοντικής ισχύος το κ^{-1} (η χαρακτηριστική απόσταση με την οποία εξαφανίζεται το δυναμικό στο διάλυμα) μειώνεται. Το γεγονός αυτό επιφέρει μια συμπίεση του διπλού στρώματος με αποτέλεσμα τα ιόντα του διαλύματος να συγκεντρώνονται πιο κοντά στην επιφάνεια και έτσι το δυναμικό στο επίπεδο διάτμησης (το σημείο στο οποίο μετράται το δυναμικό Ζήτα) να είναι χαμηλότερο. Επομένως η μείωση του δυναμικού Ζήτα με την αύξηση της ιοντικής ισχύος οφείλεται στο ότι το διπλό στρώμα γίνεται πιο «στενό» (Εικ. 2.2).

Στο γράφημα 2.6b έχει γίνει Fit συνάρτησης της μορφής $y = ax^b$ για σύγκριση με την θεωρητική εξίσωση 2.36, μιας και η πτώση του Δυναμικού Ζήτα είναι ανάλογη της μείωσης

του κ^{-1} . Λαμβάνοντας υπόψιν τα σφάλματα, το Fit επιβεβαιώνει την μορφή της Εξίσωσης αλλά προφανώς όχι εξ' ολοκλήρου.

- 2) Η μεταβολή της Ιοντικής Ισχύος δεν επηρεάζει το σημείο μηδενικού φορτίου, γεγονός αναμενόμενο από την αμφοτερική φύση του οξειδίου μας. Στο σημείο PZC το επιφανειακό φορτίο είναι μηδέν ανεξαρτήτως των συγκεντρώσεων των ιόντων του διαλύματος.

2.1.8.2 Δυναμικό Ζήτα και Επιφανειακό Φορτίο

Ας απομονώσουμε τώρα τις μετρήσεις Δυναμικού Ζήτα για Ιοντική Ισχύ $I = 0.01M$ (Εικ 2.7α) και να επιχειρήσουμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα επιφανειακού φορτίου σ . Ο υπολογισμός πραγματοποιείται με τρεις διαφορετικούς τρόπους, για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων μας.

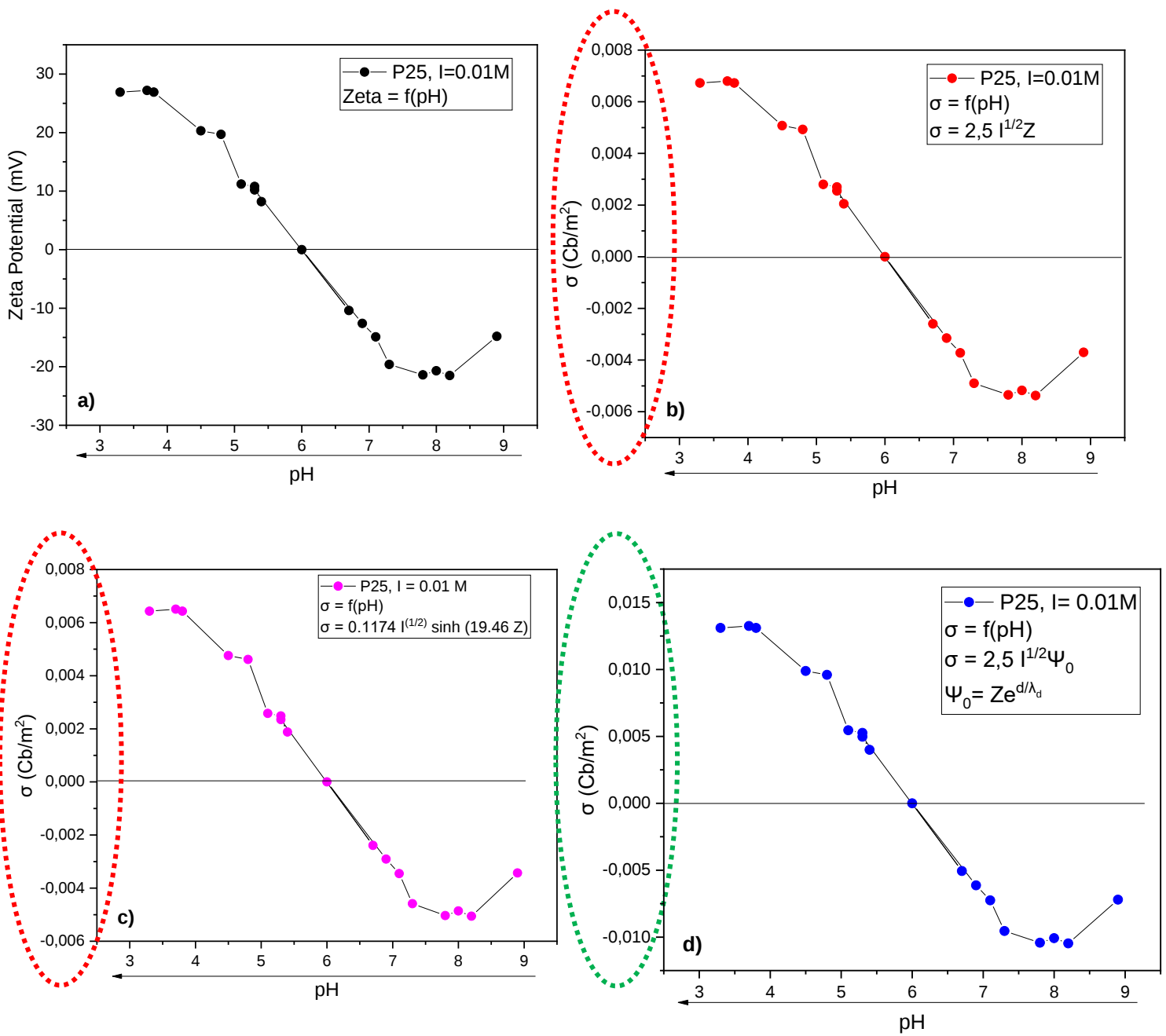
1^{ος} Υπολογισμός

Εφαρμόζοντας την εξίσωση 2.21, $\sigma = 0.1174c^{1/2} \sinh(Z\Psi \times 19.46)$ η οποία προκύπτει από την γενική εξίσωση Δυναμικού-Φορτίου της θεωρίας Gouy-Chapman (Εξίσωση 2.16) σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι σε περίπτωση συμμετρικού ηλεκτρολύτη, $c = I$. Αντικαθιστώντας τις τιμές δυναμικού Ζήτα στην παραπάνω εξίσωση παίρνουμε το γράφημα που φαίνεται στην Εικ. 2.7c, από όπου παρατηρούμε ότι η μορφή της καμπύλης είναι παρόμοια με του Δυναμικού Ζήτα, υποδεικνύοντας ότι το σ με το Z συνδέονται γραμμικά. Αυτό συμβαίνει διότι οι τιμές του υπερβολικού συνημίτονου είναι αρκετά χαμηλές ώστε να διατηρείται γραμμικότητα.

2^{ος} Υπολογισμός

Για επαλήθευση, υπολογίζουμε το φορτίο σ και με την εξίσωση 2.22, $\sigma = 2.5I^{1/2}\Psi$ η οποία είναι η γραμμική μορφή της γενικής εξίσωσης 2.9 σε θερμοκρασία δωματίου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικ 2.7b και παρατηρούμε ότι επαληθεύουν τον προηγούμενο υπολογισμό.

Σύμφωνα με τους παραπάνω υπολογισμούς, το επιφανειακό φορτίο σ κυμαίνεται μεταξύ ± 0.006 Cb/m². Είναι όμως αυτό ένα σωστό αποτέλεσμα; Δυστυχώς όχι, διότι όπως έχουμε αναλύσει στις παραπάνω παραγράφους, το Δυναμικό Ζήτα **δεν αντιστοιχεί** στο δυναμικό της επιφάνειας. Αντιθέτως, είναι το δυναμικό που μετρείται στο επίπεδο διάτμησης (Shear Plane) το οποίο βρίσκεται στο στρώμα Διάχυσης. Στο σημείο αυτό, το δυναμικό είναι σημαντικά μικρότερο από το πραγματικό φορτίο της επιφάνειας. (Εικ. 2.4c, Εξίσωση (iii))



Εικόνα 2.7 **a)** Μέτρηση Δυναμικού Ζήτα του υλικού με $I = 0.01M$, **b)** Υπολογισμός της επιφανειακής πυκνότητας φορτίου με την εξίσωση $\sigma = 2.5 I^{1/2} Z$, **c)** Υπολογισμός της επιφανειακής πυκνότητας φορτίου με την εξίσωση $\sigma = 0.1174 I^{1/2} \sinh(19.46 Z)$, **d)** Υπολογισμός της επιφανειακής πυκνότητας φορτίου με την εξίσωση $\sigma = 2.5 I^{1/2} \Psi_0$, όπου $\Psi_0 = Ze^{d/\lambda_d}$

Ο φθίνων ρυθμός του Επιφανειακού δυναμικού στο στρώμα διάχυσης περιγράφεται από την εξίσωση

$$\Psi = \Psi_0 e^{-\kappa x} = \Psi_0 e^{-\frac{x}{\kappa^{-1}}}, \quad (\text{Εξίσωση 2.37})$$

Όπου Ψ το δυναμικό στο διάχυτο στρώμα, Ψ_0 το δυναμικό της επιφάνειας, x η απόσταση από την επιφάνεια και κ^{-1} το πάχος του διάχυτου στρώματος. Χρησιμοποιώντας αυτήν την εξίσωση ως ένας παράγοντας διόρθωσης, υπολογίζουμε πάλι το σ .

3^{ος} Υπολογισμός

Στην εξίσωση 2.37 αντικαθιστούμε το Ψ με το Δυναμικό Ζήτα και λύνουμε ως προς το επιφανειακό δυναμικό Ψ_0 . Έχουμε έτσι,

$$\Psi_0 = Ze^{+\frac{x}{\kappa^{-1}}}, \quad (\text{Εξίσωση 2.38})$$

Επίσης θεωρούμε ότι το επίπεδο διάτμησης βρίσκεται σε απόσταση $x = 2\text{nm}$ από την επιφάνεια του σωματιδίου και από την εξίσωση 2.19 για $I = 0.01\text{M}$ το μήκος Debye $\kappa^{-1} = 3\text{ nm}$.

Χρησιμοποιώντας τώρα το δυναμικό Ψ_0 που υπολογίζουμε για τις διαφορετικές τιμές του Z , λαμβάνουμε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην Εικ. 2.7d. Παρατηρούμε ότι οι τιμές του σ έχουν αυξηθεί σε σχέση με τους άλλους δύο τρόπους υπολογισμού του και αποτελούν μια πιο ρεαλιστική εικόνα της πραγματικής επιφάνειας.

2.1.8.3 Επιφανειακό φορτίο και $\equiv\text{SOH}/\text{nm}^2$

Το επόμενο βήμα είναι να αντιστοιχίσουμε το επιφανειακό φορτίο σε θέσεις $\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{nm}^2$ της επιφάνειας. Για να το κάνουμε αυτό, δουλεύουμε με τις παρακάτω υποθέσεις

- Σε όξινες τιμές pH (pH=3) γνωρίζουμε ότι $[\equiv\text{SOH}_2^+] \gg [\equiv\text{SO}^-]$ επομένως θεωρούμε ότι το φορτίο προκύπτει **μόνο** από τις επιφανειακές ομάδες OH_2^+
- Σε βασικές τιμές pH (pH=9) γνωρίζουμε ότι $[\equiv\text{SOH}_2^+] \ll [\equiv\text{SO}^-]$ επομένως θεωρούμε ότι το φορτίο προκύπτει **μόνο** από τις επιφανειακές ομάδες O^- .
- Αντιστοιχούμε τις επιφανειακές ομάδες στις ακραίες τιμές pH με τις ολικές πιθανές θέσεις OH της επιφάνειας.
- Θεωρούμε ότι το φορτίο σ προκύπτει από την δέσμευση ενός ιόντος σε κάθε επιφανειακή θέση, το οποίο φέρει φορτίο ίσο με το φορτίο του ηλεκτρονίου ($e = 1.6 \times 10^{-19}\text{ Cb}$).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, διαιρώντας την τιμή του επιφανειακού φορτίου με το φορτίο του ηλεκτρονίου, εξάγουμε τις $\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{m}^2$ και έπειτα μετατρέπουμε τον αριθμό σε $\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{nm}^2$.

Επίσης, χρησιμοποιώντας την τιμή της ειδικής επιφάνειας του υλικού (SSA, m^2/g), μπορούμε να μετατρέψουμε τον αριθμό $\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{nm}^2$, σε $\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{g}$. Η μετατροπή γίνεται με την παρακάτω εξίσωση

$$\frac{\equiv\text{SOH}_{\text{total}}}{g} = \left[\text{SSA} \left(\frac{\text{m}^2}{g} \right) \right] \left[\frac{\equiv\text{SOH}_{\text{total}}}{\text{nm}^2} \right] \left[\frac{10^{18} \text{nm}^2}{\text{m}^2} \right] \quad (\text{Εξίσωση 2.39})$$

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1 για τις τιμές επιφανειακού φορτίου που υπολογίστηκαν στην παράγραφο 2.1.8.2. Ο παράγοντας διόρθωσης $\Psi_0 = Ze^{+\frac{x}{\kappa-1}}$ βοηθάει σε μια καλύτερη προσομοίωση του φορτίου της επιφάνειας Ψ_0 .

	pH = 3.3 Zeta Potential = 26.9 mV	pH = 8.2 Zeta Potential = -21.5 mV
$\sigma = 0.1174 \text{ I}^{1/2} \sinh(19.46Z)$ (Cb/m ²)	0.006	0.005
$\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{nm}^2$	0.04	0.03
$\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/g \text{ (x } 10^{18})$	2.4	1.9
$\sigma = 2.5 \text{ I}^{1/2} Z$ (Cb/m ²)	0.006	0.005
$\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{nm}^2$	0.04	0.03
$\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/g \text{ (x } 10^{18})$	2.5	2
$\sigma = 2.5 \text{ I}^{1/2} \Psi_0$ $\Psi_0 = Ze^{kx}$ (Cb/m ²)	0.01	0.01
$\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{nm}^2$	0.08	0.04
$\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/g \text{ (x } 10^{18})$	4.9	3.9

Πίνακας 2.1 Τιμές του επιφανειακού φορτίου, των ολικών $\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{nm}^2$ και των $\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/g$

2.2 Υπολογισμός Δυναμικού Ζήτα – Ηλεκτροφορητική Κινητικότητα

Στην παραπάνω ενότητα πραγματοποιήσαμε επιφανειακούς υπολογισμούς σύμφωνα με την θεωρία Gouy-Chapman χρησιμοποιώντας το δυναμικό που αναπτύσσεται στο επίπεδο διάτμησης της διεπιφάνειας, δηλαδή το **Δυναμικό Ζήτα**. Πώς όμως υπολογίζεται το δυναμικό Ζήτα και από που προέρχεται;

Στην πράξη, το δυναμικό Ζήτα υπολογίζεται πειραματικά με το όργανο SZ-100V2 της Horiba, η αρχή λειτουργίας του οποίου αναλύεται στο επόμενο κεφάλαιο. Για να πραγματοποιήσει την μέτρηση το όργανο, αρχικά επιβάλλει στο υδατικό διάλυμα ένα **Ηλεκτρικό Πεδίο**. Το ηλεκτρικό πεδίο επηρεάζει σημαντικά την κίνηση των σωματιδίων στο διάλυμα (εξ 'αιτίας του γεγονότος ότι φέρουν φορτίο) και λόγω αυτού αναπτύσσονται καινούρια φαινόμενα. Τα φαινόμενα αυτά ονομάζονται **Ηλεκτροκινητικά**.

2.2.1 Ηλεκτροκινητικά Φαινόμενα

Τα ηλεκτροκινητικά φαινόμενα [67] αποτελούν άμεση συνέπεια της αλληλεπίδρασης φορτισμένων σωματιδίων, σε υδατικό διάλυμα, με ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο.

Υπάρχουν τέσσερα διακριτά φαινόμενα ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο η κίνηση προκαλείται. Αυτά είναι τα εξής:

- **Ηλεκτροφόρηση (Electrophoresis) [68]**

Η κίνηση ενός φορτισμένου σωματιδίου σε σχέση με το υγρό στο οποίο αιωρείται υπό την επίδραση ενός εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

- **Ηλεκτροόσμωση (Electroosmosis) [69]**

Η κίνηση ενός υγρού σε σχέση με μια ακίνητη φορτισμένη επιφάνεια υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου.

- **Δυναμικό Ροής (Streaming Potential) [70][71][72]**

Το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται όταν ένα υγρό αναγκάζεται να ρέει σε περιβάλλον μιας ακίνητη φορτισμένης επιφάνειας.

- **Δυναμικό καθίζησης (Sedimentation Potential) [73][74]**

Το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται όταν φορτισμένα σωματίδια κινούνται σε σχέση με ένα ακίνητο υγρό.

Από τα παραπάνω, εμείς μελετάμε το φαινόμενο της ηλεκτροφόρησης καθώς στα συστήματά μας υπάρχει κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων στο υδατικό διάλυμα. Το φαινόμενο της ηλεκτροόσμωσης λαμβάνεται επίσης υπόψιν κατά την διάρκεια της μέτρησης (Κεφ. 3) αλλά δεν εμπλέκεται στον υπολογισμό του Δυναμικού Ζήτα.

2.2.1.1 Ηλεκτροφόρηση

Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται σε έναν ηλεκτρολύτη, φορτισμένα σωματίδια που αιωρούνται στον ηλεκτρολύτη έλκονται προς το ηλεκτρόδιο αντίθετου φορτίου (Εικ. 2.8). Ιξώδης δυνάμεις που δρουν στα σωματίδια τείνουν να αντισταχθούν σε αυτή την κίνηση. Όταν επέλθει

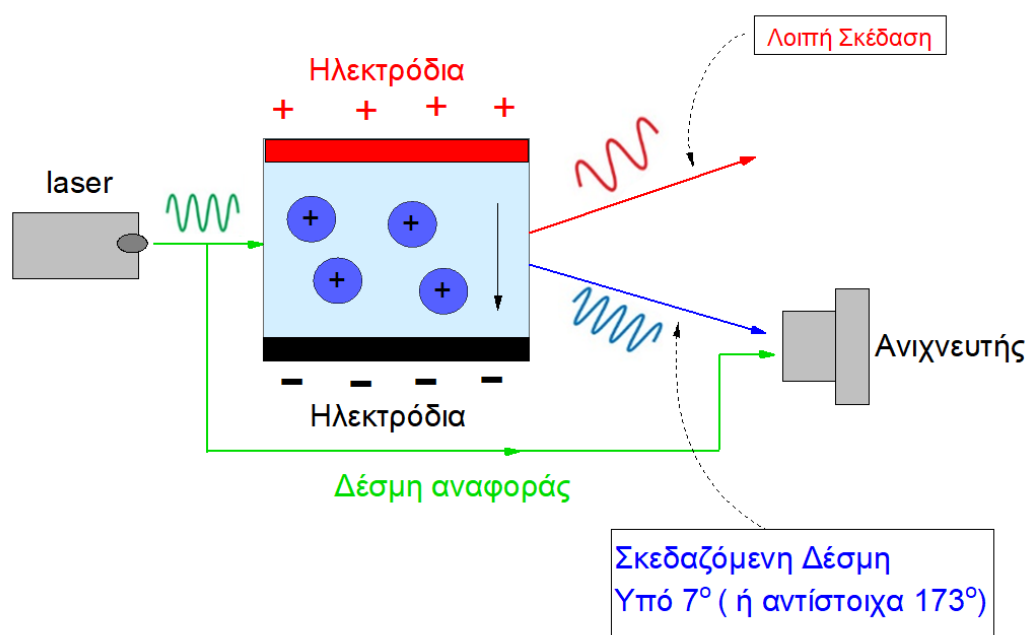
ισορροπία μεταξύ αυτών των δύο αντίθετων δυνάμεων, τα σωματίδια κινούνται με σταθερή **ταχύτητα**.

Η **ταχύτητα αυτή** αντιστοιχεί στην ικανότητα κίνησης των σωματιδίων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, και ονομάζεται **ηλεκτροφορητική κινητικότητα, μ_E** , [68] με μονάδες μέτρησης (m^2/Vs). Υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση **Henry** [75][76][77]:

$$\mu_E = \frac{2\epsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (\text{Εξίσωση 2.40})$$

Όπου ϵ : η διηλεκτρική σταθερά του μέσου (F/m), ζ : το Δυναμικό Ζήτα (Volts), **$f(ka)$: η συνάρτηση Henry** (αμέσως παρακάτω), η : το ιξώδες του μέσου (Pa*sec). Η εξίσωσης Henry λοιπόν παραθέτει άμεση σύνδεση της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας με το δυναμικό ζήτα που υπολογίζεται στο επίπεδο διάτμησης (Shear Plane).

$$\zeta = \frac{3\eta\mu_E}{2\epsilon f(ka)} \quad (\text{Εξίσωση 2.41})$$



Εικόνα 2.8 Γενικό σχέδιο μέτρησης ηλεκτροφόρησης. Τα φορτισμένα σωματίδια κινούνται λόγω αλληλεπίδρασης με το Ηλεκτρικό πεδίο που παράγεται στην περιοχή εντός των ηλεκτροδίων.

Η συνάρτηση Henry f(ka)

Η κατανομή των ιόντων γύρω από το σωματίδιο περιγράφεται από την εξίσωση Poisson-Boltzmann όπως έχουμε αναφέρει. Η συνάρτηση Henry f(ka) [78] προκύπτει από την επίλυση αυτών των εξισώσεων κάτω από κατάλληλες οριακές συνθήκες και την περιγραφή του στρώματος διάχυσης, όπου ορίζεται η κίνηση του υγρού σε σχέση με την επιφάνεια των σωματιδίων.

Η συνάρτηση Henry εμπεριέχει δύο ποσότητες:

- 1) κ : η παράμετρος Debye που με την οποία περιγράφεται το εύρος του διάχυτου στρώματος στο διάλυμα ($1/\kappa$, μήκος Debye).
- 2) a : Η ακτίνα του σωματιδίου.

Επομένως η ποσότητα (ka) εκφράζει τον λόγο της ακτίνας του σωματιδίου ως προς το μήκος Debye. Για σφαιρικά σωματίδια σε υδατικό διάλυμα παρουσίας ιόντων, η συνάρτηση f(ka) υπολογίζεται :

- Για $ka > 1$

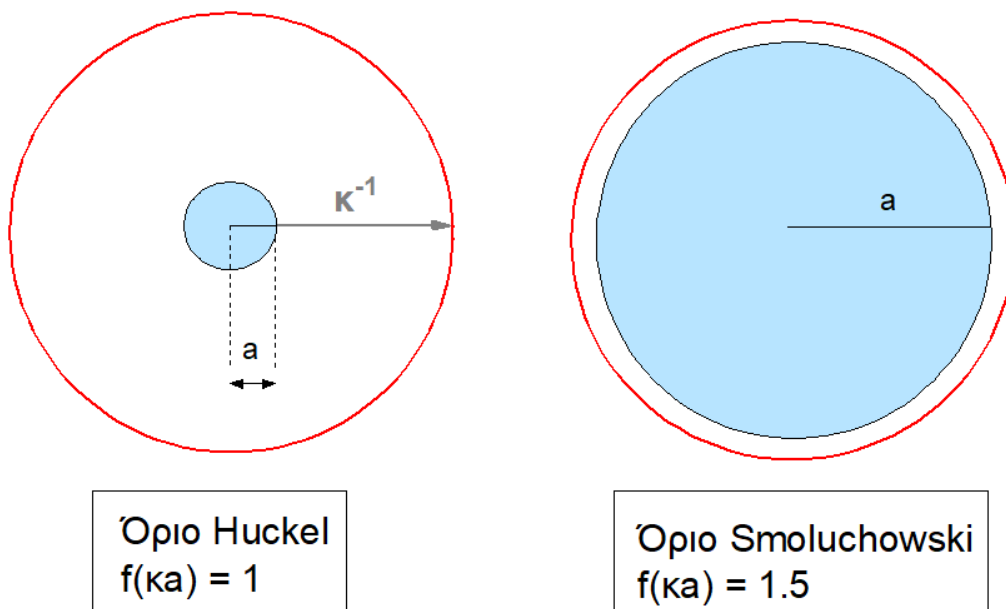
$$f(ka) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2ka} + \frac{75}{2k^2a^2} - \frac{330}{k^3a^3} \quad (\text{Εξίσωση 2.42})$$

- Για $ka < 1$

$$f(ka) = 1 + \frac{(ka)^2}{16} - \frac{5(ka)^3}{48} - \frac{(ka)^4}{96} + \frac{(ka)^5}{96} - \left[\frac{(ka)^4}{8} - \frac{(ka)^6}{96} \right] e^{ka} \int_{\infty}^{ka} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (\text{Εξίσωση 2.43})$$

Οι δύο πιθανές περιπτώσεις ($ka > 1$ ή $ka < 1$) που εμφανίζονται αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές πιθανές περιγραφές του συστήματος [79]. Η πρώτη περίπτωση είναι όταν το μήκος Debye είναι πολύ μικρότερο από την ακτίνα του σωματιδίου ($ka > 1$). Τότε η συνάρτηση $f(ka) = 1.5$ και ονομάζεται **όριο Smoluchowski**. Η δεύτερη περίπτωση είναι όταν συμβαίνει το αντίθετο, δηλαδή $ka < 1$. Τότε $f(ka) = 1$ και ονομάζεται **όριο Huckel**. Οι δύο διαφορετικές περιγραφές παρουσιάζονται στην εικόνα 2.9

Στα πειραματικές μας μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το όριο Smoluchowski για τον υπολογισμό του δυναμικού ζήτα.



Εικόνα 2.9 Οι δύο διαφορετικές περιγραφές του συστήματος που προκύπτουν από την συνάρτηση Henry. Το όριο Huckel και το όριο Smoluchowski.

2.2.1.2 Υπολογισμός Δυναμικού Ζήτα

Ο υπολογισμός του Δυναμικού Ζήτα γίνεται λοιπόν σύμφωνα με την εξίσωση Henry (Εξ. 2.40). Για να πραγματοποιήσει τον υπολογισμό, το όργανο SZ-100V2 της Horiba βασίζεται πρώτα στην μέθοδο Ταχυμετρίας Laser Doppler (Κεφ 3.) για να υπολογίσει την ηλεκτροφορητική κινητικότητα με και έπειτα την εφαρμόζει στην Εξίσωση Henry. Ο υπολογισμός της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας γίνεται από το όργανο σύμφωνα με την εξίσωση

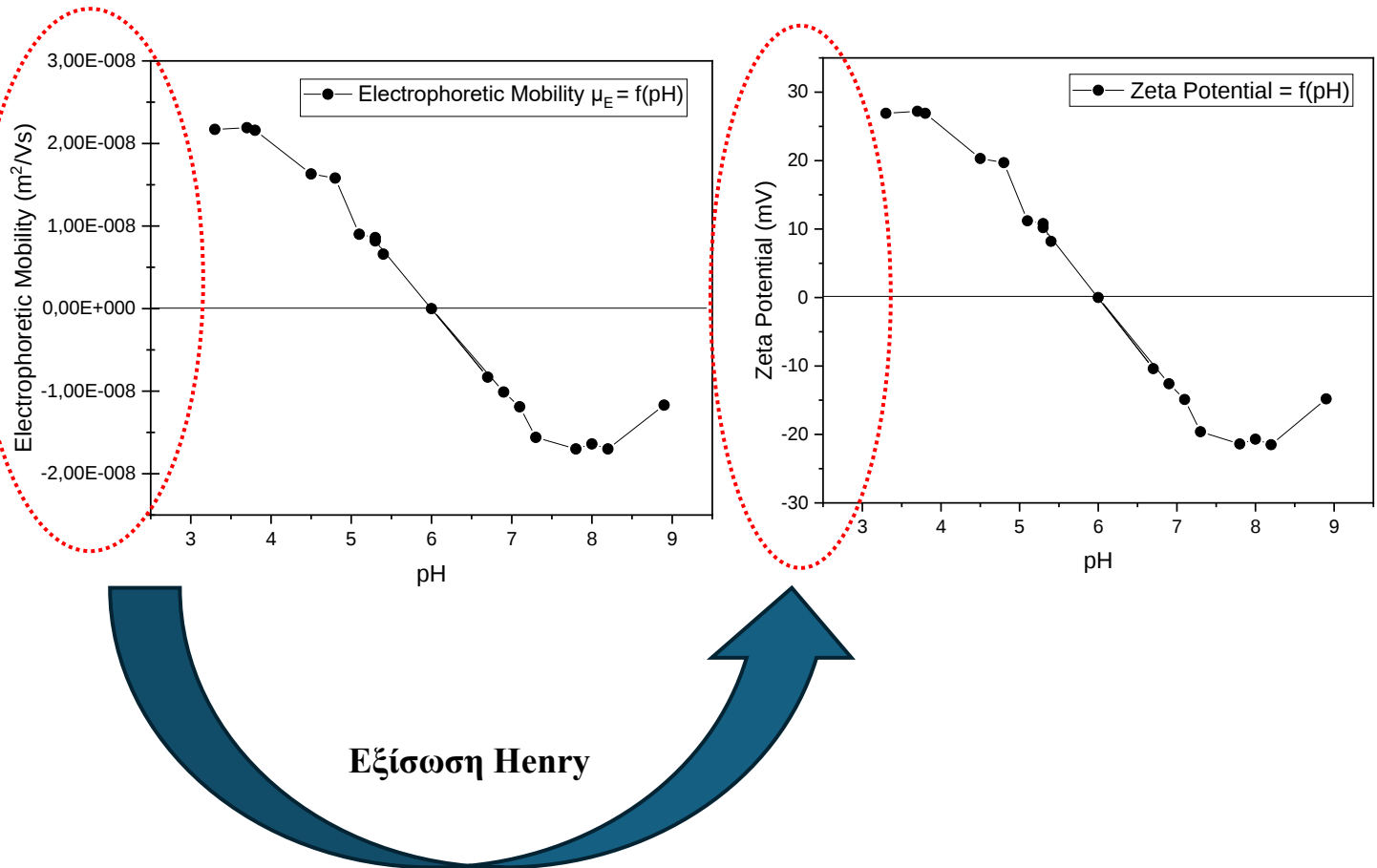
$$\mu_E = \frac{\lambda \Delta v}{2En \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (\text{Εξίσωση 2.44})$$

Έτσι, γνωρίζοντας την τιμή της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας και των ποσοτήτων της διηλεκτρικής σταθεράς και του ιξώδους σε υδατικό διάλυμα ($\epsilon = 7 \cdot 10^{-10} \text{ F/m}$, $\eta = 0.0009 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$), υπολογίζεται το Δυναμικό Ζήτα.

Ένα επιπλέον σχόλιο είναι το γεγονός ότι η ηλεκτροφορητική κινητικότητα δεν εξαρτάται από την μάζα του δείγματος (όταν αυτή έχει τιμή μέσα σε λογικά πλαίσια) καθώς το όργανο έχει την ικανότητα να κανονικοποιεί τις μετρήσεις.

Παράδειγμα : TiO_2

Όπως και στην ενότητα των επιφανειακών υπολογισμών, παρουσιάζεται παρακάτω η δημιουργία του Δυναμικού Ζήτα από μετρήσεις της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας και φαίνεται ότι οι δύο ποσότητες έχουν αναλογία 1:1. Επαληθεύεται λοιπόν η εξίσωση Henry.



Εικόνα 2.10 Υπολογισμός του Δυναμικού Ζήτα με τιμές της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας σύμφωνα με την εξίσωση Henry

2.3 Παραγωγή, Χαρακτηρισμός και Ποσοτικοποίηση ελεύθερων Ριζών – Φασματοσκοπία Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR)

Έως τώρα έχουμε περιγράψει τις επιφανειακές ομάδες $\equiv\text{SOH}$ και πώς χρησιμοποιώντας το Δυναμικό Ζήτα μπορούμε να τις ποσοτικοποιήσουμε δια μέσου το επιφανειακό φορτίο σ. Στην ενότητα αυτή θα αναλύσουμε τους μηχανισμούς με τους οποίους οι επιφανειακές θέσεις μπορούν να «ενεργοποιηθούν» και να παράγουν **Ελεύθερες Ρίζες**. Ας δούμε τα πράγματα από την αρχή όμως και ας επεξηγήσουμε την έννοια της ελεύθερης ρίζας.

2.3.1 Δραστικές Μορφές Οξυγόνου σε επιφάνειες υλικών.

Στα μόρια και στα άτομα, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται συνήθως σε ζευγάρια και κάθε ζευγάρι ηλεκτρονίων κινείται σε μια καθορισμένη περιοχή (σε ένα ατομικό τροχιακό).

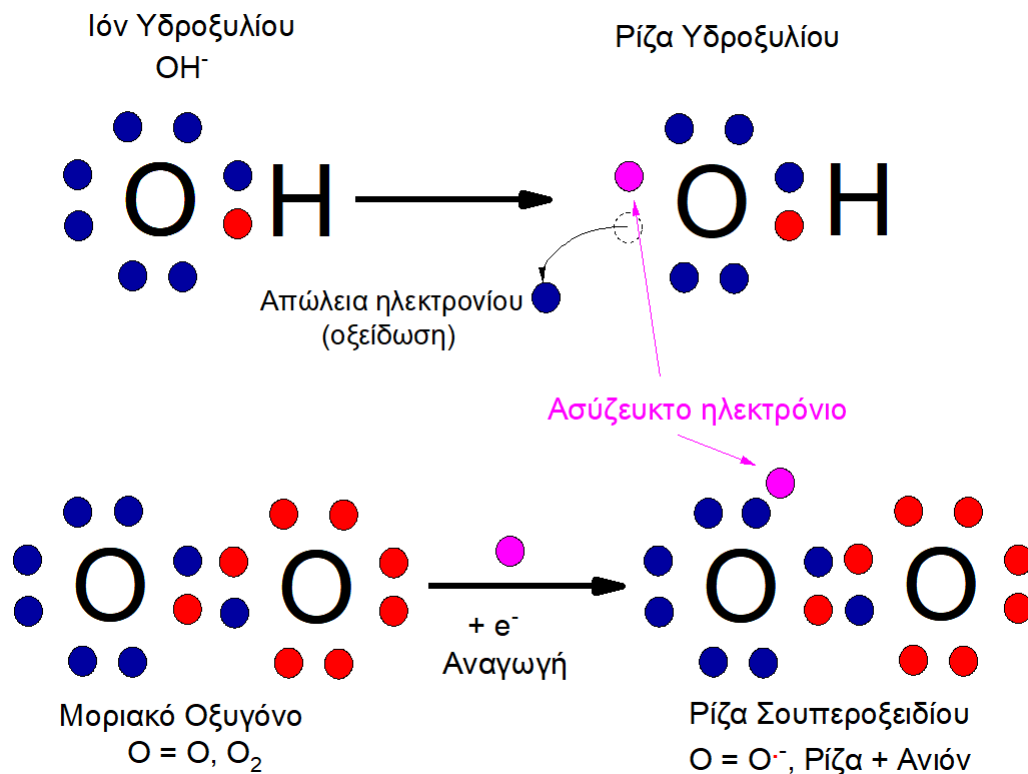
Ως ελεύθερη Ρίζα ορίζεται ένα άτομο ή μόριο που φέρει ασύζευκτα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα του [80].

Οι ελεύθερες ρίζες εξουδετερώνονται αντιδρώντας μεταξύ τους ή με άλλες ρίζες, επειδή το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο τους προσδίδει αστάθεια και μεγάλη χημική δραστικότητα. Έτσι, αν μια ελεύθερη ρίζα αντιδράσει με μια ένωση που δεν είναι ελεύθερη ρίζα, τότε θα παραχθεί μια νέα ρίζα. Η χαρακτηριστική αυτή ιδιότητα καθιστά τις ελεύθερες ρίζες ικανές να συμμετέχουν σε αλυσιδωτές αντιδράσεις. Αν όμως μια ελεύθερη ρίζα αντιδράσει με μια άλλη, τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια τους θα ζευγαρώσουν και η ένωση που θα προκύψει δεν θα είναι πλέον ελεύθερη ρίζα. Οι δομές των ριζών υδροξυλίου $\bullet\text{OH}$ και σουπεροξειδίου $\bullet\text{O}_2^-$ παρουσιάζονται στην Εικ. 2.11. Όσο σταθερότερη είναι μια ελεύθερη ρίζα, τόσο πιο εύκολος είναι ο σχηματισμός της.

Οι διάφορες ελεύθερες ρίζες μπορούν να παραχθούν σε πολλές περιβαλλοντικές ή τεχνολογικές διεργασίες. Στην παρούσα μελέτη, ενδιαφερόμαστε για

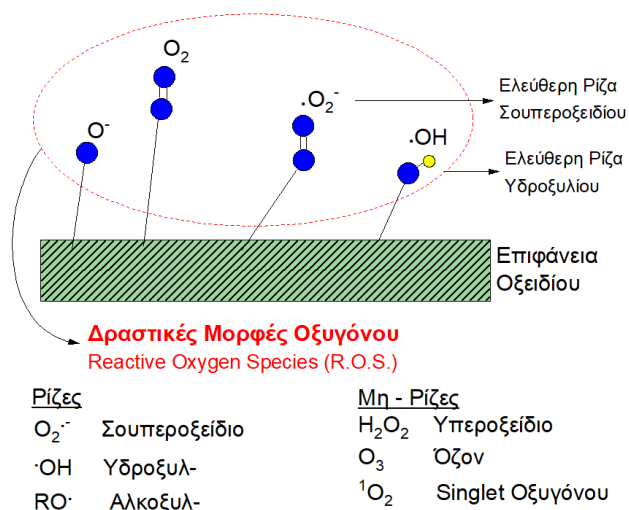
- i) **Ρίζες από Φωτοχημικές ή Φωτοκαταλυτικές Διεργασίες**
- ii) **Ρίζες από Οξειδαναγωγικές Διεργασίες.**

Από το σύνολο των ελεύθερων ριζών, εκείνες που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στα βιολογικά συστήματα και στο περιβάλλον είναι οι Δραστικές Μορφές Οξυγόνου, ΔΜΟ (Reactive Oxygen Species) [81][82].



Εικόνα 2.11 [21] Σχηματισμός των ριζών υδροξυλίου $\cdot\text{OH}$ και σουπεροξειδίου $\cdot\text{O}_2^-$

Ο όρος δραστικές μορφές οξυγόνου αναφέρεται σε ενώσεις (Εικ.2.12), που παράγονται από το μοριακό οξυγόνο με αναγωγή ενός, δύο ή τριών ηλεκτρονίων, καθώς και σε ρίζες οξυγόνου ή οργανικές ρίζες και υπεροξειδία που παράγονται από ενώσεις, οι οποίες έχουν αντιδράσει με ρίζες οξυγόνου. Στις Δραστικές Μορφές Οξυγόνου επίσης περιλαμβάνονται και παράγωγα του οξυγόνου που δεν είναι ρίζες, όπως το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2). Οι ΔΜΟ είναι πολύ βραχύβιες σε διάλυμα, ωστόσο στις επιφάνειες των υλικών, ο χρόνος των ριζών υδροξυλίου και υπεροξειδίου επιμηκύνεται σημαντικά, καθιστώντας τες καταλυτικές διεργασίες.



Εικόνα 2.12 [21] Σχηματισμός δραστικών μορφών οξυγόνου σε επιφάνεια οξειδίου

2.3.2. Παραγωγή ριζών

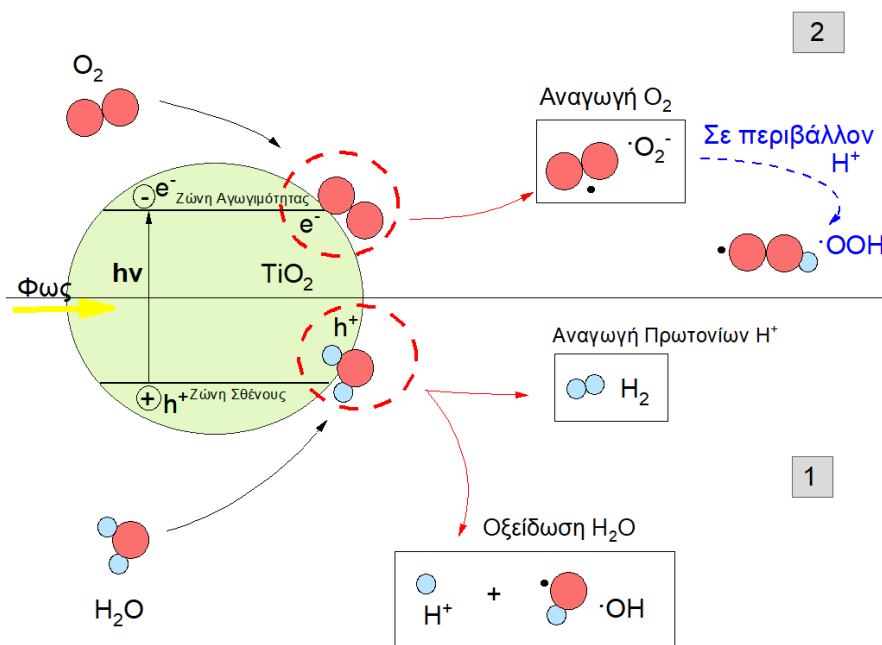
Η παραγωγή ριζών από τα υλικά μας έγινε με 2 διαφορετικές διαδικασίες :

1. Φωτοδιέγερση Ημιαγωγού.

Ο πρώτος τρόπος αποτελεί την διαδικασία φωτοδιέγερσης ημιαγωγού, η οποία περιεγράφηκε και στο Εισαγωγικό Κεφάλαιο (Κεφάλαιο 1). Φωτίζοντας τον ημιαγωγό [10][11] λοιπόν με ακτινοβολία μήκους κύματος μεγαλύτερη από την ενέργεια ζώνης χάσματος (συνήθως φως υπεριώδους – UV), ηλεκτρόνια (e^-) διεγείρονται από την ζώνη σθένους, αφήνοντας πίσω οπές (h^+), και ταξιδεύουν προς την ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (για την περίπτωση του TiO_2)



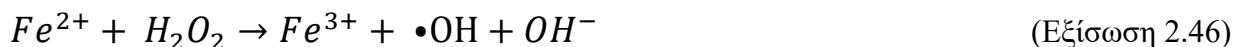
Εάν ο ημιαγωγός έρθει επίσης **σε επαφή με νερό** μπορεί να το διασπάσει. Δύο είναι οι πιθανές αντιδράσεις που μπορούν να συμβούν και παρουσιάζονται στην Περιοχή 1 της Εικόνας 2.13. Οι αντιδράσεις περιγράφονται σύμφωνα με τις εξισώσεις 1.2-1.5 (Κεφάλαιο 1).



Εικόνα 2.13 Φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις για νανοσωματίδια TiO_2 . Περιοχή 1 : Παρουσιάζεται η διεργασία οξείδωσης του νερού για παραγωγή ριζών υδροξυλίου $OH + H^+$ και η διεργασία αναγωγής πρωτονίων για παραγωγή υδρογόνου H_2 . Περιοχή 2: Διεργασία αναγωγής οξυγόνου για παραγωγή ριζών O_2^- .

2. Αντίδραση Fenton & Φώτο-Fenton

Η κλασσική αντίδραση Fenton [84][85] περιγράφει την αντίδραση ιόντων Σιδήρου (Fe^{2+}) με υπεροξείδιο του Υδρογόνου (H_2O_2) αλλά στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε και με διαφορετικά υλικά (TiO_2 , Cu_2O , CuO). Η κύρια αντίδραση είναι :

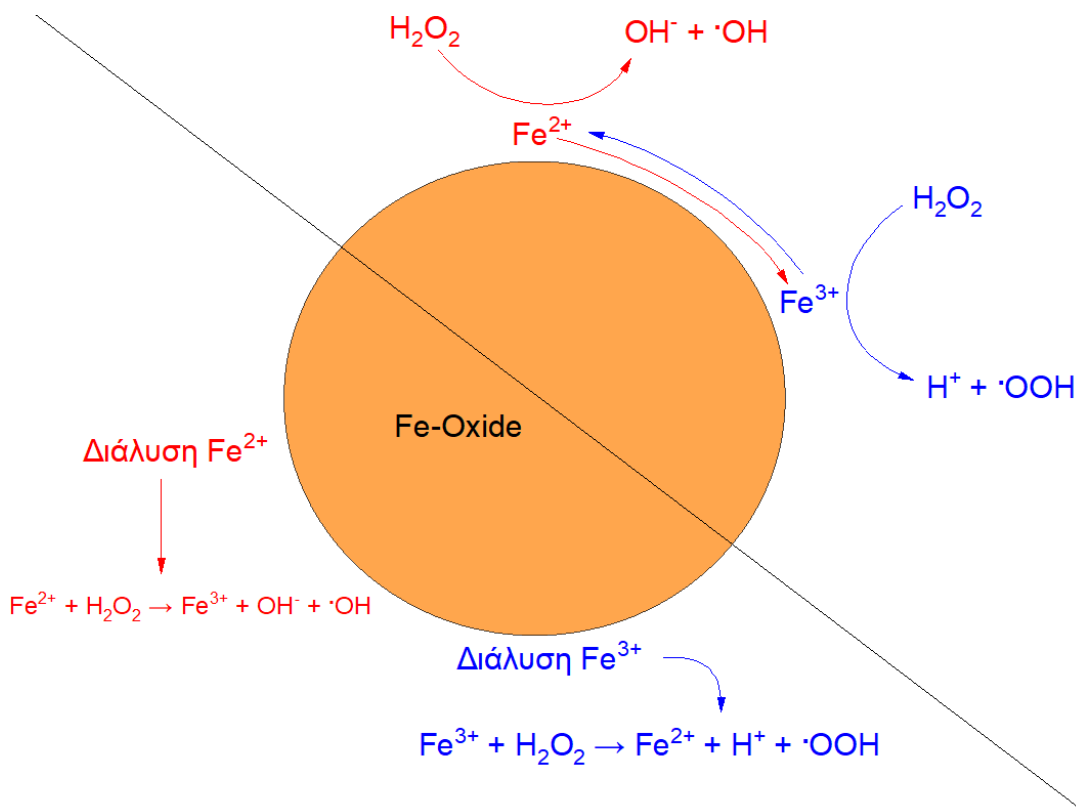


Σύμφωνα με την οποία ο Σίδηρος Fe^{2+} καταλύει την διάσπαση του H_2O_2 παράγοντας ρίζα υδροξυλίου $\bullet\text{OH}$ και ιόν Υδροξυλίου OH^- .

Κατά την διάρκεια της αντίδρασης, τα ιόντα Fe^{3+} που δημιουργούνται μπορούν να αντιδράσουν και αυτά με το H_2O_2 (Εξίσωση 2.45) ανάγοντας τα πίσω σε Fe^{2+} , συνεχίζοντας έτσι τον καταλυτικό κύκλο.



Με την παραπάνω αντίδραση δημιουργούνται Ρίζες υδροϋπεροξειδίου $\bullet\text{OOH}$ η οποίες είναι λιγότερο αντιδραστικές από τις ρίζες υδροξυλίου $\bullet\text{OH}$. Ο καταλυτικός κύκλος της αντίδρασης Fenton παρουσιάζεται στην Εικ. 2.14.



Εικόνα 2.14 Καταλυτικός κύκλος της αντίδρασης Fenton για ένα οξείδιο του Σιδήρου.

Η αντίδραση φώτο-Fenton [83][86] αποτελεί μια εκδοχή της αντίδρασης Fenton η οποία είναι υποβοηθούμενη από το φως. Σε αυτή την διαδικασία το φως χρησιμοποιείται για την ενίσχυση της συνολικής απόδοσης αναδημιουργώντας ιόντα Fe^{2+} από Fe^{3+} . Υπό ακτινοβολία, τα σύμπλοκα Fe^{3+} που δημιουργούνται λόγω παρουσίας νερού απορροφούν φως και υφίστανται φωτοαναγωγή πίσω σε Fe^{2+} (Εξίσωση 2.47).

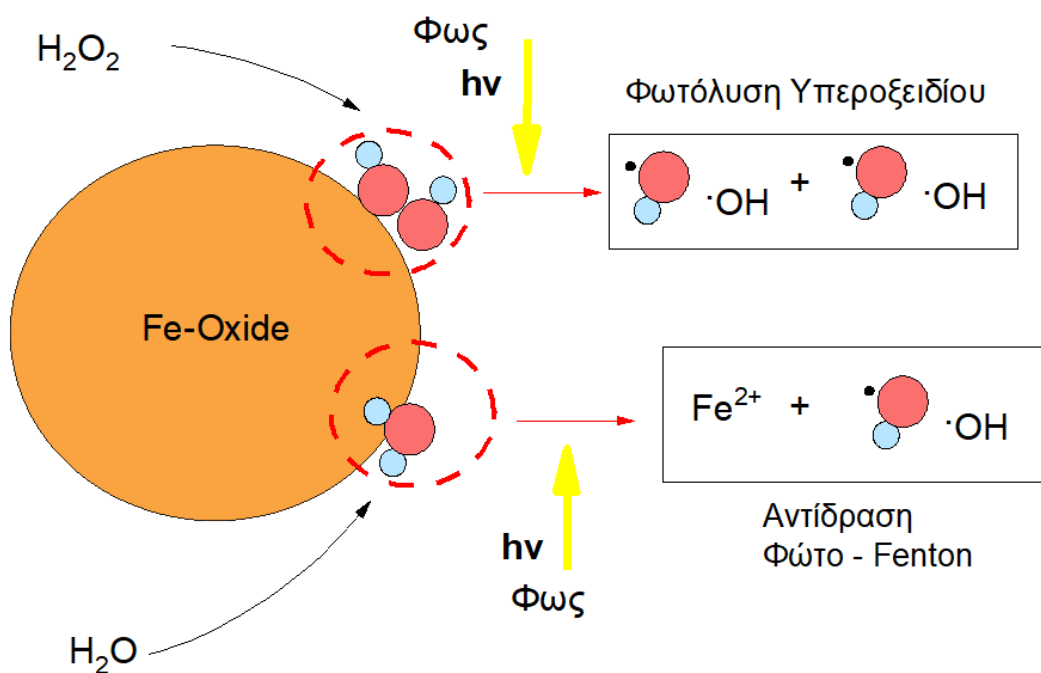


Έτσι, η απορρόφηση φωτός από το σύμπλοκο $Fe(III)\text{-OH}$ οδηγεί στην παραγωγή περεταίρω ριζών $\bullet OH$ μαζί με την δημιουργία Fe^{2+} .

Επίσης, ανεξάρτητα από την αντίδραση Fenton, όταν φωτίζεται υδατικό διάλυμα το οποίο περιέχει υπεροξείδιο H_2O_2 , μπορεί αυτό να φωτολυθεί σύμφωνα με την αντίδραση



Η αντίδραση φώτο Fenton και η φωτόλυση του υπεροξειδίου παρουσιάζονται στην Εικ. 2.15.



Εικόνα 2.15 Η αντίδραση φώτο-Fenton και η αντίδραση φωτόλυσης του Υπεροξειδίου

Ένα σημαντικό σχόλιο σε αυτό το σημείο είναι το εξής : Σε ένα κλασικό, ομοιογενές σύστημα φώτο-Fenton όπου υπάρχουν διαλυμένα είδη σιδήρου σε μορφή συμπλόκων (όπως αναφέραμε παραπάνω) και υπεροξειδίου, η παραγωγή ριζών υδροξυλίου καθοδηγείται **κυρίως από την υδρόλυση του υπεροξειδίου** (Εξίσωση). Η αντίδραση αυτή είναι μια καθαρά φωτοχημική διεργασία και δεν εμπλέκει ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής. Αντίστοιχα, στην αντίδραση φώτο-Fenton(Εξίσωση) το φως απορροφάται από το ίδιο το σύμπλοκο σιδήρου.

Επομένως, σε ομογενή συστήματα φώτο-Fenton η παραγωγή ριζών δεν βασίζεται στην δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής όπως συμβαίνει σε ετερογενή συστήματα π.χ. TiO_2 .

Για τον χαρακτηρισμό των Ριζών που παράχθηκαν από τα υλικά που μελετήθηκαν, σύμφωνα με τις παραπάνω διεργασίες, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) η οποία αναλύεται παρακάτω.

2.3.3 Φασματοσκοπία Παραμαγνητικού Συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance – EPR)

2.3.3.1 Θεμελιώδης Αρχές

Το 1922, το πείραμα Stern-Gerlach έδειξε ότι μια δέσμη ατόμων αργύρου διασπάται σε δύο γραμμές όταν υποβάλλεται σε μαγνητικό πεδίο [87]. Παρόλο που η διάσπαση γραμμών στα οπτικά φάσματα, όπως διαπιστώθηκε για πρώτη φορά από τον Zeeman το 1897 [88], μπορούσε να εξηγηθεί από τη στροφορμή των ηλεκτρονίων, το s-ηλεκτρόνιο του αργύρου δεν μπορούσε να υποβληθεί σε μια τέτοια στροφορμή. Εκείνη την εποχή, η κβαντομηχανική αποτελούσε ακόμη ένα αχαρτογράφητο πεδίο της φυσικής, μέχρις ότου αυτό το ανώμαλο φαινόμενο Zeeman ερμηνεύτηκε σωστά από τους Uhlenbeck και Goudsmit [89]. Το κατάφεραν αυτό εισάγοντας την έννοια του σπιν, μια κβαντισμένη στροφορμή, ως εγγενή ιδιότητα του ηλεκτρονίου. Αυτή η ανακάλυψη αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο της φασματοσκοπίας παραμαγνητικού συντονισμού ηλεκτρονίων (EPR), η οποία βασίζεται στις μεταβάσεις μεταξύ κβαντικών καταστάσεων της προκύπτουσας μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονίου.

Η φασματοσκοπία EPR είναι παρόμοια με κάθε άλλη τεχνική που βασίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Ένα μόριο ή άτομο έχει διακριτές κβαντικές καταστάσεις, καθεμία από τις οποίες έχει μια αντίστοιχη ενέργεια. Η φασματοσκοπία είναι η μέτρηση και η ερμηνεία των ενεργειακών διαφορών μεταξύ των ατομικών ή μοριακών καταστάσεων. Με τη

γνώση αυτών των ενεργειακών διαφορών, αποκτάται εικόνα της ταυτότητας, της δομής και της δυναμικής του υπό μελέτη δείγματος [90].

Μπορούμε να μετρήσουμε αυτές τις ενεργειακές διαφορές ΔE χρησιμοποιώντας τον νόμο του Planck, ο οποίος μας λέει ότι η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία απορροφάται εάν ισχύει

$$\Delta E = h\nu, \quad (\text{Εξίσωση 2.50})$$

όπου h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα της ακτινοβολίας. Η απορρόφηση ενέργειας προκαλεί μετάβαση από μια κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας σε μια κατάσταση υψηλότερης ενέργειας. Τυπικά, οι συχνότητες κυμαίνονται από την περιοχή των megahertz μέσω του ορατού φωτός, έως το υπεριώδες φως. Για τα πειράματα EPR χρησιμοποιείται ακτινοβολία στην περιοχή των γιγαχέρτζ (GHz) με μήκος κύματος μερικά εκατοστά. Η ακτινοβολία αυτή βρίσκεται πολύ έξω από την ορατή περιοχή: πρόκειται για ακτινοβολία μικροκυμάτων που χρησιμοποιείται σε συνηθισμένο εξοπλισμό ραντάρ και σε φούρνους μικροκυμάτων. Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζεται ένας κατάλογος πεδίων συντονισμού για ένα σήμα $g = 2$ σε συχνότητες μικροκυμάτων που είναι συνήθως διαθέσιμα στα εμπορικά φασματόμετρα EPR.

Microwave band	Συχνότητα Μικροκυμάτων (GHz)	B_0 (Gauss)
L	1.1	390
S	3.0	1070
X	9.6	3380
K	24	8560
Q	35	12480
W	94	33600

Πίνακας 2.2 Πεδίο για συντονισμό δείγματος $g = 2$ σε διαφορετικές συχνότητες μικροκυμάτων. [91]

2.3.3.2 Το φαινόμενο Zeeman

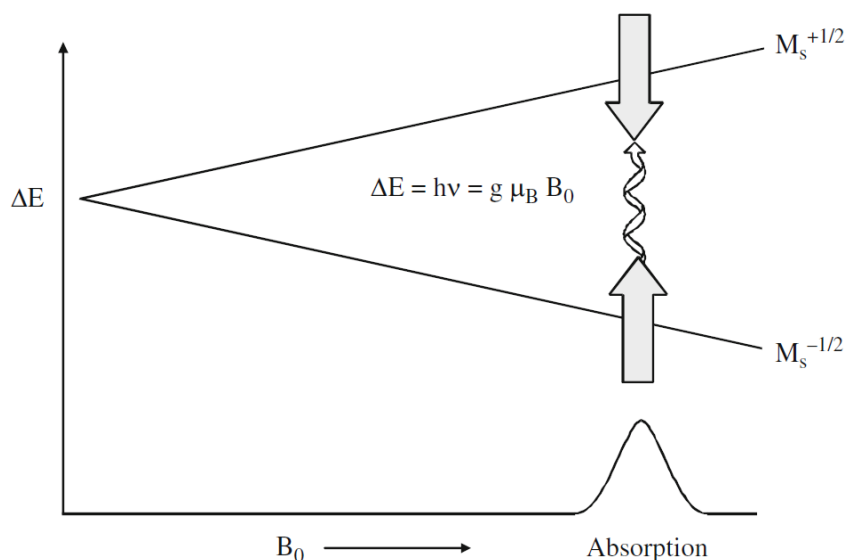
Οι ενεργειακές διαφορές που μελετώνται στη φασματοσκοπία EPR οφείλονται κυρίως στην αλληλεπίδραση ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου στο δείγμα με ένα μαγνητικό πεδίο, B_0 , που παράγεται από έναν μαγνήτη στο εργαστήριο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φαινόμενο Zeeman. Επειδή το ηλεκτρόνιο έχει μαγνητική ροπή, δρα όπως μια πυξίδα ή ένας ραβδόμορφος μαγνήτης, όταν τοποθετείται σε μαγνητικό πεδίο. Δεδομένου ότι οι ενέργειες είναι κβαντισμένες, ένα απλό ασύζευκτο ηλεκτρόνιο έχει μόνο δύο επιτρεπόμενες ενεργειακές καταστάσεις. Έχει μια κατάσταση

χαμηλότερης ενέργειας όταν η ροπή του ηλεκτρονίου, «μ», είναι ευθυγραμμισμένη με το μαγνητικό πεδίο και μια κατάσταση υψηλότερης ενέργειας όταν το «μ» είναι ευθυγραμμισμένο ενάντια στο μαγνητικό πεδίο. Οι δύο καταστάσεις χαρακτηρίζονται από την προβολή του σπιν του ηλεκτρονίου, m_s , στη διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου. Επειδή το ηλεκτρόνιο είναι σωματίδιο με σπιν 1/2, η παράλληλη κατάσταση έχει $m_s = -1/2$ και η αντιπαράλληλη έχει $m_s = +1/2$. Η ενεργειακή διαφορά των δύο αυτών καταστάσεων που προκαλείται από την αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου με το σπιν του ηλεκτρονίου υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση

$$\Delta E = g \mu_B B_0 \Delta m_s = g \mu_B B_0, \quad (\text{Εξίσωση 2.51})$$

όπου g είναι ένας τανυστής, ουσιαστικά ένας γενικευμένος πίνακας που αντιστοιχεί στην εκάστοτε μετάβαση, μ_B η μαγνητόνη του Bohr (που είναι και η φυσική μονάδα μέτρησης της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονίου) και $\Delta m_s = \pm 1$ ο κανόνας επιλογής αλλαγής σπιν κατάστασης. Η ενέργεια $\Delta E = h\nu$ που απαιτείται για να συμβεί η μετάβαση μεταξύ των δυο καταστάσεων λοιπόν είναι

$$\Delta E = h\nu = g \mu_B B_0 \quad \text{και} \quad \mu_B = g_e \beta/2. \quad (\text{Εξίσωση 2.52})$$



Εικόνα 2.16 Όταν το μαγνητικό πεδίο σαρώνεται, οι ενέργειες των δύο καταστάσεων σπιν ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου αποκλίνουν. Στο μαγνητικό πεδίο για το οποίο η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο καταστάσεων σπιν του ηλεκτρονίου είναι ίση με $h\nu$ για το φασματόμετρο, υπάρχει απορρόφηση ενέργειας από τα σπιν, η οποία ονομάζεται συντονισμός [91]

Συμπερασματικά, οι δύο καταστάσεις σπιν έχουν την ίδια ενέργεια απουσία μαγνητικού πεδίου, οπότε χωρίς μαγνητικό πεδίο δεν υπάρχει ενεργειακή διαφορά προς μέτρηση. Οι ενέργειες των καταστάσεων σπιν αποκλίνουν γραμμικά καθώς αυξάνεται το μαγνητικό πεδίο και η ενεργειακή διαφορά εξαρτάται γραμμικά από το μαγνητικό πεδίο [91].

Επειδή η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο καταστάσεων σπιν μπορεί να μεταβληθεί με την αλλαγή της έντασης του μαγνητικού πεδίου, υπάρχουν δύο πιθανές προσεγγίσεις για τη λήψη φασμάτων. Το μαγνητικό πεδίο θα μπορούσε να παραμείνει σταθερό ενώ η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σαρώνεται ή εναλλακτικά, η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας θα μπορούσε να διατηρηθεί σταθερή ενώ το μαγνητικό πεδίο σαρώνεται, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.16. Η απορρόφηση ενέργειας συμβαίνει όταν το μαγνητικό πεδίο συντονίζει τις δύο καταστάσεις σπιν έτσι ώστε η διαφορά ενέργειας να αντιστοιχεί στην ενέργεια της εφαρμοζόμενης ακτινοβολίας. Το πεδίο αυτό ονομάζεται πεδίο συντονισμού. Λόγω των δυσκολιών στη σάρωση μικροκυματικών συχνοτήτων και λόγω της χρήσης μιας κοιλότητας συντονισμού για την ανίχνευση του σήματος, τα περισσότερα φασματομέτρα EPR λειτουργούν σε σταθερή μικροκυματική συχνότητα και σαρώνουν το μαγνητικό πεδίο.

Το πεδίο συντονισμού δεν είναι ένα μοναδικό “δακτυλικό αποτύπωμα” για την ταυτοποίηση μιας ένωσης, επειδή τα φάσματα μπορούν να αποκτηθούν σε διαφορετικές συχνότητες μικροκυμάτων. Ο παράγοντας g ,

$$g = h\nu / \mu_B B_0 \quad (\text{Εξίσωση 2.53})$$

είναι ανεξάρτητος από τη συχνότητα των μικροκυμάτων, άρα είναι καλύτερος τρόπος χαρακτηρισμού των σημάτων. Σημειώνεται ότι υψηλές τιμές του g εμφανίζονται σε χαμηλά μαγνητικά πεδία και αντίστροφα. Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζεται ένας κατάλογος πεδίων συντονισμού για σήμα $g = 2$ σε μικροκυματικές συχνότητες που είναι συνήθως διαθέσιμα σε εμπορικά φασματομέτρα EPR. Ο παράγοντας g βοηθά στη διάκριση και τον προσδιορισμό των τύπων δειγμάτων.

Οι ελεύθερες ρίζες έχουν g κοντά στην τιμή των ελεύθερων ηλεκτρονίων, $g = 2.0023$. [92][93].

Τα φάσματα των ελεύθερων Ριζών στην φασματοσκοπία EPR χαρακτηρίζονται κυρίως από τον τανυστή A ο οποίος προκύπτει εάν συμπεριλάβουμε στην θεωρία και την αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου με το πυρηνικό Σπιν.

2.3.3.3. Ισοτροπική Υπέρλεπτη Αλληλεπίδραση σε φάσματα EPR

Πολλά στοιχεία του περιοδικού πίνακα έχουν σταθερά ισότοπα με μη-μηδενικό πυρηνικό σπιν (I). Ως παράδειγμα την επίδρασης του πυρηνικού σπιν εξετάζουμε τις ενεργειακές στάθμες ενός συστήματος με ηλεκτρονικό και πυρηνικό σπιν $I=S=1/2$.

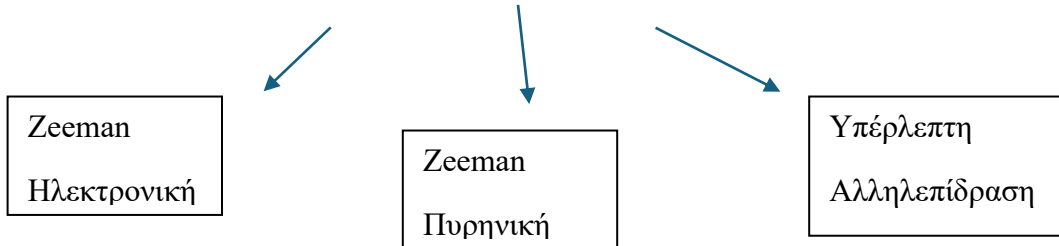
Η αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτρονικού (S) και του πυρηνικού (I) σπιν οδηγεί σε διάσπαση κάθε μιας από τις ενεργειακές στάθμες του S σε $2I+1$ στάθμες. Οι σχετικές ενέργειες και η συνεισφορά της κάθε μαγνητικής αλληλεπίδρασης είναι

$$E_{\uparrow, mI=1/2} = +\frac{1}{2}g_e\mu_e - \frac{1}{2}g_n\mu_n + \frac{1}{4}A_{iso} \quad (\text{Εξίσωση 2.54α})$$

$$E_{\uparrow, mI=-1/2} = +\frac{1}{2}g_e\mu_e + \frac{1}{2}g_n\mu_n - \frac{1}{4}A_{iso} \quad (\text{Εξίσωση 2.54}\beta)$$

$$E_{\downarrow, mI=-1/2} = -\frac{1}{2}g_e\mu_e + \frac{1}{2}g_n\mu_n + \frac{1}{4}A_{iso} \quad (\text{Εξίσωση 2.54}\gamma)$$

$$E_{\downarrow, mI=+1/2} = -\frac{1}{2}g_e\mu_B + \frac{1}{2}g_n\mu_n - \frac{1}{4}A_{iso} \quad (\text{Εξίσωση 2.54}\delta)$$



Οι όροι ‘Zeeman Ηλεκτρονική’ και ‘Zeeman Πυρηνική’ περιγράφουν την αλληλεπίδραση του B με τις μαγνητικές διπολικές ροπές του ηλεκτρονίου και του πυρηνικού σπιν αντίστοιχα. Η αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονικού και πυρηνικού σπιν η οποία καλείται Υπέρλεπτη Αλληλεπίδραση καθορίζεται από το μέγεθος της παραμέτρου A_{iso} . Οι επιτρεπτές μεταβάσεις των ενεργειακών καταστάσεων καθορίζονται από τους κανόνες επιλογής

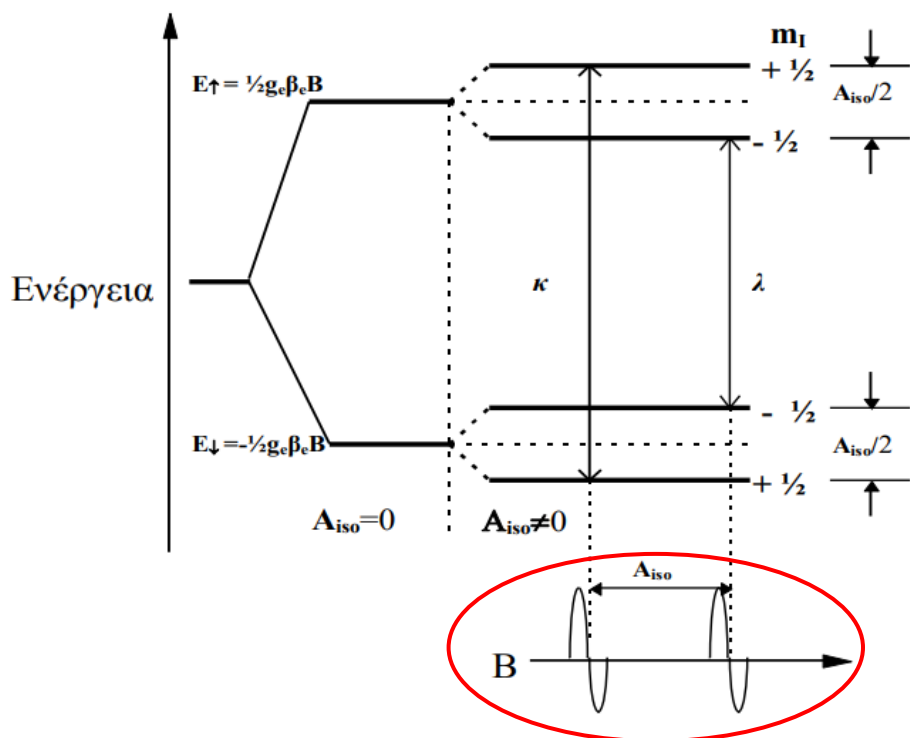
$$\Delta m_s = \pm 1 \quad (\text{Εξίσωση 2.55}\alpha)$$

$$\Delta m_I = 0 \quad (\text{Εξίσωση 2.55}\beta)$$

Και παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.17.

Το φάσμα EPR χαρακτηρίζεται από δύο συμμετρικά σήματα που απέχουν μεταξύ τους $A_{iso}/g_e\beta_e$ σε μονάδες μαγνητικού πεδίου (Gauss).

Οι τιμές του τανυστή A_{iso} ο οποίος συμβολίζεται και A είναι η βασική παράμετρος χαρακτηρισμού φασμάτων EPR ελεύθερων ριζών όπως θα δούμε και παρακάτω.

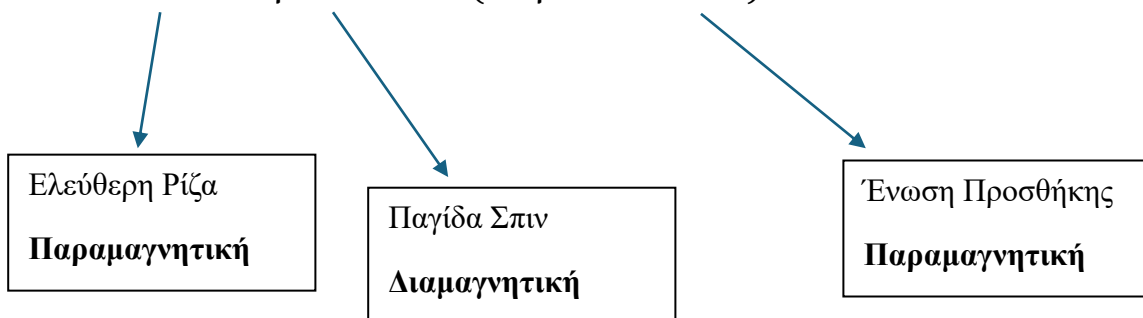
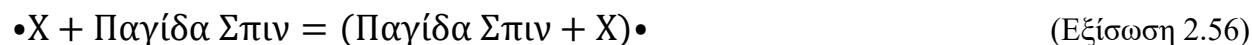


Εικόνα 2.17 Ενεργειακές στάθμες συστήματος με ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο $S = 1/2$ και πυρηνικό spin $I = 1/2$. (π. χ. άτομο του υδρογόνου), παρουσία ισχυρού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B . Η ιστροπική υπέρλεπτη αλληλεπίδραση είναι A_{iso} . Οι δύο επιτρεπόμενες μεταβάσεις λ και κ συνδέουν κατατάξεις $\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$ και συμβαίνουν σε μαγνητικά πεδία B κ , $\lambda = h\nu/g\beta \pm A_{iso}/2$. Η απόσταση μεταξύ των δύο κορυφών στο φάσμα EPR ισούται με A_{iso} .

2.3.3.4 Η τεχνική παγίδευσης σπιν (Spin Trapping)

Η ανίχνευση ριζών στην φασματοσκοπία EPR γίνεται σύμφωνα με την τεχνική παγίδευσης σπιν [94][95]. Η άμεση ανίχνευση των ελεύθερων ριζών συνήθως δεν είναι δυνατή λόγω της υψηλής τους αντιδραστικότητας και παροδικής φύσης. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται μια παγίδα σπιν (spin trap). Η τεχνική περιλαμβάνει την πρόσθεση ενός διαμαγνητικού μορίου στο υπό εξέταση σύστημα, το οποίο αντιδρά με μια ελεύθερη ρίζα για να παράγει ένα πιο σταθερό είδος παραμαγνητικής ρίζας το οποίο μπορεί να ανιχνευτεί από την φασματοσκοπία EPR. Η παρατηρήσιμη ρίζα από το EPR ονομάζεται ένωση-προσθήκης σπιν (spin-adduct) ενώ το μόριο που υφίσταται την ριζική προσθήκη είναι η λεγόμενη «παγίδα σπιν».

Έτσι, η τεχνική της παγίδευσης σπιν περιγράφεται με την παρακάτω εξίσωση :

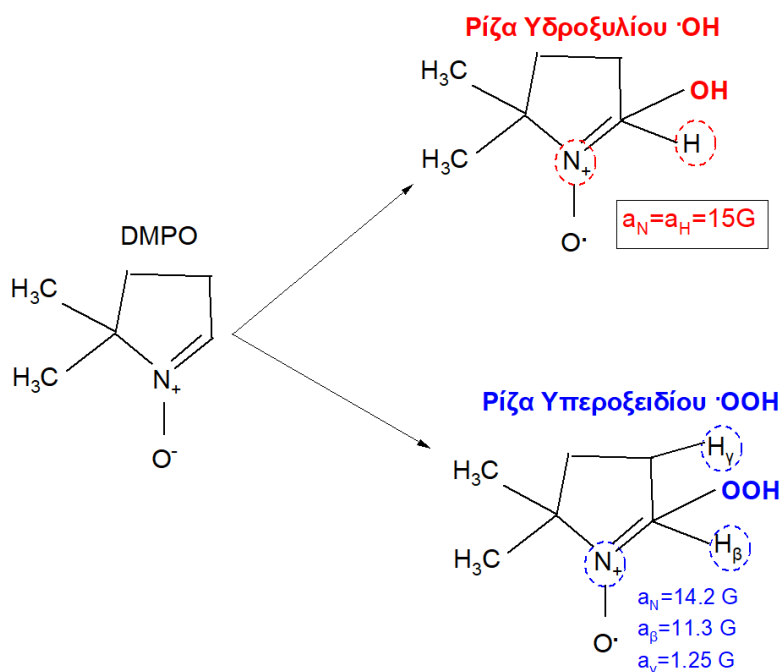


Η Παγίδα Σπιν που χρησιμοποιήθηκε είναι το μόριο DMPO (5,5-διμεθυλ-1-πυρολυν- N-οξειδίο) (Εικ. 2.18).

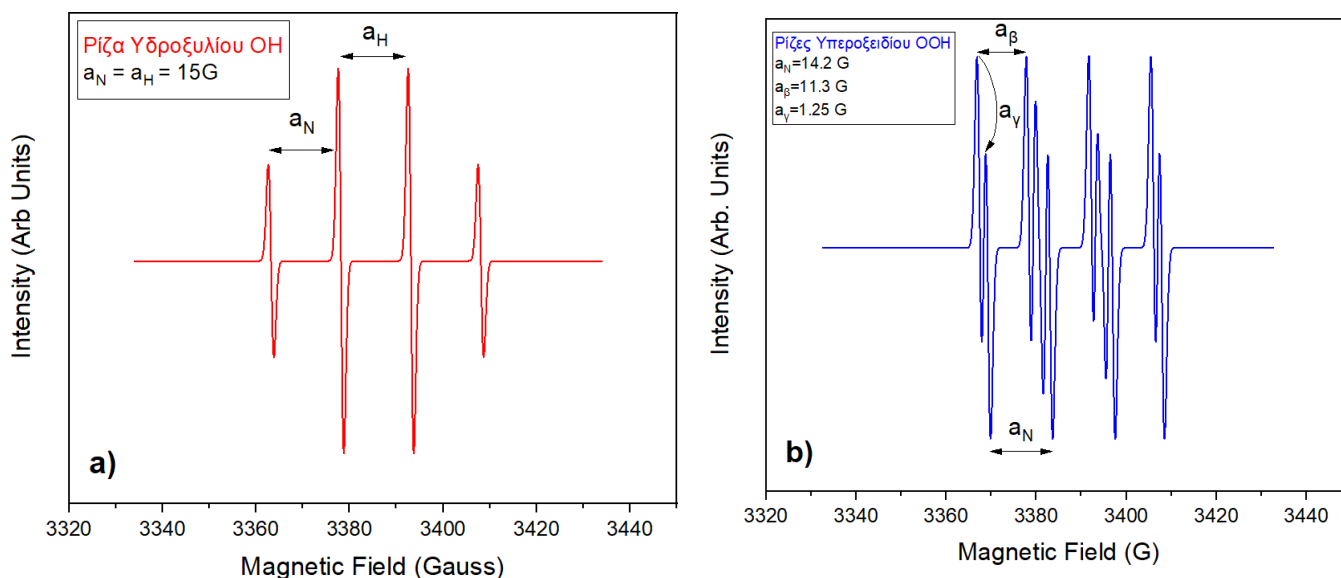


Εικόνα 2.18 Το μόριο DMPO

Με τον τρόπο αυτό, αφού παράγουμε τις ελεύθερες ρίζες με τις διαδικασίες που αναλύθηκαν στην παράγραφο 2.3.2, χρησιμοποιούμε την φασματοσκοπία EPR και την τεχνική spin trapping για να τις χαρακτηρίσουμε. Παρακάτω, παρουσιάζεται η ένωση του μορίου DMPO, οι ενώσεις-προσθήκες (spin-adducts) για τις ρίζες υδροξυλίου $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ και $\text{DMPO}\cdot\text{OOH}$ (Εικ. 2.19) μαζί με τα χαρακτηριστικά τους φάσματα EPR (2.20) [96][97][98].



Εικόνα 2.19 Το μόριο DMPO, τα spin-adducts $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ και $\text{DMPO}\cdot\text{OOH}$ καθώς και οι τιμές των τανυστών A για τα φάσματα των ριζών.



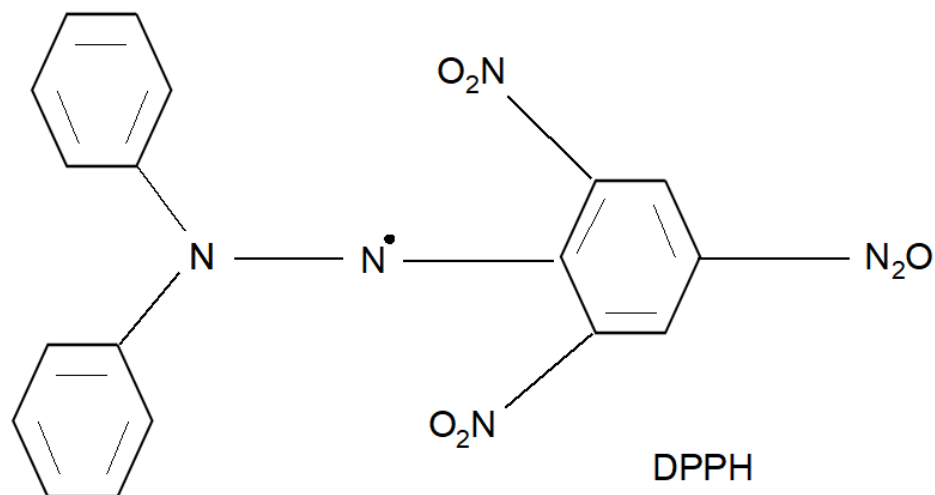
Εικόνα 2.20 Χαρακτηριστικά φάσματα των spin-adducts α) DMPO-OH και β) DMPO-OOH μαζί με τις τιμές των τανυστών A.

Στις παραπάνω εικόνες παρουσιάζονται και οι τιμές των τανυστών a ($= A = A_{\text{iso}}$) των υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων (Ενότητα 2.3.3.3) από τις οποίες προκύπτει η μορφή των φασμάτων. Οι ρίζες DMPO-OH παρουσιάζουν τιμές $a_N = a_H = 15 \text{ G}$ με 4 κορυφές αναλογίας εντάσης 1:2:2:1 ενώ οι ρίζες DMPO-OOH παρουσιάζουν ένα πιο πολύπλοκο σήμα. Οι τιμές των τανυστών A αναγράφονται στην Εικ 2.20b.

2.3.3.5 Ποσοτικοποίηση σήματος EPR – Ποσοτικοποίηση Ριζών

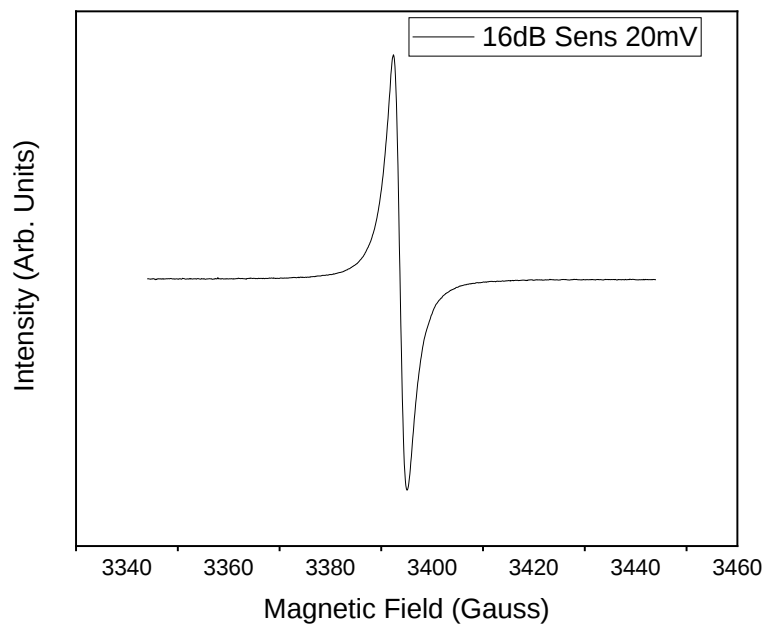
Αρχικά, τα σήματα που λαμβάνουμε από μια μέτρηση EPR δεν είναι πάντα όσο καθαρά και ευδιάκριτα όσο αυτά που παρουσιάζονται στην Εικ. 2.20. Αυτό οφείλεται στον θόρυβο που δημιουργείται κατά την πειραματική μέτρηση, αλλά και τις ίδιες τις πειραματικές ρυθμίσεις. Για να αποφύγουμε τον πειραματικό θόρυβο, αναδημιουργούμε τα αποτελέσματα μας (φάσματα) στο πρόγραμμα MATLAB χρησιμοποιώντας το πακέτο Easy-spin.

Το τελευταίο ερώτημα καλούμαστε να λύσουμε τώρα είναι το εξής : Πώς μετατρέπω ένα φάσμα EPR σε ποσοτική πληροφορία. Δηλαδή, γνωρίζουμε ότι τα φάσματα στις Εικ.2.20α και 2.20b αντιστοιχούν στις Ρίζες $\bullet\text{OH}$ και $-\bullet\text{OOH}$, αλλά σε πόση ποσότητα; Η απάντηση δίνεται όταν συγκρίνουμε τα φάσματα μας με αυτά ενός γνωστού φάσματος. Το φάσμα που χρησιμοποιούμε για να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα μας είναι του μορίου DPPH (2-2διφαινυλ-πικρυλνυδραζύλ) (Εικόνα 2.21) [99].



Εικόνα 2.21 Το μόριο DPPH που χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση των φασμάτων

Όπως φαίνεται από την Εικ. 2.21, το μόριο DPPH φέρει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο αποκεντρωμένο από την μοριακή του δομή. Το γεγονός αυτό του προσδίδει υψηλή σταθερότητα και ένα σταθερό σήμα στο EPR. Επίσης, παρουσιάζει ιστροπικό τανυστή $g = 2.0036$ ο οποίος είναι πάρα πολύ κοντά στην τιμή του ελεύθερου ηλεκτρονίου $g = 2.0023$ που χρησιμοποιείται στην περίπτωση των ελεύθερων ριζών. Το φάσμα του παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 2.22 Το φάσμα του μορίου DPPH που χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση των φασμάτων.

Ολοκληρώνοντας τον άξονα Y της Εικόνας 2.22 δύο φορές μπορούμε να υπολογίσουμε την ολική επιφάνεια του σήματος (προσοχή, ολοκλήρωση δύο φορές επειδή το σήμα EPR παρουσιάζει την δεύτερη παράγωγο του πραγματικού σήματος). Εάν λοιπόν υπολογίσουμε την συγκέντρωση της

ποσότητας DPPH που εισαγάγαμε για μέτρηση, τότε θα μπορούμε να χρησιμοποιούμε αυτήν την πληροφορία (Επιφάνεια + συγκέντρωση DPPH) ως ένα στάνταρ σύμφωνα με το οποίο θα ποσοτικοποιούμε οποιοδήποτε φάσμα ριζών.

Ποσοτικοποίηση DPPH

DPPH : Mr = 394.32 g/mol και C = 30 μM

C = 30μM = 30μmol/L = 3 μmol/ 100mL τα οποία αντιστοιχούν σε μάζα ίση με

$m_{DPPH} = n \cdot Mr = 0.00118 \text{ gr} = 118 \text{ mg}$.

Το DPPH που χρησιμοποιήθηκε για μέτρηση όμως ήταν αραιωμένο 1/100 σε KBr. Επομένως, τα 100mL διαλύματος αντιστοιχούν σε 99% KBr και 1% DPPH.

- DPPH 1/1 → 118mg = 3μmol στο σωληνάκι μέτρησης 100mL
- DPPH 1/100 → 118/100 = 1.2 mg στο σωληνάκι από τα οποία καθαρή μάζα DPPH θα είναι 1.2/100 = 0.012 mg. Η συγκέντρωση τους υπολογίζεται απλά τώρα ως $n = m/Mr = 0.0304 \mu\text{mol}$.

Με τον τρόπο αυτό, γνωρίζοντας την επιφάνεια από διπλή ολοκλήρωση του φάσματος και την Συγκέντρωση του DPPH μπορούμε να το χρησιμοποιούμε για ποσοτικοποίηση των υπόλοιπων φασμάτων ριζών με απλή μέθοδο των τριών. Οποιοδήποτε φάσμα μπορεί να ολοκληρωθεί για να υπολογιστεί η επιφάνεια του και χρησιμοποιώντας το DPPH ως σταθερά-σπιν μπορεί να εξαχθεί πληροφορία για την συγκέντρωση του.

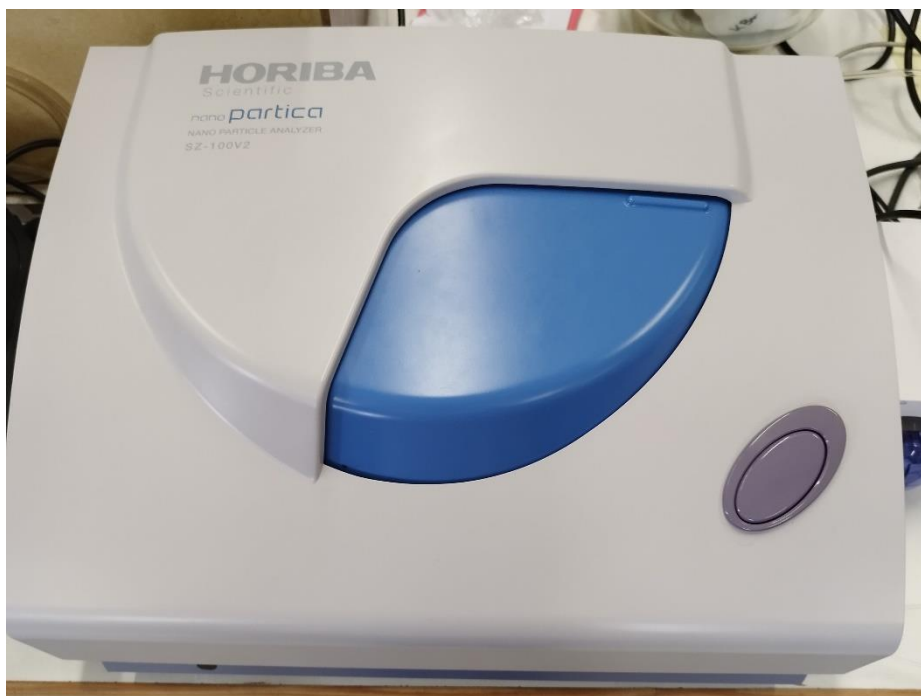
Κεφάλαιο 3

Υλικά – Πειραματικές Μέθοδοι

Οι οικογένειες υλικών που μελετώνται στην παρούσα μελέτη είναι οι εξής : Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2) σε μέγεθος 20nm και ως κβαντικές τελείες 3 nm, περοφσκίτες τύπου NaTaO_3 , Οξείδια του Σιδήρου (Fe-Oxides) και Οξείδια του Χαλκού (CuO & Cu_2O). Τα υλικά έχουν παρασκευαστεί με τεχνολογία ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας (FSP) από μέλη του εργαστηρίου (Εργαστήριο Φυσικοχημείας Υλικών και Περιβάλλοντος, Τμήμα Φυσικής, ΥοΙ).

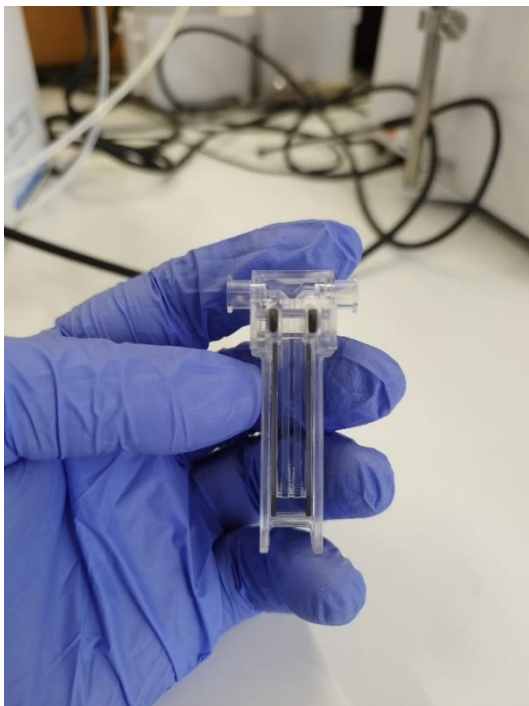
3.1 Μέτρηση Δυναμικού Ζήτα (Zeta Potential)

Για την μέτρηση του Δυναμικού Ζήτα των υλικών χρησιμοποιήθηκε το όργανο Nano Particle Analyzer SZ-100V2 της Horiba (Εικόνα 3.1). Το SZ-100V2 έχει δυνατότητα μέτρησης μεγέθους σωματιδίου [103], ζήτα δυναμικού [42][43] και μοριακού βάρους [104]. Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκε μόνο για μέτρηση δυναμικού Ζήτα.



Εικόνα 3.1 Το όργανο Nano Particle Analyzer SZ-100V2 της Horiba με το καπάκι κλειστό.

Στην Εικόνα 3.2 παρουσιάζεται η κυψελίδα που χρησιμοποιείται για μέτρηση Δυναμικού Ζήτα ενώ στην Εικ. 3.3 τοποθετείται στην θέση μέτρησης του οργάνου, αφού έχει συνδεθεί με το κύκλωμα ροής. Το κύκλωμα ροής καθορίζεται από μια περισταλτική μονάδα (Εικ. 3.4) η οποία φέρει δύο σωληνάκια τα οποία τοποθετούνται στο υδατικό διάλυμα και τροφοδοτούν την κυψελίδα με σωματίδια κατά την διάρκεια της τιτλοδότησης του διαλύματος. Η τροφοδότηση της κυψελίδας από σωματίδια σταματάει μόνο εν ώρα μέτρησης Δυναμικού Ζήτα. Ο τιτλοδότης της Horiba LY-711 παρουσιάζεται στην Εικ. 3.5 ενώ οι προχοϊδες (buretes) οξέος και βάσης στην Εικ. 3.6.



Εικόνα 3.2 Η κυψελίδα για μέτρηση Δυναμικού Ζήτα.



Εικόνα 3.3 Τοποθέτηση της κυψελίδας στην θέση μέτρησης του οργάνου

Οι προχοϊδες τοποθετούνται στο υδατικό διάλυμα πριν ξεκινήσει η τιτλοδότηση μαζί με το ηλεκτρόδιο (Εικ. 3.7) υπεύθυνο για την μέτρηση pH του διαλύματος. Ο τιτλοδότης σε συνδυασμό με το ηλεκτρόδιο μας δίνουν την δυνατότητα ρύθμισης του pH σε οποιαδήποτε επιθυμητή τιμή. Ένα υδατικό διάλυμα εν ώρα μέτρησης παρουσιάζεται στην Εικ. 3.8 όπου παρατηρούνται τα εξαρτήματα τα οποία τοποθετούνται σε αυτό και μόλις περιεγράφηκαν. Ο αναδευτήρας κρατάει τα σωματίδια του διαλύματος συνεχώς σε κίνηση για να μην δημιουργείται ίζημα.



Εικόνα 3.4 Περισταλτική μονάδα



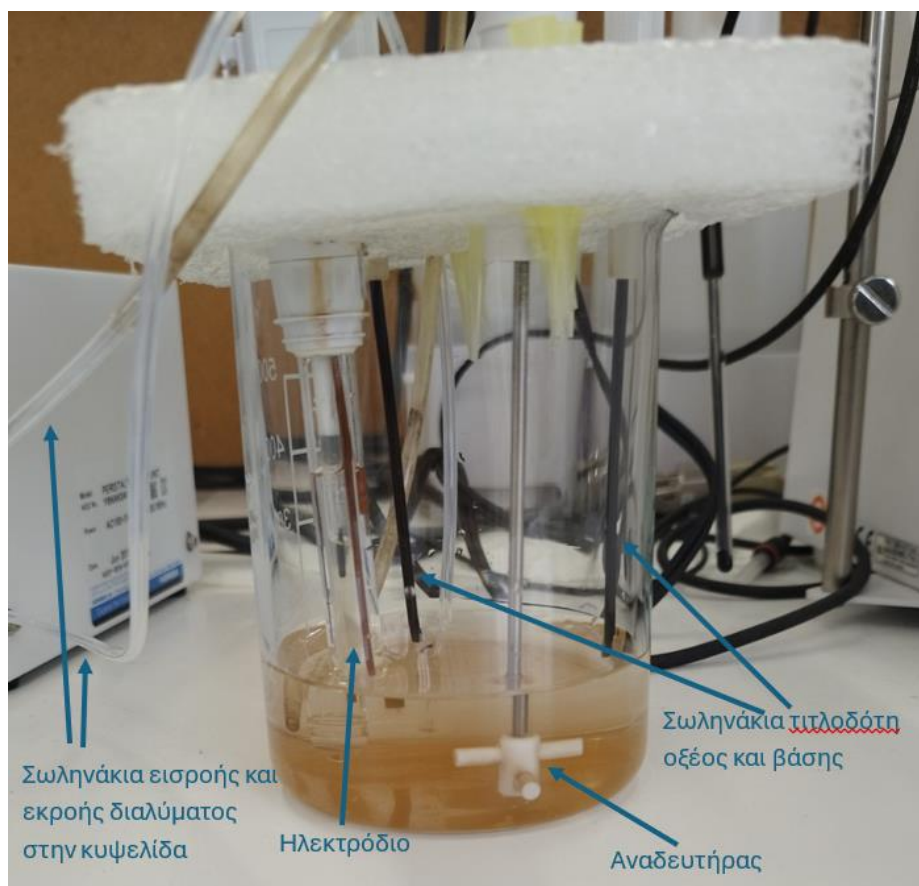
Εικόνα 3.5 Ο τιτλοδότης LY-711



Εικόνα 3.6 Προχοϊδες οξέος και βάσης του τιτλοδότη LY-711



Εικόνα 3.7 Ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται για μέτρηση του pH του διαλύματος.



Εικόνα 3.8 Υδατικό διάλυμα εν ώρα μέτρησης. Παρουσιάζονται τα εξαρτήματα : Σωληνάκια εισροής και εκροής σωματιδίων της περισταλτικής μονάδας, ηλεκτρόδιο μέτρησης pH, αναδευτήρας, προχοϊδες (σωληνάκια) οξέος και βάσης του τιτλοδότη.

Το SZ-100V2 είναι εξοπλισμένο με laser, χαρακτηριστικά του οποίου παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1.

Laser	Laser Diode
Company	Showa Optronics Co., Ltd.
Model	JUNO10G-HO
Output (ισχύς)	10 mW
Wavelength (μήκος κύματος)	532 nm

Πίνακας 3.1 Χαρακτηριστικά του laser του οργάνου Horiba SZ-100V2

Για μέτρηση δυναμικού Ζήτα, το όργανο μπορεί να μετρήσει σε ένα εύρος από -500 έως 500 mV με χρόνο απόκτησης δεδομένων <1 λεπτό. Η θέση μέτρησης στην οποία τοποθετείται η κυψελίδα (Εικόνα 3.3) μπορεί να ελέγχεται θερμοκρασιακά από το πρόγραμμα του οργάνου σε εύρος από 0 έως 90 C. Στις κυψελίδες τοποθετείται το υπό μελέτη υδατικό διάλυμα.

Το όργανο υπολογίζει το δυναμικό Ζήτα προσδιορίζοντας την **ηλεκτροφορητική κινητικότητα** των σωματιδίων και στη συνέχεια εφαρμόζοντας την **εξίσωση Henry** όπως έχει αναλυθεί στο κεφάλαιο 2. Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα εκλαμβάνεται με την εκτέλεση πειράματος ηλεκτροφόρησης στο δείγμα και μέτρηση της ταχύτητας των σωματιδίων με τη χρήση της τεχνικής **ταχυμέτρησης Doppler με λέιζερ (Laser Doppler Velocimetry)**. Η τεχνική αυτή αναλύεται στην συνέχεια.

3.1.1 Οπτική Διάταξη

Η οπτική διάταξη ενός οργάνου για μέτρηση δυναμικού Ζήτα αποτελείται από 6 βασικά εξαρτήματα. Αρχικά ένα **laser (1)** απαιτείται για να είναι η πηγή φωτός η οποία θα φωτίζει τα σωματίδια του δείγματος. Η πηγή φωτός αυτή στη συνέχεια διασπάται σε δύο, στην **προσπίπτουσα δέσμη (A)** και στην **δέσμη αναφοράς (B)**. Η δέσμη αναφοράς υπόκειται επίσης και σε μια «διαμόρφωση» (modulation) έτσι ώστε να παρέχει το απαραίτητο φαινόμενο Doppler.

Η δέσμη φωτός διαπερνά από το κέντρο της **κυψελίδας (2)**, και η **σκεδάζουσα δέσμη (C)** ανιχνεύεται σε γωνία 173° . Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται στην κυψελίδα, τα σωματίδια που κινούνται στην περιοχή της μέτρησης προκαλούν διακύμανση της έντασης του φωτός με συχνότητα ανάλογη της ταχύτητας των σωματιδίων.

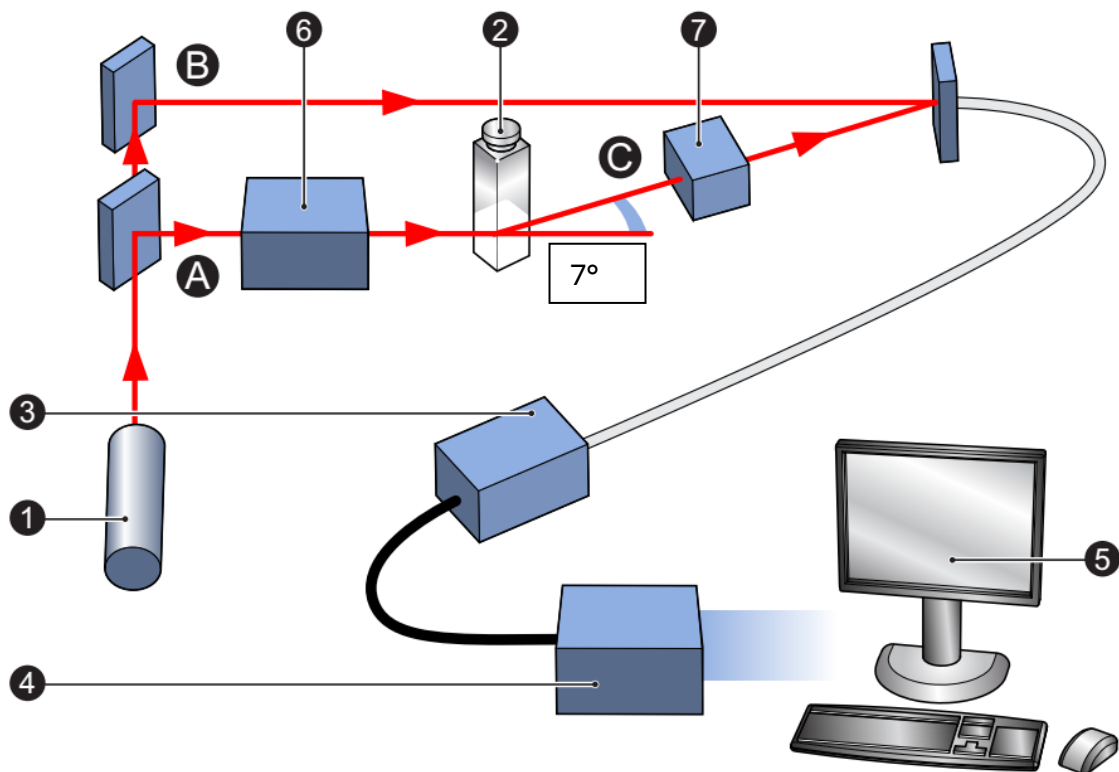
Ένας **ανιχνευτής (3)** στέλνει αυτήν την πληροφορία σε έναν **επεξεργαστή ψηφιακού σήματος (4)**. Η πληροφορία έπειτα καταλήγει σε έναν **υπολογιστή (5)** όπου το λογισμικό του οργάνου παράγει ένα φάσμα συχνοτήτων από το οποίο η ηλεκτροφορητική κινητικότητα και το δυναμικό Ζήτα ποσοτικοποιούνται.

Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός μέσα στην κυψελίδα πρέπει να είναι εντός ενός συγκεκριμένου εύρους ώστε ο ανιχνευτής να το μετρήσει με επιτυχία. Εάν ανιχνευθεί υπερβολικό φως τότε ο ανιχνευτής θα υπερφορτωθεί. Για να ξεπεραστεί αυτό, χρησιμοποιείται ένας «**εξασθενιστής (attenuator) (6)**» για μείωση της έντασης του λέιζερ, δηλαδή μείωση της έντασης σκέδασης.

Για δείγματα που δεν σκεδάζουν πολύ φως, όπως πολύ μικρά σωματίδια ή δείγματα χαμηλής συγκέντρωσης, η ποσότητα του σκεδαζόμενου φωτός πρέπει να αυξηθεί, ενώ αντιθέτως για δείγματα που σκεδάζουν πολύ φως (μεγάλα σωματίδια ή δείγματα υψηλής συγκέντρωσης) η ποσότητα του σκεδαζόμενου φωτός πρέπει να μειωθεί.. Την δουλειά αυτήν την κάνει ο εξασθενιστής, ο οποίος αυτόματα επιτρέπει περισσότερο ή λιγότερο φως να διαπεράσει το δείγμα.

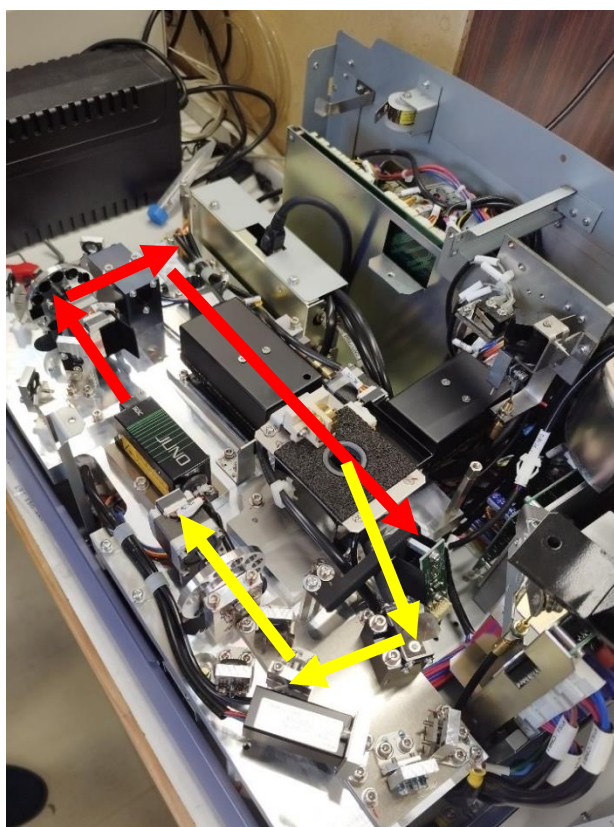
Τέλος, η διόρθωση πιθανών σφαλμάτων που μπορούν να προκύψουν λόγω του πάχους των τοιχωμάτων της κυψελίδας ή κατά την διάθλαση της δέσμης, γίνεται με την βοήθεια των **οπτικών αντιστάθμισης (7) (compensation optics)**. Τα οπτικά αντιστάθμισης λοιπόν εγκαθίστανται εντός της διαδρομής της δέσμης σκέδασης και την διατηρούν ευθυγραμμισμένη.

Στην Εικόνα 3.9 παρουσιάζεται μια γενική οπτική διάταξη μέτρησης δυναμικού Ζήτα ενώ στην Εικ. 3.10 φαίνεται η διάταξη του SZ-100V2 της Horiba που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη.



Εικόνα 3.9 Οπτική διάταξη μέτρησης δυναμικού Ζήτα. Α) Προσπίπτουσα δέσμη, Β) Δέσμη αναφοράς, C) Σκεδάζουσα δέσμη. 1) laser, 2) κυψελίδα, 3) ανιχνευτής, 4) επεξεργαστής ψηφιακού σήματος, 5) υπολογιστής, 6) εξασθευνιστής, 7) Οπτικά αντιστάθμισης.

Εικόνα 3.10 Οπτική Διάταξη του Nano Particle Analyzer SZ-100V2 της Horiba. Με κόκκινο χρώμα συμβολίζεται ο δρόμος που ακολουθεί η δέσμη αναφοράς ενώ με κίτρινο η δέσμη σκέδασης.



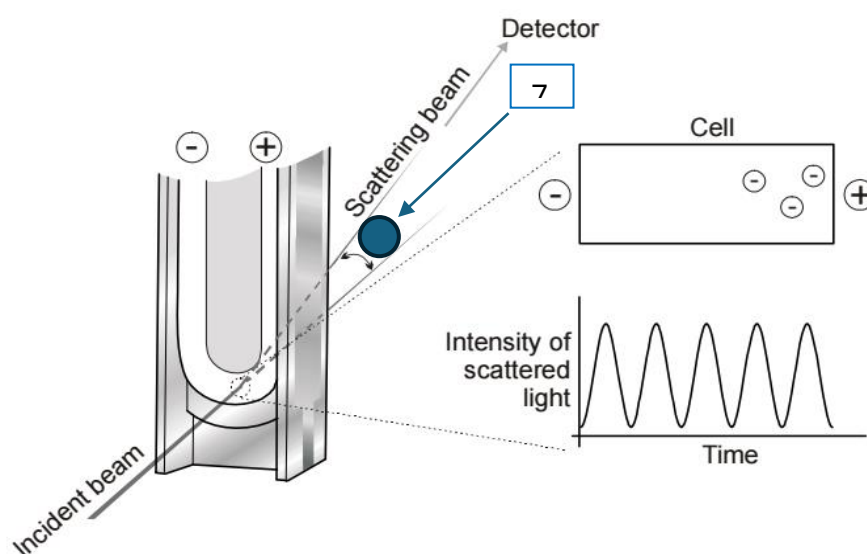
3.1.2. Μέτρηση ηλεκτροφορητικής κινητικότητας – Ταχυμετρία λέιζερ Doppler (Laser Doppler Velocimetry)

Το όργανο καθορίζει την τιμή δυναμικού Ζήτα χρησιμοποιώντας την Εξίσωση Henry υπολογίζοντας αρχικά την ηλεκτροφορητική κινητικότητα μ_E (Κεφάλαιο 2). Επομένως, η ηλεκτροφορητική κινητικότητα είναι το πραγματικό μέγεθος υπό μέτρηση και υπολογίζεται με την τεχνική ταχυμετρίας λέιζερ Doppler (LDV).

Η ταχυμετρία Laser Doppler (LDV) είναι μια καλά καθιερωμένη τεχνική στον τομέα της μηχανικής για την μελέτη της ροής υγρού σε μια μεγάλη ποικιλία καταστάσεων. Χρησιμοποιείται για τις υπερηχητικές ροές σε κινητήρες τζετ ή ακόμα και για υπολογισμό της ταχύτητας του υγρού που αναδύεται σε ένα στέλεχος φυτού.

Και στα δύο αυτά παραδείγματα, στην πραγματικότητα μετριέται η ταχύτητα μικροσκοπικών σωματιδίων μέσα σε ρευστό, τα οποία κινούνται με την ταχύτητα του ρευστού. Επομένως η μέθοδος LDV είναι μια πολύ καλή επιλογή για την μέτρηση της ταχύτητας των σωματιδίων που κινούνται μέσα από ένα ρευστό σε πείραμα ηλεκτροφόρησης.

Τα οπτικά στοιχεία της διάταξης εστιάζονται έτσι ώστε να αναμεταδίδουν τη σκέδαση των σωματιδίων στο κελί. Το φως που σκεδάζεται υπό γωνία 170° συνδυάζεται με τη δέσμη αναφοράς. Αυτό παράγει ένα κυμαινόμενο σήμα έντασης όπου ο ρυθμός διακύμανσης είναι ανάλογος στην ταχύτητα των σωματιδίων. Ένας ψηφιακός επεξεργαστής σήματος χρησιμοποιείται για την εξαγωγή των χαρακτηριστικών συχνοτήτων του σκεδαζόμενου φωτός. Η διεργασία παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.11

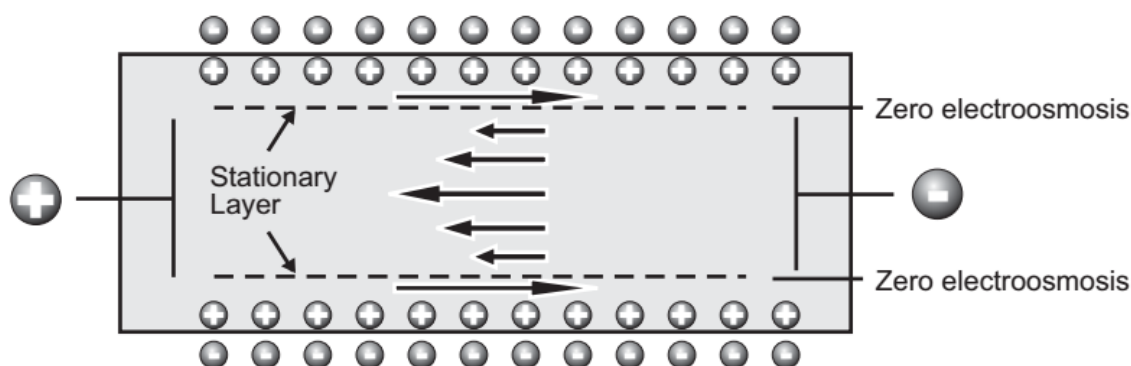


Εικόνα 3.11 Παρουσίαση της σκέδασης της προσπίπτουσας δέσμης στην κυψελίδα και της κυμαινόμενης έντασης του σκεδαζόμενου φωτός.

3.1.3. Ηλεκτροόσμωση

Τα τοιχώματα της κυψελίδας στην οποία γίνεται η μέτρηση φέρουν επιφανειακό φορτίο. Για τον λόγο αυτό, η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου που απαιτείται για την παρατήρηση της ηλεκτροφόρησης προκαλεί το υγρό που βρίσκεται δίπλα στα τοιχώματα να υποβάλλεται σε ηλεκτροοσμωτική ροή. Τα κολλοειδή σωματίδια του δείγματος λοιπόν υπόκεινται σε αυτή τη ροή επάλληλα στην ηλεκτροφορητική τους κινητικότητα. Η ροή κατά μήκος των τοιχωμάτων πρέπει να αντισταθμίζεται από μία αντίστροφη ροή.

Υπάρχει ένα σημείο στην κυψελίδα όπου η ηλεκτροοσμωτική ροή είναι μηδέν, εκεί δηλαδή όπου οι δύο ροές ακυρώνονται. Εάν η μέτρηση πραγματοποιηθεί σε αυτό το σημείο, η μετρούμενη ταχύτητα αντιστοιχεί στην πραγματική ηλεκτροφορητική κινητικότητα. Το σημείο αυτό ονομάζεται το ακίνητο στρώμα (Stationary Layer) (Εικ. 3.12) και το δυναμικό Ζήτα σε αυτό το σημείο είναι απαλλαγμένο από ηλεκτροοσμωτικά σφάλματα.



Εικόνα 3.12 Ηλεκτροοσμωτική ροή στα τοιχώματα της κυψελίδας και το ακίνητο στρώμα (Stationary Layer).

Στο σημείο αυτό περνάει η δέσμη λέιζερ και πραγματοποιείται η μέτρηση.

3.1.4 Παρατηρήσεις και μέθοδοι για σωστή διεξαγωγή μέτρησης Δυναμικού Ζήτα.

Γενικές παρατηρήσεις :

- Διαμέτρηση (Calibration) του ηλεκτροδίου του pH του οργάνου κάθε 7-10 μέρες.
- Χρήση διαφορετικής κυψελίδας για μέτρηση διαφορετικών οικογενειών υλικών. Για παράδειγμα να χρησιμοποιείται διαφορετική κυψελίδα όταν μετράω TiO_2 και διαφορετική κυψελίδα όταν μετράω Οξείδια του Σιδήρου. Αυτό προτείνεται διότι παρόλο που πριν και

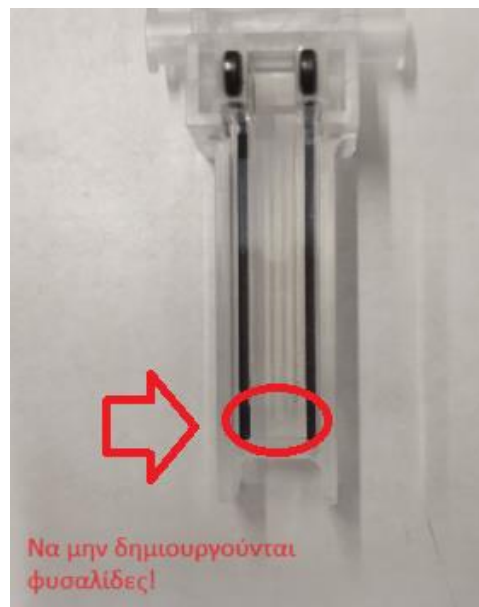
μετά το τέλος κάθε μέτρησης η κυψελίδα καθαρίζεται, υπάρχει πιθανότητα να μην καθαριστεί καλά και να μείνουν υπολείμματα σωματιδίων τα οποία θα επηρεάσουν την επόμενη μέτρηση.

Πριν την μέτρηση :

- Πριν την αρχή μετρήσεων Δυναμικού Ζήτη σε ένα καινούριο ή άγνωστο υλικό, καλό είναι οι πρώτες μετρήσεις να γίνουν χειρονακτικά (manually) και όχι με τιτλοδότηση. Να εισαχθεί δηλαδή υδατικό διάλυμα του δείγματος στην κυψελίδα απευθείας με χρήση σύριγγας και να πραγματοποιηθεί μέτρηση. Με τον τρόπο αυτό γίνεται έλεγχος της απαιτούμενης μάζας υλικού για σωστή μέτρηση.
- Εφόσον έχει ετοιμαστεί το διάλυμα υπό μέτρηση και έχει γίνει σύνδεση της κυψελίδας με το κύκλωμα της περισταλτικής, πρέπει να τεθεί σε λειτουργία το κύκλωμα ροής και να γίνει έλεγχος των σωλήνων που μεταφέρουν το διάλυμα στην κυψελίδα. Δεν πρέπει να δημιουργούνται φυσαλίδες στα σωληνάκια καθώς επηρεάζουν την μέτρηση! Εάν δημιουργούνται φυσαλίδες πρέπει να αυξηθεί η ταχύτητα ροής από την περισταλτική μονάδα. Στην Εικόνα 3.13 παρουσιάζεται πώς πρέπει να φαίνεται η ροή στα σωληνάκια. Επίσης, όσο το κύκλωμα ροής είναι ανοιχτό, πρέπει να γίνει έλεγχος για δημιουργία φυσαλίδων και στο κάτω μέρος της κυψελίδας, όπου είναι το σημείο όπου πραγματοποιείται η μέτρηση Ζήτη Δυναμικού (Εικ. 3.14). Εάν δημιουργούνται, πρέπει να προσαρμοστεί ξανά η ταχύτητα της περισταλτικής.



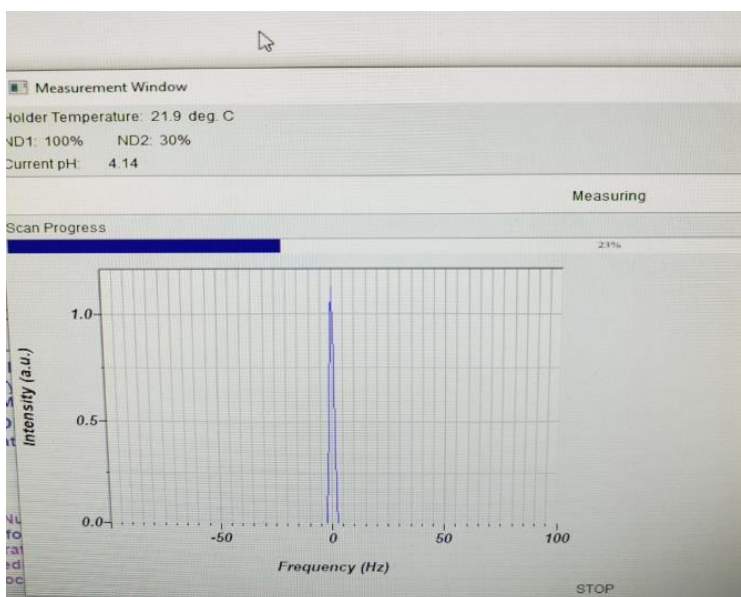
Εικόνα 3.13 Παράδειγμα σωστής ροής κυκλώματος όπου δεν δημιουργούνται φυσαλίδες.



Εικόνα 3.14 Δεν πρέπει να δημιουργούνται φυσαλίδες ούτε στην κυψελίδα.

Κατά την διάρκεια πειράματος :

- Εάν παρατηρηθεί ότι σε διαδοχικές μετρήσεις η κορυφή της σκεδαζόμενης έντασης παραμένει κεντραρισμένη σε μηδενική τιμή συχνότητας (Εικ.3.15) (εφόσον η μέτρηση γίνεται σε τιμή pH μακριά από το $pH_{p.z.c}$ του υλικού που μετρείται) τότε :
 - 1) Είτε δεν υπάρχει αρκετή ποσότητα δείγματος στο διάλυμα → Επανάληψη πειράματος
 - 2) Είτε έχει γίνει κάποιο λάθος στις πειραματικές ρυθμίσεις του λογισμικού του οργάνου
 - 3) Είτε υπάρχει κάποιο πρόβλημα στην οπτική διάταξη του οργάνου και δεν γίνεται σωστή σκέδαση



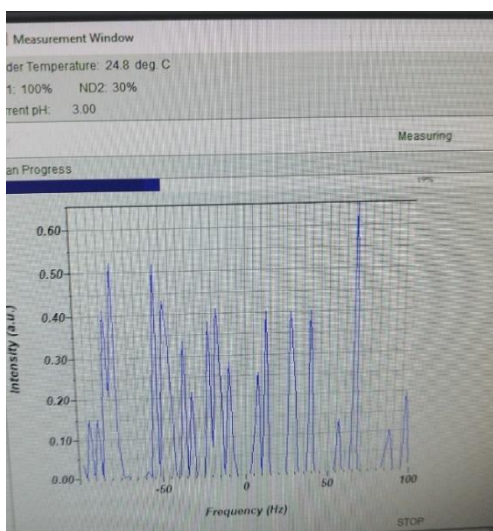
Εικόνα 3.15 Παράδειγμα μέτρησης μηδενικής σκέδασης το οποίο μπορεί να αντιστοιχεί σε λάθος μέτρηση εάν η μέτρηση συμβαίνει σε τιμή pH μακριά από το $pH_{p.z.c}$ του υλικού

- Να γίνεται έλεγχος του ποτηριού ζέσεως στο οποίο λαμβάνει χώρα το πείραμα. Εάν παρατηρηθεί συσσωμάτωση σωματιδίων σε ένα σημείο του διαλύματος (Εικ. 3.16) πρέπει να μετακινηθεί ο αναδευτήρας για να εξασφαλισθεί σωστή διασπορά.

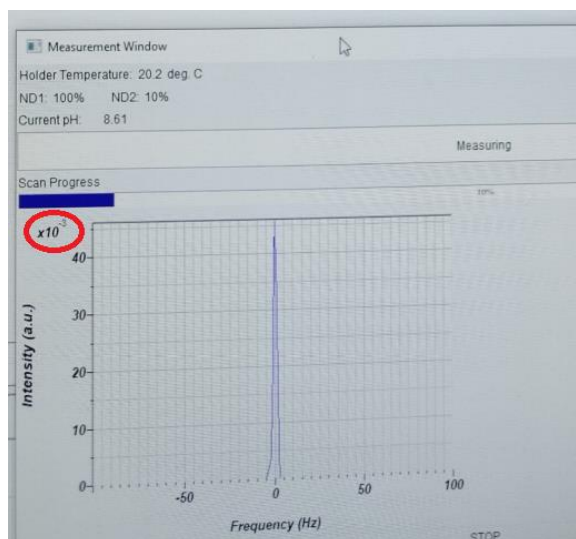


Εικόνα 3.16 Συσσωμάτωση σωματιδίων σε ένα σωματιδίου του ποτηριού. Πρέπει να μετακινηθεί ο αναδευτήρας για να εξασφαλίζεται καλή διασπορά στο διάλυμα

- Εάν παρατηρηθεί :
 - 1) Χαοτικό διάγραμμα έντασης-συχνότητας στο οποίο δεν υπάρχει απομονωμένη κορυφή σε διαδοχικές μετρήσεις (Εικ. 3.17)
 - 2) Εμφάνιση πολύ χαμηλών τιμών σκεδαζόμενης έντασης ($\leq \times 10^{-3}$ Arb. Units.) (Εικ. 3.18)
 - ➔ Δεν πραγματοποιείται σωστή μέτρηση για έναν από τους τρεις λόγους που αναφέρονται στο πρώτο bullet point.



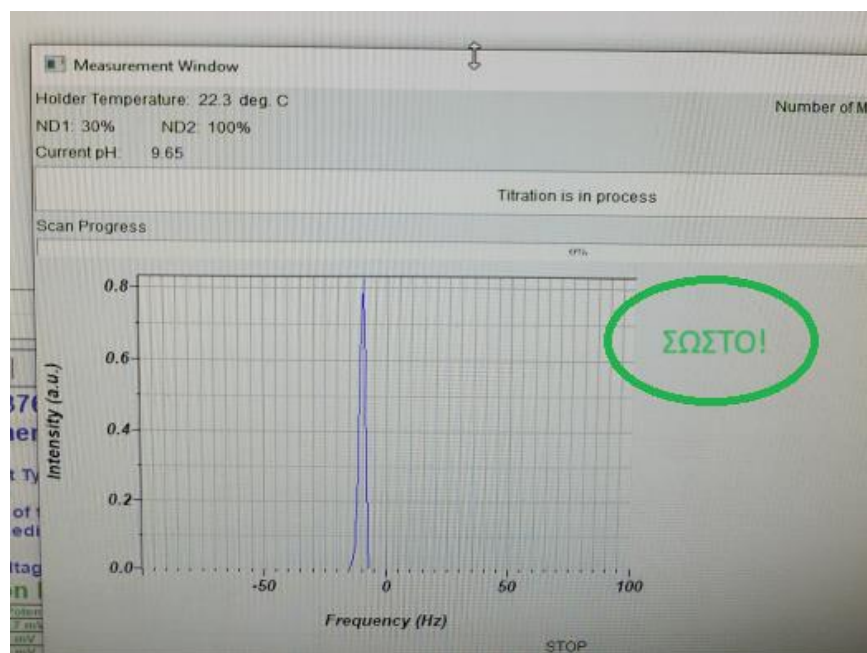
Εικόνα 3.17 Χαοτικό διάγραμμα έντασης-συχνότητας



Εικόνα 3.18 Πολύ χαμηλή τιμή σκεδαζόμενης έντασης

Παράδειγμα σωστής μέτρησης

Μία απομονωμένη καθαρή κορυφή έντασης σε συχνότητα διαφορετική του μηδενός (εφόσον βρισκόμαστε μακριά από το $pH_{P.Z.C}$ του υλικού). (Εικ. 3.19)



Εικόνα 3.19 Παράδειγμα σωστής μέτρησης

3.2.1 Σχηματισμός και ανάπτυξη σωματιδίων με τεχνολογία ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας FSP

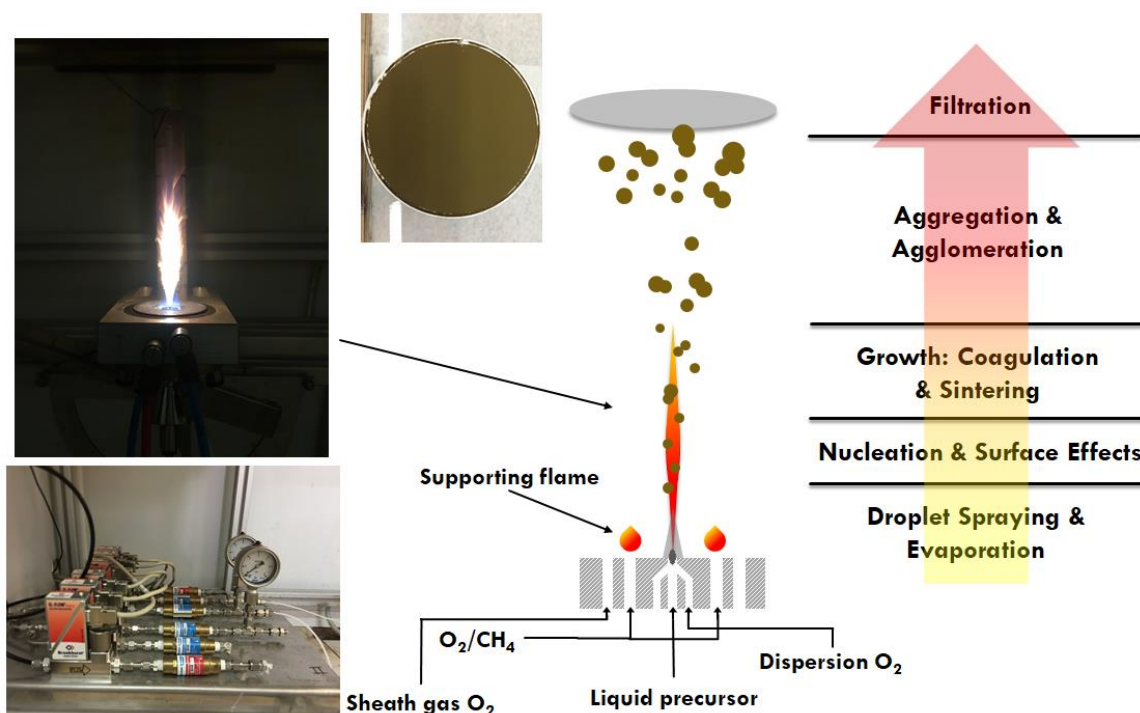
Η Εικ. 3.20 υποδεικνύει τις θεμελιώδεις αρχές της τεχνικής FSP μαζί με την διαδικασία σχηματισμού και ανάπτυξης των σωματιδίων βήμα προς βήμα, από τον ψεκασμό της πρόδρομης ένωσης (precursor solution) στην ζώνη της φλόγας έως την παραγόμενη σκόνη του προϊόντος. Αναλυτικότερα, ο μηχανισμός σχηματισμού των σωματιδίων περιλαμβάνει τα εξής βήματα [105] :

- Το πρώτο στάδιο είναι η πυρόλυση του αερολύματος, διαδικασία κατά την οποία η πρόδρομη ένωση αποσυντίθεται στους διαλύτες της, μικρομετρικά σταγονίδια τα οποία ψεκάζονται με την σειρά τους σε ζώνη υψηλής θερμοκρασίας, δηλαδή την φλόγα.
- Τα σταγονίδια αναφλέγονται και απελευθερώνουν ενέργεια εξώθερμα, προκαλώντας την αποσύνθεση των διαλυτών της πρόδρομης ένωσης και την εξάτμιση τους σε μεταλλικό ατμό.
- Αυτές οι εξώθερμες χημικές αντιδράσεις καύσης της πρόδρομης ένωσης και των οργανικών της διαλυτών παρέχουν τις ακραίες συνθήκες που απαιτούνται για τον σχηματισμό μορίων και μονομερών, σύμφωνα με την διαδικασία της πυρηνοποίησης, και την ανάπτυξή τους σε νανοσωματίδια. Η πήξη συμβαίνει όταν υπάρχει υψηλή συγκέντρωση σωματιδίων παρουσία αερολύματος. Ως εκ τούτου, πραγματοποιούνται συγκρούσεις σωματιδίων λόγω κινήσεων Brown, με αποτέλεσμα την δημιουργία ισχυρών δυνάμεων πρόσφυσης ή χημικών δεσμών.
- Η διαδικασία συνένωσης ή σύντηξης συμβάλει στην παραγωγή διακριτών σωματιδίων και οφείλεται στην εντατική συσσωμάτωση που συμβαίνει στην περιοχή υψηλής θερμοκρασίας της φλόγας λόγω φαινομένων πυροσυσσωμάτωσης.
- Καθώς το ρεύμα αερολύματος εξέρχεται από την ζώνη υψηλής θερμοκρασίας, η συνένωση ολοκληρώνεται λόγω της μειωμένης θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα. Η ανάπτυξη των σωματιδίων συνεχίζεται με πήξη, γεγονός που οδηγεί σε συσσωματώματα πρωτογενών σωματιδίων. Τα συσσωματώματα αυτά μπορεί να προκύψουν από ισχυρούς χημικούς δεσμούς ή μπορεί να προκύψουν και από ασθενέστερους φυσικούς δεσμούς τύπου Van Der Waals[106].

Η σκόνη του προϊόντος που συλλέγεται αποτελείται από συσσωματωμένα νανοσωματίδια. Η μορφολογία των σωματιδίων, δηλαδή πόσο βίαια η όχι ήταν η συσσωμάτωση, επηρεάζει τις τελικές ιδιότητες τους ιδιότητες και καθορίζει τον τρόπο χρήσης τους. Συνήθως, ο αριθμός των πρωτογενών σωματιδίων (primary particles) ενός συσσωματωμένου συστήματος κυμαίνεται από λίγα έως εκατοντάδες, με μεγέθη στο εύρος του ενός έως 500 nm. Ο χρόνος παραμονής στο περιβάλλον της φλόγας και η θερμοκρασία που αναπτύχθηκε κατά την διεργασία αποτελούν επίσης βασικούς παράγοντες για τον καθορισμό του βαθμού συσσωμάτωσης.

Τα υλικά που παράγονται πιο συχνά με την τεχνολογία FSP είναι μεταλλικά οξειδία διότι ευνοούνται θερμοδυναμικά λόγω της φύσης της πειραματικής διάταξης, η οποία παρέχει ένα περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο (εσωτερικό του αντιδραστήρα). Για τον ίδιο λόγο, η σύνθεση καθαρών μετάλλων είναι δύσκολη μιας και απαιτεί εξειδικευμένο και λεπτομερή έλεγχο των παραμέτρων, αλλά όχι αδύνατη. Μπορούμε για παράδειγμα να περικλείσουμε την φλόγα σε έναν σωλήνα, αποτρέποντας την εισροή αέρα και άρα οξυγόνου.

Συμπερασματικά, ο χρόνος παραμονής στο περιβάλλον της φλόγας και η θερμοκρασία της είναι οι πρωταρχικοί παράγοντες για τον σχηματισμό και την ανάπτυξη των σωματιδίων, την καθαρότητα και την κρυσταλλικότητά τους, καθώς και τον βαθμό συσσωμάτωσης. Οι παράγοντες αυτοί καθορίζουν λοιπόν τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά της σκόνης του τελικού προϊόντος.

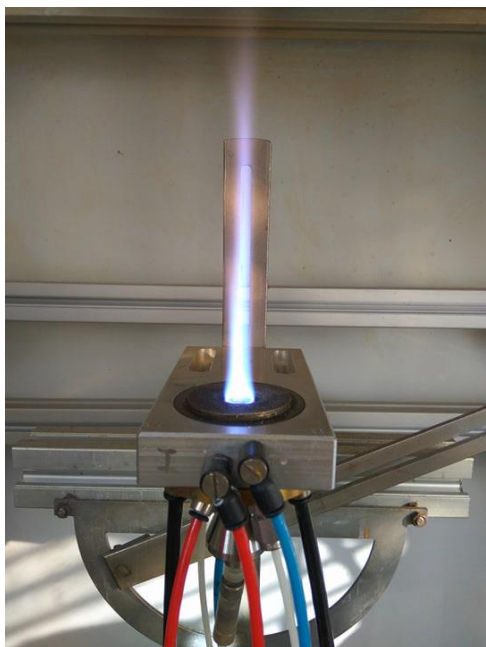


Εικόνα 3.20. Πειραματική διάταξη τεχνολογίας ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας στο τμήμα φυσικής του πανεπιστημίου Ιωαννίνων

3.2.2 Πειραματική διάταξη τεχνολογίας FSP (Τμήμα φυσικής, ΥΟΙ)

Με την τεχνολογία FSP, πραγματοποιούμε μια διαδικασία πυρόλυσης με ψεκασμό κατάλληλης υγρής πρόδρομης ένωσης η οποία ψεκάζεται υπό μορφή σταγονιδίων σε συνθήκες ακραίας θερμοκρασία μιας φλόγας η οποία παράγεται από οξυγόνο O_2 και μεθάνιο CH_4 . Ένας τυπικός αντιδραστήρας FSP αποτελείται από 3 βασικά κομμάτια: α) συσκευή καύσης (καυστήρα)[109][110], β) συσκευή ψεκασμού (ψεκαστήρας)[107][109][110] και γ) έναν συλλέκτη[108-110].

Λαμβάνοντας υπόψη την άμεση σύνδεσή της με τη διαμόρφωση της φλόγας, είναι προτιμότερο να ξεκινήσουμε από τον καυστήρα. Ο καυστήρας λοιπόν συντελείται από ένα ακροφύσιο, υποβοηθούμενο με ένα αέριο, το οποίο είναι φτιαγμένο από έναν τριχοειδή σωλήνα με εξωτερική και εσωτερική διάμετρο ίση με 0.5 και 0.6 mm αντίστοιχα. Ο σωλήνας αυτός τοποθετείται σε άνοιγμα 0.8 mm, δημιουργώντας ένα δακτυλιοειδές διάκενο. Τα υποστηρικτικά αέρια και οι πρόδρομες ενώσεις, διαλυμένες στους κατάλληλους διαλύτες, ρέουν μέσω του τριχοειδούς σωλήνα, ενώ το αέριο διασποράς ρέει μέσω του δακτυλιοειδούς διάκενου. Η βέλτιστη γωνία διασποράς/ψεκασμού καθορίζεται από το ύψος του τριχοειδούς σωλήνα πάνω από το άνοιγμα του ακροφυσίου (0.5 mm) [109]. Τα υποστηρικτικά αέρια O_2 και CH_4 είναι οι απαραίτητες πηγές για την αρχική ανάφλεξη της πιλοτικής φλόγας (Εικ 3.21), ενώ το αέριο διασποράς O_2 διευκολύνει την καύση, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.22. Οι παροχές των αερίων υποβοήθησης και διασποράς ελέγχονται από μια κονσόλα.



Εικόνα 3.21 Ανάφλεξη πιλοτικής φλόγας



Εικόνα 3.22 Αέριο διασποράς.

Η συσκευή ψεκασμού είναι υπεύθυνη για την μετατροπή της υγρής πρόδρομης ουσίας σε σταγονίδια μεγέθους μικρομέτρων. Atomization είναι το βήμα πριν τον ψεκασμό και ο ρόλος του είναι κρίσιμος, καθώς κατά την διάρκεια του αυξάνεται η επιφάνεια των σταγονιδίων και αυτό οδηγεί σε υψηλότερους ρυθμούς καύσης και εξάτμισης. Τα παραγόμενα σταγονίδια μεταφέρονται στον καυστήρα με ελεγχόμενη ροή, έτοιμα για ψεκασμό με την βοήθεια αντλίας σύριγγας (Εικ. 3.23). Για δεδομένα άνοιγμα ακροφυσίου, το μέγεθος των σταγονιδίων ελέγχεται από τον λόγο μάζας υγρού προς αέριο.

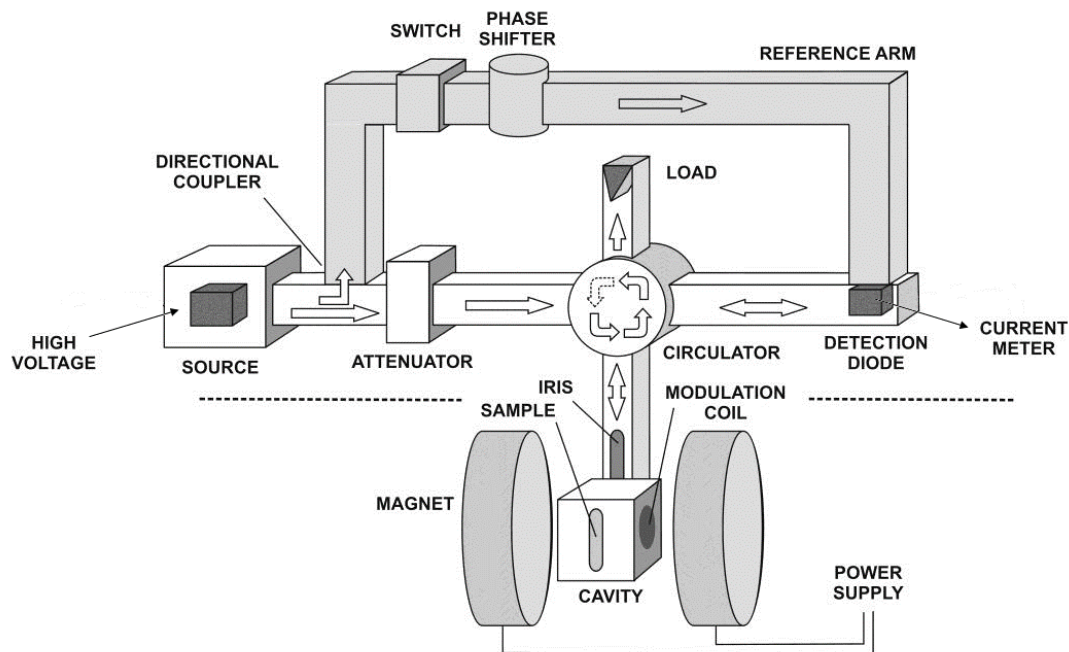
Μετά την διαδικασία πυρόλυσης, τα σταγονίδια συλλέγονται σε μορφή σκόνης σε φίλτρο λεπτών ινών με τη βοήθεια αντλίας κενού.



Εικόνα 3.23 Αντλία σύριγγας που χρησιμοποιείται για τον ψεκασμό

3.3 Πειραματική διάταξη Φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR)

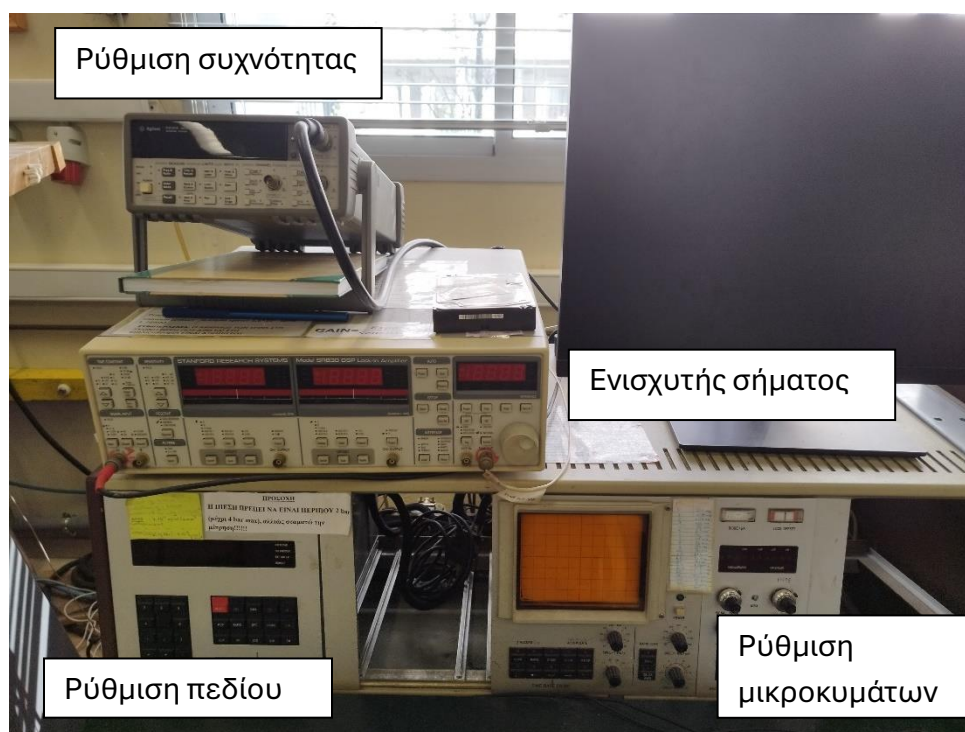
Τα φασματόμετρα EPR κυκλοφορούν σε διάφορα μεγέθη και μοντέλα, ανάλογα με το έτος παραγωγής τους, τη συχνότητα και το πεδίο λειτουργίας τους. Τα πρώτα φασματόμετρα EPR λειτουργούσαν σε πολύ χαμηλές συχνότητες. Η βέλτιστη ευαισθησία στην φασματοσκοπία EPR επιτυγχάνεται στην περιοχή 8-12 GHz. Μικροκυματικές συχνότητες μπορούν να παραχθούν μόνο σε συγκεκριμένα μικρά παράθυρα συχνοτήτων που ονομάζονται ζώνες. Η λεγόμενη ζώνη X με ένα παράθυρο συχνοτήτων γύρω στα 9,6 GHz, βρίσκεται ακριβώς στη μέση της περιοχής 8-12 GHz. Αυτός είναι ο λόγος που η φασματοσκοπία EPR στη ζώνη X είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική EPR και επομένως είναι και αυτή που διαθέτει το Τμήμα μας, η οποία φαίνεται στις Εικόνες 3.25, 3.26.



Εικόνα 3.24 Ροή μικροκυμάτων στο φασματόμετρο. [90]

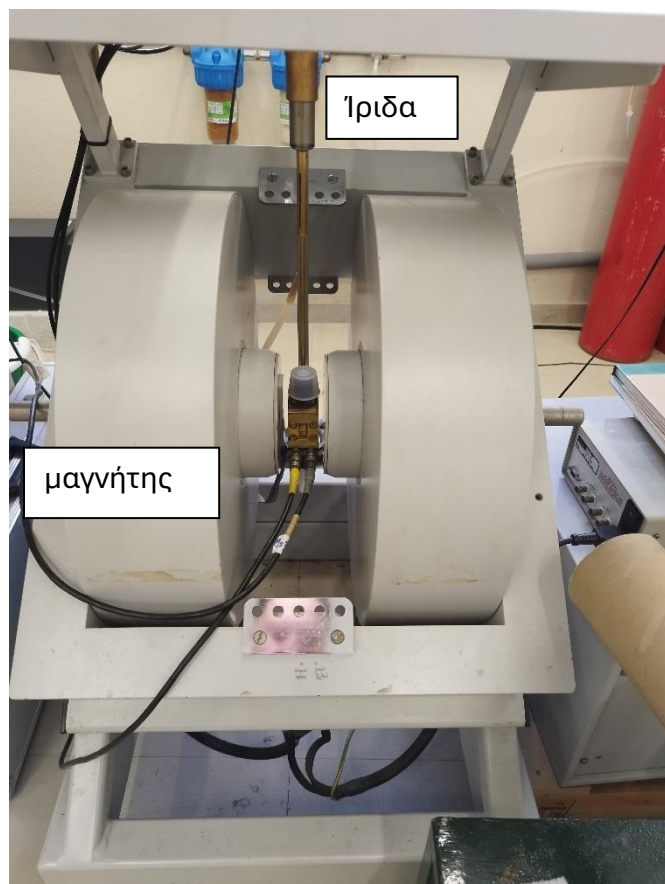
Τα σημαντικά μέρη του φασματόμετρου είναι η γέφυρα μικροκυμάτων και ο μαγνήτης EPR. Στη γέφυρα μικροκυμάτων παράγονται τα κύματα της ζώνης X. Αυτά κατευθύνονται μέσω ενός κυματοδηγού προς την κοιλότητα ή το αντηχείο όπου βρίσκεται το υπό μελέτη δείγμα. Η κοιλότητα και το δείγμα υπόκεινται σε μαγνητικό πεδίο κατά τη διάρκεια των μετρήσεων EPR που παράγεται από τον μαγνήτη. Στην περίπτωση αυτή τα πηνία του μαγνήτη ψύχονται με νερό, με το κρύο νερό να προέρχεται από τη μονάδα ψύξης. Τα δείγματα μπορούν να μετρηθούν σε θερμοκρασία δωματίου (RT), αλλά πιο συχνά απαιτούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες, μερικές φορές τόσο χαμηλές όσο οι 77 K, με τη χρήση υγρού αζώτου. Στην περίπτωση της μελέτης μας, μετρήσαμε σήματα ελεύθερων ριζών οπότε δεν χρειάστηκε να πάμε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την θερμοκρασία δωματίου.

Στην εικόνα 3.24 παρουσιάζεται η ροή των μικροκυμάτων στο φασματόμετρο EPR. Τα μέρη πάνω από τις διακεκομμένες γραμμές είναι όλα κρυμμένα μέσα στο κουτί της γέφυρας μικροκυμάτων. Η έξοδος του εξασθενητή (attenuator) μεταφέρεται με έναν κυματοδηγό σε έναν κυκλοφορητή που αναγκάζει το κύμα στο αντηχείο/κοιλότητα (cavity). Η είσοδος της κοιλότητας σηματοδοτείται από την ίριδα, μια διάταξη για τη ρύθμιση της ποσότητας της ακτινοβολίας που ανακλάται πίσω από την κοιλότητα. Η ανακλώμενη ακτινοβολία επιστρέφει στον κυκλοφορητή και κατευθύνεται στη δίοδο για την ανίχνευση της έντασης των μικροκυμάτων. Η υπόλοιπη ακτινοβολία που ανακλάται πίσω από τον ανιχνευτή εξαναγκάζεται από τον κυκλοφορητή στον προς τα πάνω κυματοδηγό που καταλήγει σε μια σφήνα για να μετατραπεί η ακτινοβολία σε θερμότητα.

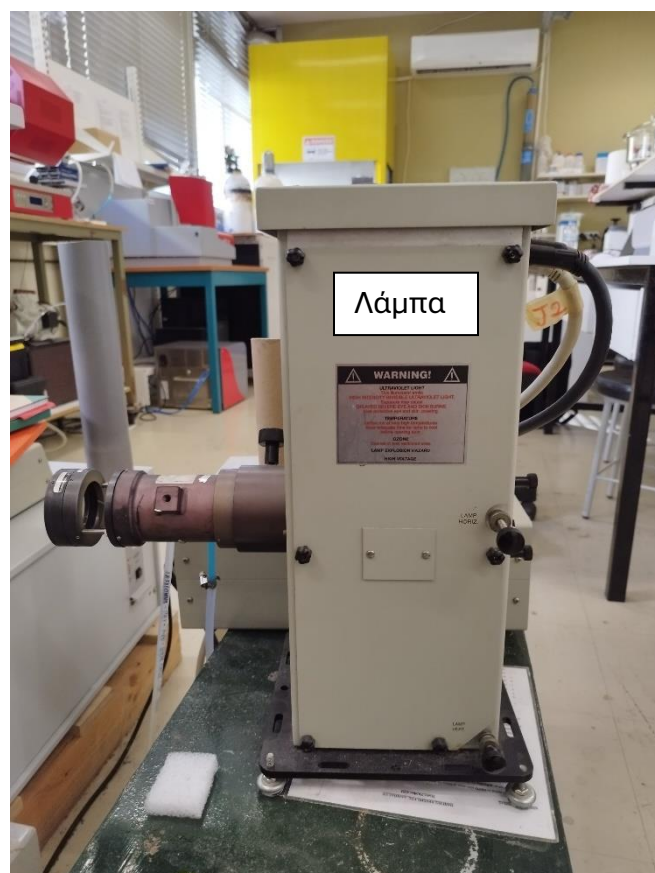


Εικόνα 3.25 Επεξηγηματική εικόνα των ρυθμιστών συχνότητας, πεδίου, μικροκυμάτων και του ενισχυτή σήματος.

Τα περισσότερα φασματόμετρα EPR είναι φασματόμετρα ανάκλασης. Αυτό σημαίνει ότι μετρούν τις μεταβολές (λόγω φασματοσκοπικών μεταβάσεων) στην ποσότητα της ακτινοβολίας που ανακλάται από την κοιλότητα μικροκυμάτων που περιέχει το δείγμα. Ο ανιχνευτής πρέπει να ανιχνεύει μόνο την ακτινοβολία μικροκυμάτων που επιστρέφει από την κοιλότητα. Μια κοιλότητα μικροκυμάτων είναι ένα μεταλλικό κουτί με ορθογώνιο ή κυλινδρικό σχήμα το οποίο συντονίζεται με μικροκύματα. Η κοιλότητα ή το αντηχείο/συντονιστής είναι σχεδιασμένα έτσι ώστε να δημιουργεί ένα μοτίβο στάσιμων μικροκυμάτων στο εσωτερικό του. Τα στάσιμα ηλεκτρομαγνητικά κύματα έχουν τις συνιστώσες του ηλεκτρικού και του μαγνητικού τους πεδίου ακριβώς εκτός φάσης - όπου το μαγνητικό πεδίο είναι μέγιστο, το ηλεκτρικό πεδίο είναι ελάχιστο και αντίστροφα. Το σημείο όπου βρίσκεται το δείγμα έχει ελάχιστο ηλεκτρικό πεδίο και μέγιστο μαγνητικό πεδίο [90][91].



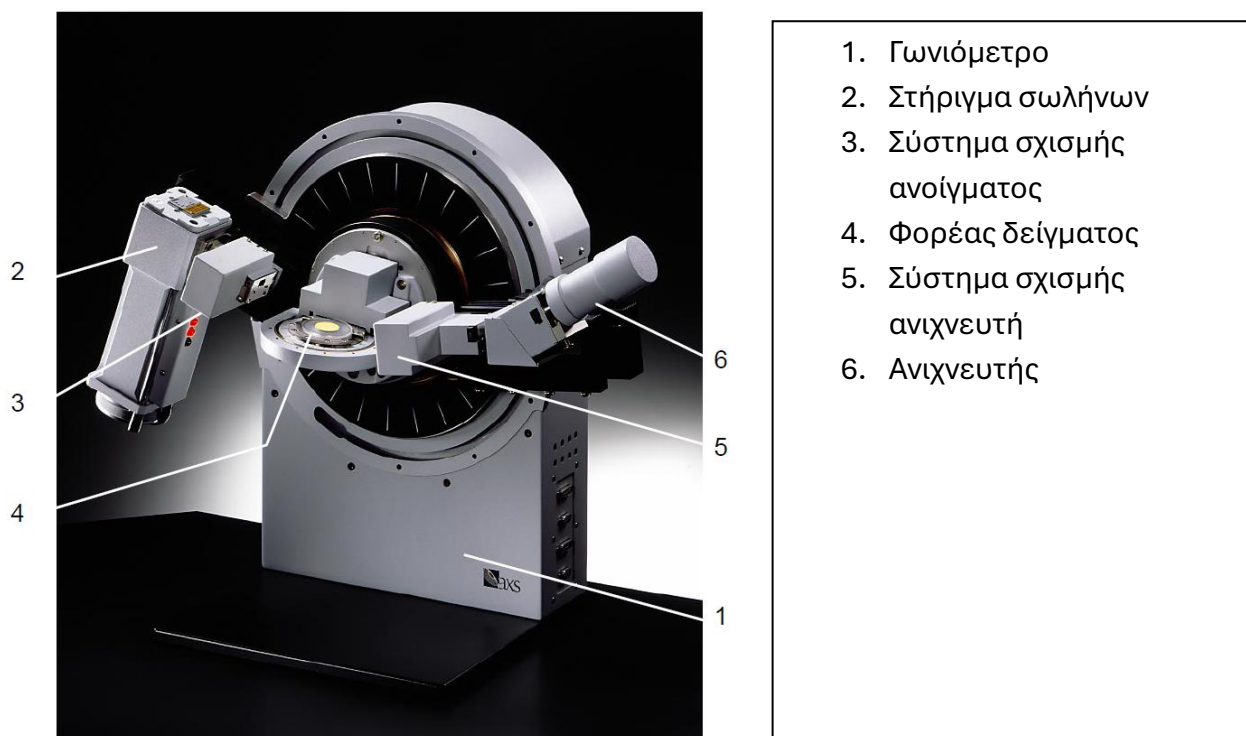
Εικόνα 3.26 Εικόνα του μαγνήτη EPR



Εικόνα 3.27 Εικόνα της λάμπας Oriel (750W) που χρησιμοποιείται για φωτισμό των δειγμάτων.

3.4 Περίθλαση ακτίνων X

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) πραγματοποιήθηκαν με περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker (Εικόνα 3.28) χρησιμοποιώντας ακτινοβολία (40 kV, 40 mA, $\lambda = 1,5$ nm) με ανιχνευτή Lynxeye. Περιθλασίμετρο σκόνης ονομάζεται το όργανο που χρησιμοποιεί την περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη ή μικροκρυσταλλικά δείγματα για τον δομικό χαρακτηρισμό των υλικών. Η περίθλαση σκόνης διαφέρει από τις κλασικές μεθόδους περίθλασης κρυστάλλων, οι οποίες ταιριάζουν καλύτερα με μονοκρυστάλλους.



Εικόνα 3.28 Εικόνα του D8 Advance Bruker

3.4.1 Περίθλαση σκόνης

Ένα περιθλασίμετρο παράγει κύματα με γνωστή συχνότητα, η οποία καθορίζεται από την πηγή τους. Η πηγή είναι συχνά οι ακτίνες-χ, επειδή είναι το μόνο είδος φωτός με τη σωστή συχνότητα για περίθλαση σε διατομική κλίμακα. Ωστόσο, τα ηλεκτρόνια και τα νετρόνια είναι επίσης κοινές πηγές, με τη συχνότητά τους να καθορίζεται από το μήκος κύματος de Broglie. Όταν αυτά τα κύματα φτάνουν στο δείγμα, τα άτομα του δείγματος λειτουργούν σαν πλέγμα περίθλασης, δημιουργώντας φωτεινά σημεία σε συγκεκριμένες γωνίες. Μετρώντας τη γωνία στην οποία εμφανίζονται αυτές οι φωτεινές κηλίδες, η απόσταση του πλέγματος περίθλασης μπορεί να προκύψει από τον γνωστό νόμο του Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda ,$$

όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων περίθλασης, «θ» είναι η γωνία πρόσπτωσης, n είναι ένας ακέραιος αριθμός και «λ» είναι το μήκος κύματος των προσπίπτουσων ακτίνων-χ.

Η διάκριση μεταξύ περίθλασης σκόνης και μονοκρυσταλλικής περίθλασης είναι ο βαθμός υφής του δείγματος. Οι μονοκρύσταλλοι έχουν μέγιστη υφή και λέγεται ότι είναι ανισότροποι. Αντίθετα, στην περίθλαση σε σκόνη, κάθε πιθανός κρυσταλλικός προσανατολισμός αντιπροσωπεύεται εξίσου σε ένα δείγμα σε σκόνη, η ισοτροπική περίπτωση. Η pXRD λειτουργεί με την υπόθεση ότι το δείγμα είναι τυχαία διατεταγμένο. Επομένως, ένας στατιστικά σημαντικός αριθμός κάθε επιπέδου της κρυσταλλικής δομής θα βρίσκεται στον κατάλληλο προσανατολισμό για τη διάθλαση των ακτίνων-χ. Έτσι, κάθε επίπεδο θα αντιπροσωπεύεται στο σήμα. Στην πράξη, είναι μερικές φορές απαραίτητο να περιστρέφεται ο προσανατολισμός του δείγματος για να εξαλειφθούν οι επιδράσεις της υφής και να επιτευχθεί πραγματική τυχαιότητα.

3.4.2 Εξίσωση Scherrer

Οι κορυφές Bragg περιέχουν πολλές πληροφορίες σχετικά με το υλικό του δείγματος, όπως η ταυτοποίηση της φάσης, η κρυσταλλικότητα και η διεύρυνση του μεγέθους. Η τελευταία καθορίζεται από το πλάτος μιας κορυφής Bragg. Ο τύπος που συσχετίζει το μέγεθος υπο-μικρομετρικών σωματιδίων με τη διεύρυνση ονομάζεται εξίσωση Scherrer και εκφράζεται ως εξής

$$d_{\text{XRD}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} ,$$

όπου d_{XRD} είναι το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων, K είναι μια σταθερά χωρίς διαστάσεις (0,9) και β είναι το πλάτος της κορυφής Bragg στο μισό της μέγιστης έντασης (FWHM) σε ακτίνια. Η εξίσωση Scherrer περιορίζεται σε σωματίδια νανοκλίμακας. Δεν εφαρμόζεται σε κόκκους μεγαλύτερους από περίπου 0,1 μm και η ακρίβειά της είναι περιορισμένη, καθώς οι ατέλειες και οι τάσεις του κρυσταλλικού πλέγματος συμβάλλουν και στη διεύρυνση του FWHM

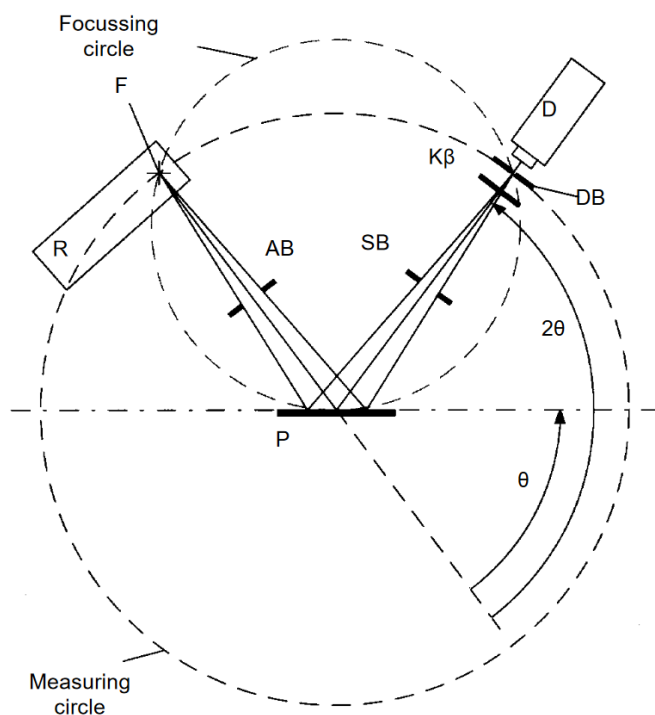
3.4.3 Πειραματική διάταξη

Το δείγμα εναποτίθεται σε μια βάση και στη συνέχεια τοποθετείται σε μία από τις διαθέσιμες θέσεις. Οι πειραματικές παράμετροι, συμπεριλαμβανομένων των ευρέων γωνιών, του βήματος γωνίας και του χρόνου παραμονής, καθορίζονται από ένα λογισμικό της Bruker.

Η ακτινοβολία που προέρχεται από τη γραμμή εστίασης του σωλήνα ακτίνων X διαθλάται στο δείγμα και καταγράφεται από τον ανιχνευτή. Το δείγμα περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα έτσι ώστε η γωνία πρόσπτωσης της πρωτογενούς δέσμης να αλλάζει, ενώ ο ανιχνευτής

περιστρέφεται με διπλή γωνιακή ταχύτητα γύρω από το δείγμα (γεωμετρία Bragg-Brentano). Η γωνία περίθλασης (2θ) είναι έτσι πάντα ίση με το διπλάσιο της γωνίας θέασης (θ). Η διαδρομή της δέσμης του περιθλασίμετρου παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.29

Κάθε φορά που ικανοποιείται η συνθήκη Bragg, η πρωτογενής δέσμη ανακλάται από το δείγμα στον ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής και τα συνδεδεμένα ηλεκτρονικά όργανα μέτρησης μετρούν την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Για την εστίαση χρησιμοποιείται ο νόμος Bragg-Brentano. Η εστίαση, το δείγμα και η σχισμή του ανιχνευτή βρίσκονται στον κύκλο εστίασης. Για να μπορεί να εστιαστεί η διαθλώμενη ακτινοβολία όταν προσπίπτει στον ανιχνευτή, ολόκληρη η πραγματική επιφάνεια του δείγματος πρέπει να βρίσκεται πράγματι στον κύκλο εστίασης. Σε ένα πρακτικό σύστημα, ωστόσο, αρκεί να τοποθετηθεί η επιφάνεια του επίπεδου δείγματος εφαπτομενικά στον κύκλο εστίασης. Μια σχισμή ανοίγματος μεταξύ σωλήνα και δείγματος οριοθετεί την περιοχή του ακτινοβολούμενου δείγματος. Η ανεπιθύμητη σκεδαζόμενη ακτινοβολία καταστέλλεται από τη σχισμή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας [[111](#)].



θ	→ Γωνία θέασης
2θ	→ Γωνία περίθλασης
AB	→ Σχισμή ανοίγματος
D	→ Ανιχνευτής
DB	→ Σχισμή ανιχνευτή
F	→ Εστίαση
Kβ	→ Φίλτρο Kβ
P	→ Δείγμα
R	→ Λυχνία ακτίνων X
SB	→ Σχισμή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας

Εικόνα 3.29 Διαδρομή δέσμης του περιθλασίμετρου

3.5 Θερμική ανάλυση TG/DTA

Όταν μια ουσία θερμαίνεται υφίσταται μεταβολή της κατάστασής της όπως π.χ. αλλαγή φάσεως (τήξη, εξάτμιση κλπ.), διάσπαση κ.α.. Τέτοιες μεταβολές συνοδεύονται σχεδόν πάντα από μεταβολές στην θερμοκρασία ή και στη μάζα του σώματος και μετρώνται χρησιμοποιώντας μία ή περισσότερες από τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης. Η πειραματική διάταξη θερμοβαρυτικών μετρήσεων παρουσιάζεται στην Εικ. 3.30

Σημαντικές τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και η θερμοβαρυτική ανάλυση (TG). Κατά την διαφορική θερμική ανάλυση παρακολουθείται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ μιας ουσίας και ενός υλικού αναφοράς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν η ουσία και το υλικό υπόκειται σε προγραμματισμένη μεταβολή της θερμοκρασίας. Αρχικά, υπάρχει μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στο δείγμα και το υλικό αναφοράς, αφού στο δείγμα δεν υπάρχει καμία φυσική ή χημική μεταβολή. Στη συνέχεια ωστόσο, καθώς η θερμοκρασία αλλάζει, τότε ανάμεσα στο δείγμα και το υλικό αναφοράς αναπτύσσεται μια θερμοκρασιακή διαφορά ΔT ($T_{\text{υλικού αναφοράς}} - T_{\text{δείγματος}}$). Έτσι αν το δείγμα υπόκειται σε μία ενδόθερμη μεταβολή (τήξη, αφυδάτωση κ.α.) η θερμοκρασία του θα είναι κατώτερη από αυτή του υλικού αναφοράς, το οποίο δεν υφίσταται καμία μεταβολή στις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται. Αυτή η κατάσταση είναι μεταβατική, διότι με την ολοκλήρωση της διεργασίας το δείγμα θα έχει εκ νέου μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά με το υλικό αναφοράς.

Παράλληλα, κατά την θερμοβαρυτική ανάλυση, καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος καθώς η θερμοκρασία του αυξάνεται.

Οι κορυφές που εμφανίζονται στα διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (θερμογραφήματα) μπορεί να οφείλονται τόσο σε φυσικές όσο και σε χημικές αντιδράσεις, που προκαλούν οι μεταβολές της θερμοκρασίας του δείγματος. Τα μέγιστα του θερμογραφήματος δηλώνουν εξώθερμες διεργασίες ενώ τα ελάχιστα ενδόθερμες.



Εικόνα 3.30 Πειραματική διάταξη θερμοβαρυτικών μετρήσεων TG/DTA

3.6 Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας – BET

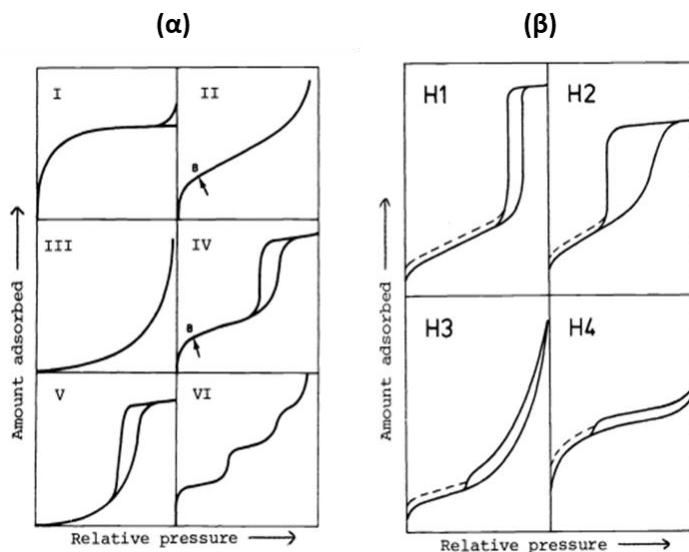
Οι μετρήσεις που βασίζονται στην προσρόφηση αερίων χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό των πορωδών χαρακτηριστικών, όπως ειδική επιφάνεια και κατανομή μεγέθους πόρων, των στερεών υλικών, με την ποροσιμετρία αζώτου να αποτελεί την πιο διαδεδομένη τεχνική αυτού του είδους.

Η προσρόφηση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα μόρια ή άτομα αερίου ή υγρού δεσμεύονται σε μία στερεή επιφάνεια και διαχωρίζεται σε φυσική ή χημική προσρόφηση, ανάλογα με το είδος των δυνάμεων που επικρατούν. Συγκεκριμένα, όταν πρόκειται για φυσική προσρόφηση, μεταξύ των προσροφητικών υλικών και των προσροφούμενων σωματιδίων αναπτύσσονται δεσμοί οι οποίοι οφείλονται σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals της τάξεως των 20-50 kJ/mole. Αντίθετα, κατά τη χημική προσρόφηση οι δεσμοί οι οποίοι αναπτύσσονται είναι ισχυροί της τάξεως των 200-400 kJ/mole. Η προσρόφηση είναι επιφανειακό φαινόμενο και συνεπώς εξαρτάται άμεσα από την επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, δηλαδή όσο μεγαλύτερη η επιφάνεια τόσο περισσότερα σωματίδια θα προσροφώνται σε αυτή. Ως ειδική επιφάνεια ορίζεται η εσωτερική επιφάνεια, δηλαδή

η επιφάνεια των τοιχωμάτων των πόρων, ανά μονάδα μάζας, του πορώδους μέσου. Οι πόροι ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθός τους: μακροπόροι (με διάμετρο > 50 nm), μεσοπόροι (με διάμετρο μεταξύ 2 και 50 nm) και μικροπόροι (με διάμετρο < 2 nm), ενώ η διάμετρός τους καθορίζει το αν σε δεδομένα μόρια θα επιτραπεί ή όχι η προσρόφηση μέσα στους πόρους του υλικού.

3.6.1 Ποροσιμετρία Αζώτου

Η ποροσιμετρία αζώτου έχει τη δυνατότητα να προσδιορίζει την ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων ενός υλικού, χρησιμοποιώντας μια διαδικασία που βασίζεται στη φυσική προσρόφηση αδρανούς αερίου από την επιφάνεια του. Τα μόρια του αερίου προσροφώνται στην επιφάνεια στρωματικά. Δηλαδή όταν καλυφθεί η επιφάνεια από ένα στρώμα μορίων του αερίου, αρχίζει να δημιουργείται δεύτερο πάνω σε αυτό κ.ο.κ. Η ειδική επιφάνεια του υλικού εκτιμάται από το πρώτο στρώμα μορίων του αερίου που σχηματίζεται, μιας και το στρώμα αυτό είναι ανάλογο της εσωτερικής επιφάνειάς του, ενώ το μέγεθος των πόρων εκτιμάται από το συνολικό όγκο των μορίων που προσροφώνται. Κατά την προσρόφηση της αέριας ουσίας (αέρια φάση) από το προσροφητικό υλικό (στερεή φάση), υφίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων. Η ισορροπία αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος, τη συγκέντρωση (ή τη μερική πίεση των ατμών) της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί και από τον όγκο της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Κατά συνέπεια η ισορροπία μπορεί να δοθεί υπό μορφή διαφορετικών διαγραμμάτων ανάλογα με την παράμετρο που θεωρείται σταθερή. Συχνά παρουσιάζεται ως ισόθερμες καμπύλες οι οποίες δίνουν τον όγκο του προσροφημένου αερίου (ανά μονάδα μάζας προσροφητικού) συναρτήσει της πίεσής, υπό σταθερή θερμοκρασία. Στα πορώδη υλικά, η ισόθερμος προσρόφησης – εκρόφησης, εμφανίζει έναν βρόχο υστέρησης (Εικόνα 3.31). Η φυσική εξήγηση του φαινομένου είναι ότι τα προσροφούμενα σωματίδια εκροφόνται σε μικρότερες τιμές P/P_0 , από εκείνες που απαιτούνται για την προσρόφησης του, δηλαδή οι πόροι γεμίζουν σε υψηλότερη σχετική πίεση από ότι αδειάζουν.



Εικόνα 3.31 Οι διαφορετικοί τύποι α) ισόθερμων φυσικής προσρόφησης και β) βρόγχων υστέρησης.

Η φυσική προσρόφηση μετράται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, θερμοκρασία υγρού αζώτου 77K σε ατμοσφαιρική πίεση. Η αρχή λειτουργίας του περιλαμβάνει τη διαδοχική εισαγωγή γνωστών ποσών αερίου αζώτου, όπου προσροφώνται από το πορώδες στερεό, μεταβάλλοντας το βάρος του υλικού και την πίεση του αερίου. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα η πίεση του αερίου και το βάρος του υλικού παραμένουν σταθερά. Το προσροφούμενο ποσό αερίου υπολογίζεται από την πτώση της πίεσεως ή/ και την αύξηση του βάρους του υλικού.

Η φυσική προσρόφηση μετράτε σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, θερμοκρασία υγρού αζώτου 77K σε ατμοσφαιρική πίεση. Η αρχή λειτουργίας του περιλαμβάνει τη διαδοχική εισαγωγή γνωστών ποσών αερίου αζώτου, όπου προσροφώνται από το πορώδες στερεό, μεταβάλλοντας το βάρος του υλικού και την πίεση του αερίου. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα η πίεση του αερίου και το βάρος του υλικού παραμένουν σταθερά. Το προσροφούμενο ποσό αερίου υπολογίζεται από την πτώση της πίεσεως ή/ και την αύξηση του βάρους του υλικού.

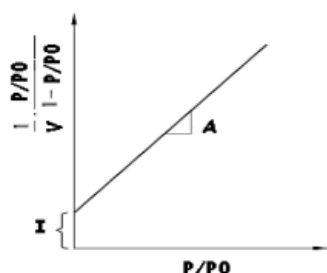
3.6.2 Η μέθοδος BET

Για τον προσδιορισμό των πορωδών χαρακτηριστικών των στερεών έχουν αναπτυχθεί διάφορα θεωρητικά μοντέλα, ένα εκ των οποίων είναι η μέθοδος Brunauer- Emmett- Teller (BET). Σύμφωνα με τη μέθοδο BET καλύπτεται ο σχηματισμός περισσότερων από ένα μονομοριακά στρώματα τα οποία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και ισχύει η εξίσωση BET:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

όπου: P = η μερική πίεση του προσροφούμενου, P₀ = η πίεση κορεσμού, V = ο όγκος του προσροφημένου αερίου, V_m = ο απαιτούμενος όγκος του αερίου για το σχηματισμό μονοστρώματος και c = σταθερά εκθετικά σχετιζόμενη με τη θερμότητα προσρόφσεως και τη λανθάνουσα θερμότητα συμπυκνώσεως.

Η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται όπως περιγράφεται στην Εικόνα 3.32



(α)

$$A = \frac{c-1}{V_m c} \text{ και } I = \frac{1}{V_m c}$$

οπότε υπολογίζεται ο όγκος V_m
και στη συνέχεια η ειδική επιφάνεια
απο τον τύπο: $S_g = \frac{N_A \omega V_m}{22400}$

(β)

Εικόνα 3.32 α) Παράδειγμα ισόθερμης BET β) μέθοδος προσδιορισμού ειδικής επιφάνειας, όπου N_A = αριθμός Avogadro και ω = η έκταση της επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα προσροφούμενο μόριο αερίου

3.7 Πειραματικά πρωτόκολλα – Πειραματικές συνθήκες.

3.7.1 Επεξεργασία Υλικών

Όπως έχει προαναφερθεί, τα υλικά μελετήθηκαν υπό τέσσερις βασικές μεθόδους επεξεργασίας οι οποίες είναι οι εξής :

1. Το υλικό όπως παράχθηκε από το FSP (As Prepared) – Καμία επεξεργασία.

Κάθε υλικό αρχικά μετρήθηκε χωρίς να υποστεί κάποια επεξεργασία με τις μεθόδους ELS (τιτλοδοτήσεις, μέτρηση δυναμικού Ζήτα) και EPR (υπολογισμός ριζών OH). Οι μετρήσεις αυτές δρουν ως μετρήσεις αναφοράς και έπειτα συγκρίνονται με τις αντίστοιχες μετρήσεις των επεξεργασμένων υλικών.

2. Θερμική επεξεργασία – Ψήσιμο (Calcination).

Πρωτόκολλο Π1 : Ποσότητα του υλικού όπως παράχθηκε από το FSP τοποθετείται σε φούρνο και ψήνεται για 2 ώρες στους 400 C.

Η θερμική επεξεργασία είναι ένας τρόπος «καθαρισμού» της επιφάνειας του υλικού με την οποία τυχόν εναπομείναντες διαλύτες και οργανικές ουσίες από το FSP καίγονται.

3. Χημική επεξεργασία – Πλύσιμο υλικού με αιθανόλη (Ethanol Wash)

Πρωτόκολλο Π2 : Ποσότητα του υλικού όπως παράχθηκε από το FSP εισάγεται σε φιαλίδιο μαζί με ποσότητα αιθανόλης. Ο όγκος αιθανόλης που προστίθεται πρέπει πάντα να είναι πολύ μεγαλύτερος από τον όγκο του δείγματος για να γίνει σωστός καθαρισμός. Το φιαλίδιο έπειτα τοποθετείται σε περιβάλλον υπερήχων (sonication) για 15 λεπτά με μηδενική ή και λίγη θέρμανση (30C) έτσι ώστε το δείγμα να διαλυθεί καλά στην αιθανόλη. Στη συνέχεια το φιαλίδιο τοποθετείται σε μια φυγόκεντρο μαζί με ένα φιαλίδιο το οποίο περιέχει υγρό (συνήθως νερό) ίσης μάζας με την μάζα του φιαλιδίου στο οποίο το δείγμα είναι διαλυμένο στην αιθανόλη. Το δεύτερο αυτό φιαλίδιο δρα ως αντίβαρο για την φυγοκέντρωση, η οποία διαρκεί 10 λεπτά με ταχύτητα 8000 rpm. Τέλος, διαχωρίζεται υγρό από στερεό στο φιαλίδιο του δείγματος και το υλικό αφήνεται για να στεγνώσει όση ώρα απαιτείται.

Η χημική επεξεργασία αποτελεί τον δεύτερο τρόπο «καθαρισμού» της επιφάνειας που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις.

4. Ενυδάτωση (Hydration)

Πειράματα ενυδάτωσης πραγματοποιήθηκαν για να μελετήσουμε αν η παραμονή δειγμάτων σε υδατικό περιβάλλον για 12 ώρες μπορεί να επιφέρει αλλαγές στην επιφάνεια τους. Ιδιαίτερα στις μεθόδους ELS και EPR, μετρήθηκαν δείγματα τα οποία έχουν υποστεί επεξεργασία (είτε θερμική είτε χημική) και ενυδάτωση 12 ωρών.

3.7.2 Μετρήσεις Δυναμικού Ζήτα – Τιτλοδοτήσεις

Οι μετρήσεις δυναμικού Ζήτα των υλικών έγιναν με την μέθοδο ηλεκτροφορητικής σκέδασης φωτός (ELS) με τιτλοδότηση. Οι τιτλοδοτήσεις έγιναν είτε από βασικές προς όξινες τιμές pH είτε από όξινες προς βασικές. Σε πολλά υλικά έγιναν και οι δύο. Το οξύ που χρησιμοποιήθηκε είναι 0.1M HNO₃ και η βάση 0.1M NaOH.

Πρωτόκολλο τιτλοδότησης Π3 : Ποσότητα υλικού είτε as prepared είτε έπειτα από θερμική ή χημική επεξεργασία ζυγίζεται (ανάλογα με το υλικό, η ποσότητα μπορεί να είναι οποιαδήποτε μεταξύ 5 έως 25 mg) και εισάγεται σε φιαλίδιο μαζί με απιονισμένο νερό περίπου 10mL. Το φιαλίδιο έπειτα τοποθετείται σε περιβάλλον υπερήχων (sonication) για 15 λεπτά με μηδενική ή και λίγη θέρμανση (30C) έτσι ώστε το δείγμα να διαλυθεί και να «σπάσουν» τυχόν συσσωματώματα σωματιδίων. Το διάλυμα έπειτα χύνεται σε ποτήρι ζέσεως στο οποίο προστίθενται άλλα 140mL απιονισμένου νερού για έναν συνολικό όγκο 150 mL.

Στο ποτήρι ζέσεως εισάγονται επίσης : Δύο σωληνάκια, οξέος και βάσης αντίστοιχα, του τιτλοδότη τα οποία ρυθμίζουν το pH του διαλύματος, ένας αναδευτήρας ο οποίος κρατά το διάλυμα συνέχεια εν κινήσει (για να μην κατακάθονται τα σωματίδια) παρά μόνο κατά την διαδικασία μέτρησης, ένα ηλεκτρόδιο για να γνωρίζουμε την τιμή pH του διαλύματος ανά πάσα στιγμή και δύο σωληνάκια τα οποία συνδέονται με την κυψελίδα που εισάγεται στο όργανο και στην οποία γίνεται η μέτρηση. Τα σωληνάκια δημιουργούν ένα κύκλωμα εισροής και εκροής σωματιδίων στην κυψελίδα.

Το διάλυμα έπειτα ρυθμίζεται στην επιθυμητή αρχική τιμή pH της τιτλοδότησης και αφήνεται υπό ανάδευση για 15 λεπτά, για σταθεροποίηση της τιμής pH. Μετά από αυτό το βήμα το πείραμα είναι έτοιμο να ξεκινήσει. Μέτρηση δυναμικού Ζήτα λαμβάνει χώρα συνήθως με βήμα 0.5 στην κλίμακα pH έτσι ώστε κάθε τιτλοδότηση να περιέχει στο ελάχιστο 10 και στο μέγιστο 25 σημεία στα οποία έχει μετρηθεί η τιμή του Ζήτα Δυναμικού.

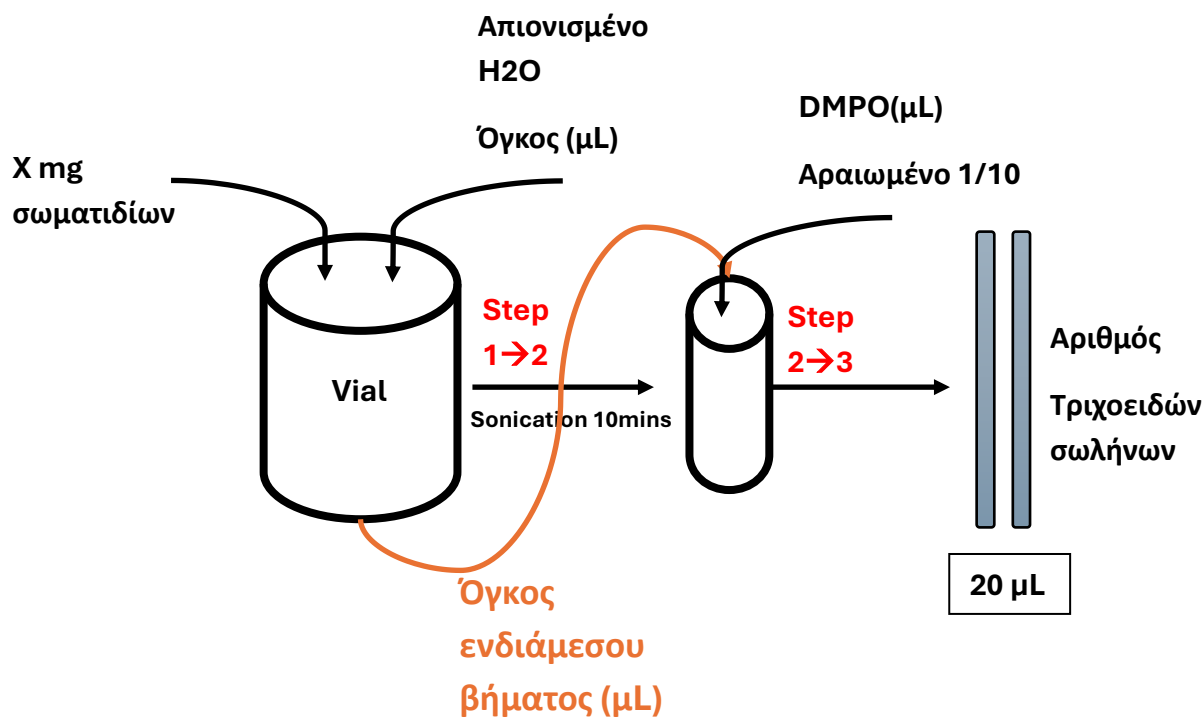
Πρωτόκολλο τιτλοδότησης ιοντικής ισχύς Π4 : Το πρωτόκολλο για τιτλοδοτήσεις στις οποίες μελετάται και η ιοντική ισχύς του διαλύματος είναι το ίδιο με το πρωτόκολλο Π3 προσθέτοντας ένα βήμα. Καθώς γίνεται το sonication του διαλύματος που περιέχει το δείγμα, προσθέτουμε παράλληλα την επιθυμητή ποσότητα άλατος KNO₃ στο ποτήρι ζέσεως όπου θα γίνει το πείραμα

(Εικ. 3.8) μαζί με τα 140mL απιονισμένου νερού και αναδεύουμε. Όταν τελειώσει το sonication, χύνουμε το διάλυμα στο ποτήρι ζέσεως και ακολουθούμε το Π3.

3.7.3 Μετρήσεις ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR)

Η φασματοσκοπία EPR χρησιμοποιήθηκε εφαρμόζοντας την τεχνική spin-trapping για τον υπολογισμό των παραγόμενων ριζών OH από τα υλικά. Η τεχνική παγίδευσης σπιν (Spin Trapping) χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό βραχύβιων ελεύθερων ριζών. Εκμεταλλεύοντας μια νιτρική ένωση, στην περίπτωση μας το 5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-N-Oxide (DMPO), παγιδεύουμε ασταθής ελεύθερες ρίζες σε μορφή αμινοξέων τα οποία χαρακτηρίζονται με την φασματοσκοπία παραμαγνητικού συντονισμού EPR. Το προκύπτων αμινοξύ παρουσιάζει σταθερές υπέρλεπτης διάσπασης τις οποίες καθορίζει η «παγίδα σπιν» που χρησιμοποιούμε και η ελεύθερη ρίζα που ανιχνεύουμε. Έτσι, για την περίπτωση των ριζών OH[•], το προκύπτων αμινοξύ είναι το 2,2-dimethyl-5-hydroperoxy-1-pyrroline-1-oxide (DMPO-OH), το οποίο παρουσιάζει σταθερές υπέρλεπτης διάσπασης $A_N = A_H = 15G$. Σημειώνεται επίσης ότι οι ρίζες OH[•] δεν είναι οι μόνες που δημιουργούνται κατά την φωτοδιέγερση του υλικού. Αντιθέτως, οι ενώσεις που προκύπτουν από την χρήση του DMPO σε υδατικό διάλυμα είναι πάρα πολλές.

Πρωτόκολλο μέτρησης ριζών OH μόνο σε νερό και φωτισμός Π5:



Εικόνα 3.33 Πειραματικό πρωτόκολλο μέτρησης EPR για υπολογισμό ριζών υδροξυλίου OH[•]

2mg NPs τοποθετούνται μαζί με 4mL απιονισμένο νερό σε ένα φιαλίδιο (vial) και γίνεται sonication 10 λεπτά για καλή διασπορά. Έπειτα, 450 μL του διαλύματος μεταφέρονται σε δεύτερο φιαλίδιο στο οποίο και προσθέτουμε 50 μL αραιωμένο DMPO (αραίωση 1/10). Τέλος, με χρήση μικρομετρικής σύριγγας, περίπου 10 μL μεταφέρονται σε δύο τριχοειδής σωλήνες (capillaries) οι οποίοι τοποθετούνται στην περιοχή του μαγνήτη του οργάνου για μέτρηση. Η μάζα του υλικού από βήμα σε βήμα (Εικ.3.33) υπολογίζεται εύκολα με απλή μέθοδο των τριών.

$$\text{Step } 1 \rightarrow 2 : \text{Έχω } \frac{2 \text{ mg NPs}}{4 \text{ mL H}_2\text{O}} \text{ και } \frac{x}{450 \mu\text{L suspension}} \Rightarrow x = 225 \mu\text{g}$$

$$\text{Step } 2 \rightarrow 3 : \text{Έχω } \frac{225 \mu\text{g NPs}}{500 \mu\text{L H}_2\text{O}} \text{ και } \frac{x}{20 \mu\text{L capillaries}} \Rightarrow x = 9 \mu\text{g}$$

Πρωτόκολλο μέτρησης ριζών OH με την αντίδραση Fenton και φώτο-Fenton Π6

Για την μέτρηση των ριζών OH με την αντίδραση Fenton ακολουθήθηκαν πάλι τα βήματα που παρουσιάζονται στην Εικ. 3.16 με διαφορετική στοιχειομετρία καθώς σε αυτήν την περίπτωση προστίθεται και υπεροξείδιο (H_2O_2).

5mg NPs τοποθετούνται μαζί με 1mL απιονισμένο νερό σε ένα φιαλίδιο και γίνεται sonication 10 λεπτά. Έπειτα, 5 μL του διαλύματος μεταφέρονται στο δεύτερο φιαλίδιο στο οποίο προσθέτουμε 50 μL αραιωμένο DMPO (αραίωση 1/10), 100 μL απιονισμένο νερό και 5 μL H_2O_2 . Στη συνέχεια ποσότητα του δείγματος μεταφέρεται στην περιοχή του μαγνήτη όπως αναφέρεται στο Π5, και η μάζα του υλικού από βήμα σε βήμα (Εικ.3.33) υπολογίζεται αντίστοιχα ως εξής.

$$\text{Step } 1 \rightarrow 2 : \text{Έχω } \frac{5 \text{ mg NPs}}{1 \text{ mL H}_2\text{O}} \text{ και } \frac{x}{5 \mu\text{L suspension}} \Rightarrow x = 0.025 \text{ mg}$$

$$\text{Step } 2 \rightarrow 3 : \text{Έχω } \frac{0.0225 \text{ mg NPs}}{160 \mu\text{L H}_2\text{O}} \text{ και } \frac{x}{20 \mu\text{L capillaries}} \Rightarrow x = 0.003125 \text{ mg}$$

Επίσης για τα πρωτόκολλα Π5 και Π6 εφαρμόζουμε τις ακόλουθες ρυθμίσεις για το σύστημα του φασματομέτρου. Το μαγνητικό πεδίο ρυθμίζεται με κέντρο στα 3380 Gauss (Center field) και το πλάτος σάρωσης (Sweep Width) της μέτρησης είναι 100G. Αυτό σημαίνει ότι το εύρος της μέτρησης είναι 200G, από 3280 έως 3480 Gauss. Ο αριθμός βημάτων (number of steps) που επιλέχθηκε σε αυτό το μαγνητικό εύρος είναι 1024 και κάθε μέτρηση σαρώνει το εύρος αυτό 10 φορές (number of scans = 10) με αποτέλεσμα έναν ολικό χρόνο πειράματος $t = 1.5\text{mins}$. Η ευαισθησία (Sensitivity) του οργάνου, ένας παράγοντας ο οποίος καθορίζεται από το σθένος του ανιχνευόμενου σήματος, ορίζεται συνήθως στα 20mV τα οποία είναι ικανοποιητικά για τα

περισσότερα από τα υλικά μας . Τέλος τα πειράματα λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου (RT) με ισχύ μικροκυμάτων 16dB, συχνότητας 100kHz και με φωτισμό της λάμπας Oriol (750W) (Εικ. 3.27).

3.7.4 Θερμοβαρυτικές μετρήσεις TG

Θερμοβαρυτικές μετρήσεις TG έγιναν σε κάποια από τα υλικά για περεταίρω χαρακτηρισμό τους και για να εξάγουμε πληροφορία για την απώλεια μάζας τους κατά την θέρμανση τους, η οποία μπορεί να βοηθήσει στην ερμηνεία μερικών τιτλοδοτήσεων.

Πρωτόκολλο θερμοβαρυτική μέτρησης Π7 : Ποσότητα υλικού (μεταξύ 50-80 mg) συμπίεζεται με την βοήθεια πρέσας και προστίθεται σε καψάκι το οποίο με την σειρά του τοποθετείται στο όργανο. Έπειτα, το υλικό ξεκινάει να θερμαίνεται με ρυθμό 5 C/min μέχρι μια τελική θερμοκρασία 700 ή 800 βαθμών C. Το υλικό παραμένει σε αυτή την θερμοκρασία για περίπου 30 λεπτά και έπειτα ξεκινάει να ψύχεται μέχρι να επιστρέψει σε θερμοκρασία δωματίου.

3.7.5 Ποροσιμετρία απορρόφησης εκρόφησης – Μέθοδος BET

Η μέθοδος BET χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ειδική επιφάνειας των υλικών, πληροφορία απαραίτητη για τους υπολογισμούς στην θεωρία συμπλοκοποίησης για τον υπολογισμό των ενεργών επιφανειακών θέσεων.

Πρωτόκολλο μέτρησης BET Π8 : Ποσότητα υλικού (περίπου 100mg) επιβάλλεται αρχικά σε απαέρωση. Οι συνθήκες απαέρωσης των δειγμάτων είναι είτε 6 ώρες στους 80 C (για πιο γρήγορη μέτρηση) είτε για 12 ώρες στους 80 C. Μετά την απαέρωση το υλικό ζυγίζεται ξανά και σημειώνεται η απώλεια μάζας που έχει υποστεί και στην συνέχεια το υλικό τοποθετείται σε περιβάλλον υγρού αζώτου όπου λαμβάνουν χώρα οι διαδικασίες απορρόφησης και εκρόφησης από τους πόρους του υλικού.

3.8 Υλικά – Πειραματικές Συνθήκες Σύνθεσης FSP

Στην παράγραφο αυτή δίνεται αναλυτικός Πίνακας με όλα τα υλικά τα οποία μελετήθηκαν καθώς και οι πειραματικές συνθήκες σύνθεσης τους με την τεχνολογία ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας.

Υλικό	Κωδική Ονομασία	Πειραματικές συνθήκες FSP
TiO ₂	#3313	30/5/2022 0.64M TTIP Xylene : Acetonitrile 2:2:1 BFD 69cm, P/D : 5/5 Pilot : O ₂ /CH ₄ : 4/2, Sheath O ₂ : 10lt/min Yield : 653 mg
	#3617	22/9/2023 0.64M TTIP Setup 1 Quartz with Gap Pilot Flame 4/2, P/D : 5/5 Preassure Drop 2Bar, Sheath O ₂ : 10lt/min Yield : 520mg
	#3573	14/06/2023 0.64M TTIP Setup 1-Tube, Pilot Flame 4/2 P/D : 5/5, Sheath O ₂ : 5lt/min Yield : 600mg
	#3763	0.64M TTIP Xylene : Acetonitrile 2:2:1 Single Nozzle open flame P/D : 5/5 Nozzle Pressure 2 bar, phase [anatase/rutile/TiO ₂ (B)] 80:20:0
	#3764	0.16M TTIP Xylene : Acetonitrile 2:2:1 Single-Nozzle with N ₂ -swirling chamber Nozzle Pressure 2bar, phase [anatase/rutile/TiO ₂ (B)] 93:5:2

Πίνακας 3.2 Υλικά και πειραματικές συνθήκες σύνθεσης στο FSP.

Υλικό	Κωδική Ονομασία	Πειραματικές συνθήκες FSP
NaTaO ₃	#3733	7/11/2023 22cm metal tube 1cm gap Pilot Flame : 2/1, P/D : 5/5, 0.3M
	#3760	13/12/2023 22cm metal tube 1cm gap Pilot Flame 2/1, P/D : 2/9, 0.1M Yield 480mg
	#3782	2/4/2024 22cm metal tube 1cm gap Pilot Flame 5.2/2.5, P/D: 5/5 0.3M Ta 0.3M Na, yield 911 mg
Fe-Oxides	#SUD14	-
	#3775	29/03/2024, Mn _{0.25} Fe _{2.75} O ₄ 0.16M Fe-Nitr // 0.015M Mn-Nitr Pilot Flame 3.2/1.5, P/D: 2/10 Sheath O ₂ : 10lt/min, Yield : 455mg
	#3788	03/04/2024 Zn _{0.25} Fe _{2.75} O ₄ 0.16M Fe-Nitr // 0.015M Zn-Nitr open flame, Pilot : 3.2/1.5 P/D : 2/10, Sheath O ₂ : 10lt/min Yield : 750mg
Cu-Oxides	#3874	[113][114]
	#1225	[113][114]

Πίνακας 3.2 Υλικά και πειραματικές συνθήκες σύνθεσης στο FSP. (Συνέχεια)

Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα – Συζήτηση

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων μέτρησης Δυναμικού Ζήτα, παραγωγής ριζών υδροξυλίου OH και περεταίρω χαρακτηρισμών των υλικών. Γίνεται επίσης σχολιασμός τους. Εάν κάποια πειραματική διαδικασία/πειραματικό πρωτόκολλο δεν έχει εξηγηθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο θα αναλύεται εδώ, αλλιώς τα πρωτόκολλα θα αναφέρονται ως Π1, Π2 κλπ. με βάση το κεφάλαιο 3.

4.1 Διοξείδιο του Τιτανίου – TiO_2

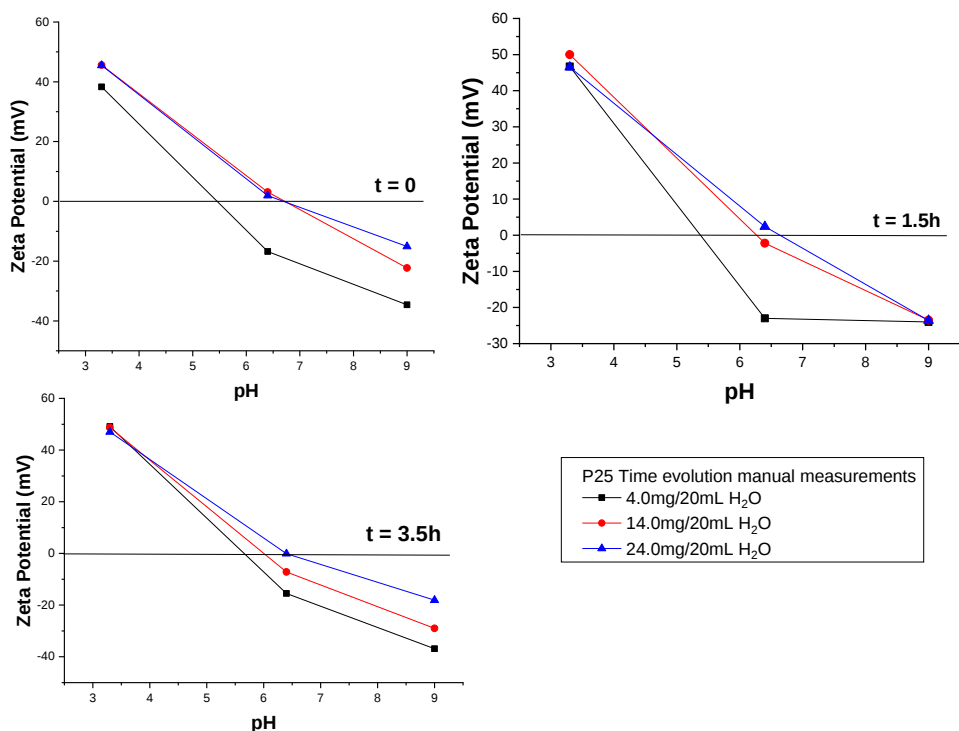
4.1.1 Degussa P25

Το πρώτο υλικό είναι και ένα από τα πιο ευρέως διαδεδομένα TiO_2 στο εμπόριο, το P25 της Degussa. Αρχικά, στην Εικ. 4.1 παρατηρούμε μερικές μετρήσεις Ζήτα Δυναμικού που έγιναν χειρωνακτικά (manually, χωρίς τιτλοδότηση) εισάγοντας το διάλυμα απευθείας στην κυψελίδα του οργάνου. Στόχος του συγκεκριμένου πειράματος είναι να παρατηρήσουμε κατά πόσο ο χρόνος και η μάζα του υλικού επηρεάζουν την μέτρηση Ζήτα Δυναμικού. Με τον τρόπο αυτό έχουμε μια καλή εκτίμηση για το ποιά αναλογία μάζας/νερού θα παράγει τα βέλτιστα αποτελέσματα κατά την τιτλοδότηση. Βασικός παράγοντας για τον καθορισμό της σωστής αναλογίας είναι το Σημείο Μηδενικού Φορτίου (Point of Zero Charge, pH_{PZC}). Έτσι, για την περίπτωση του TiO_2 όπου γνωρίζουμε ότι $\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 6.0$ [31][32], μάζες στο εύρος 10-20 mg/20mL H_2O φαίνονται ιδανικές και ο χρόνος δεν φαίνεται να τις επηρεάζει σημαντικά.

Πειράματα αυτού του είδους πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα κάθε φορά που ξεκινούσε η μελέτη μιας νέας οικογένειας υλικών καθώς η απαιτούμενη συγκέντρωση δείγματος για μία μέτρηση Ζήτα Δυναμικού δεν είναι κάτι δεδομένο. Αυτό συμβαίνει διότι η ανάπτυξη επιφανειακών φορτίων στα νανοοξείδια είναι μια λεπτομερής διεργασία κατά την οποία τα φυσικά χαρακτηριστικά και οι φυσικές ιδιότητες του υλικού παίζουν σημαντικό ρόλο.

Μετά από αρκετά πειράματα, διαπιστώθηκε ότι μια καλή εκτίμηση για το εάν η συγκέντρωση του διαλύματος είναι ικανοποιητική είναι ένα παρατηρήσιμο «θόλωμα» στο ποτήρι ζέσεως όπου

βρίσκεται το υδατικό διάλυμα ή εάν το διάλυμα αρχίζει να χρωματίζεται ελαφρώς σύμφωνα με το χρώμα του υλικού.

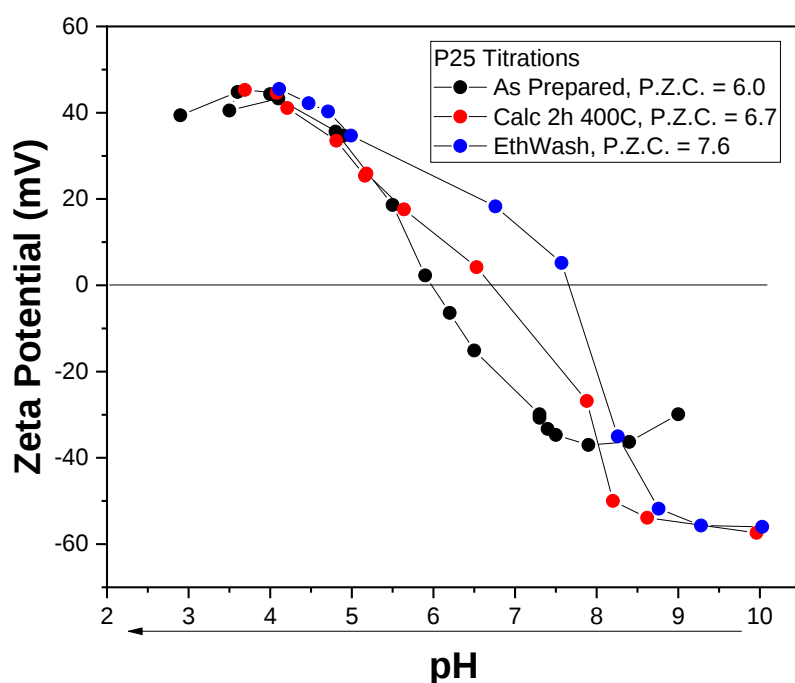


Εικόνα 4.1 Χειρωνακτικές (manual) μετρήσεις Ζήτα Δυναμικού P25 χωρίς τιτλοδότηση για καθορισμό πρωτοκόλλου. Δημιουργήθηκαν 3 διαφορετικά σετ διαλυμάτων σε τιμές pH=3, pH=6, pH=9 με αντίστοιχες μάζες $m=4.0$ mg, $m=14.0$ mg, $m=24.0$ και σταθερό όγκο 20mL H_2O . Το πρώτο σετ μετρήθηκε σε $t=0$ (απευθείας), το δεύτερο έπειτα από $t=1.5$ hours και το τρίτο έπειτα από $t=3.5$ hours. Στα δείγματα υπέστη vortex και sonication για 15mins αμέσως μετά την εισαγωγή των σωματιδίων στο υδατικό διάλυμα και πριν την μέτρηση τους

Το πείραμα μέτρησης Ζήτα Δυναμικού με τιτλοδότηση από βασικές προς όξινες τιμές pH στην εικόνα 4.2 παρουσιάζει τις τρεις διαφορετικές διεργασίες με βάση τις οποίες γίνεται μελέτη όλων των υλικών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το πρωτόκολλο Π3 (Παράγραφος 3.6.2) και παρατηρούμε τα εξής: Το υλικό as prepared επιβεβαιώνει την αναμενόμενη συμπεριφορά του TiO_2 παρουσιάζοντας το χαρακτηριστικό $pH_{PZC} = 6.0$ και αναπτύσσει ίσες, κατά απόλυτη τιμή, μέγιστες τιμές δυναμικού με συμμετρικό τρόπο δεξιά και αριστερά από το pH_{PZC} . Επίσης, βλέπουμε ότι η θερμική επεξεργασία «ψησίματος» για 2 ώρες στους 400°C και η χημική επεξεργασία πλυσίματος με αιθανόλη έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην επιφάνεια του υλικού καθώς σημειώνεται έντονη μεταβολή του σημείου pH_{PZC} προς υψηλότερες τιμές και αύξηση των τιμών δυναμικού (mV) κατά απόλυτη τιμή στις περιοχές $pH > 8$ σε σχέση με το υλικό as prepared. Το γεγονός αυτό προκαλεί αύξηση των ενεργών θέσεων SO^- οι οποίες με την σειρά τους, σύμφωνα με την θεωρία στο κεφάλαιο 2, επιφέρουν αύξηση του ολικού φορτίου στην επιφάνεια του υλικού. Οι

θέσεις SOH_2^+ που αναπτύσσονται στις όξινες τιμές pH, αντιθέτως, δεν φαίνεται να επηρεάζονται ούτε από την θερμική (ψήσιμο) αλλά ούτε από την χημική (αιθανόλη) διεργασία που δοκιμάσαμε μιας και παρατηρούμε παρόμοιες τιμές δυναμικού ζ στην περιοχή pH =2 έως pH=5.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, παρατηρούμε από τώρα μια επιβεβαίωση της θεωρίας εργασίας μας από το γεγονός ότι οι διεργασίες «καθαρισμού» της επιφάνειας που επιφέρουμε προκαλούν αύξηση των επιφανειακών θέσεων OH του υλικού.

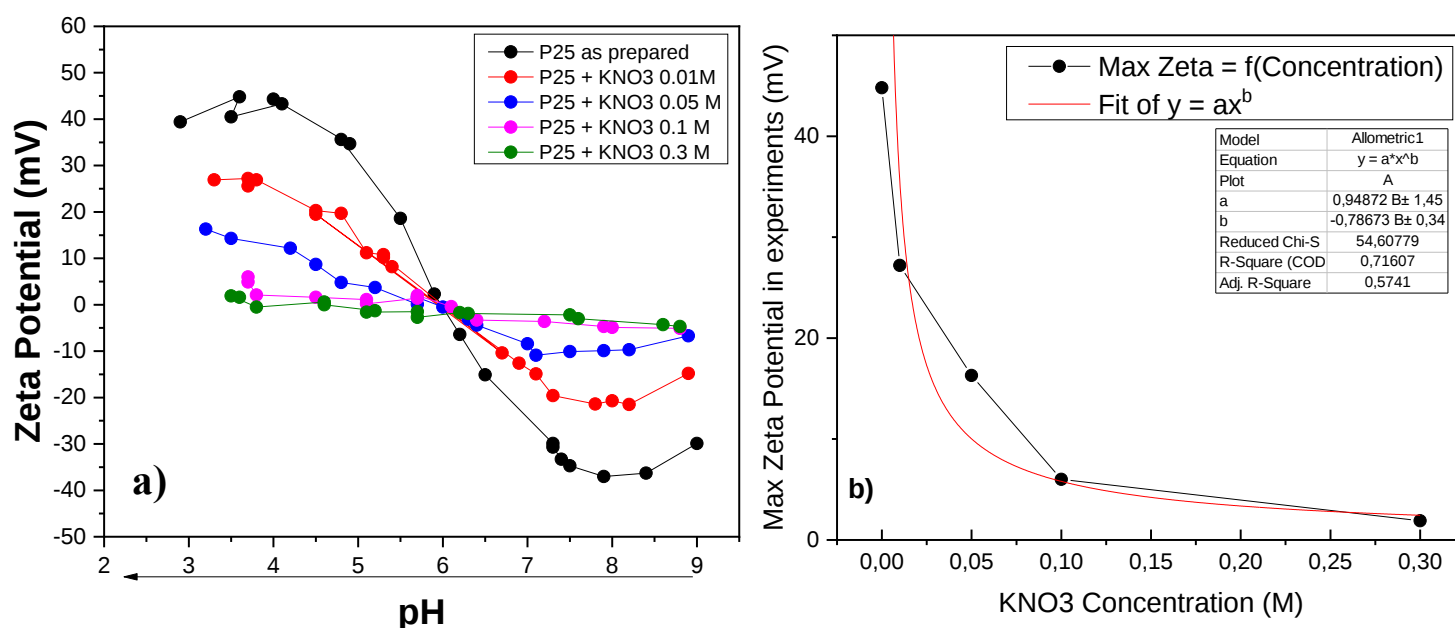


Εικόνα 4.2 Μετρήσεις δυναμικού Ζήτα P25 από βασικές προς όξινες τιμές pH με τρεις διαφορετικές διεργασίες. 1) Το υλικό as prepared, 2) το υλικό έπειτα από ψήσιμο 2ώρες σε 400C, 3) το υλικό έπειτα από πλύσιμο με αιθανόλη.

Στην Εικ. 4.3 παρουσιάζεται το πείραμα της ιοντικής ισχύς σύμφωνα με το πρωτόκολλο Π4. Συγκεκριμένα, θέλουμε να ελέγξουμε κατά πόσο, και αν, αλλάζει η μορφή της χαρακτηριστικής σιγμοειδής καμπύλης του δυναμικού όταν προσθέτουμε στο διάλυμα ένα ουδέτερο άλας (KNO_3). Βλέπουμε λοιπόν πέντε διαφορετικές τιτλοδοτήσεις (Εικ. 4.3a), το υλικό as prepared και άλλες τέσσερις στις οποίες έχει προστεθεί στο διάλυμα ποσότητα άλατος KNO_3 όλο και αυξανόμενης συγκέντρωσης. Παρόλο που οι τιμές ζ στην περιοχή κοντά στο pH_{PZC} φαίνεται να συμπίπτουν, όσο απομακρυνόμαστε τόσο και πιο έντονη είναι η μεταβολή. Επίσης, η ισχύς του φαινομένου αυξάνεται ανάλογα με την συγκέντρωση άλατος που προσθέτουμε.

Η Ιοντική ισχύς I, όπως αναλύεται στο Κεφάλαιο 2, αντιστοιχεί στη συγκέντρωση των φορτίων σε ένα διάλυμα. Η προσθήκη άλατος στο διάλυμα λοιπόν έχει δύο πολύ σημαντικές επιπτώσεις στην φυσικοχημεία της επιφάνειας του υλικού και στην μείωση των δυναμικών ζ που παρατηρείται:

1. Τα ιόντα του άλατος αντιτίθενται στα ιόντα της επιφάνειας του υλικού με αποτέλεσμα να εξουδετερώνουν τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις στην επιφάνεια. Όσο πυκνότερη ποσότητα άλατος προστίθεται τόσο πιο έντονη είναι και η εξουδετέρωση, μέχρις ότου να γίνει ολοκληρωτική. Η ολοκληρωτική εξουδετέρωση επιφανειακού φορτίου παρουσιάζεται στις υψηλότερες συγκεντρώσεις άλατος (Εικ. 4.3α τιτλοδοτήσεις με συγκέντρωση 0.1 και 0.3M KNO_3).
2. Τα ιόντα του άλατος επηρεάζουν τις τιμές pK_a των ιόντων της επιφάνειας, δυσκολεύοντας έτσι τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Συμβαίνει ακόμα και με προσθήκη μικρής συγκέντρωσης άλατος (Εικ. 4.3α τιτλοδοτήσεις με συγκέντρωση 0.01 και 0.05M KNO_3).

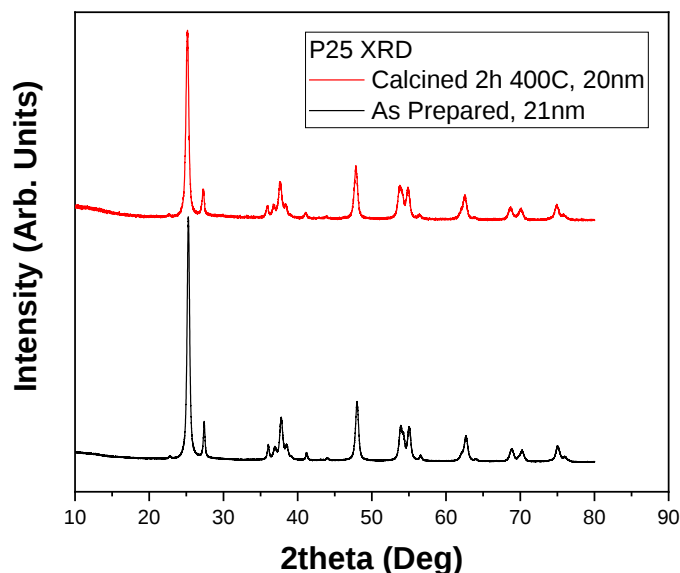


Εικόνα 4.3 α) Μετρήσεις Δυναμικού ζ για το P25 as prepared από βασικές προς όξιμες τιμές pH με προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων KNO_3 για την παρατήρηση του φαινομένου της ιοντικής ισχύς. Το άλας δεν επηρεάζει την τιμή pH_{PZC} του υλικού αλλά αλλάζει σημαντικά τις τιμές του δυναμικού ζ. **β)** Γραφική παράσταση των μέγιστων δυναμικών ζ που αναπτύσσονται συναρτήσει την συγκέντρωση του KNO_3 που προσθέτουμε στο διάλυμα. Η συμπεριφορά της καμπύλης συμπίπτει με την συνάρτηση $y=ax^b$. Επομένως, $\text{Max Zeta} = (a)(\text{Ionic Strength})^b$

Επίσης, στην Εικ. 4.3b βλέπουμε το πώς η αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος δημιουργεί ελάττωση του μέγιστου Δυναμικού ζ. Η πτώση του δυναμικού γίνεται με ρυθμό ανάλογο της ρίζας της ιοντικής ισχύς (η τιμή του συντελεστή b είναι $\frac{1}{2}$ εάν λάβουμε υπόψη τα σφάλματα του fit), όπως

προβλέπει ο η θεωρία. Τα παραπάνω πειράματα ιοντικής ισχύς λοιπόν επιβεβαιώνουν τον αμφοτερικό χαρακτήρα της επιφάνειας του υλικού.

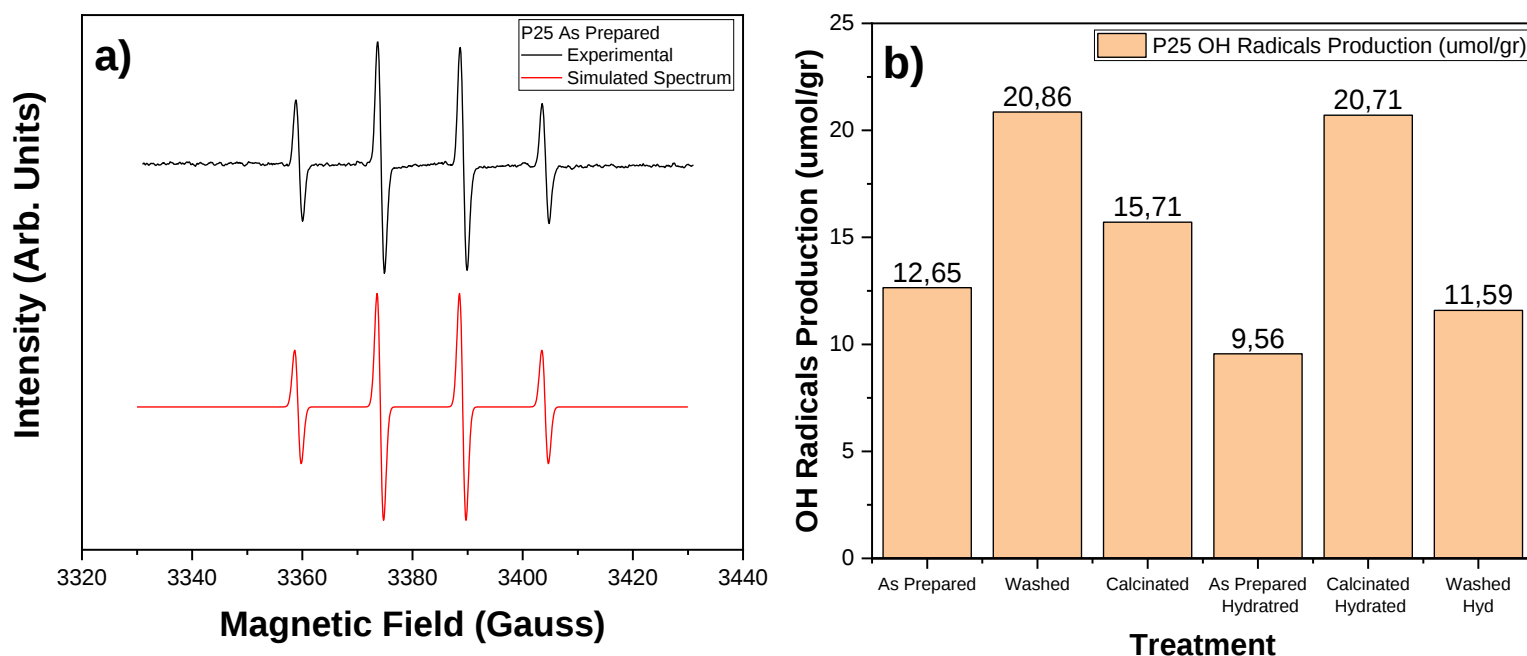
Παρόλο που με την θερμική διεργασία του ψησίματος αυξάνονται οι ενεργές θέσεις SO^- (Εικ. 4.2), παρατηρώντας τα XRD του υλικού (Εικ. 4.4) βλέπουμε ότι το μέγεθος του κρυστάλλου δεν έχει αλλάξει σημαντικά σε σχέση με το υλικό as prepared. Το ψημένο δείγμα είναι μόνο κατά 1nm μικρότερο σε μέγεθος. Σημειώνεται ότι στην Εικ. 4.4 δεν παρουσιάζεται μέτρηση του δείγματος έπειτα από πλύσιμο με αιθανόλη διότι παρόλο που η διεργασία είναι χρήσιμη για τον «καθαρισμό» της επιφάνειας του υλικού, παραμένει μια χημική επεξεργασία η οποία δεν μπορεί με κανέναν τρόπο να επηρεάσει τον κρύσταλλο του οξειδίου, σε αντίθεση με την θερμική επεξεργασία του ψησίματος η οποία μπορεί.



Εικόνα 4.4 Περιθλασίγραμμα του P25 As prepared και έπειτα από θερμική επεξεργασία για 2ώρες στους 400C. Το μέγεθος υπολογίστηκε με την εξίσωση Scherrer.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πειράματα φασματοσκοπίας EPR για υπολογισμό των παραγόμενων ριζών OH (Εικ 4.5). Πειράματα spin trapping του P25 έγιναν για τις τρεις βασικές διεργασίες (as prepared, calcined, ethanol washed) αλλά και για ενυδατωμένα δείγματα κάθε διεργασίας. Για μέτρηση ενυδατωμένων δειγμάτων στο EPR, 8mg NPs από κάθε διεργασία παραμένουν υπό ανάδευση σε 10mL νερό για 12 ώρες και έπειτα σύμφωνα με τον νόμο αραιώσης ($c_1V_1 = c_2V_2$) παίρνουμε την αναγκαία ποσότητα για μέτρηση σύμφωνα με τα πρωτόκολλα Π5 ή Π6 (παράγραφος 3.6.3). Στο συγκεκριμένο δείγμα δεν έγινε υπολογισμός ριζών με την αντίδραση Fenton οπότε αρκεί το πρωτόκολλο Π5. Σε κάθε μέτρηση η μορφή του προκύπτουν φάσματος είναι

αυτή που βλέπουμε στην Εικ. 4.5a με την ένταση του φάσματος να διαφέρει από διεργασία σε διεργασία. Χρησιμοποιώντας το MATLAB φτιάχνουμε μια προσομοίωση του πειραματικού σήματος το οποίο χρησιμοποιούμε για να ποσοτικοποιήσουμε τις παραγόμενες ρίζες OH $\cdot$. Η ποσοτικοποίηση γίνεται συγκρίνοντας με το μόριο-ελεύθερη ρίζα 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) όπως έχει αναλυθεί στο κεφάλαιο 3, μαζί με τον κώδικα δημιουργίας του φάσματος προσομοίωσης. Τα αποτελέσματα της ποσοτικοποίησης παρουσιάζονται στην Εικ. 4.5b όπου βλέπουμε την παραγωγή ριζών OH $\cdot$ ($\mu\text{mol/s/g}$) για κάθε διεργασία. Όπως και στην περίπτωση των τιτλοδοτήσεων Ζήτα Δυναμικού παρατηρούμε ότι οι διεργασίες δρουν ευνοϊκά για την επιφάνεια του υλικού. Η παραγωγή ριζών αυξάνεται και με την θερμική αλλά και με την χημική διεργασία σε σχέση με το υλικό as prepared ενώ τα ενυδατωμένα δείγματα παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με μικρές αλλαγές στις παραγόμενες ποσότητες.



Εικόνα 4.5 a) Χαρακτηριστικό σήμα ριζών DMPO-OH από μέτρηση EPR του P25 as prepared. Το μαύρο φάσμα αντιστοιχεί στην πειραματική μέτρηση (φωτισμός δείγματος με ORIEL 750W) ενώ το κόκκινο στο προσομοιωμένο (simulated) το οποίο δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας το πακέτο Easy-spin στο MATLAB. Ποσοτικοποιώντας το simulated φάσμα μπορούμε να υπολογίσουμε τις παραγόμενες ρίζες OH $\cdot$. **b)** Παραγόμενες ρίζες OH για διαφορετικά treatments του υλικού. Τα ενυδατωμένα (hydrated) δείγματα παρέμειναν σε νερό για 12 ώρες πριν την μέτρηση τους.

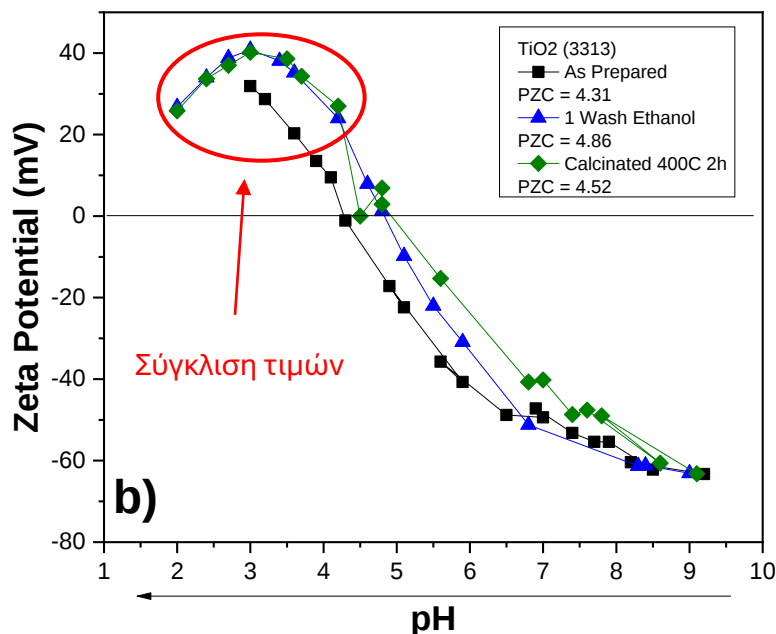
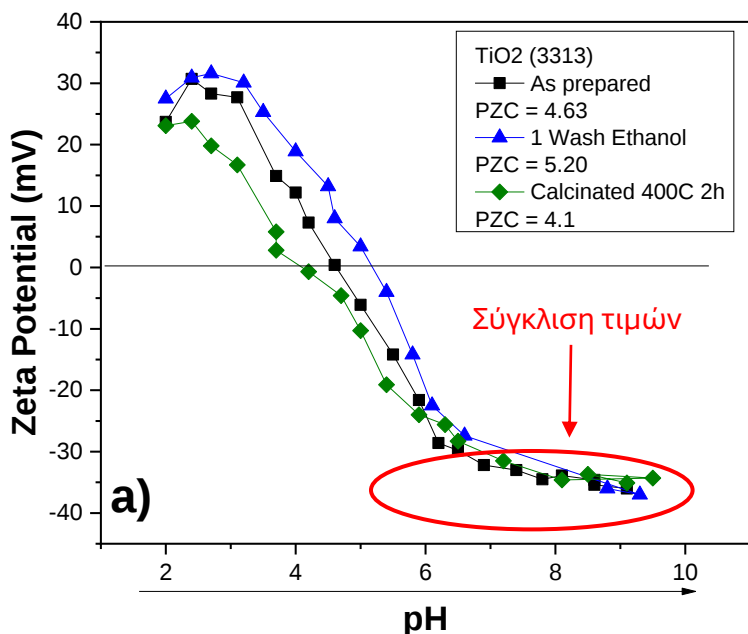
Επίσης, αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι η δημιουργία ριζών στην επιφάνεια του υλικού είναι μια χρονοεξαρτώμενη διαδικασία. Από την στιγμή που το DMPO προστίθεται στο υδατικό διάλυμα η

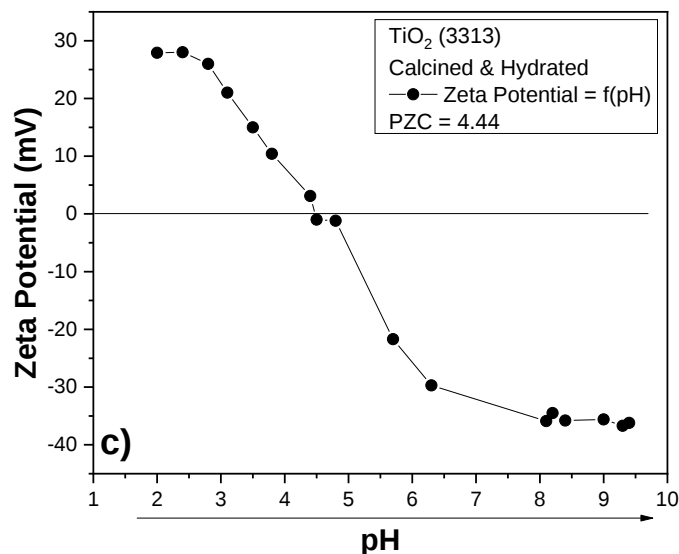
δραστικότητα του ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου. Υπάρχουν πολλοί λόγοι για τους οποίους μπορεί να συμβεί κάτι τέτοιο. Ένας από αυτούς είναι η εξάντληση των αντιδρώντων ειδών από τα οποία παράγονται οι ρίζες (Reactive Oxygen species, ROS) στην επιφάνεια. Στην περίπτωση του TiO_2 που χρησιμοποιούμε φως για να διεγείρουμε τα νανσωματίδια, η παραγωγή ριζών μπορεί να μειώνεται με τον χρόνο λόγω της κατανάλωσης του οξυγόνου ή άλλων δοτών ηλεκτρονίων. Επίσης, η επιφάνεια του υλικού μπορεί να αποκτήσει παθογένειες λόγω προσροφούμενων ιόντων, με αποτέλεσμα την μείωση της φωτοκαταλυτικής της δράσης. Ένας άλλος λόγος είναι η σταθερότητα του adduct. Παρόλο που τα DMPO-OH adducts είναι σχετικά σταθερά, μπορούν να υποβαθμιστούν ή να μετασταθίσουν σε άλλες μορφές, ιδιαίτερα σε ένα υδατικό περιβάλλον όπως είναι το δικό μας.

Σε κάθε περίπτωση, οι τιμές που παρουσιάζονται στην εικόνα 4.5b προέκυψαν από φάσματα τα οποία αντιστοιχούσαν σε μέγιστη παραγωγή ριζών $\text{OH}\cdot$.

4.1.2 FSP - #3313

Το πρώτο δείγμα κατασκευασμένο με την μέθοδο του FSP που παρουσιάζεται είναι το TiO_2 #3313. Η πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του, αλλά και για όλα τα TiO_2 που παρουσιάζονται σε αυτήν την έρευνα, είναι το Titanium Isopropoxide (TTIP) συγκέντρωσης 0.64M. Το TTIP διαλύεται σε Ξυλένιο και Ακετονιτρίλιο με αναλογία 2:2:1. Η αναλογία P/D είναι 5/5, η πιλοτική φλόγα O_2/CH_4 : 4/2, το αέριο περιένδυσης O_2 : 10Lt/min και η απόσταση καυστήρα-φίλτρου είναι 69 cm.





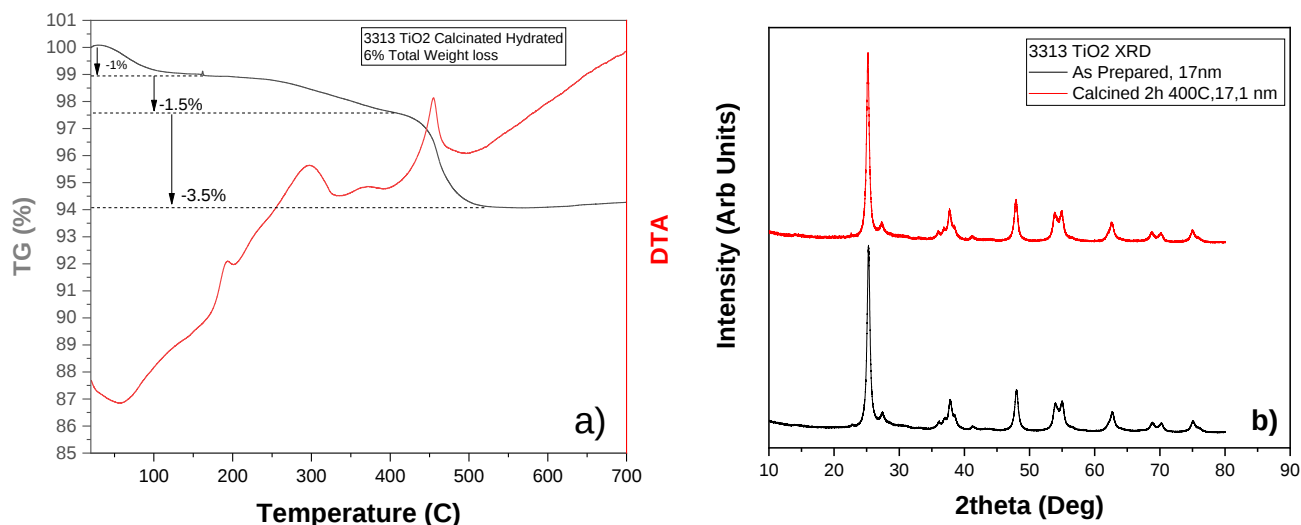
Εικόνα 4.6 Τίτλοδοτήσεις του FSP-#3313 με διαφορετικές διεργασίες (treatments) για μέτρηση του Ζήτα δυναμικού. 10mg NPs/150 mL απιονισμένο νερό. **a)** Τίτλοδοτηση από όξιμες προς βασικές τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash. **b)** Τίτλοδοτηση από βασικές προς όξιμες τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash. **c)** Τίτλοδοτηση του υλικού έπειτα από ψήσιμο 2 ώρες στους 400C και ενυδάτωση για 12 ώρες, όξιμες προς βασικές τιμές pH.

Αρχικά παρατηρούμε τις τίτλοδοτήσεις του υλικού για κάθε μια από τις 3 βασικές διεργασίες (το υλικό όπως παράχθηκε από το FSP, θερμική και χημική επεξεργασία). Στην περίπτωση του #3313 πραγματοποιήθηκαν τίτλοδοτήσεις και από όξιμες προς βασικές τιμές pH (Εικ. 4.6a) και από βασικές προς όξιμες τιμές (Εικ. 4.6b). Η τιμή $pH_{P.Z.C}$ του υλικού σημειώνεται ≈ 4.5 η οποία είναι σημαντικά διαφορετική από την τιμή $pH_{P.Z.C} = 6.0$ που παρατηρήθηκε για το P25.

Τίτλοδοτηση από όξιμες προς βασικές τιμές pH : Η χημική επεξεργασία του δείγματος φαίνεται να προσδίδει την σημαντικότερη αλλαγή καθώς παρατηρείται μεταβολή του $pH_{P.Z.C}$ κατά μία μονάδα pH και οι τιμές του δυναμικού ζ αυξάνονται κατά απόλυτη τιμή σε αντίθεση με την θερμική επεξεργασία όπου η μεταβολή του $pH_{P.Z.C}$ είναι μισή μονάδα pH και οι τιμές δυναμικού ζ μειώνονται κατά απόλυτη τιμή.

Τίτλοδοτηση από βασικές προς όξιμες τιμές pH : Και οι δύο επεξεργασίες του δείγματος οδηγούν σε αύξηση του δυναμικού ζ με μικρή μεταβολή του σημείου $pH_{P.Z.C}$.

Παρατηρούμε επίσης ότι κατά την τίτλοδοτηση από όξιμες προς βασικές τιμές pH, κάτι το οποίο μεταφράζεται ως διαδικασία αποπρωτονίωσης της επιφάνειας του υλικού, όσο πλησιάζουμε σε βασικότερες τιμές pH οι τιμές δυναμικού ζ συγκλίνουν ενώ το αντίστροφο συμβαίνει κατά την διαδικασία προτονίωσης του υλικού! (Εικ. 4.6a και 4.6b).

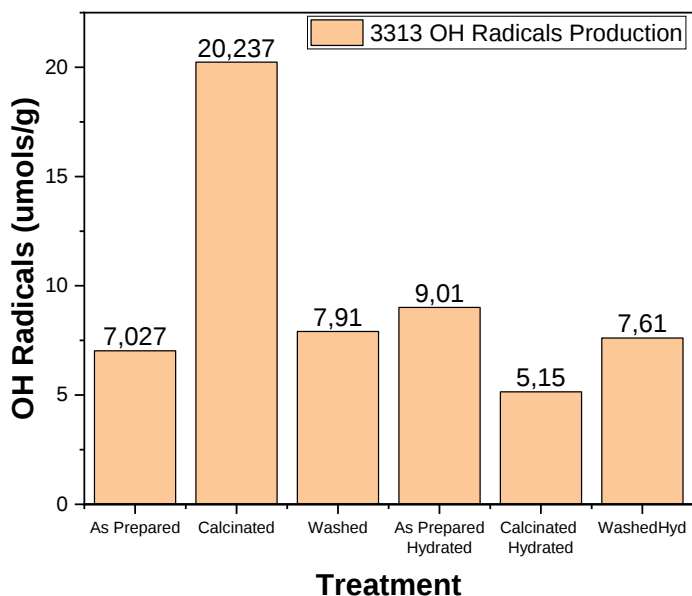


Εικόνα 4.7 α) Θερμοβαρυντική μέτρηση του FSP-#3313 έπειτα από ψήσιμο 2 ώρες στους 400C και ενυδάτωση. Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την μέτρηση έγινε με ρυθμό 5C/min. Παρουσιάζονται επίσης οι ενδόθερμες και εξώθερμες διαδικασίες απώλειας βάρους με την βοήθεια της καμπύλης διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA). **β)** Περιθλασίγραμμα του FSP-3313 as prepared και έπειτα από ψήσιμο 2 ώρες στους 400C. Ο υπολογισμός μεγέθους του κρυσταλλίτη έγινε με την εξίσωση Scherrer και παρατηρούμε ότι το μέγεθος είναι ίδιο και στις 2 διεργασίες.

Ένα συμπληρωματικό πείραμα που πραγματοποιήθηκε για το #3313 είναι η τιτλοδότηση του θερμικά επεξεργασμένου αλλά και ενυδατωμένου δείγματος που παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.6c. Αυτό που θέλαμε να εξετάσουμε είναι εάν η ενυδάτωση έπειτα από θερμική επεξεργασία μπορεί να οδηγούσε την μορφή της επιφάνειας (τις επιφανειακές ομάδες) πίσω στην αρχική τους μορφή, δηλαδή όπως στο υλικό as prepared. Συγκρίνοντας την καμπύλη στην Εικόνα 4.6c με την καμπύλη του υλικού as prepared στην Εικ. 4.6a παρατηρούμε ότι όντως κάτι τέτοιο μπορεί να συμβεί.

Ποσότητα του δείγματος μετά την τιτλοδότηση στεγνώθηκε και χρησιμοποιήθηκε για μέτρηση TG η οποία παρουσιάζεται στην Εικ. 4.7a. Παρατηρούμε ότι υπήρξε μια απώλεια μάζας 6%, σημαντικότερο ποσοστό της οποίας συμβαίνει σε θερμοκρασίες >400C η οποία είναι η θερμοκρασία στην οποία υποβάλλονται τα υλικά μας κατά την θερμική τους επεξεργασία.

Επίσης, από το περιθλασίγραμμα στην Εικ. 4.7b διαπιστώνουμε ότι η θερμική επεξεργασία δεν επιφέρει κάποια σημαντική αλλαγή στον κρύσταλλο του υλικού καθώς σημειώνεται το ίδιο μέγεθος και για το υλικό as prepared και για το υλικό calcined (17nm).

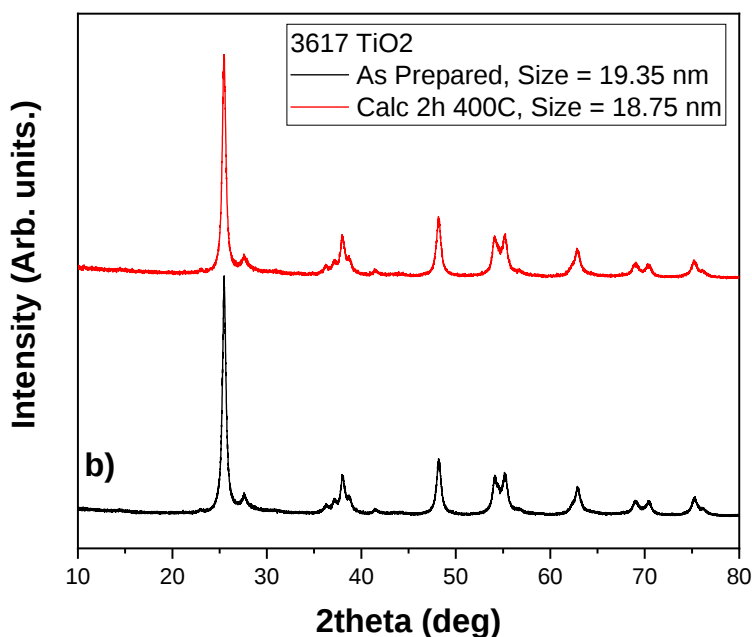
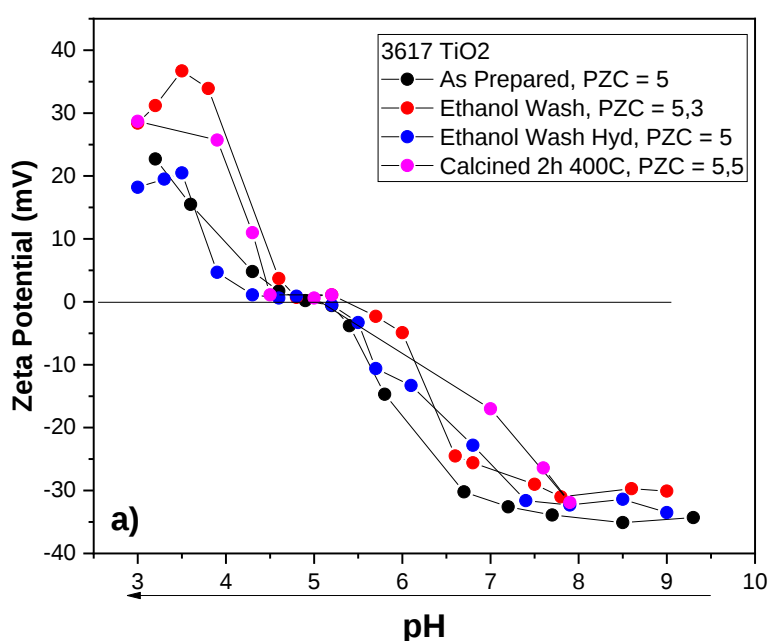


Εικόνα 4.8 Παραγόμενες ρίζες OH για διαφορετικά treatments του υλικού. Τα ενυδατωμένα (hydrated) δείγματα παρέμειναν σε νερό για 12 ώρες πριν την μέτρηση τους.

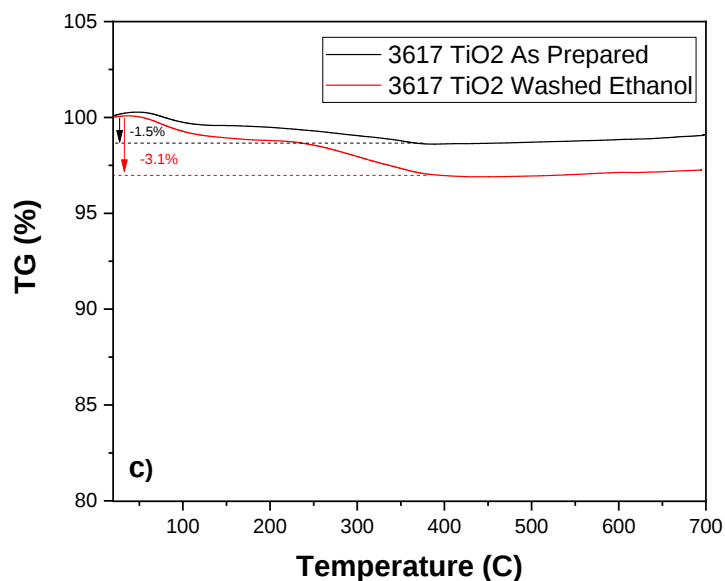
Τα φάσματα DMPO-OH δεν παρουσίασαν κάποια σημαντική διαφοροποίηση από την κλασσική τους μορφή (Εικ. 4.5a) γι' αυτό και δεν παρουσιάζονται. Αξίζει να σημειωθεί όμως ότι το θερμικά επεξεργασμένο #3313 ήταν το μόνο που παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση στην παραγωγή ριζών OH, σε σημείο όπου παρήγαγε την τριπλάσια ποσότητα από το υλικό as prepared! (Εικ. 4.8)

4.1.3 FSP - #3617

Το TiO₂ #3617 παράχθηκε με την μέθοδο FSP με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες καύσης που περιγράφονται για το FSP-made TiO₂ #3313. Ας δούμε τι αλλαγές ή μη εμφανίζονται στα πειράματα με αυτό σε σχέση με το #3313.



Εικόνα 4.9 a) Τίτλοδοτήσεις του υλικού TiO₂ #3617 από βασικές προς όξινες τιμές pH για διαφορετικές διεργασίες επεξεργασίας. Παρουσιάζονται το υλικό όπως παράχθηκε από το FSP, το υλικό έπειτα από θερμική και χημική επεξεργασία και το υλικό έπειτα από χημική επεξεργασία και ενυδάτωση για 12 ώρες. **b)** Περιθλασιγράμματα του υλικού #3617 όπως παράχθηκε από το FSP και έπειτα από θερμική επεξεργασία. Το μέγεθος του κρυσταλλίτη υπολογίστηκε με την εξίσωση Scherrer. **c)** Θερμοβαρυντική μέτρηση του υλικού #3617 όπως παράχθηκε από το FSP και έπειτα από χημική επεξεργασία. Παρουσιάζεται η απώλεια μάζας έπειτα από θέρμανση με ρυθμό 5C/min.



Αρχικά ας παρατηρήσουμε τις τιτλοδοτήσεις στην Εικόνα 4.9a. Το υλικό as prepared παρουσιάζει $pH_{p.z.c} = 5$, μισή μονάδα υψηλότερη τιμή σε σχέση με το #3313, κάτι το οποίο δεν είναι δραστική αλλαγή. Έπειτα από χημική επεξεργασία μεταβάλλεται στην $pH_{p.z.c} = 5.3$ ενώ μετά από θερμική επεξεργασία βλέπουμε $pH_{p.z.c} = 5.5$. Παρατηρούμε επίσης ότι οι επεξεργασίες «βοηθούν» την επιφάνεια να παράγει περισσότερες ενεργές επιφανειακές θέσεις σε τιμές pH χαμηλότερες από αυτές του $pH_{p.z.c}$ ενώ την «δυσκολεύουν» να κάνει το ίδιο σε τιμές pH υψηλότερες από αυτές του $pH_{p.z.c}$. Αυτό υποδεικνύεται στο γράφημα με την αυξομείωση κατά απόλυτη τιμή των τιμών του δυναμικού Ζήτα σε σχέση με το as prepared υλικό.

Στην Εικ. 4.9a παρουσιάζεται επίσης και η τιτλοδότηση του υλικού έπειτα από χημική επεξεργασία και ενυδάτωση, και φαίνεται να επιβεβαιώνεται η υπόθεση που κάναμε για πειράματα τέτοιου είδους παραπάνω, στην μελέτη του #3313. Φαίνεται δηλαδή ότι έπειτα από χημική επεξεργασία και ενυδάτωση η επιφάνεια του υλικού τείνει να επιστρέψει στην αρχική της κατάσταση, έτσι όπως ήταν το υλικό as prepared. Το πόρισμα αυτό δικαιολογείται από την εμφάνιση ίδιας ακριβώς τιμής $pH_{p.z.c} = 5$ και παρόμοιων τιμών Ζήτα Δυναμικού για το υλικό as prepared αλλά και για το υλικό έπειτα από χημική επεξεργασία και ενυδάτωση.

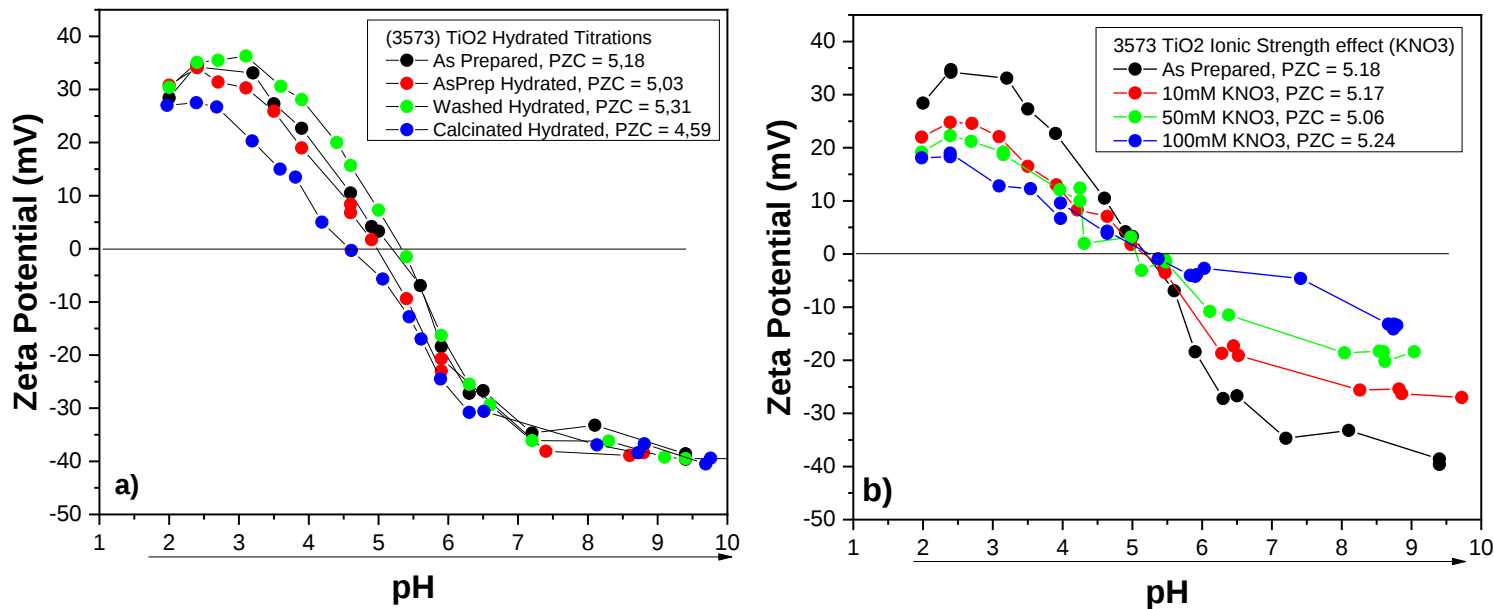
Τα περιθλασιγράμματα του υλικού όπως παράχθηκε και έπειτα από θερμική επεξεργασία (Εικ. 4.9b) δεν παρουσιάζουν κάτι διαφορετικό σε σχέση με τα υπόλοιπα που έχουμε δει έως τώρα (P25, #3313) ενώ από τις θερμοβαρυτικές μετρήσεις (Εικ. 4.9c) παρατηρείται μεγαλύτερη απώλεια μάζας στο υλικό έπειτα από χημική επεξεργασία σε σχέση με το υλικό όπως παράχθηκε.

Το γεγονός αυτό είναι λογικό και μπορεί να συμβεί για διάφορους λόγους. Πρώτον, όπως έχουμε αναφέρει, Το πλύσιμο με αιθανόλη μπορεί να έχει απομακρύνει υπολείμματα οργανικών ή ανόργανων ενώσεων (π.χ. πρόδρομες ενώσεις) που υπήρχαν στην επιφάνεια των σωματιδίων και που διαφορετικά δεν απομακρύνονταν στην αρχική μέτρηση (As Prepared). Η αιθανόλη μπορεί να έχει εκθέσει ενεργές θέσεις στην επιφάνεια που διευκολύνουν την αποσύνθεση. Επίσης, Η αιθανόλη μπορεί να έχει απορροφηθεί ή να έχει σχηματίσει δεσμούς με την επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Κατά τη θέρμανση, αυτή η αιθανόλη μπορεί να αποδομηθεί ή να εξατμιστεί, συμβάλλοντας σε μεγαλύτερη απώλεια μάζας. Τέλος, Η πλύση με αιθανόλη μπορεί να έχει αλλάξει την επιφανειακή χημεία (π.χ. οξείδια, υδροξείδια ή υδρογονωμένα είδη), τα οποία διασπώνται διαφορετικά.

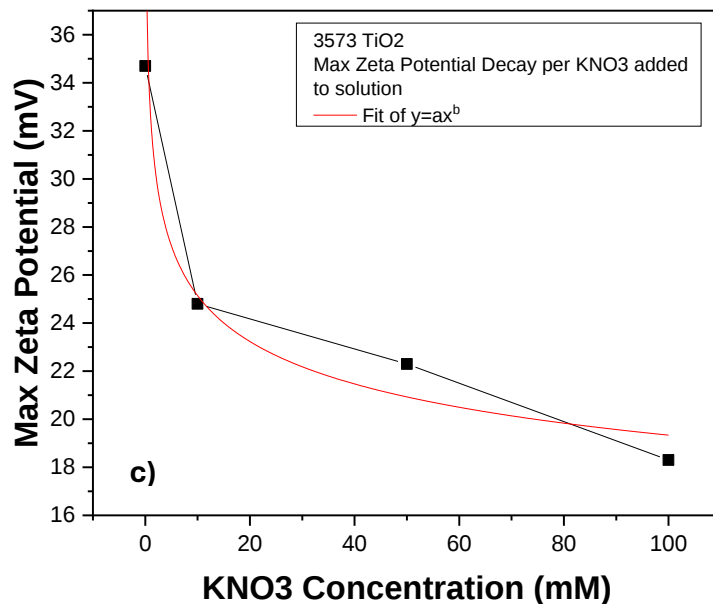
Αξίζει να σημειωθεί ότι έχει υπολογιστεί και η ειδική επιφάνεια του υλικού όπως παράχθηκε και έπειτα από θερμική επεξεργασία με την μέθοδο B.E.T. και είναι $SSA_{as\ prepared} = 74.040\ m^2/g$ και $SSA_{calcined} = 103.283\ m^2/g$. Τα διαγράμματα απορρόφησης και εκρόφησης για τον υπολογισμό της SSA παρουσιάζονται στο Παράρτημα για όλα τα υλικά που μετρήθηκαν.

4.1.4 FSP - #3573

Το TiO_2 #3573 συντέθηκε με τις ίδιες συνθήκες καύσης όπως και τα παραπάνω υλικά εκτός από μία διαφορετική συνθήκη. Το αέριο περιένδυσης O_2 με ρυθμό 5lt/min.



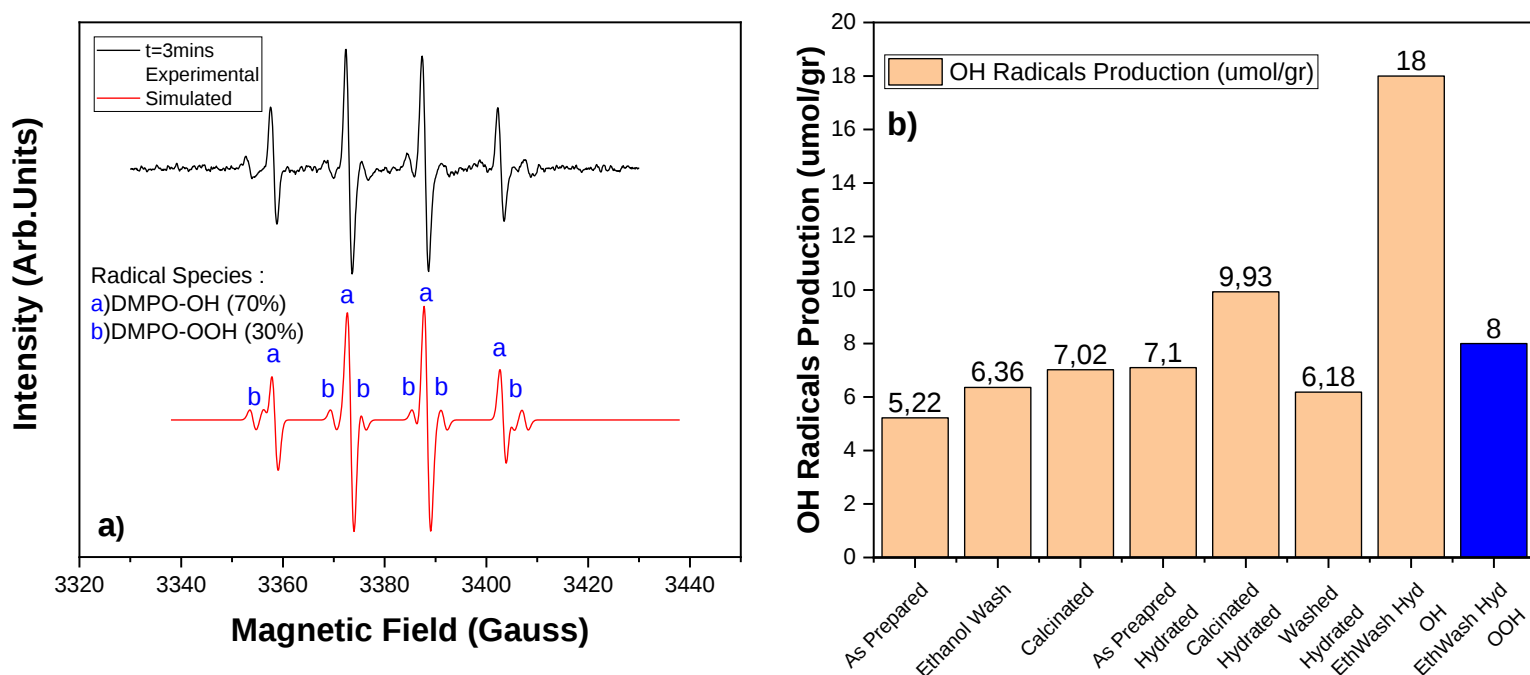
Εικόνα 4.10 a) Τιτλοδοτήσεις του υλικού TiO_2 από όξινες προς βασικές τιμές pH έπειτα από ενυδάτωση 12 ωρών. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε για κάθε μία από τις βασικές διεργασίες του υλικού **b)** Τιτλοδοτήσεις του υλικού από όξινες προς βασικές τιμές pH με διαφορετική ιοντική ισχύ. **c)** Γράφημα της πτώσης του Δυναμικού Ζήτα καθώς η ιοντική ισχύς στο διάλυμα αυξάνεται μαζί με ένα Fit της εξίσωσης $y = ax^b$.



Παρατηρούμε αρχικά την Εικ. 4.10a όπου βλέπουμε τα αποτελέσματα μετρήσεων Ζήτα Δυναμικού για τιτλοδοτήσεις από όξινες προς βασικές τιμές pH. Τα δείγματα που μετρήθηκαν παρέμειναν ενυδατωμένα για 12 ώρες πριν την μέτρηση. Κάθε διεργασία φαίνεται να παρουσιάζει παρόμοιες

τιμές δυναμικού Ζήτα και σημείο μηδενικού φορτίου PZC, εκτός από το δείγμα που υπέστη θερμική επεξεργασία και έπειτα ενυδάτωση. Για το δείγμα αυτό, οι τιμές του Δυναμικού Ζήτα είναι ελαττωμένες σε όξινες τιμές pH και το PZC είναι χαμηλότερο.

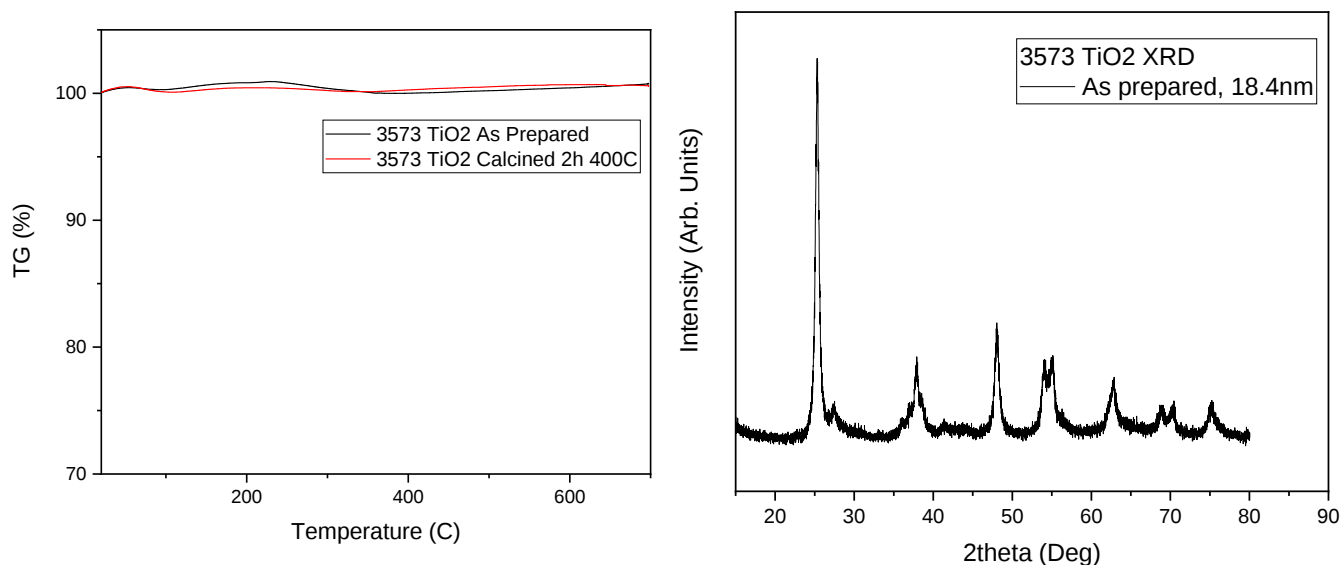
Στις Εικ. 4.10b και 4.10c παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων δυναμικού Ζήτα σε υδατικό διάλυμα με Ιοντική Ισχύ. Παρατηρούμε ότι η αύξηση της Ιοντικής ισχύς προκαλεί μείωση κατά απόλυτη τιμή του Δυναμικού Ζήτα στις όξινες και βασικές περιοχές της κλίμακας pH, ενώ επηρεάζει ελάχιστα τις τιμές του δυναμικού στις περιοχές pH κοντά στην τιμή $pH_{PZC} = 5.2$. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με την θεωρία καθώς η αύξηση της ιοντικής ισχύς συνεπάγεται μείωση του πάχους του στρώματος διάχυσης και άρα η πτώση του επιφανειακού δυναμικού γίνεται όλο και πιο απότομη όσο απομακρυνόμαστε από την επιφάνεια. Έτσι, οι τιμές του Δυναμικού Ζήτα, το οποίο μετριέται στο επίπεδο Διάτμησης (shear plane), αναμένονται χαμηλότερες.



Εικόνα 4.11 α) Μέτρηση EPR του δείγματος έπειτα από πλύσιμο με αιθανόλη και ενυδάτωση. Παρουσιάζεται το πειραματικό φάσμα και το προσομοιωμένο με βοήθεια της βιβλιοθήκης easy-spin στο MATLAB. Το φάσμα αποτελείται από μια μίξη OH και OOH ριζών με τις OH να υπερισχύουν. Οι τανυστές A για τις ρίζες OH είναι οι γνωστοί [15 15] ενώ για τις OOH ρίζες $A = [16 \ 19 \ 2.7]$. **β)** Παραγόμενες ρίζες του υλικού για κάθε μία διεργασία.

Στην Εικ. 4.11α παρατηρούμε την μέτρηση EPR του δείγματος έπειτα από πλύσιμο με αιθανόλη και ενυδάτωση. Εκτός από ρίζες υδροξυλίου OH αναπτύχθηκαν και ρίζες σουπεροξειδίου OOH με τιμές τανυστή $A = [16 \ 19 \ 2.7]$, ενώ στην εικόνα b) παρουσιάζεται η παραγωγή ριζών για κάθε μία από τις διεργασίες.

Από την περίθλαση ακτίνων-Χ υπολογίζεται το μέγεθος του σωματίου στα 18.4 nm ενώ από τις θερμοβαρυτικές μετρήσεις δεν παρουσιάζεται κάποια διαφορά μεταξύ των δύο διεργασιών που παρουσιάζονται (Εικ 4.12)



Εικόνα 4.12 Θερμοβαρυτικές μετρήσεις του υλικού όπως παράχθηκε από το FSP και έπειτα από θερμική επεξεργασία 2 ωρών στους 400 C (Αριστερά) και περιθλασίγραμμα μαζί με το μέγεθος κρυσταλίτη που υπολογίστηκε από την εξίσωση Scherrer (Δεξιά)

4.1.5 – FSP-φτιαγμένες Κβαντικές Τελείες TiO_2 (#3764).

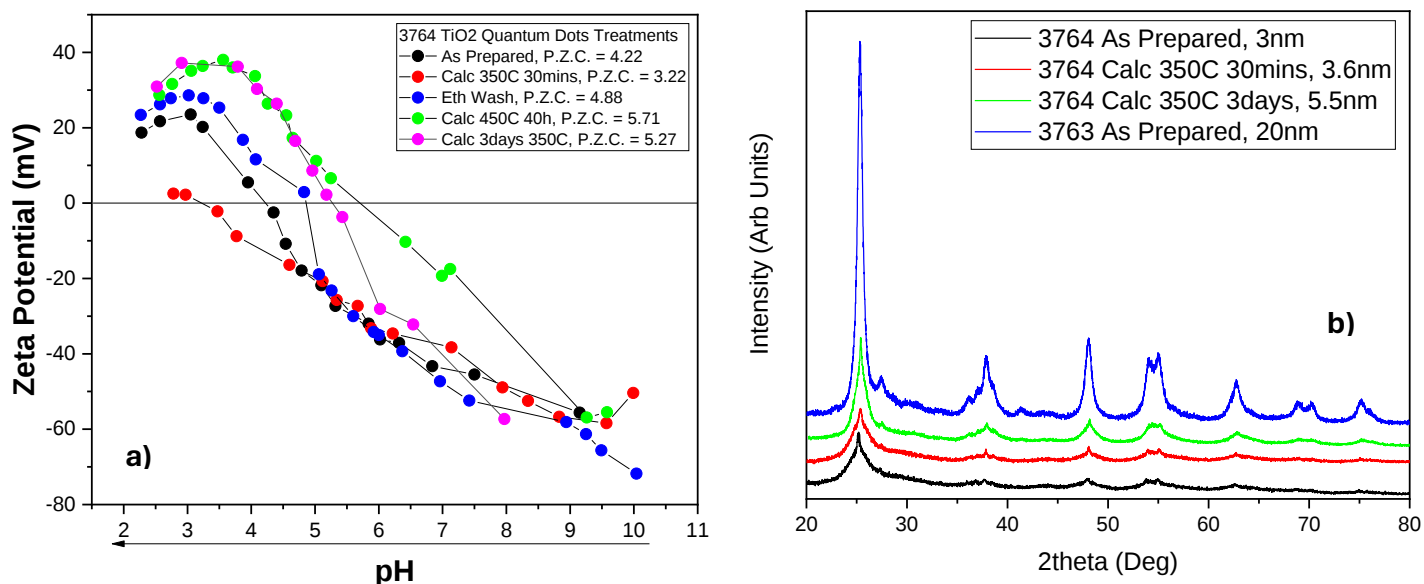
Τα τελευταία δείγματα της οικογένειας TiO_2 που παρουσιάζονται είναι κβαντικές τελείες παραγμένες από το FSP με πρωτοποριακή μέθοδο που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο μας[1]. Η μελέτη τους έγινε με πολλές διαφορετικές θερμικές επεξεργασίες για λεπτομερή ανάλυση σχετικά με την διαφορά μεγέθους των σωματιδίων. Οι διαφορετικές θερμικές επεξεργασίες είναι οι εξής :

1. Ψήσιμο 350 C, 30 λεπτά
2. Ψήσιμο 350 C, 3 μέρες
3. Ψήσιμο 450 C. 40 ώρες

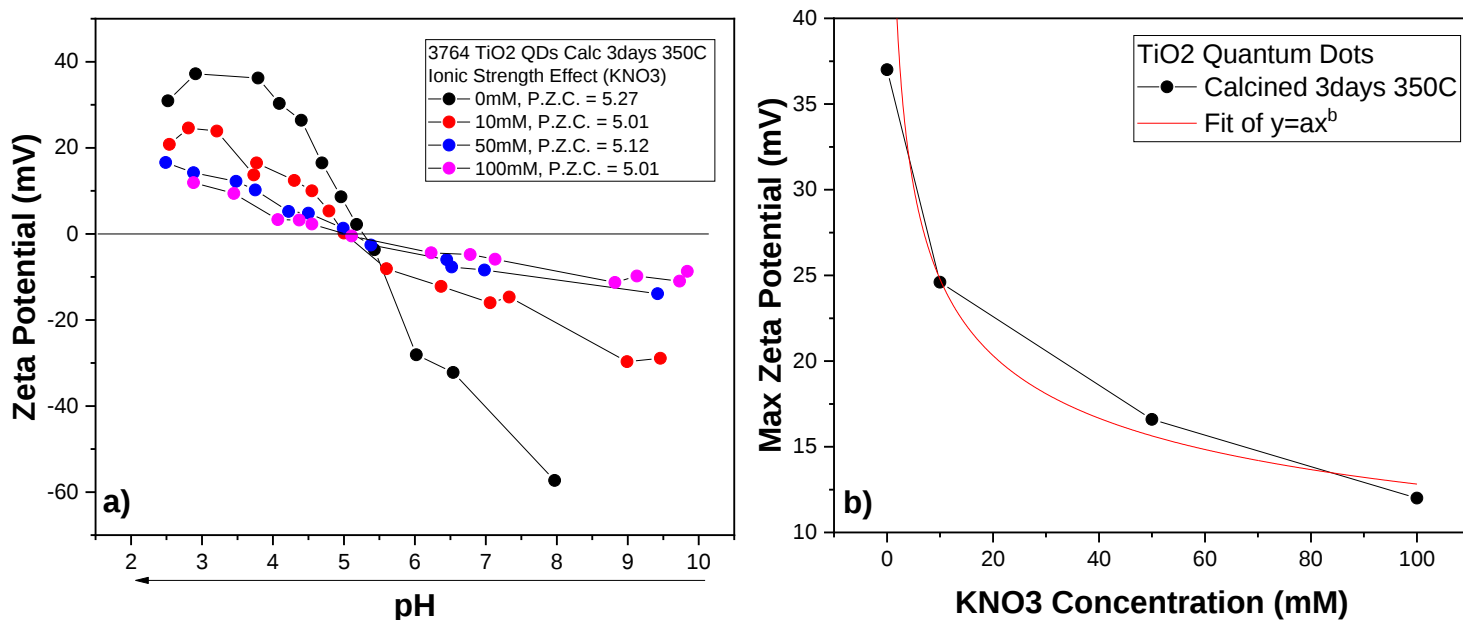
Επίσης, έγινε και το κλασσικό πλύσιμο με αιθανόλη. Από τις διαφορετικές τιτλοδοτήσεις (Εικ.4.13a) παρατηρούνται διαφοροποιήσεις της τιμής pH_{pzc} σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα TiO_2 που μελετήθηκαν. Σημαντική διαφορά αποτελεί το δείγμα έπειτα από Ψήσιμο 450C για 40 ώρες, το οποίο τείνει να παρουσιάζει μη-αμφοτερική συμπεριφορά σύμφωνα με το γράφημα της μέγιστης ανάπτυξης Δυναμικού Ζήτα συναρτήσεως της Ιοντικής ισχύς (Εικ.4.16b).

Στην συνέχεια παρουσιάζεται το περιθλασίγραμμα των διαφορετικών διεργασιών (Εικ. 4.13b) μαζί με ένα bulk TiO_2 για σύγκριση (#3763) και έπειτα οι μετρήσεις παραγωγής ριζών. Οι ρίζες

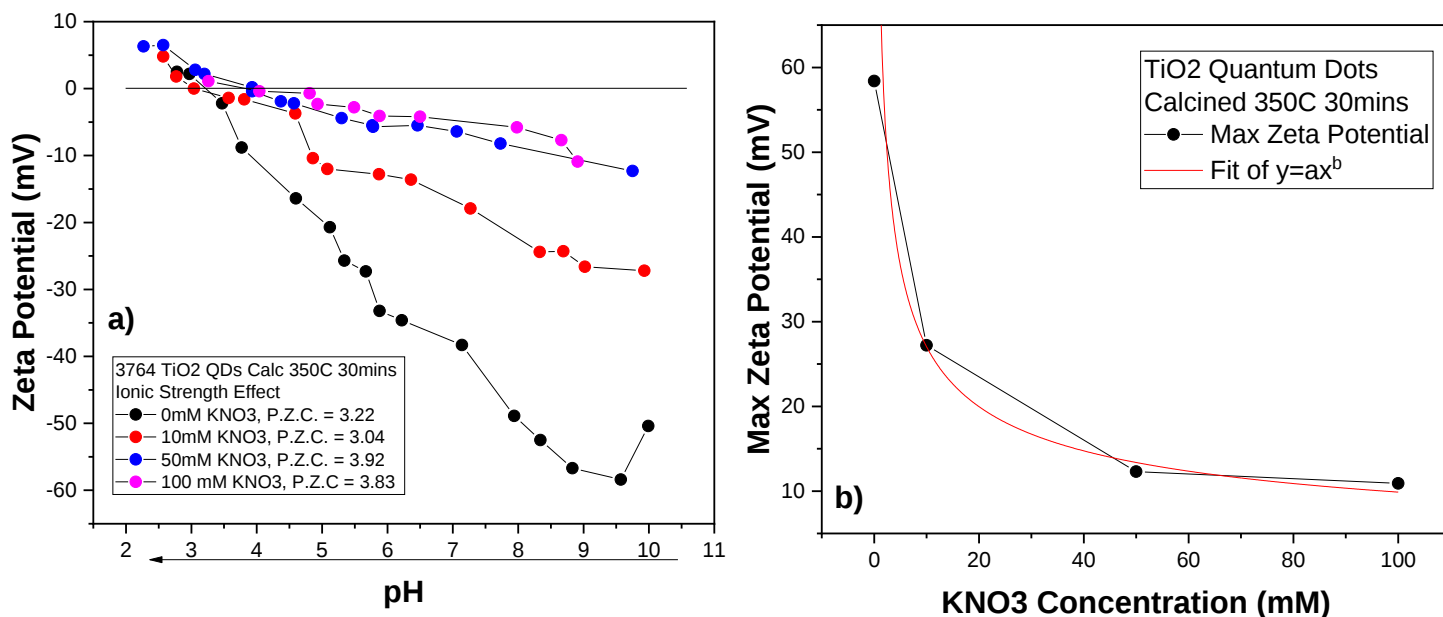
παράχθηκαν με την κλασική μέθοδο φωτοδιέγερσης του ημιαγωγού (Εικ.4.17) αλλά και με την αντίδραση Fenton και φώτο-Fenton (Εικ.4.18), σύμφωνα με την οποία οι τιμές αυξάνονται σημαντικά, όπως είναι αναμενόμενο σύμφωνα με την θεωρία. Τα πειράματα επαναλήφθηκαν σε δύο διαφορετικές τιμές pH, pH = 3 και pH =9, για κάθε διαφορετική μέθοδο παραγωγής ριζών.



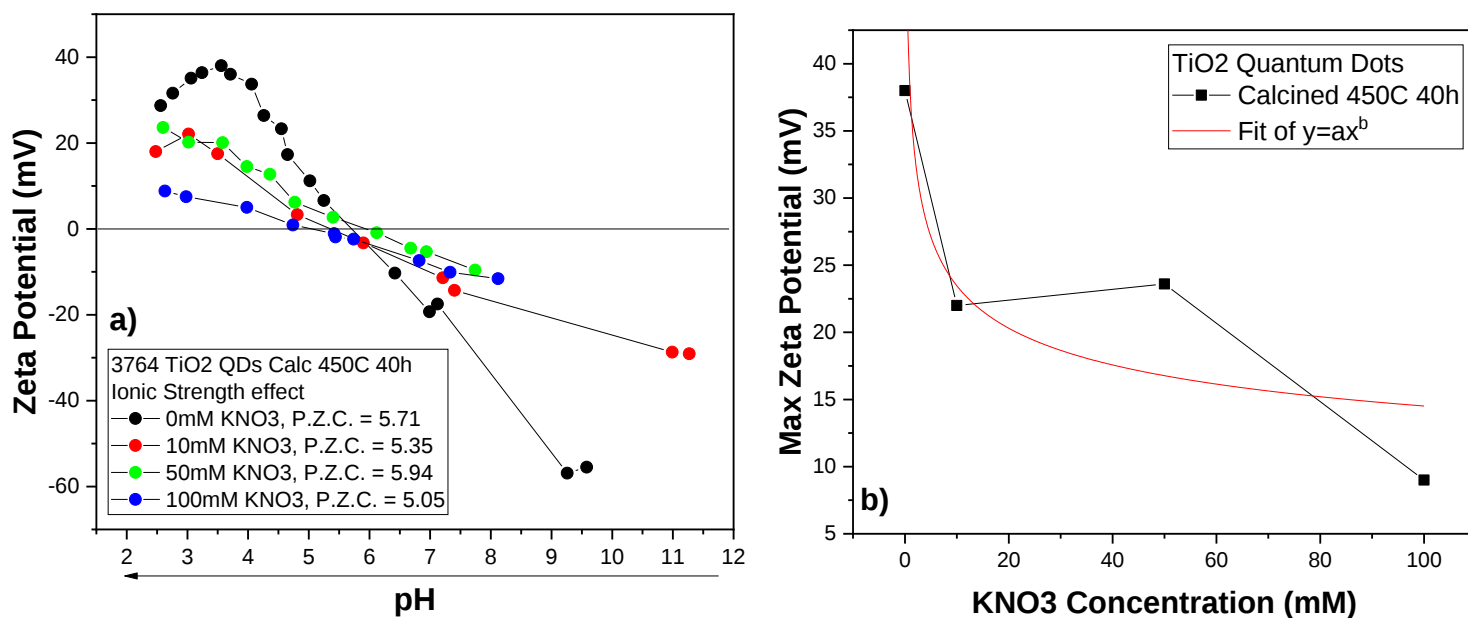
Εικόνα 4.13 α) Τιτλοδοτήσεις κβαντικών τελειών TiO₂ έπειτα από διαφορετικές επεξεργασίες. Το υλικό όπως παράχθηκε, Ψήσιμο 350 C για 30 λεπτά, ψήσιμο 350 C για 3 μέρες, ψήσιμο 450 C για 40 ώρες και πλύσιμο με αιθανόλη. **β)** Περιθλασιγράμματα των διαφορετικών επεξεργασιών του υλικού και τα διαφορετικά μεγέθη που προκύπτουν από κάθε διεργασία.



Εικόνα 4.14 α) Τιτλοδοτήσεις Ιοντικής ισχύος του υλικού έπειτα από θερμική επεξεργασία ψησίματος στους 350C για 3 ημέρες **β)** Γραφική παράσταση της μέγιστης ανάπτυξης δυναμικού ζήτα συναρτήσει τις εφαρμοζόμενης ιοντικής ισχύος μαζί με fit της συνάρτησης $y = ax^b$



Εικόνα 4.15 α) Τιτλοδοτήσεις Ιοντικής ισχύος του υλικού έπειτα από θερμική επεξεργασία ψησίματος στους 350C για 30 λεπτά. **β)** Γραφική παράσταση της μέγιστης ανάπτυξης δυναμικού ζήτα συναρτήσει τις εφαρμοζόμενης ιοντικής ισχύος μαζί με fit της συνάρτησης $y = ax^b$

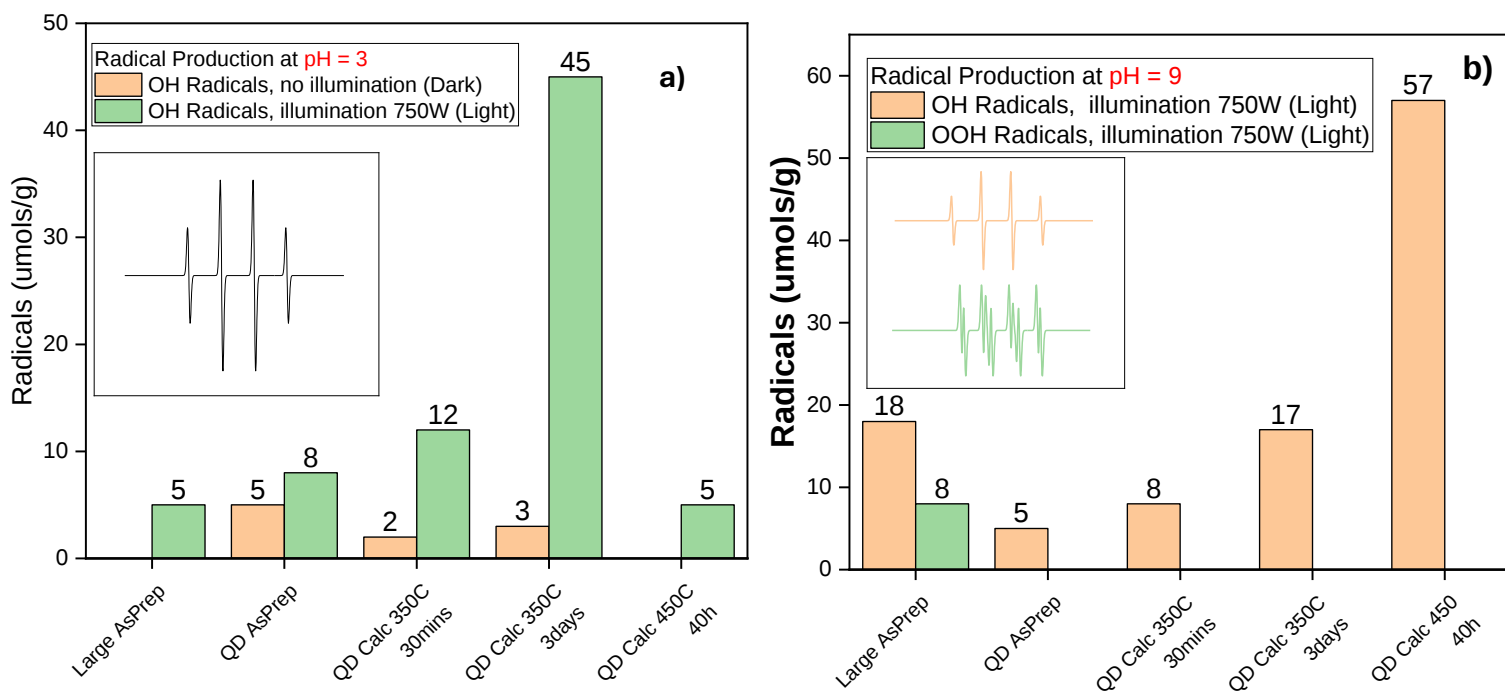


Εικόνα 4.16 α) Τιτλοδοτήσεις Ιοντικής ισχύος του υλικού έπειτα από θερμική επεξεργασία ψησίματος στους 450C για 40 ώρες. **β)** Γραφική παράσταση της μέγιστης ανάπτυξης δυναμικού ζήτα συναρτήσει τις εφαρμοζόμενης ιοντικής ισχύος μαζί με fit της συνάρτησης $y = ax^b$

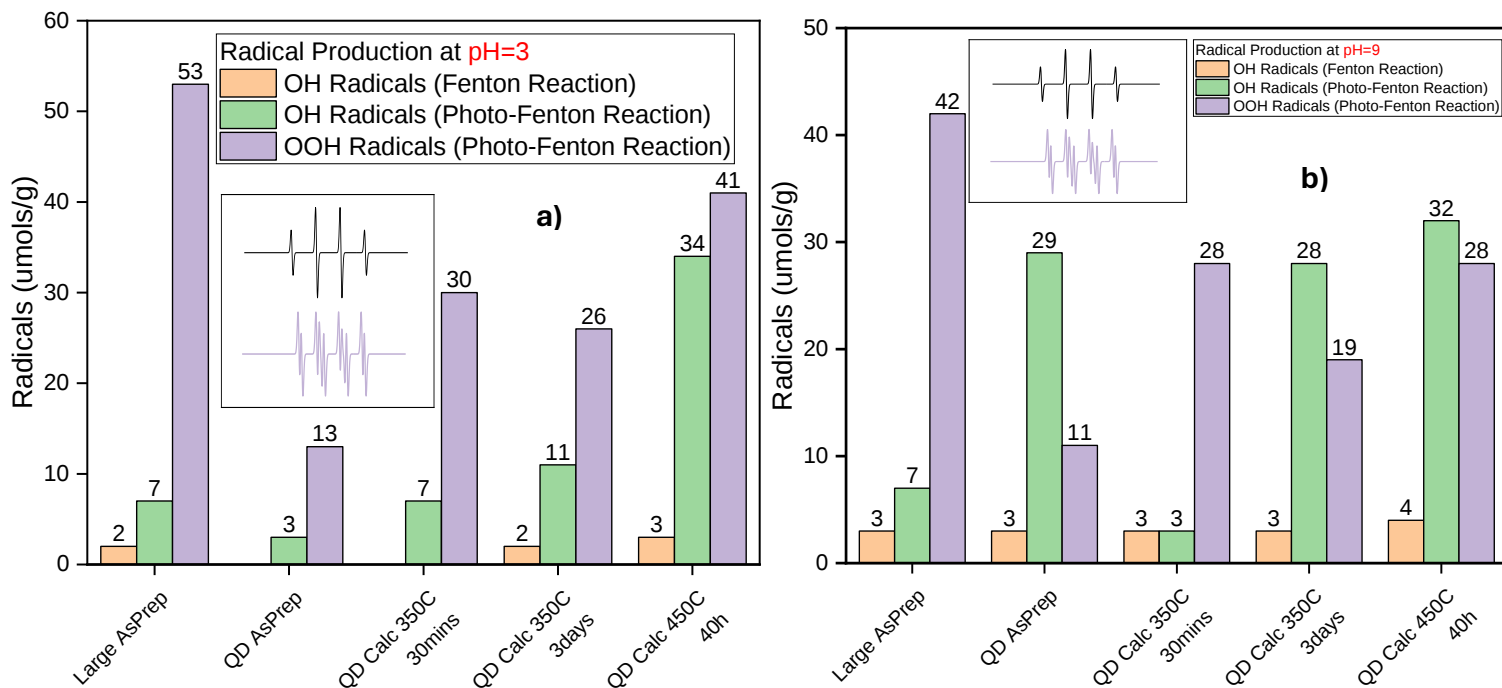
Από την τιτλοδότηση του υλικού όπως παράχθηκε από το FSP βλέπουμε την εμφάνιση της τιμής $pH_{PZC} = 4.22$ (Εικ. 4.13a), μια τιμή σημαντική χαμηλότερη από τα υπόλοιπα υλικά TiO_2 που μελετήθηκαν, των οποίων οι τιμές pH_{PZC} παρατηρήθηκαν στο εύρος $pH=5$ με $pH=6$. Έπειτα από την χημική διεργασία παρατηρούμε ότι η τιμή αυτή ανεβαίνει, όπως είναι αναμενόμενο και σημειώνεται $pH_{PZC} = 4.88$.

Για τις τρεις διαφορετικές θερμικές επεξεργασίες του υλικού μελετήθηκε και η επίδραση της Ιοντικής Ισχύος σε κάθε περίπτωση. Στην Εικ. 4.14 παρουσιάζεται το υλικό έπειτα από ψήσιμο στους 350C για 3 ημέρες με τιμή $pH_{PZC} = 5.27$ και αμφοτερική συμπεριφορά η οποία επιβεβαιώνεται από το γράφημα του μέγιστου δυναμικού Ζήτα συναρτήσεως της συγκέντρωσης της ιοντικής ισχύος (KNO_3) όπως έχουμε περιγράψει. Στην περίπτωση της θερμικής επεξεργασίας ψησίματος στους 350C για 30 λεπτά (Εικ. 4.15) ο αμφοτερικός χαρακτήρας επιβεβαιώνεται και πάλι όμως παρατηρείται $pH_{PZC} = 3.22$, τιμή εξαιρετικά χαμηλή για υλικό της οικογένειας TiO_2 . Η τελευταία θερμική επεξεργασία, ψήσιμο στους 450C για 40 ώρες παρουσιάζεται στην Εικ. 4.16 και παρατηρείται $pH_{PZC} = 5.71$. Σύμφωνα με την Ει. 4.16b όμως, το υλικό αυτό δεν παρουσιάζει αμφοτερική επιφάνεια καθώς δεν επιβεβαιώνεται η συμπεριφορά $Max\ Zeta = (Ionic\ Strength)^{1/2}$.

Οι δύο αυτές ιδιαιτερότητες που παρατηρήθηκαν, δηλαδή το εξαιρετικά χαμηλό PZC και η άρση της αμφοτερικότητας στις θερμικές επεξεργασίες οφείλονται κατά κύριο λόγο στο μέγεθος του υλικού το οποίο είναι 3 nm. Το εξαιρετικά χαμηλό αυτό μέγεθος οδηγεί στην εμφάνιση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των κβαντικών τελειών και στην περίπτωση μας θα μπορούσαμε να πούμε ότι φτάνουμε στο όριο της θεωρίας των Gouy-Chapman μιας και ποτέ δεν έχει εφαρμοστεί για τόσο μικρά νανοσωματίδια.



Εικόνα 4.17 Παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου OH και υπεροξειδίου OOH με φωτισμό και χωρίς φωτισμό του δείγματος για όλες τις διεργασίες. Το δείγμα που σημειώνεται ως Large αναφέρεται σε ένα bulk TiO_2 μεγέθους 20nm. **α)** Μετρήσεις σε $pH = 3$ **β)** Μετρήσεις σε $pH = 9$.

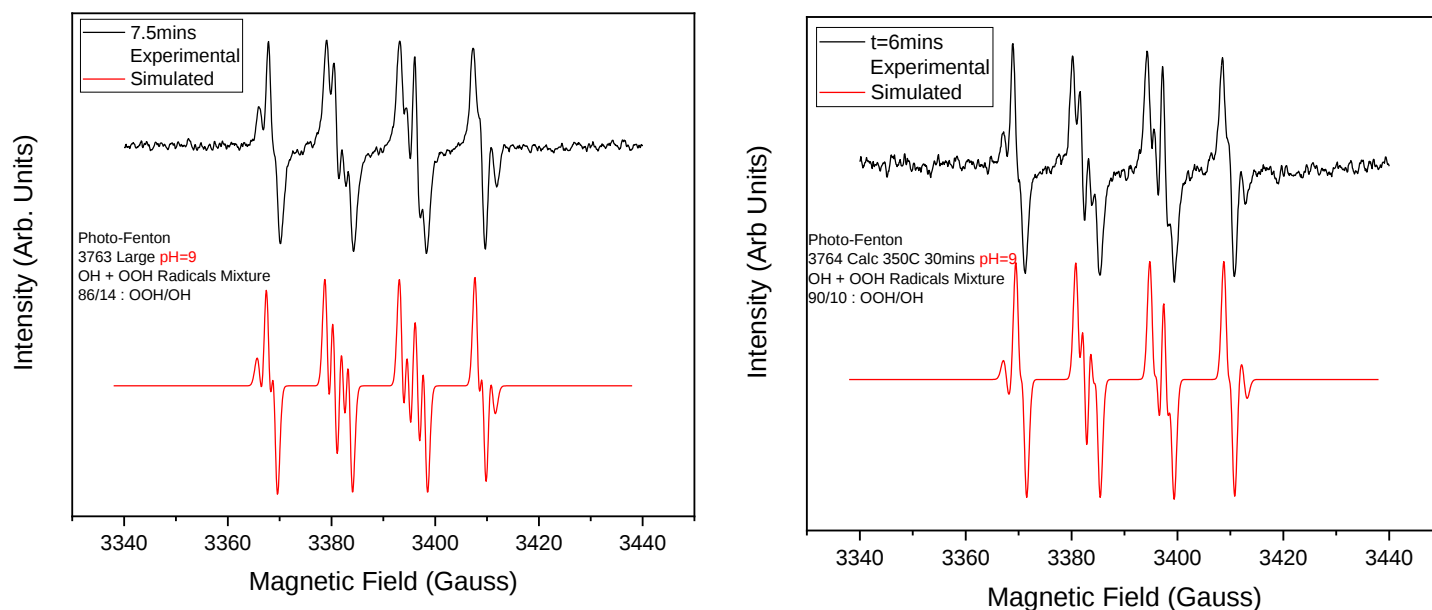


Εικόνα 4.18 Παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου OH και υπεροξειδίου OOH με την αντίδραση Fenton και Photo-Fenton για όλες τις διεργασίες. Το δείγμα που σημειώνεται ως Large αναφέρεται σε ένα bulk TiO₂ μεγέθους 20nm. **α)** Μετρήσεις σε pH = 3 **β)** Μετρήσεις σε pH = 9.

Στην Εικ. 4.17 παρατηρούμε τα πειράματα παραγωγής ριζών με την τεχνική Spin Trapping της φασματοσκοπίας EPR με φωτοδιέγερση του ημιαγωγού για όλες τις διαφορετικές διεργασίες σε δύο διαφορετικές τιμές pH, pH=3 και pH = 9. Στην περίπτωση όπου pH=3 (Εικ. 4.17α) παρατηρούμε ότι ανιχνεύθηκαν μόνο ρίζες υδροξυλίου OH με μέγιστη παραγωγή στο ψήσιμο 350C για 3 ημέρες. Επίσης, μια σημαντική παρατήρηση είναι η παραγωγή ριζών ακόμα και χωρίς φωτισμό του ημιαγωγού, κάτι που δεν παρατηρήθηκε σε άλλα δείγματα TiO₂. Στην περίπτωση pH = 9 (Εικ. 4.17b), τα δείγματα κβαντικών τελειών εμφάνισαν μόνο ρίζες OH (σε αντίθεση με το δείγμα Large που παρήγαγε και ρίζες OOH) σε παρόμοιες τιμές με την περίπτωση pH=3. Στην περίπτωση pH=9 όμως το καλύτερο δείγμα για παραγωγή ριζών ήταν αυτό που υπέστη ψήσιμο στους 450 C για 40 ώρες.

Στην Εικ. 4.18 παρατηρούμε τα αντίστοιχα πειράματα αλλά αυτήν την φορά η παραγωγή ριζών έγινε χρησιμοποιώντας την αντίδραση Fenton και φώτο-Fenton. Η αντίδραση Fenton από μόνη της δεν αρκεί για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ριζών (στην περίπτωση του TiO₂) όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα, ανεξαρτήτως της τιμής pH του διαλύματος. Υποβοηθώντας όμως την αντίδραση με φως (αντίδραση φώτ-Fenton) παρατηρούμε υψηλή παραγωγή ριζών και στις δύο περιοχές pH. Διαφοροποίηση όμως παρατηρείται σχετικά με το είδος της παραγόμενης ρίζας. Δηλαδή, σε τιμές pH=3 με την αντίδραση φώτο-Fenton φαίνεται να ευνοείται η παραγωγή ριζών OOH ενώ σε τιμές pH=9 ευνοείται η παραγωγή ριζών OH.

Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα μεικτών σημάτων (σήματα που εμπεριέχουν ρίζες OH μαζί με ρίζες OOH) παρουσιάζονται παρακάτω. Για τα φάσματα αυτά έπρεπε να γίνει αναλυτική ποσοτικοποίηση στο πρόγραμμα MATLAB για να εξακριβωθεί το ποσοστό του σήματος που αντιστοιχεί σε ρίζες OH και το ποσοστό που αντιστοιχεί σε OOH. Έπειτα, μπορεί να γίνει η ποσοτικοποίηση. Στην Εικ.4.19α παρατηρούμε ένα μεικτό σήμα ριζών OH και OOH με τανυστές $A_{OH} = [15 \ 15]$ και $A_{OOH} = [14.5 \ 11.4 \ 1.25]$ με αναλογία ριζών OOH/OH : 88/14 ενώ στην Εικ. 4.19b ένα μεικτό σήμα με τανυστές $A_{OH} = [15 \ 15]$ και $A_{OOH} = [14 \ 11.45 \ 1.1]$ και αναλογία OOH/OH : 90/10



Εικόνα 4.19 Παραδείγματα μεικτών σημάτων κατά την μέτρηση παραγόμενων ριζών υδροξυλίου OH και υπεροξειδίου OOH με την αντίδραση Photo-Fenton. **α)** 3763 Large : $A_{OH} = [15 \ 15]$ και $A_{OOH} = [14.5 \ 11.4 \ 1.25]$ με αναλογία ριζών OOH/OH : 88/14 **β)** 3764 Calc 350C 30mins : $A_{OH} = [15 \ 15]$ και $A_{OOH} = [14 \ 11.45 \ 1.1]$ και αναλογία OOH/OH : 90/10 .

Υπόλοιπες πειραματικές μετρήσεις χαρακτηρισμού των κβαντικών τελειών παρουσιάζονται στο Παράρτημα.

4.1.6 Συσχέτιση επιφανειακών ποσοτήτων - TiO_2 .

Έχοντας παρουσιάσει τα πειραματικά δεδομένα για το TiO_2 μπορούμε να προχωρήσουμε στην συσχέτιση των επιφανειακών ποσοτήτων. Τελικός στόχος είναι να συνδέσουμε την πληροφορία που μας δίνουν οι πειραματικές τεχνικές της Ηλεκτροφορητικής Σκέδασης Φωτός (τιτλοδοτήσεις) και του Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR). Αυτό γίνεται ως εξής:

Ηλεκτροφορητική Σκέδαση Φωτός (Τιτλοδοτήσεις)

Έχοντας πραγματοποιήσει τις τιτλοδοτήσεις των διαφορετικών υλικών, μπορούμε να εφαρμόσουμε την θεωρία Gouy-Chapman για να υπολογίσουμε το επιφανειακό φορτίο σ (Cb/m²) στην επιφάνεια του υλικού χρησιμοποιώντας την τιμή του Δυναμικού Ζήτα. Έπειτα, διαιρώντας με το στοιχειώδες φορτίο του ηλεκτρονίου, υπολογίζουμε το συνολικό πλήθος των ομάδων $\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{nm}^2$. Γνωρίζοντας την SSA του υλικού (Παράρτημα) μπορούμε να μετατρέψουμε αυτήν την πληροφορία σε $\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{g}$ ($\times 10^{18}$) σύμφωνα με την εξίσωση 2.31. Οι υπολογισμοί αυτοί έχουν αναλυθεί στην Παράγραφο 2.1.8.

Υπενθυμίζεται ότι η θεωρία Gouy-Chapman εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου υπάρχει ηλεκτρολύτης στο διάλυμα επομένως χρησιμοποιούνται αυστηρά και μόνο τα δεδομένα από πειράματα ιοντικής ισχύς **I = 0.01M KNO₃**. Έτσι, οι επιφανειακοί υπολογισμοί για το TiO₂ πινακοποιούνται παρακάτω όπου σημειώνεται η μέγιστη τιμή του δυναμικού ζ που αναπτύχθηκε, η τιμή pH_{PZC}, το επιφανειακό φορτίο σ και οι επιφανειακές ομάδες $\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{nm}^2$.

Υλικό	Max ζ (mV)	pH _{PZC}	σ (Cb/m ²)	$\equiv\text{SOH}/\text{nm}^2$
FSP-#3573	25	5.2	0.012	0.075
#3764 Calc 350C 30 mins	27.2	3.04	0.013	0.08
#3764 Calc 350C 3 days	29.7	5.01	0.014	0.09

Πίνακας 4.1 Επιφανειακές ποσότητες για υλικά TiO₂ υπό την επίδραση Ιοντικής Ισχύος I = 0.01M KNO₃. Οι τιμές υπολογίστηκαν με την θεωρία Gouy-Chapman.

Ηλεκτρονικός Παραμαγνητικός Συντονισμός (EPR)

Έχοντας πραγματοποιήσει πειράματα παγίδευσης Σπιν φασματοσκοπίας EPR, γίνεται ποσοτικοποίηση των φασμάτων για εξαγωγή πληροφορίας της παραγωγής ριζών υδροξυλίου OH (μmols/g) (Αναλύεται στην παράγραφο 2...). Έτσι, στον Πίνακα 4.2 σημειώνονται οι τιμές μέγιστης παραγωγής ριζών •OH που αναπτύχθηκαν στα υλικά.

Πίνακας 4.2 Μέγιστη παραγωγή ριζών Υδροξυλίου που παρατηρήθηκε στα Υλικά από πειράματα φασματοσκοπία EPR .

Υλικό	Max •OH Production (μmol/g)
FSP-#3573	5
#3764 Calc 350C 30 mins	12
#3764 Calc 350C 3 days	45

Σύγκριση/Συσχέτιση των τεχνικών

Τώρα θέλουμε να πραγματοποιήσουμε σύγκριση/συσχέτιση των αποτελεσμάτων των δύο τεχνικών. Από τις τιτλοδοτήσεις γνωρίζουμε τις επιφανειακές ομάδες $\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{nm}^2$ των υλικών και από την φασματοσκοπία EPR γνωρίζουμε πόσες από αυτές δρουν ενεργά στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου •OH. Για να γίνει η συσχέτιση χρειάζεται μια τελευταία μετατροπή, έτσι ώστε οι τελικές ποσότητες που συγκρίνουμε να έχουν την ίδια μονάδα μέτρησης, η οποία είναι μmols/g. Όπως αναφέρεται παραπάνω, οι $\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{nm}^2$ μπορούν να μετατραπούν σε $\equiv\text{SOH}_{\text{total}}/\text{g}$ ($\times 10^{18}$) χρησιμοποιώντας την SSA του υλικού. Η ποσότητα αυτή με την σειρά της μπορεί να μετατραπεί σε $\equiv\text{SOH}_{\text{total}}$ (mol/g) διαιρώντας με τον αριθμό Avogadro N_A (6.022×10^{23}). Έτσι, μπορεί πλέον να γίνει σύγκριση των δύο ποσοτήτων. Οι ποσότητες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3 μαζί με τον λόγο παραγωγής ριζών •OH / επιφανειακή θέση $\equiv\text{SOH}/\text{nm}^2$.

Υλικό	$\equiv\text{SOH}$ (μmol/g)	•OH Production EPR (μmol/g)	•OH/ $\equiv\text{SOH}$
FSP-#3573	13	5	0.4
#3764Calc 350C 30 mins	50	12	0.2
#3764 Calc 350C 3 days	39	45	1.5

Πίνακας 4.3 Τελική συσχέτιση/σύγκριση επιφανειακών ποσοτήτων για τα υλικά TiO₂

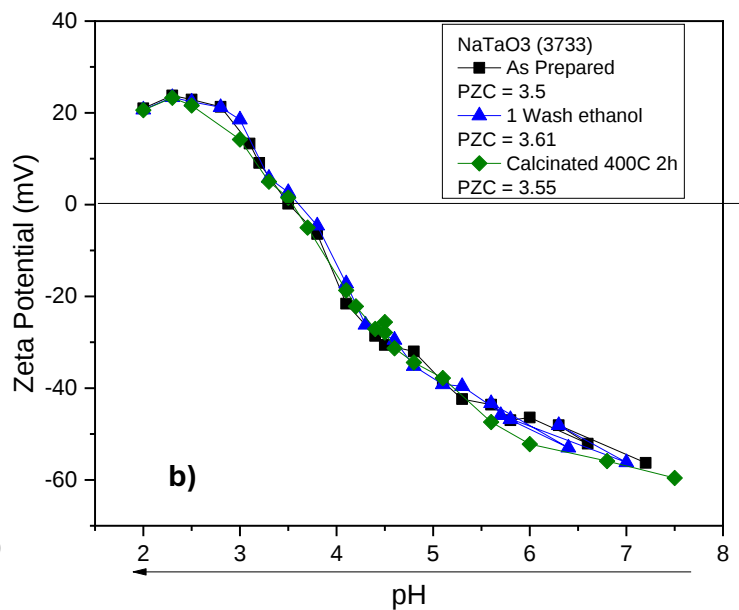
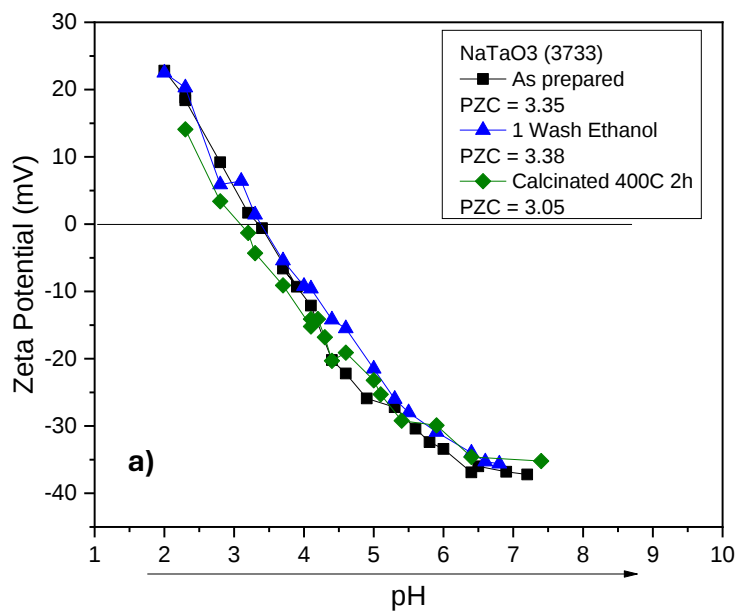
Από τον Πίνακα 4.3 παρατηρούμε ότι το FSP-#3573 ($\approx 20\text{nm}$) έχει $13\ \mu\text{mols/g}$ επιφανειακές θέσεις $\equiv\text{SOH/nm}^2$ οι οποίες παρήγαγαν $5\ \mu\text{mols/g}$ ρίζες Υδροξυλίου $\bullet\text{OH}$ και ο λόγος παραγωγής ρίζας ανά επιφανειακή θέση είναι 0.4. Οι κβαντικές τελείες TiO_2 (3nm) παρουσιάζουν μεγαλύτερο αριθμό επιφανειακών θέσεων $\equiv\text{SOH/nm}^2$ λόγω του εξαιρετικά μικρού μεγέθους τους το οποίο συνεπάγεται πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια SSA (Παράρτημα). Η θερμική διεργασία ψησίματος στους 350°C για 30 λεπτά παρουσιάζει μικρότερο λόγο παραγωγής ριζών ανά επιφανειακή θέση από το bulk TiO_2 #3573 ενώ στην διεργασία ψησίματος στους 350°C για 3 μέρες παρατηρείται κάτι ιδιαίτερο. Φαίνεται η παραγωγή ριζών $\bullet\text{OH}$ να είναι μεγαλύτερη από το πλήθος των επιφανειακών θέσεων $\equiv\text{SOH/nm}^2$. Το γεγονός αυτό αρχικά μοιάζει παράλογο, αλλά υπάρχει εξήγηση. Οι επιφανειακές θέσεις $\equiv\text{SOH/nm}^2$ υπολογίστηκαν με βάση τα πειραματικά δεδομένα τιτλοδότησης με ιοντική ισχύ KNO_3 $0.01\ \text{M}$ επομένως οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις της επιφάνειας είναι μειωμένες από την πραγματικότητα. Αυτό οδηγεί και σε έναν μειωμένο αριθμό επιφανειακών ομάδων $\equiv\text{SOH/nm}^2$. Αντιθέτως, στα πειράματα EPR δεν προστέθηκε κάποιος περαιτέρω ηλεκτρολύτης που να επηρεάζει την ιοντική ισχύ του υδατικού διαλύματος. Για τον λόγο αυτό, είναι πιθανό να παρατηρείται μεγαλύτερη παραγωγή ριζών $\bullet\text{OH}$ από τις επιφανειακές θέσεις $\equiv\text{SOH/nm}^2$ που υπολογίστηκαν με την θεωρία Gouy-Chapman και τα δεδομένα τιτλοδότησης.

4.2 Περοβσκίτες μορφής NaTaO_3

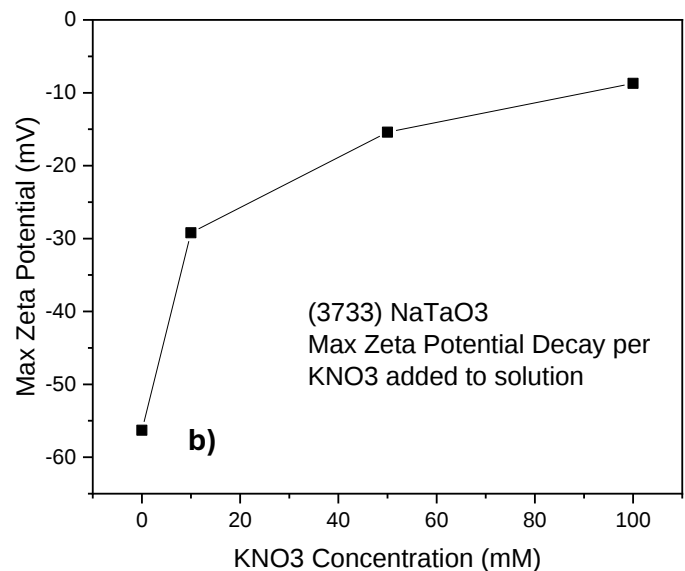
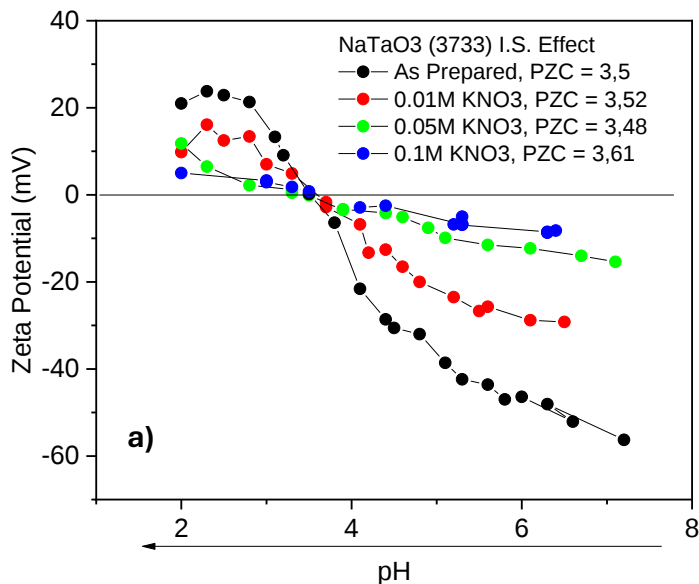
Από την παράγραφο αυτή και έπειτα, οι πειραματικές διατάξεις και συνθήκες σύνθεσης FSP των υλικών παραλείπονται μιας και δεν αποτελούν κύριο κομμάτι της έρευνας. Παρόλα αυτά αναφέρονται στον Πίνακα 3.2 του Κεφαλαίου 3. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για τα υλικά τύπου NaTaO_3

4.2.1 FSP - #3733

Στην Εικ. 4.20 παρουσιάζονται οι τιτλοδοτήσεις του υλικού #3733 για όλες τις βασικές διεργασίες που επιβάλουμε (όπως παράχθηκε από το FSP, χημική και θερμική επεξεργασία) από όξινες προς βασικές τιμές pH (Εικ. 4.20a) και το αντίστροφο (Εικ. 4.20b). Με μια πρώτη ματιά στην κλίμακα pH παρατηρούμε ότι σε σχέση με υλικά της οικογένειας TiO_2 , ο περοβσκίτης NaTaO_3 παρουσιάζει $\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 3-3.5$ [51], τιμή σημαντικά χαμηλότερη από αυτή των υλικών TiO_2 ($\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 5-6$). Επίσης, παρατηρώντας τις τιμές Δυναμικού Ζήτη που αναπτύσσονται στις δύο διαφορετικές τιτλοδοτήσεις, βλέπουμε μια σημαντική διαφοροποίηση η οποία εμφανίζεται στις αλκαλικές τιμές $\text{pH} = 6-7$. Κατά την τιτλοδότηση από όξινες προς βασικές τιμές pH το δυναμικό ζήτη που αναπτύσσεται σε αυτό το εύρος τιμών pH είναι από -30 έως $-40\ \text{mV}$ ενώ κατά την τιτλοδότηση από αλκαλικές προς



Εικόνα 4.20 Τιτλοδοτήσεις του FSP-#3733 με διαφορετικές διεργασίες (treatments) για μέτρηση του Ζήτα δυναμικού.. **a)** Τιτλοδότηση από όξινες προς βασικές τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash. **b)** Τιτλοδότηση από βασικές προς όξινες τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash.



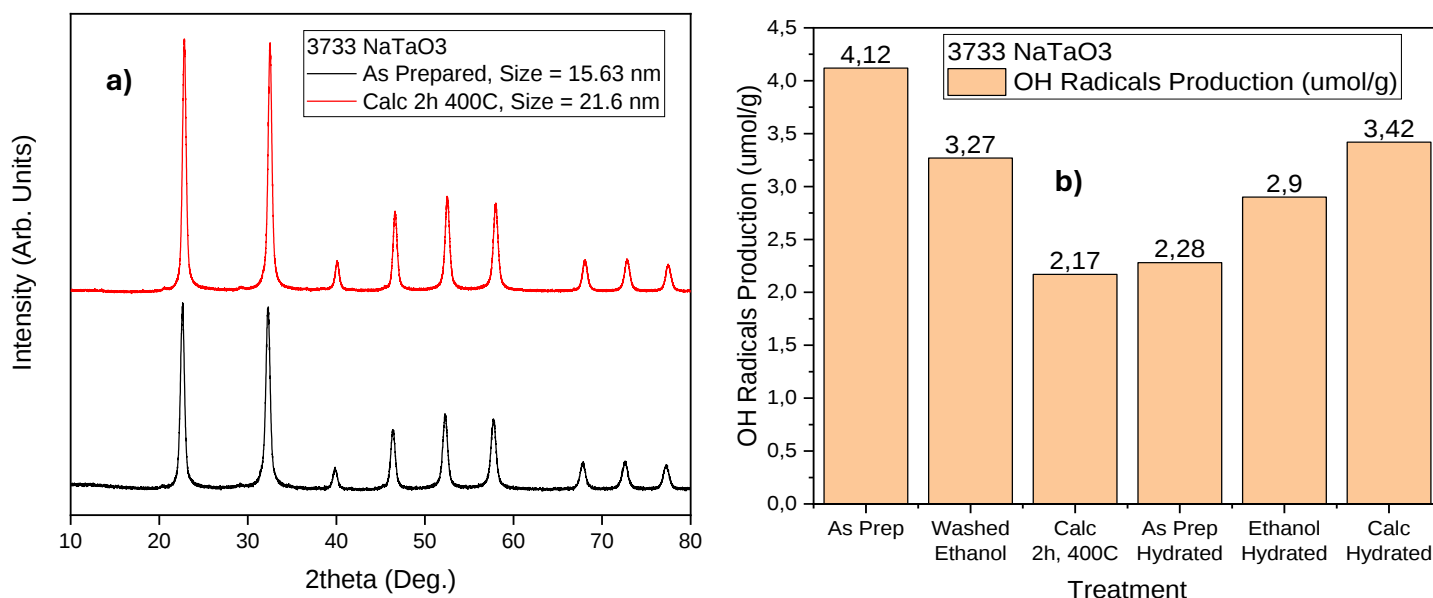
Εικόνα 4.21 a) Τιτλοδοτήσεις ιοντικής ισχύος του υλικού FSP-#3733 όπως παράχθηκε από το FSP **b)** Γραφική παράσταση της μέγιστης ανάπτυξης δυναμικού ζήτα συναρτήσει τις εφαρμοζόμενης ιοντικής ισχύος.

όξιμες τιμές, η τιμή δυναμικού Ζήτα είναι από -50 έως -60 mV. Επομένως, η διαδικασία αποπροτονίωσης της επιφάνειας του υλικού ευνοεί την ανάπτυξη αρνητικά φορτισμένων επιφανειακών ομάδων $\equiv\text{SO}^-$.

Επίσης, από τις τιτλοδοτήσεις του υλικού στην Εικ. 4.20, γίνεται άλλη μια πολλή σημαντική παρατήρηση που δεν συνέβη στην περίπτωση των υλικών TiO_2 . Η χημική και θερμική διεργασία φαίνεται να μην επηρεάζουν καθόλου την επιφάνεια του υλικού μιας και οι τιμές δυναμικού Ζήτα

που αναπτύσσονται σε κάθε διεργασία είναι εν γένει ίδιες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μέθοδο σύνθεσης του υλικού. Το NaTaO_3 , ανήκει στην οικογένεια των περοβσκίτων τύπου ABO_3 , όπου A,B = μέταλλα. Οι περοβσκίτες που συντίθενται μέσω της τεχνολογίας FSP απαιτούν πολύ υψηλότερο θερμοκρασιακό περιβάλλον σε σχέση με ένα τυπικό οξείδιο μετάλλου όπως είναι το TiO_2 για παράδειγμα. Εφόσον δημιουργούνται σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες λοιπόν, οποιοσδήποτε άκαυστος διαλύτης ή οργανική ένωση στην επιφάνεια του υλικού έχει εξαλειφθεί, με αποτέλεσμα μια πολύ «καθαρή» επιφάνεια. Για τον λόγο αυτό η θερμική και χημική επεξεργασία που επιβάλλουμε δεν προκαλεί καμία διαφορά στην επιφάνεια του υλικού.

Στην Εικ. 4.21a παρουσιάζονται οι τιτλοδοτήσεις ιοντικής ισχύος KNO_3 για το υλικό σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη ενώ στην Εικ. 4.21b βλέπουμε την γραφική παράσταση της μέγιστης ανάπτυξης δυναμικού Ζήτα συναρτήσει της ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Το υλικό χαρακτηρίζεται ως αμφοτερικό μιας και η αύξηση της ιοντικής ισχύος προκαλεί μείωση του αναπτυσσόμενου δυναμικού Ζήτα με την τιμή pH_{PZC} να μην επηρεάζεται σημαντικά, επιβεβαιώνοντας έτσι την περιγραφή της θεωρίας των Gouy-Chapman.



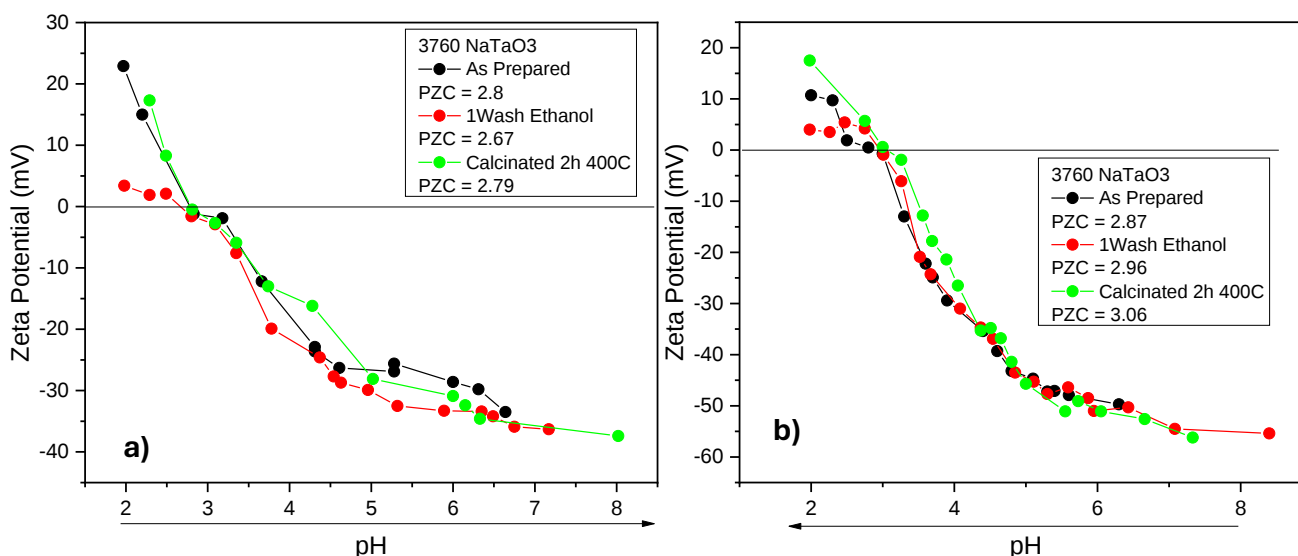
Εικόνα 4.22 α) Περιθλασίγραμμα του υλικού #3733 όπως παράχθηκε από το FSP και έπειτα από θερμική επεξεργασία. Το μέγεθος υπολογίστηκε με την Εξίσωση Scherrer. **β)** Αποτελέσματα παραγωγής ριζών υδροξυλίου OH του υλικού #3733 με φασματοσκοπία EPR έπειτα από διαφορετικές διεργασίες. (φωτισμός υλικού με λάμπα Oriel 750W)

Από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X, χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer στις κύριες κορυφές των περιθλασιγραμάτων το μέγεθος του υλικού όπως παράχθηκε από το FSP υπολογίστηκε στα 15.63 nm ενώ στο υλικό έπειτα από θερμική επεξεργασία παρατηρείται μέγεθος κρυσταλίτη 21.6 nm (Εικ. 4.22a).

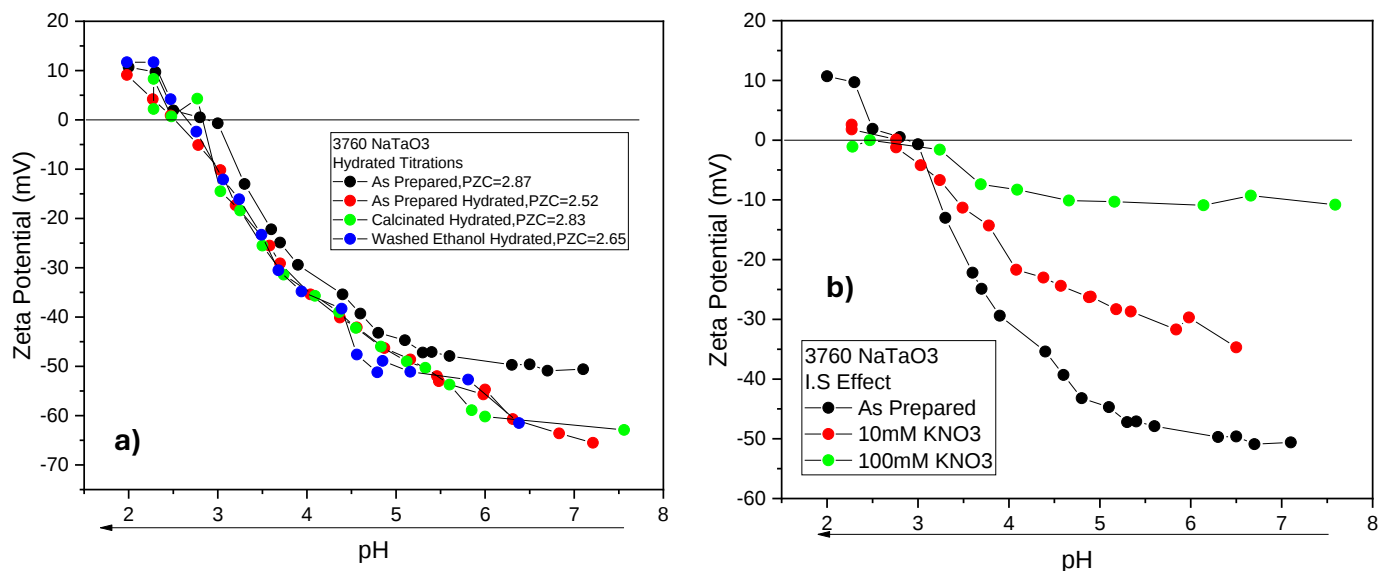
Στην Εικ. 4.22b παρουσιάζονται τα αποτελέσματα παραγωγής ριζών υδροξυλίου OH του υλικού με φασματοσκοπία EPR (φωτισμός υλικού με λάμπα Oriel 750W) έπειτα από τις διαφορετικές διεργασίες που επιφέρουμε. Συγκριτικά με υλικά της οικογένειας του TiO_2 , παρατηρείται σημαντικά χαμηλότερη παραγωγή ριζών (#3733 Max OH = 4.12 $\mu\text{mol/g}$) ενώ οι διαφορετικές διεργασίες δεν φαίνεται να την επηρεάζουν, κάτι το οποίο συμφωνεί με τα δεδομένα των τιτλοδοτήσεων όπως είδαμε παραπάνω. Επίσης, δεν ανιχνεύθηκε κάποιο διαφορετικό είδος ρίζας πέρα από τις ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες παρουσίασαν το χαρακτηριστικό φάσμα τους με την τετραπλέτα κορυφών με λόγο εντάσεων 1:2:2:1 (π.χ. Εικ. 4.5a). Χαρακτηριστικό φάσμα για το #3733 δεν παρουσιάζεται αλλά θα δούμε στην συνέχεια μιας και όλα τα υλικά NaTaO_3 που μελετήθηκαν εμφάνισαν μόνο ρίζες υδροξυλίου OH.

4.2.2 FSP - #3760

Στην Εικ. 4.23a παρατηρούμε τις τιτλοδοτήσεις του υλικού #3760 από όξινες προς βασικές τιμές pH ενώ στην Εικ. 4.23b το αντίστροφο. Και στις δύο περιπτώσεις οι τιμές pH_{PZC} του υλικού κυμαίνονται στην περιοχή pH γύρω από την τιμή $\text{pH} = 3$ ενώ η διαδικασία τιτλοδότησης (όξινες προς βασικές τιμές ή το αντίστροφο) δεν φαίνεται να τις επηρεάζει. Το ίδιο ισχύει και για τις διαφορετικές διεργασίες που επιφέρουμε στο υλικό με μόνη διαφορά να παρουσιάζεται στην τιμή $\text{pH} = 2$ στην οποία παρατηρούμε ότι οι τιμές δυναμικού Ζήτα αλλάζουν ανάλογα με τις διαφορετικές διεργασίες. Οι τιτλοδοτήσεις αυτές επιβεβαιώνουν και πάλι την υπόθεση που αναφέραμε στην συζήτηση του προηγούμενου υλικού (#3733), το γεγονός δηλαδή ότι λόγω του τρόπου σύνθεσης περοβσκιτικού υλικού η θερμική και χημική επεξεργασία δεν μπορούν να επηρεάσουν την επιφάνεια του υλικού σημαντικά. Παρόλα αυτά, λόγω της διαφοροποίησης των τιμών δυναμικού ζ στην τιμή $\text{pH} = 2$ μπορούμε να σχολιάσουμε ότι η επιφάνεια του υλικού δεν είναι όσο καθαρή όσο του #3733.



Εικόνα 4.23 Τιτλοδοτήσεις του FSP-#3760 με διαφορετικές διεργασίες (treatments) για μέτρηση του Ζήτα δυναμικού. **a)** Τιτλοδότηση από όξινες προς βασικές τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash. **b)** Τιτλοδότηση από βασικές προς όξινες τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash.

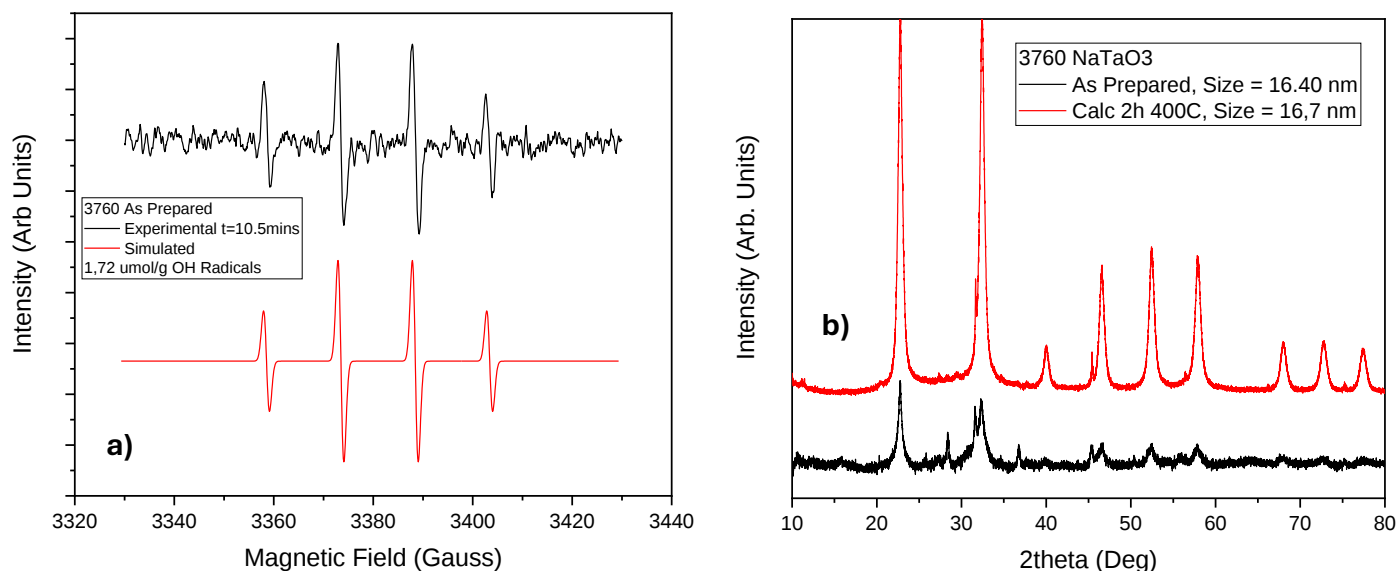


Εικόνα 4.24 **a)** Τιτλοδότηση από βασικές προς όξινες τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash έπειτα από ενυδάτωση 12 ωρών. **b)** Τιτλοδότηση από βασικές προς όξινες τιμές pH υπό την επίδραση ιοντικής ισχύς KNO₃ 10, 100 mM για το υλικό as prepared.

Στην συνέχεια παρατηρούμε τις τιτλοδοτήσεις του υλικού #3760 για διαφορετικές διεργασίες και ενυδάτωση 12 ωρών (Εικ. 4.24a). Η ενυδάτωση έπειτα από επεξεργασία τις επιφάνειας, είτε θερμική είτε χημική, φαίνεται να προκαλεί μια αύξηση των τιμών δυναμικού ζ η οποία είναι όλο και μεγαλύτερη όσο πιο αλκαλική είναι η τιμή του pH. Συγκεκριμένα, σε τιμές pH > 7 το δυναμικό ζ είναι μέχρι και 20 mV υψηλότερο (κατά απόλυτη τιμή). Οι τιτλοδοτήσεις υπό την επίδραση ιοντικής ισχύς για το υλικό (Εικ. 4.24b) επιβεβαιώνουν και πάλι τον αμφοτερικό χαρακτήρα της επιφάνειας μιας και η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη KNO₃ προκαλεί μείωση του δυναμικού ζ. Αυτό συμβαίνει διότι, όπως έχουμε αναφέρει, η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη εξουδετερώνει τις κουλومπικές αντιδράσεις των ιόντων του διαλύματος. Επίσης, το διάγραμμα μέγιστου δυναμικού Ζήτα συναρτήσει της ιοντικής ισχύος δεν παρουσιάζεται διότι έχουμε μόνο δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις ιοντικής ισχύς KNO₃ οι οποίες δεν αρκούν για να προσομοιώσουμε την συνάρτηση $y = ax^b$ και να συγκρίνουμε με την θεωρία.

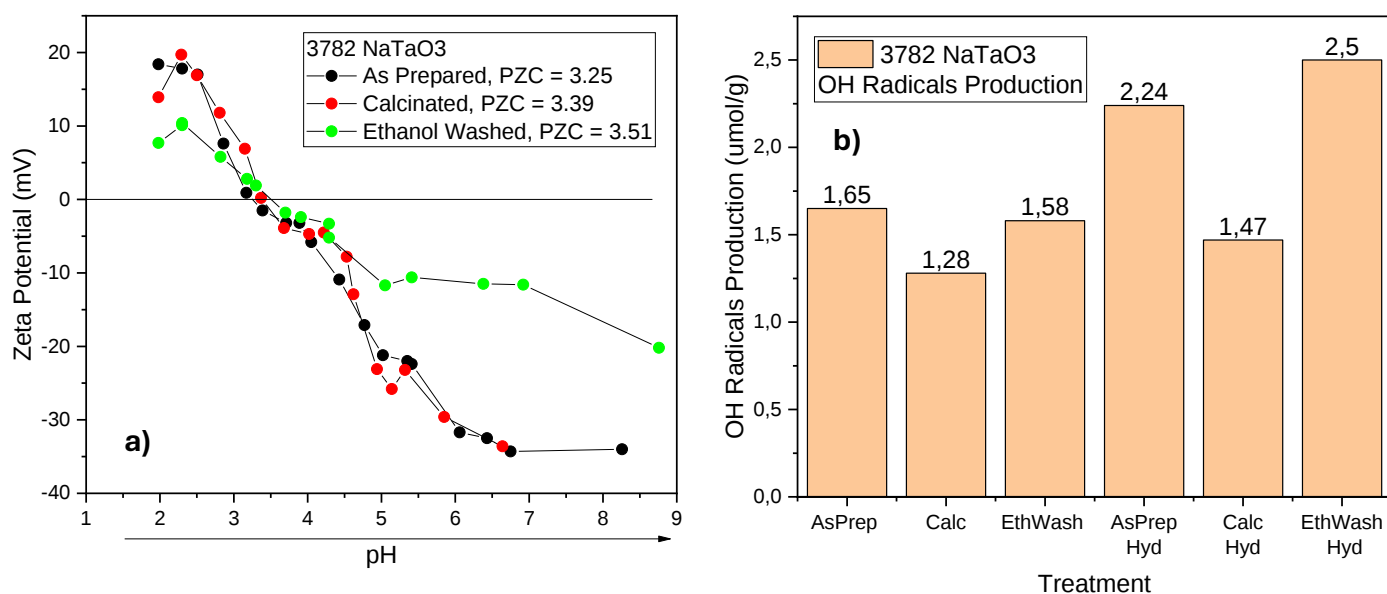
Στην εικόνα 4.25a παρατηρούμε την πειραματική μέτρηση παραγωγής ριζών υδροξυλίου OH για το υλικό #3760 όπως παράχθηκε από το FSP (μαύρο φάσμα) και το χαρακτηριστικό φάσμα ριζών OH όπως παράχθηκε από το πακέτο Easy-Spin στο Matlab για ποσοτικοποίηση των ριζών (κόκκινο φάσμα). Οι παραγόμενες ρίζες είναι λιγότερες ακόμα και σε σύγκριση με το προηγούμενο υλικό (#3733) το οποίο παρουσίασε σημαντικά χαμηλή παραγωγή ριζών. Συγκεκριμένα, το #3760 ανέπτυξε 1.72 $\mu\text{mol OH/g}$.

Στην Εικ. 4.25b παρουσιάζεται το περιθλασίγραμμα του υλικού όπως παράχθηκε από το FSP και έπειτα από θερμική επεξεργασία. Το μέγεθος υπολογίστηκε με την εξίσωση Scherrer.



Εικόνα 4.25 a) Πειραματική μέτρηση παραγωγής ριζών υδροξυλίου OH για το υλικό #3760 όπως παράχθηκε από το FSP (μαύρο φάσμα). Χαρακτηριστικό φάσμα ριζών OH όπως παράχθηκε από το πακέτο Easy-Spin στο Matlab για ποσοτικοποίηση των ριζών (κόκκινο φάσμα) **b)** Περιθλασίγραμμα του υλικού #3760 όπως παράχθηκε από το FSP και έπειτα από θερμική επεξεργασία. Το μέγεθος υπολογίστηκε με την εξίσωση Scherrer

4.2.3 FSP - #3782



Εικόνα 4.26 a) Τιτλοδότηση από βασικές προς όξινες τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash. **b)** Αποτελέσματα παραγωγής ριζών υδροξυλίου OH του υλικού #3782 με φασματοσκοπία EPR έπειτα από διαφορετικές διεργασίες. (φωτισμός υλικού με λάμπα Oriel 750W)

Για το υλικό #3782 πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις δυναμικού Ζήτα με τιτλοδοτήσεις για τις διαφορετικές διεργασίες (Εικ. 4.26a) και έπειτα μέτρηση παραγωγής ριζών υδροξυλίου με φασματοσκοπία EPR (Εικ. 4.26b). Από τις τιτλοδοτήσεις σημειώθηκε τιμή pH_{PZC} στην περιοχή $pH = 3.5$. Το #3782 αποτελεί το μοναδικό υλικό της οικογένειας $NaTaO_3$ που μελετήθηκε το οποίο παρουσίασε σημαντική αλλαγή τιμών δυναμικού ζ, και αυτό συνέβη κατά την τιτλοδότηση του υλικού έπειτα από χημική επεξεργασία. Η αλλαγή αυτή είναι ιδιαίτερη για έναν ακόμα λόγο. Έπειτα από την χημική επεξεργασία του υλικού, οι τιμές του δυναμικού ζ φαίνεται να ελαττώνουν σε κάθε τιμή pH ! Αυτό σημαίνει ότι η επεξεργασία της επιφάνειας είχε αρνητικές επιπτώσεις στην φυσικοχημεία του υλικού μιας και γνωρίζουμε ότι όσο χαμηλότερη η τιμή του δυναμικού ζ τόσο λιγότερες είναι και οι επιφανειακές θέσεις $\equiv SOH$ της επιφάνειας. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί και σε άλλα υλικά της έρευνας (π.χ. TiO_2 - #3313, Fe-Oxide – SUD14) αλλά όχι σε τόσο έντονο βαθμό.

Τα αποτελέσματα παραγωγής ριζών υδροξυλίου του υλικού #3782 δεν παρουσιάζουν κάτι διαφορετικό από αντίστοιχα που έχουμε δει για υλικά της οικογένειας $NaTaO_3$. Παρατηρείται χαμηλή παραγωγή ριζών υδροξυλίου (1 έως 2 $\mu mol\ OH/g$) και καμία ανίχνευση άλλου είδους ρίζας.

4.2.4 Συσχέτιση επιφανειακών ποσοτήτων – $NaTaO_3$

Στην παράγραφο αυτή γίνεται συσχέτιση των επιφανειακών ποσοτήτων για τα υλικά της οικογένειας $NaTaO_3$ που μελετήθηκαν, σύμφωνα με τον τρόπο που περιεγράφηκε στην παράγραφο 4.1.6 για τα υλικά TiO_2 .

Ηλεκτροφορητική Σκέδαση Φωτός (Τιτλοδοτήσεις)

Υλικό	Max ζ (mV)	pH_{PZC}	$\sigma\ (Cb/m^2)$	$\equiv SOH/nm^2$
FSP-#3733	29.2	3.5	0.014	0.09
FSP-#3760	34.7	3.0	0.017	0.1

Πίνακας 4.4 Επιφανειακές ποσότητες για υλικά $NaTaO_3$ υπό την επίδραση Ιοντικής Ισχύος $I = 0.01M\ KNO_3$. Οι τιμές υπολογίστηκαν με την θεωρία Gouy-Chapman.

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται τα βασικά αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων υλικών $NaTaO_3$ υπό την επίδραση ιοντικής ισχύς (Μέγιστο δυναμικό ζ που αναπτύχθηκε και τιμή pH_{PZC}) και τα αποτελέσματα έπειτα από ανάλυση των δεδομένων τιτλοδότησης με την θεωρία Gouy-Chapman (Επιφανειακό φορτίο σ και επιφανειακές ομάδες $\equiv SOH/nm^2$). Συγκρίνοντας με τα δεδομένα του Πίνακα 4.1 για το TiO_2 κύρια διαφορά παρατηρείται στην τιμή pH_{PZC} ενώ οι τιμές ζ, σ και

$\equiv\text{SOH}/\text{nm}^2$ είναι αρκετά κοντά. Υπενθυμίζεται ότι τα αποτελέσματα αυτά ισχύουν υπό την επίδραση Ιοντικής Ισχύος 0.01M KNO_3 .

Συσχέτιση αποτελέσματος τιτλοδότησης με παραγωγή ριζών υδροξυλίου OH

Στη συνέχεια γίνεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων τιτλοδότησης, δηλαδή του πλήθους των επιφανειακών θέσεων $\equiv\text{SOH}/\text{nm}^2$ που υπολογίστηκαν με την θεωρία Gouy-Chapman, με τις παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου OH που αναπτύχθηκαν κατά τα πειράματα EPR (Πίνακας 4.5).

Το υλικό #3733 έχει 5.9 $\equiv\text{SOH}$ ($\mu\text{mol/g}$) από τις οποίες οι 4 ενεργοποιούνται και παράγουν ρίζες OH ($\mu\text{mol/g}$) ενώ το υλικό #3760 έχει 5.6 $\equiv\text{SOH}$ από τις οποίες ενεργοποιούνται οι 2. Συγκρίνοντας με τα αποτελέσματα του πίνακα 4.3 για το TiO_2 βλέπουμε ότι τα αποτελέσματα των NaTaO_3 είναι συγκρίσιμα στην περίπτωση του bulk TiO_2 (#FSP-#3573) όμως τα νούμερα υστερούν πολύ σε σχέση με τις κβαντικές τελείες. Οι κβαντικές τελείες TiO_2 , λόγω του μεγέθους τους έχουν πολλές περισσότερες επιφανειακές θέσεις $\equiv\text{SOH}$ και παρήγαγαν πολλές περισσότερες ρίζες OH διότι στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν οι αντιδράσεις Fenton και φώτο-Fenton.

Υλικό	$\equiv\text{SOH}$ ($\mu\text{mol/g}$)	$\bullet\text{OH}$ Production EPR($\mu\text{mol/g}$)	$\bullet\text{OH}/\equiv\text{SOH}$
FSP- #3733	5,9	4	0,7
FSP- #3760	5,6	2	0,35

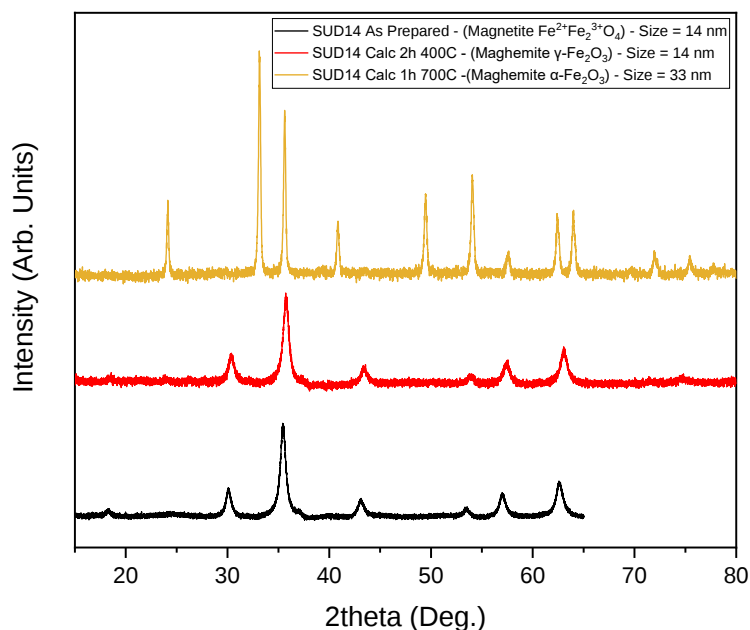
Πίνακας 4.5 Τελική συσχέτιση/σύγκριση επιφανειακών ποσοτήτων για τα υλικά NaTaO_3

4.3 Οξείδια του Σιδήρου (Fe-Oxides)

Παρακάτω παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για τα οξείδια του σιδήρου που μελετήθηκαν (Fe-Oxides).

4.3.1 FSP - #SUD14

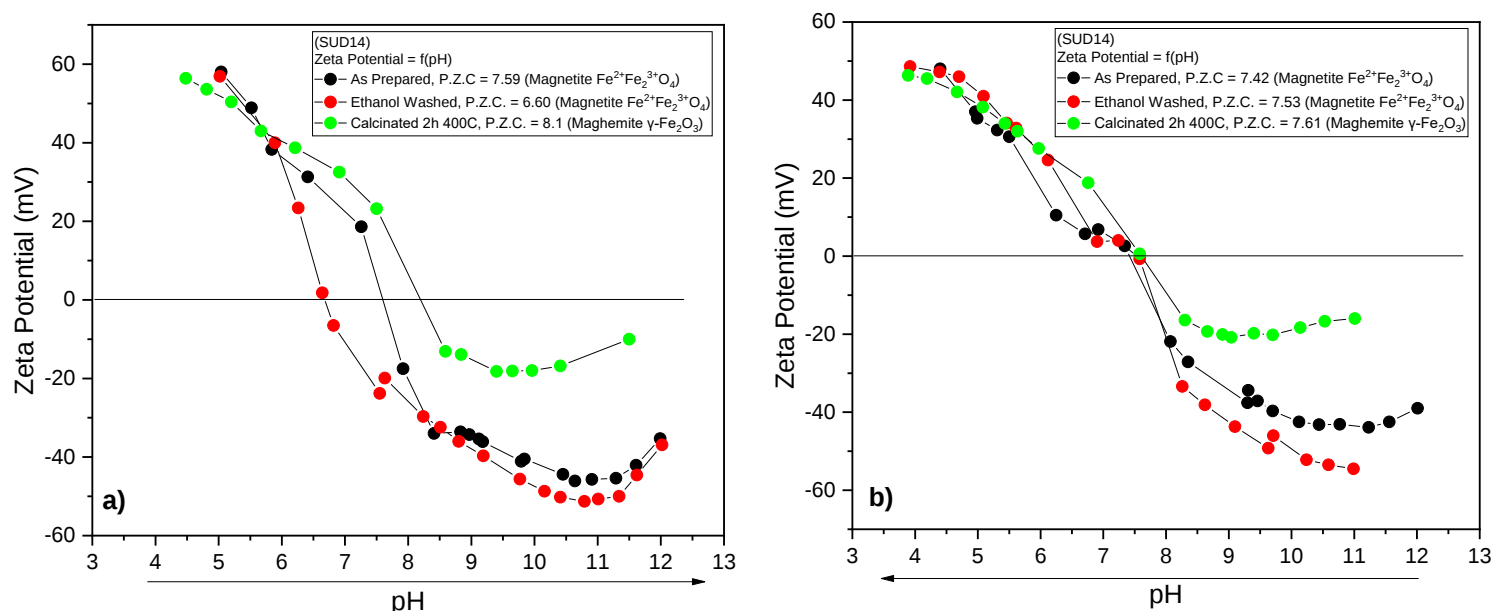
Το πρώτο υλικό που ανήκει στην οικογένεια των οξειδίων του Σιδήρου είναι το FSP - #SUD14. Τα οξείδια του σιδήρου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι έχουν διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις οι οποίες προκύπτουν όταν ο κρύσταλλος βρεθεί σε διαφορετικό θερμοκρασιακό περιβάλλον.



Εικόνα 4.27 Μετρήσεις XRD του FSP - #SUD14 με διαφορετική θερμική επεξεργασία. Το υλικό όπως παράχθηκε από το FSP αντιστοιχεί στην κρυσταλλική φάση του Μαγνητίτη $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, έπειτα από ψήσιμο 2 ωρών στους 400C μετατρέπεται σε Μαγκεμίτη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ενώ μετά από ψήσιμο μιας ώρας στους 700C μετατρέπεται σε Αιματίτη $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Τα μεγέθη υπολογίστηκαν με την εξίσωση Scherrer

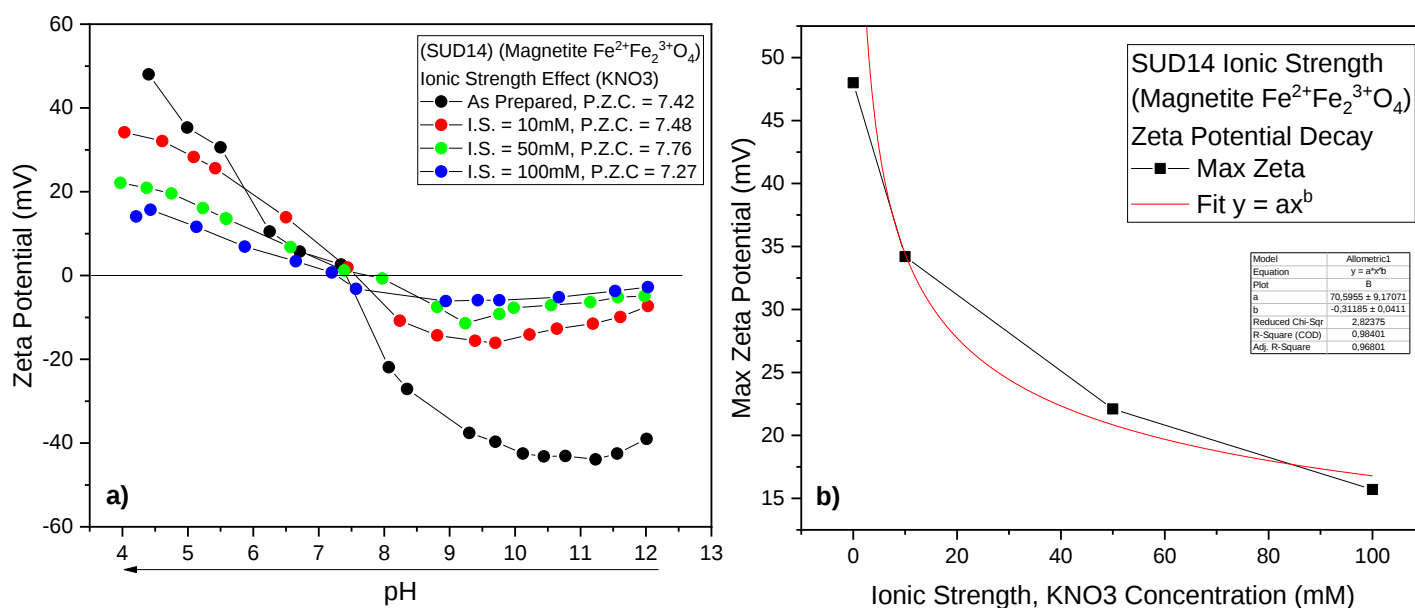
Για το υλικό αυτό λοιπόν θα δούμε εάν η αλλαγή των κρυσταλλικών του φάσεων επηρεάζει την επιφανειακή φυσικοχημεία. Οι διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις επιτεύχθηκαν με διαφορετικές θερμικές επεξεργασίες και μετρήσεις XRD κατά τις οποίες από την ταυτοποίηση των κορυφών του περιθλασιγράμματος γίνεται χαρακτηρισμός των κρυσταλλικών φάσεων. Έτσι, παρατηρούμε (Εικ. 4.27) ότι το υλικό όπως παράχθηκε από το FSP αντιστοιχεί στην κρυσταλλική φάση του Μαγνητίτη $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, έπειτα από ψήσιμο 2 ωρών στους 400C μετατρέπεται σε Μαγκεμίτη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ενώ μετά από ψήσιμο μιας ώρας στους 700C μετατρέπεται σε Αιματίτη $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Επίσης, η αλλαγή φάσης από Μαγνητίτη σε Μαγκεμίτη δεν επιφέρει αλλαγή μεγέθους του κρυστάλλου (14 nm) όμως κατά

την αλλαγή φάσης από Μαγνητίτη σε Αιματίτη το μέγεθος του κρυστάλλου αλλάζει σημαντικά. Από μέγεθος 14 nm που αντιστοιχεί στον Μαγνητίτη, το μέγεθος του Αιματίτη είναι περισσότερο από το διπλάσιο, 33 nm.

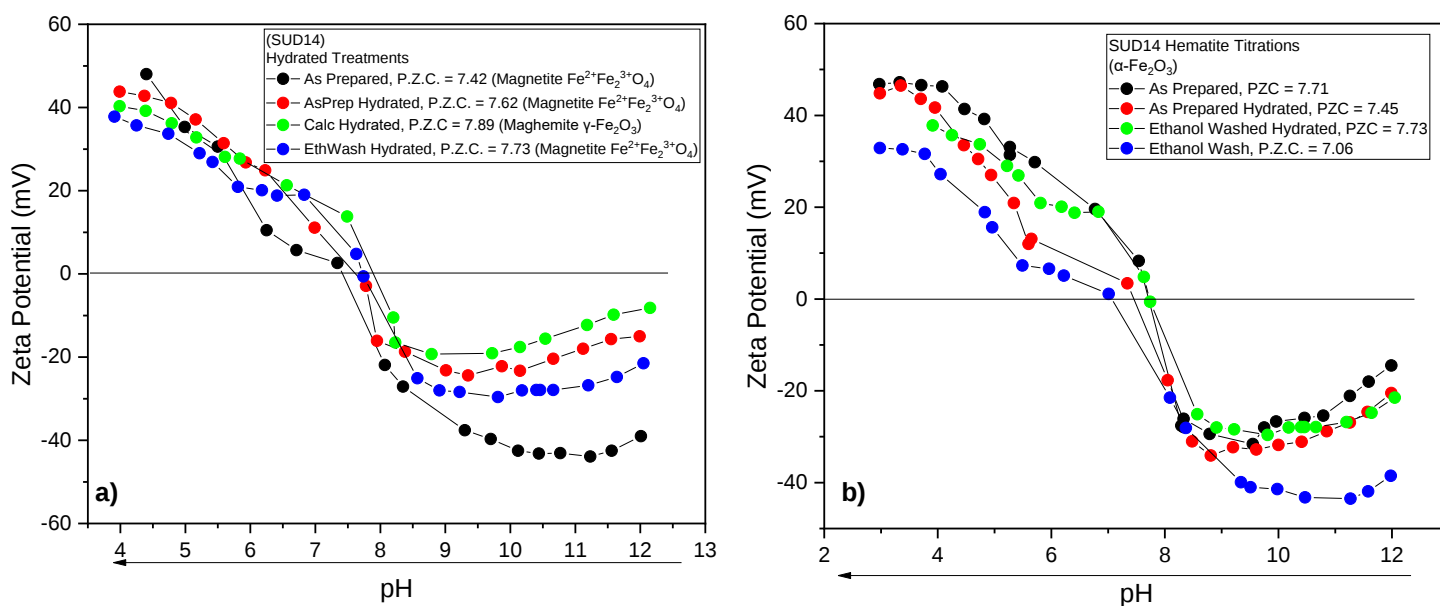


Εικόνα 4.28 Τιτλοδοτήσεις του FSP-#SUD14 με διαφορετικές διεργασίες (treatments) για μέτρηση του Ζήτα δυναμικού. **a)** Τιτλοδότηση από όξινες προς βασικές τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash. **b)** Τιτλοδότηση από βασικές προς όξινες τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash.

Στην Εικ. 4.28 παρουσιάζονται οι τιτλοδοτήσεις του υλικού από όξινες προς βασικές (Εικ. 4.28a) και βασικές προς όξινες (Εικ. 4.28b) τιμές pH έπειτα από τις διαφορετικές διεργασίες τις επιφάνειας που επιφέρουμε. Αρχικά παρατηρούμε ότι το υλικό όπως παράχθηκε από το FSP παρουσιάζει τιμή $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7.59$ στην περίπτωση της τιτλοδότησης από όξινες προς βασικές τιμές pH ενώ $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7.42$ στην αντίστροφη τιτλοδότηση. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με την βιβλιογραφία κατά την οποία $\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 6.5 - 7.5$ για τον Μαγνητίτη[115]. Η χημική επεξεργασία του υλικού όπως έχουμε αναφέρει δεν επηρεάζει τις δομικές ιδιότητες του κρυστάλλου επομένως η κρυσταλλική φάση είναι ίδια, παρόλα αυτά παρατηρείται μεταβολή της τιμής pH_{PZC} . Η μεταβολή αυτή φαίνεται να είναι σημαντική στην τιτλοδότηση από όξινες προς βασικές τιμές pH (μεταβολή $\text{pH}_{\text{PZC}} = 1$) και να αυξάνει ελάχιστα την τιμή Δυναμικού ζ που αναπτύχθηκε. Η θερμική επεξεργασία ψησίματος για 2 ώρες στους 400C εκτός από αλλαγή φάσης από Μαγνητίτη σε Μαγκεμίτη φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την επιφάνεια του υλικού μιας και οι τιμές Δυναμικού ζ είναι σημαντικά χαμηλότερες από αυτές του υλικού όπως παράχθηκε από το FSP.



Εικόνα 4.29 α) Τιτλοδοτήσεις ιοντικής ισχύος του υλικού FSP-#SUD14 όπως παράχθηκε από το FSP **β)** Γραφική παράσταση της μέγιστης ανάπτυξης δυναμικού ζήτα συναρτήσει της εφαρμοζόμενης ιοντικής ισχύος.

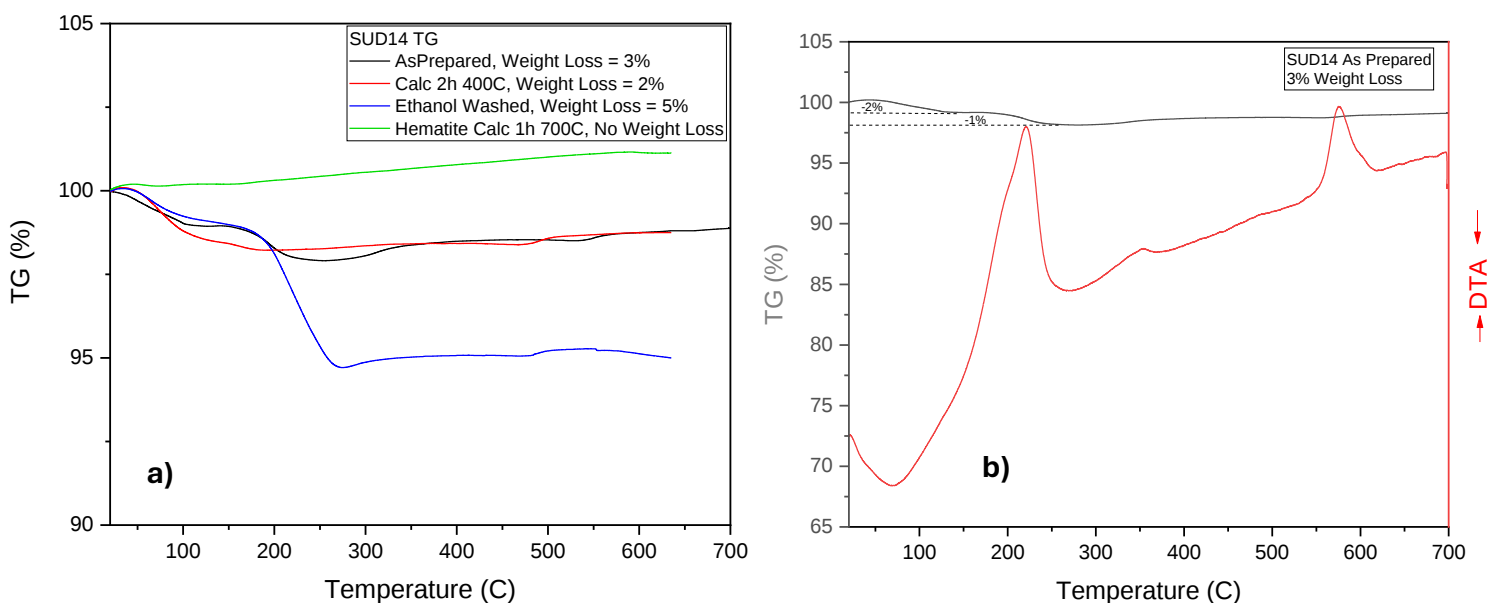


Εικόνα 4.30 α) Τιτλοδότηση από βασικές προς όξινες τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash έπειτα από ενυδάτωση 12 ωρών. **β)** Τιτλοδοτήσεις του υλικού έπειτα από ψήσιμο για 1 ώρα στους 700C. Το δείγμα έχει υποστεί αλλαγή φάσης από Μαγνητίτη σε Αιματίτη. Παρουσιάζεται τιτλοδότηση αιματίτη έπειτα από ενυδάτωση και έπειτα από χημική επεξεργασία.

Στην Εικ. 4.29α παρατηρούμε τις τιτλοδοτήσεις του Μαγνητίτη υπό την επίδραση ιοντικής ισχύος ενώ στην Εικ. 4.29b παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της μέγιστης ανάπτυξης δυναμικού ζ συναρτήσεις της εφαρμοζόμενης ιοντικής ισχύος. Το δυναμικό ζ ελαττώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη KNO₃ επομένως η επιφάνεια του υλικού μπορεί να χαρακτηριστεί ως αμφοτερική, όπως έχουμε παρατηρήσει και στην πλειοψηφία των πειραμάτων μας για τα υπόλοιπα υλικά. Ένα σχόλιο που μπορούμε να κάνουμε για το συγκεκριμένο υλικό όμως είναι ότι,

παρατηρώντας την Εικ. 4.29a, η αύξηση της ιοντικής ισχύς γίνεται με μεγαλύτερη αμεσότητα στις αλκαλικές τιμές της κλίμακας pH διότι οι τιμές δυναμικού ζ φαίνεται να συγκλίνουν, γεγονός που δεν παρατηρείται στις όξινες τιμές της κλίμακας pH. Επίσης, από την Εικ. 4.30a παρατηρούμε ότι η ενυδάτωση του Μαγνητίτη οδηγεί σε μείωση του Δυναμικού ζ ανεξαρτήτως διεργασίας της επιφάνειας.

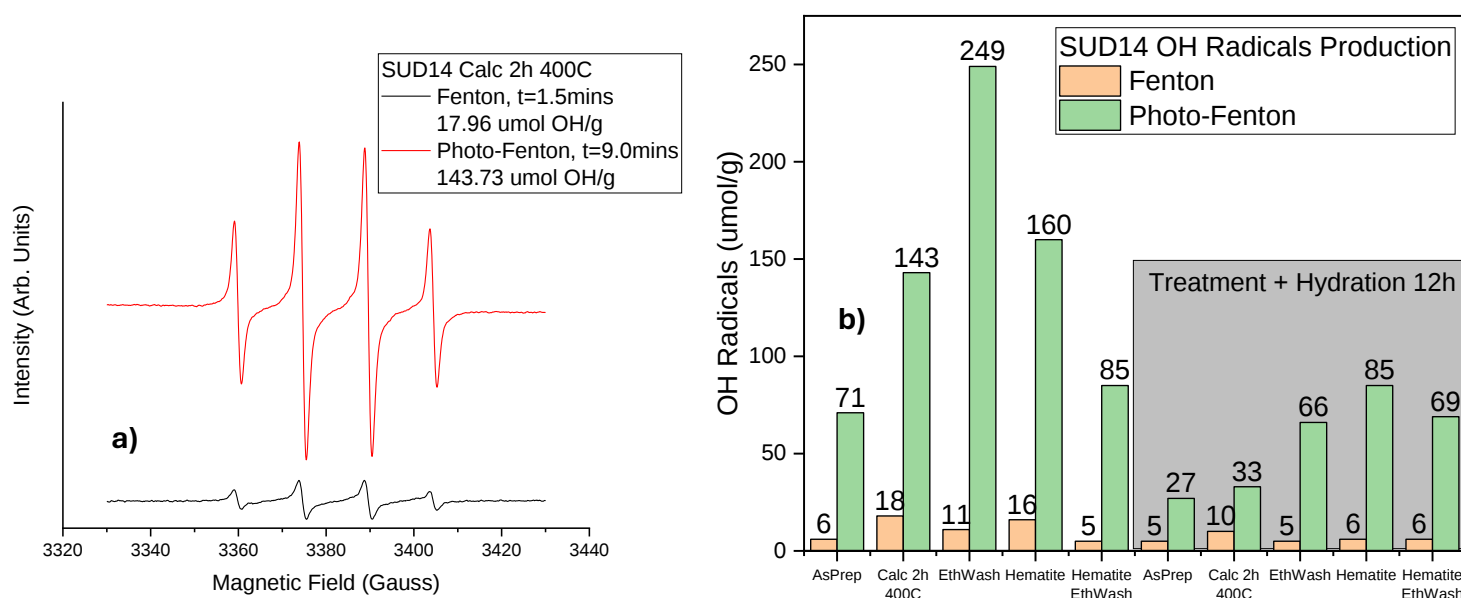
Συνεχίζοντας, στην Εικ. 4.30b παρουσιάζονται οι τιτλοδοτήσεις του FSP - #SUD14 Αιματήτη α - Fe_2O_3 . Όπως αναφέραμε παραπάνω, η κρυσταλλική φάση δημιουργήθηκε από ψήσιμο του Μαγνητίτη για 1 ώρα στους 700C. Το υλικό παρουσιάζει $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7.71$, τιμή λίγο μεγαλύτερη από αυτήν που καταγράφηκε για τον Μαγνητίτη. Η τιμή αυτή παραμένει σύμφωνη με την βιβλιογραφία μιας και για τον Αιματήτη έχουν καταγραφεί τιμές $\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 7 - 9$ [116]. Η ενυδάτωση του υλικού δεν επηρεάζει σημαντικά την επιφανειακή φυσικοχημεία σε αντίθεση με την χημική επεξεργασία, όπου παρατηρούνται σημαντικές διαφορές. Κατά την χημική επεξεργασία λοιπόν παρατηρείται ελάττωση του pH_{PZC} , ελάττωση των τιμών δυναμικού ζ στις όξινες τιμές pH και αύξηση των τιμών δυναμικού ζ στις αλκαλικές τιμές pH.



Εικόνα 4.31 α) Θερμοβαρυτικές μετρήσεις του SUD-14 έπειτα από όλες τις διεργασίες **β)** Θερμοβαρυτική Μέτρηση του SUD-14 Μαγνητίτη όπως παράχθηκε από το FSP.

Στην Εικ. 4.31a παρουσιάζονται θερμοβαρυτικές μετρήσεις για όλες τις διαφορετικές διεργασίες του SUD-14 ενώ στην Εικ. 4.31b δίνεται ένα παράδειγμα απομονωμένης θερμοβαρυτικής μέτρησης TG για το υλικό όπως παράχθηκε από το FSP. Από τα αποτελέσματα των θερμοβαρυτικών μετρήσεων παρατηρούμε ότι ο Μαγνητίτης (As Prepared) και ο Μαγκεμίτης (Calc 2h 400C) έχουν παρόμοια απώλεια μάζας (2-3%) επομένως θα έπρεπε να παρουσιάζουν παρόμοια επιφανειακή

φυσικοχημεία, κάτι που όμως δεν επιβεβαιώνεται από τις τιτλοδοτήσεις (Εικ. 4.28) μιας και τα υλικά ανέπτυξαν σημαντικά διαφορετικές τιμές δυναμικού ζ. Ο μαγνητίτης έπειτα από χημική επεξεργασία εμφάνισε απώλεια μάζας 5%, γεγονός που εξηγεί την διαφορά των τιμών ζ που αναπτύχθηκαν, ενώ ο Αιματήτης (Calc 1h 700C) δεν εμφάνισε καθόλου απώλεια μάζας, γεγονός λογικό και αναμενόμενο διότι το υλικό έχει ήδη ψηθεί στους 700C για να υποστεί την αλλαγή φάσης.



Εικόνα 4.32 α) Φάσμα μέτρησης ριζών OH του SUD-14 Calc 2h 400C. Παρατηρείται διεύρυνση των κορυφών **β)** Παραγωγή ριζών OH από την φασματοσκοπία EPR για όλες τις διαφορετικές διεργασίες σύμφωνα με τις αντιδράσεις Fenton και Photo-Fenton.

Τα τελευταία δεδομένα που παρουσιάζονται για το SUD-14 είναι οι μετρήσεις παραγωγής ριζών OH από την φασματοσκοπία EPR. Στην Εικ. 4.32a παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα της μέτρησης του υλικού έπειτα από ψήσιμο 2 ωρών στους 400C. Για τα υλικά της οικογένειας των οξειδίων του Σιδήρου η παραγωγή των ριζών OH έγινε χρησιμοποιώντας την αντίδραση Fenton και φώτο-Fenton. Σε σύγκριση με τα υλικά που έχουμε δει έως τώρα, το SUD-14 παρουσιάζει μια διαφοροποίηση στο φάσμα των ριζών OH. Παρόλο που παρατηρείται η χαρακτηριστική τετραπλέτα κορυφών με απόσταση 15 Gauss, οι κορυφές φαίνεται να παρουσιάζουν κάποια διεύρυνση. Αυτό οφείλεται στα μαγνητικά κέντρα του Σιδήρου του δείγματος τα οποία αλλοιώνουν την αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου με το πυρηνικό σπιν.

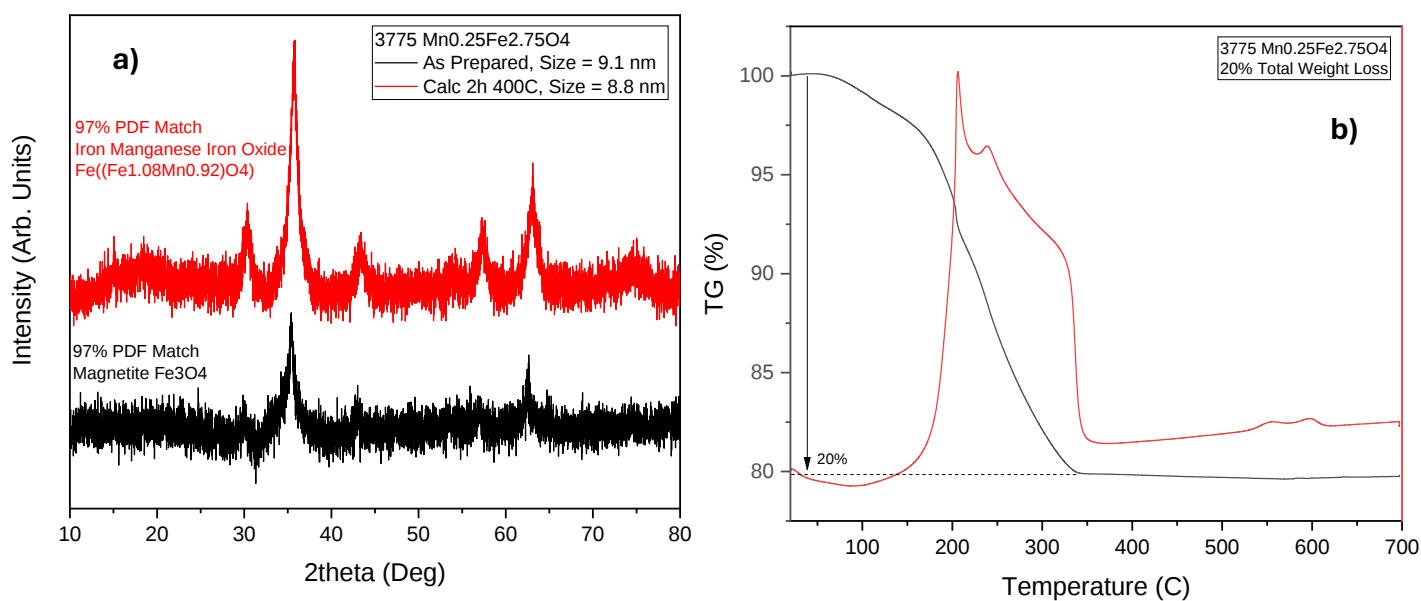
Στην Εικ. 4.32b παρουσιάζονται τα αποτελέσματα παραγωγής ριζών OH με τις αντιδράσεις Fenton και Photo-Fenton για όλες τις διαφορετικές διεργασίες του υλικού. Παρατηρούμε πάρα πολύ μεγαλύτερη παραγωγή ριζών σε σχέση με τις προηγούμενες δύο οικογένειες υλικών που έχουμε μελετήσει, και αυτό οφείλεται κυρίως στην αντίδραση Photo-Fenton. Οι αντιδράσεις Fenton και

Photo Fenton εκμεταλλεύονται το υπεροξείδιο H_2O_2 το οποίο όμως μπορεί να φωτολυθεί κατά την διάρκεια της αντίδρασης, γεγονός που οδηγεί σε σημαντική αύξηση των παραγόμενων ριζών OH .

4.3.2 FSP - #3775

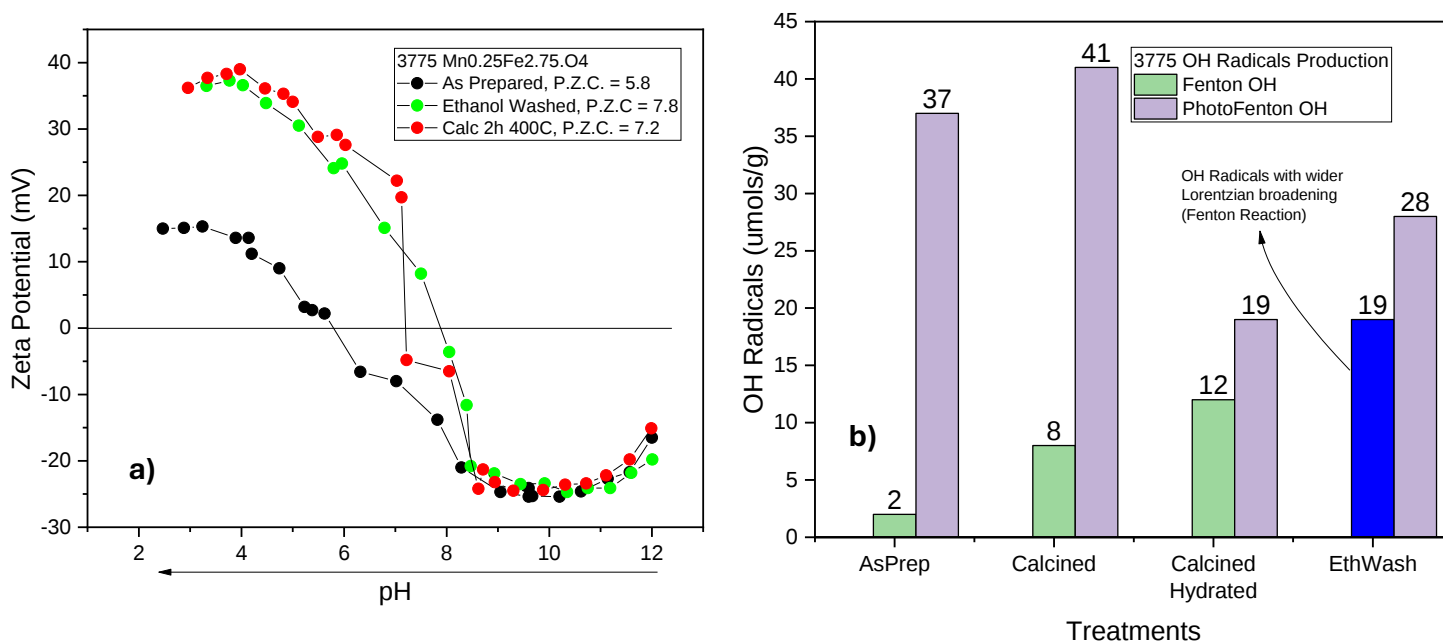
Το υλικό #3775 – $Mn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ παρουσίασε δυσκολία κατά την μέτρηση διότι όπως φαίνεται και στην Εικ. 4.33 δεν γινόταν εύκολα η διασπορά του σε υδατικό διάλυμα. Για να καταφέρουμε να πάρουμε τα αποτελέσματα τιτλοδότησης που παρουσιάζονται παρακάτω έπρεπε να γίνει sonication του δείγματος για 30 λεπτά έτσι ώστε να καταφέρουμε να διαλύσουμε τα οργανικά που υπάρχουν στην επιφάνεια του. Οι οργανικές αυτές ενώσεις οφείλονται στην διαδικασία σύνθεσης του υλικού από το FSP. Το ψήσιμο για 2 ώρες στους 400C ήταν αρκετό για να τις καταστρέψει.

Εικόνα 4.33 Το υλικό FSP-#3775 διασπειρόμενο σε υδατικό διάλυμα. Η ύπαρξη οργανικών ουσιών δεν επιτρέπει την διασπορά.

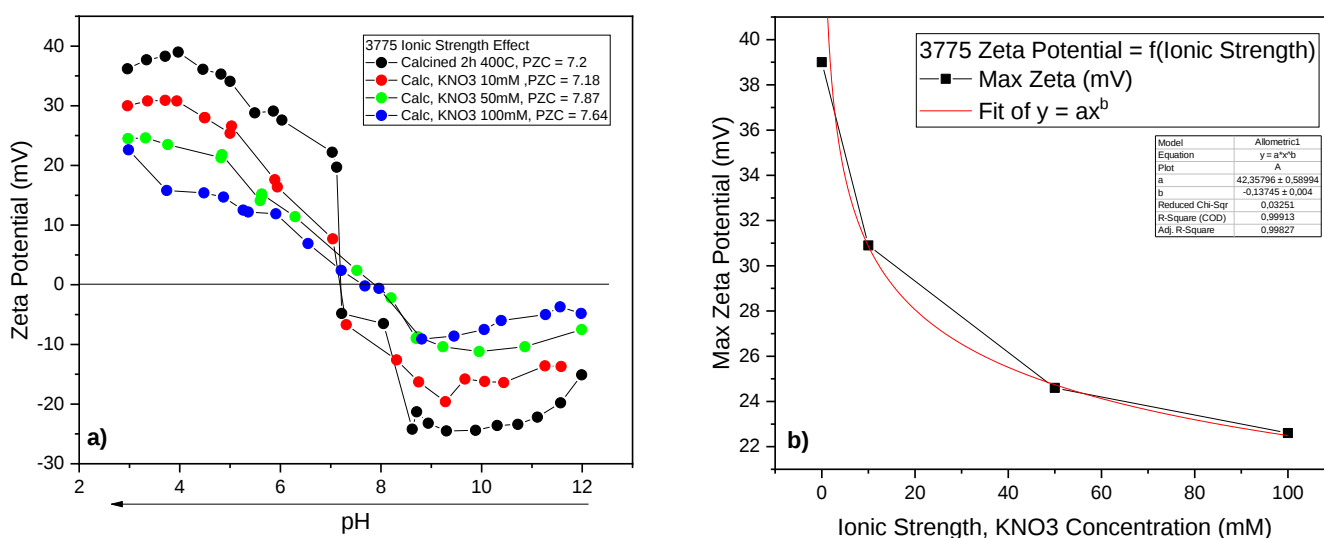


Εικόνα 4.34 α) Περιθλασιγράμματα του υλικού #3775 όπως παράχθηκε από το FSP και έπειτα από θερμική επεξεργασία ψήσιματος για 2 ώρες στους 400C. **β)** Θερμοβαρυντική μέτρηση (TG) του #3775. Σημειώνεται 20% απώλεια βάρους.

Στην Εικ. 4.34a παρουσιάζονται τα περιθλασιγράμματα του υλικού όπως παράχθηκε και έπειτα από ψήσιμο για 2 ώρες στους 400C. Από την ταυτοποίηση των κορυφών περίθλασης το υλικό as prepared χαρακτηρίζεται ως Μαγνητίτης Fe_3O_4 ενώ έπειτα από ψήσιμο η δομή είναι $\text{Fe}(\text{Fe}_{1.08}\text{Mn}_{0.92})\text{O}_4$. Για το υλικό όπως παράχθηκε από το FSP παρατηρούμε από την μέτρηση TG (Εικ. 4.34b) ότι υπάρχει απώλεια μάζας 20%. Η μάζα αυτή αντιστοιχεί σε εναπομείναντες οργανικές ενώσεις κατά την διαδικασία σύνθεσης στο FSP, όπως αναφέραμε παραπάνω.



Εικόνα 4.35 α) Τιτλοδοτήσεις του FSP-#3775 με διαφορετικές διεργασίες (treatments) για μέτρηση του Ζήτα δυναμικού. Τιτλοδότηση από βασικές προς όξινες τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash. **β)** Αποτελέσματα παραγωγής ριζών OH με φασματοσκοπία EPR. Η παραγωγή ριζών έγινε με τις αντιδράσεις Fenton και Photo-Fenton.



Εικόνα 4.36 α) Τιτλοδοτήσεις ιοντικής ισχύος του υλικού FSP-#3775 έπειτα από θερμική διεργασία ψησίματος για 2 ώρες στους 400C **β)** Γραφική παράσταση της μέγιστης ανάπτυξης δυναμικού ζήτα συναρτήσει της εφαρμοζόμενης ιοντικής ισχύος.

Στην Εικ. 4.35a παρουσιάζονται οι τιτλοδοτήσεις του υλικού #3775 από βασικές προς όξινες τιμές pH για τις διαφορετικές διεργασίες που επιφέραμε. Παρατηρούμε ότι το υλικό όπως παράχθηκε από το FSP παρουσιάζει πολύ χαμηλή τιμή $pH_{PZC} = 5.8$. Η τιμή αυτή είναι λάθος για τον Μαγνητίτη σύμφωνα με την βιβλιογραφία και οφείλεται φυσικά στις εναπομείναντες οργανικές ενώσεις από την καύση στο FSP. Παρατηρούμε ότι μόλις επιφέρουμε θερμική ή χημική επεξεργασία, η τιμή pH_{PZC} αυξάνεται σημαντικά, σε αναμενόμενες τιμές. Η ύπαρξη των οργανικών στην επιφάνεια (Εικ. 4.33) καθιστά δύσκολη την μέτρηση του υλικού όπως παράχθηκε από το FSP και για τον λόγο αυτό οι τιτλοδοτήσεις ιοντικής ισχύος πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα έπειτα από θερμική επεξεργασία ψησίματος για 2 ώρες στους 400C (Εικ. 4.36a). Από τις τιτλοδοτήσεις του υλικού υπό την επίδραση Ιοντικής Ισχύος KNO_3 και από την γραφική παράσταση της μέγιστης ανάπτυξης δυναμικού ζ συναρτήσεως της εφαρμοζόμενης ιοντικής ισχύος (Εικ. 4.36b) παρατηρούμε ότι το υλικό παρουσιάζει αμφοτερικό χαρακτήρα.

Η παραγωγή ριζών OH από την φασματοσκοπία EPR έγινε με τις αντιδράσεις Fenton και Photo-Fenton (Εικ. 4.35b). Οι παραγόμενες ρίζες μπορεί να μην ήταν τόσο πολλές όσο στην περίπτωση του SUD14 όμως είναι και πάλι πολλές συγκρίνοντας με υλικά της οικογένειας TiO_2 και $NaTaO_3$. Επίσης, σημαντική διαφορά παρατηρήθηκε κατά την μέτρηση του δείγματος έπειτα από πλύσιμο με αιθανόλη, κατά την οποία εντοπίστηκαν διευρυμένες ρίζες OH της μορφής που παρουσιάστηκαν στην για το υλικό SUD14 στην Εικ.4.32a.

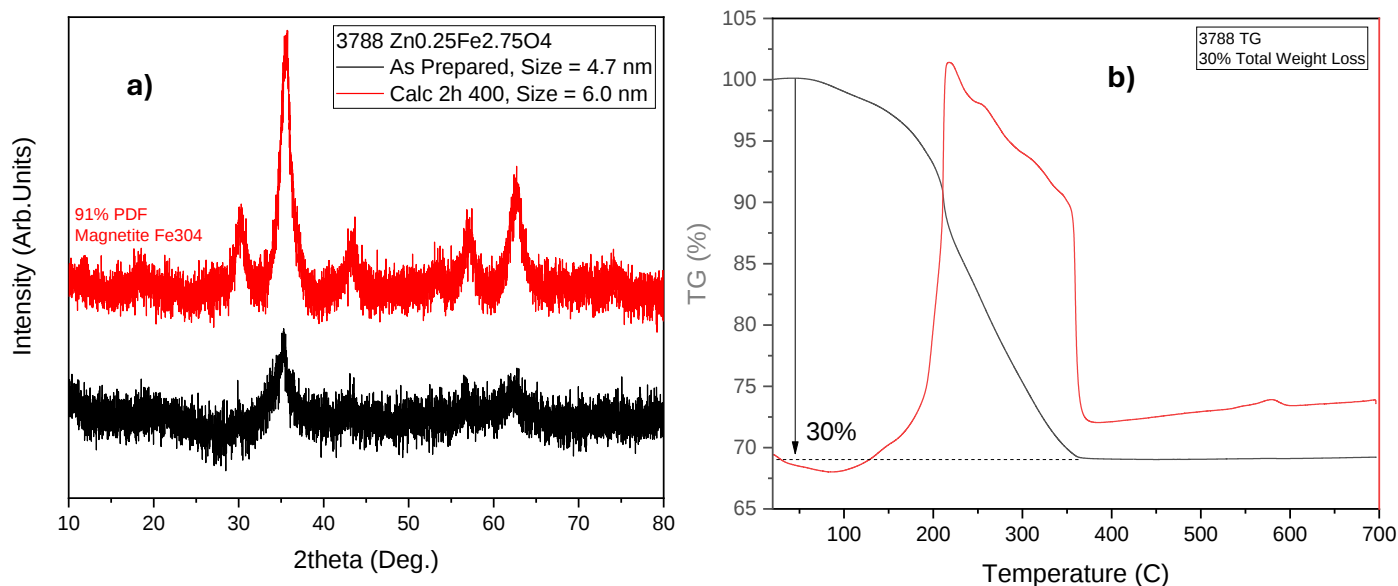
4.3.3 FSP - #3788

Η ίδια σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε και για το υλικό #3788 μιας και είναι παρόμοιο με το #3775 με την διαφορά ότι αντί για Mn υπάρχει Zn. Το #3775 δηλαδή είναι το $-Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$. Αναμενόμενα, το ίδιο πρόβλημα διασποράς του υλικού όπως παράχθηκε από το FSP συναντήθηκε και σε αυτήν την περίπτωση, όπως παρουσιάζεται στην Εικ. 4.37.

Από τα περιθλασιγράμματα που παρουσιάζονται στην Εικ. 4.38a παρατηρούμε ότι από ταυτοποίηση των κορυφών το υλικό έπειτα από θερμική επεξεργασία αντιστοιχεί

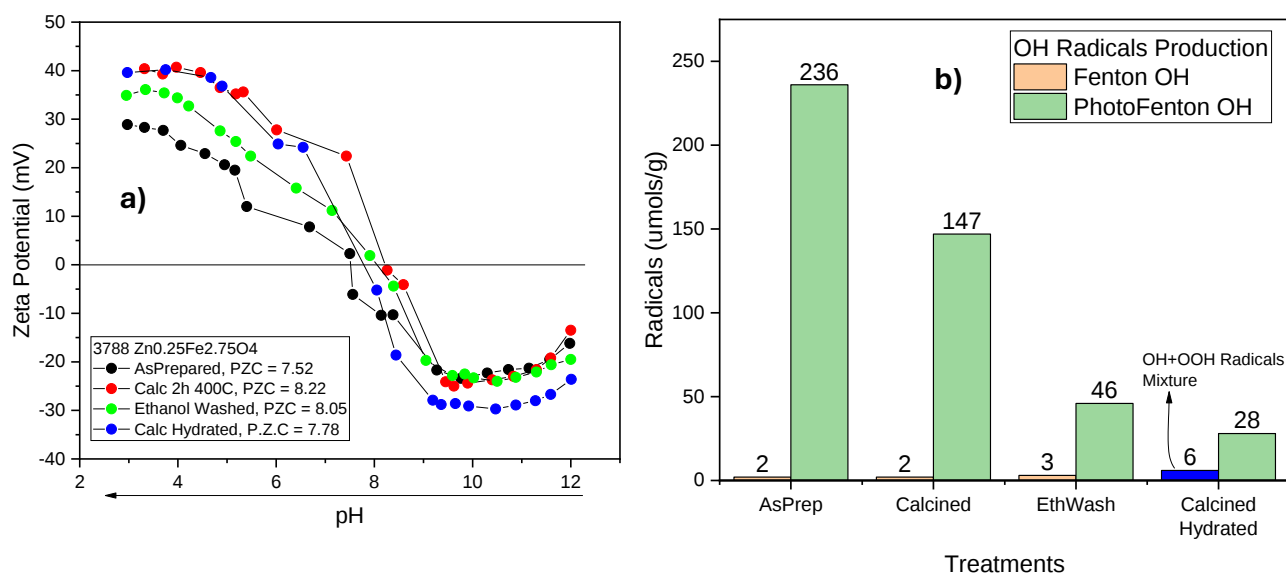


Εικόνα 4.37 Το υλικό FSP-#3788 διασπειρόμενο σε υδατικό διάλυμα. Η ύπαρξη οργανικών ουσιών δεν επιτρέπει την διασπορά

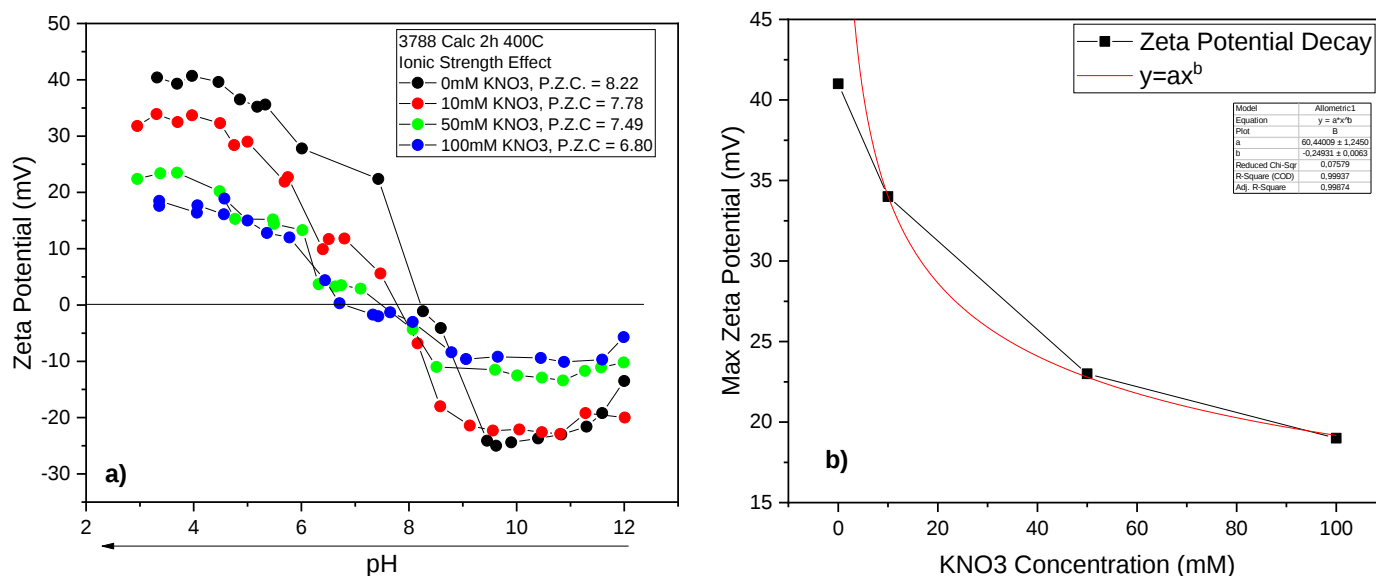


Εικόνα 4.38 α) Περιθλασιγράμματα του υλικού #3775 όπως παράχθηκε από το FSP και έπειτα από θερμική επεξεργασία ψησίματος για 2 ώρες στους 400C. **β)** Θερμοβαρυτική μέτρηση (TG) του #3775. Σημειώνεται 30% απώλεια βάρους.

σε δομή Μαγνητίτη Fe_3O_4 ενώ η θερμοβαρυτική μέτρηση του υλικού όπως παράχθηκε από το FSP προδίδει απώλεια βάρους 30%. Στην περίπτωση του #3788 λοιπόν υπάρχουν 10% περισσότερες οργανικές ουσίες στην επιφάνεια του υλικού από το #3775. Οι οργανικές ουσίες αυτές προφανώς προέκυψαν από την καύση κατά την διαδικασία σύνθεσης του υλικού στο FSP και μπορούμε να απαλλαγούμε από αυτές πραγματοποιώντας είτε θερμική είτε χημική επεξεργασία.



Εικόνα 4.39 α) Τίτλοδοτήσεις του FSP-#3788 με διαφορετικές διεργασίες (treatments) για μέτρηση του Ζήτα δυναμικού. Τίτλοδότηση από βασικές προς όξινες τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash. **β)** Αποτελέσματα παραγωγής ριζών OH με φασματοσκοπία EPR. Η παραγωγή ριζών έγινε με τις αντιδράσεις Fenton και Photo-Fenton.



Εικόνα 4.40 α) Τιτλοδοτήσεις ιοντικής ισχύος του υλικού FSP-#3788 έπειτα από θερμική διεργασία ψήσιματος για 2 ώρες στους 400C **β)** Γραφική παράσταση της μέγιστης ανάπτυξης δυναμικού ζήτα συναρτήσει της εφαρμοζόμενης ιοντικής ισχύος.

Οι τιτλοδοτήσεις του υλικού (Εικ. 4.39α) παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με το #3775 αλλά δεν υπάρχει εξίσου σημαντική αλλαγή στην ανάπτυξη δυναμικού ζ καθώς επιφέρουμε τις διαφορετικές διεργασίες. Στο υλικό #3788 δηλαδή, παρουσιάζεται σημαντική αλλαγή του σημείου PZC όταν επιφέρουμε διαφορετική επεξεργασία της επιφάνειας, αλλά αυτό δεν συνοδεύεται με σημαντική αλλαγή των τιμών δυναμικού ζ. Παρόλα αυτά η Εικ. 4.40 επιβεβαιώνει τον αμφοτερικό χαρακτήρα του υλικού (έπειτα από ψήσιμο για 2 ώρες στους 400C) για άλλη μια φορά.

Επίσης, οι παραγόμενες ρίζες OH (Εικ. 4.39b) είναι συγκρίσιμες με αυτές του SUD14, σε αντίθεση με την περίπτωση του #3775, μιας και το υλικό όπως παράχθηκε από το FSP παρήγαγε 236 μmol s OH/g. Μία ιδιαιτερότητα που αξίζει να αναφερθεί είναι ότι κατά την μέτρηση με την αντίδραση Fenton του δείγματος έπειτα από ψήσιμο και ενυδάτωση ανιχνεύθηκε μεικτό σήμα ριζών OH μαζί με ρίζες OOH.

4.3.4 Συσχέτιση επιφανειακών ποσοτήτων – Fe-Oxides

Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται τα βασικά αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων υλικών οξειδίων του Σιδήρου υπό την επίδραση ιοντικής ισχύς (Μέγιστο δυναμικό ζ που αναπτύχθηκε και τιμή pH_{PZC}) και τα αποτελέσματα έπειτα από ανάλυση των δεδομένων τιτλοδότησης με την θεωρία Gouy-Chapman (Επιφανειακό φορτίο σ και επιφανειακές ομάδες $\equiv\text{SOH}/\text{nm}^2$). Παρατηρούμε ότι για $I = 0.01\text{M}$ KNO₃ τα νούμερα $\equiv\text{SOH}/\text{nm}^2$ συνεχίζουν να είναι παρόμοια με αυτά που υπολογίστηκαν στις προηγούμενες οικογένειες υλικών.

Υλικό	Max ζ (mV)	pH _{PZC}	σ (Cb/m ²)	≡SOH/nm ²
FSP-#SUD14	34.2	7.5	0.0017	0.1
FSP-#3775	31	7.8	0.015	0.09
FSP-#3788	34	8	0.017	0.1

Πίνακας 4.6 Επιφανειακές ποσότητες για υλικά Οξειδίων του Σιδήρου υπό την επίδραση Ιοντικής Ισχύος $I = 0.01M$ KNO_3 . Οι τιμές υπολογίστηκαν με την θεωρία Gouy-Chapman.

Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζεται η τελική σύγκριση των επιφανειακών ποσοτήτων υλικών Οξειδίων του Σιδήρου. Η σύγκριση γίνεται, όπως έχουμε αναφέρει, από τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων ιοντικής ισχύς $I=0.01M$ KNO_3 σε συνδυασμό με την θεωρία Gouy-Chapman και τα αποτελέσματα παραγωγής ριζών OH με φασματοσκοπία EPR.

Λόγω της χρήσης της αντίδρασης Fenton και φωτο-Fenton για την παραγωγή ριζών, οι παραγόμενες ρίζες OH είναι περισσότερες από τις επιτρεπόμενες επιφανειακές θέσεις $\equiv SOH$. Σημαντική διαφορά μεταξύ αυτών των δύο ποσοτήτων σημειώνεται στην περίπτωση του υλικού SUD14 και του #3788, στα οποία ο λόγος παραγωγής ρίζας ανά επιφανειακή θέση είναι 4.7 και 5 αντίστοιχα.

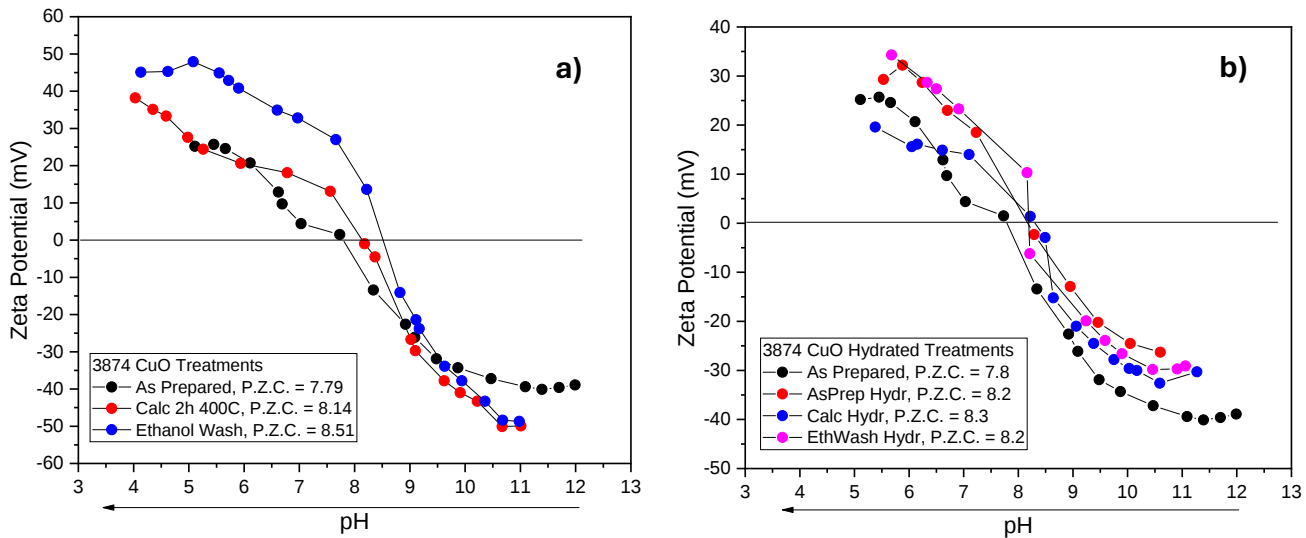
Υλικό	≡SOH (μmol/g)	•OH Production EPR (μmol/g)	•OH/≡SOH
FSP-#SUD14	15	71	4.7
FSP-#3775	31	41	1.3
FSP-#3788	29	147	5

Πίνακας 4.7 Τελική συσχέτιση/σύγκριση επιφανειακών ποσοτήτων για τα υλικά Οξειδίων του Σιδήρου

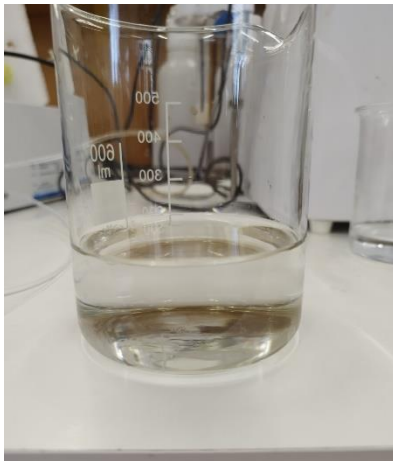
4.4 Οξείδια του Χαλκού (Cu-Oxides)

Παρακάτω παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για τα οξείδια του χαλκού που μελετήθηκαν (Cu-Oxides).

4.4.1 FSP - #3874 – CuO



Εικόνα 4.41 α) Τίτλοδοτήσεις του FSP-#3874 με διαφορετικές διεργασίες (treatments) για μέτρηση του Ζήτα δυναμικού. Τίτλοδοτηση από βασικές προς όξινες τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash. β) Τίτλοδοτηση από βασικές προς όξινες τιμές pH για το υλικό as prepared, calcined 2h 400C, 1 ethanol wash έπειτα από ενυδάτωση 12 ωρών



a) $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$

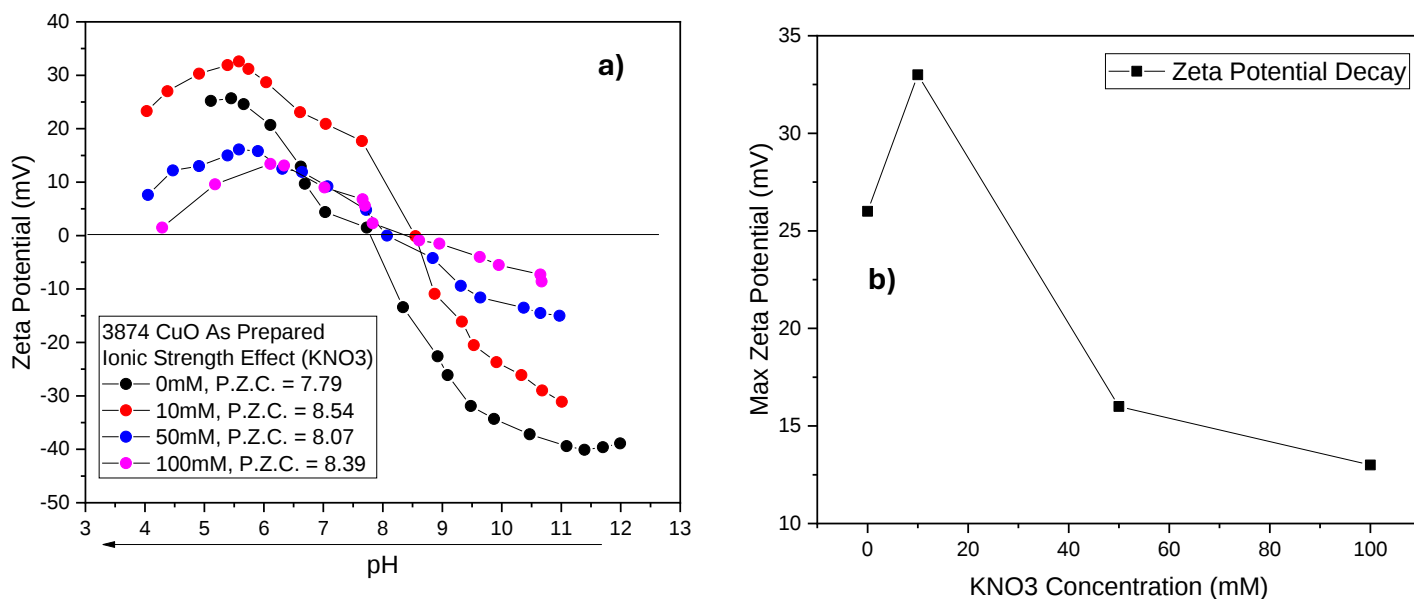
b) $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{PZC}}$

c) $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$

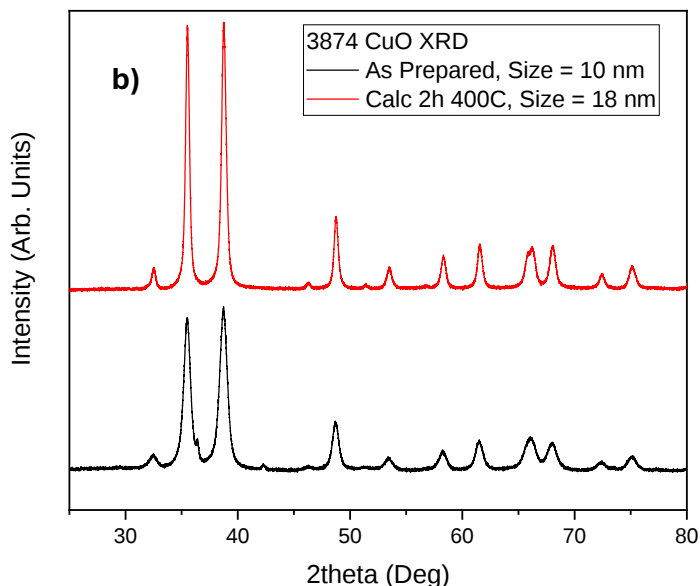
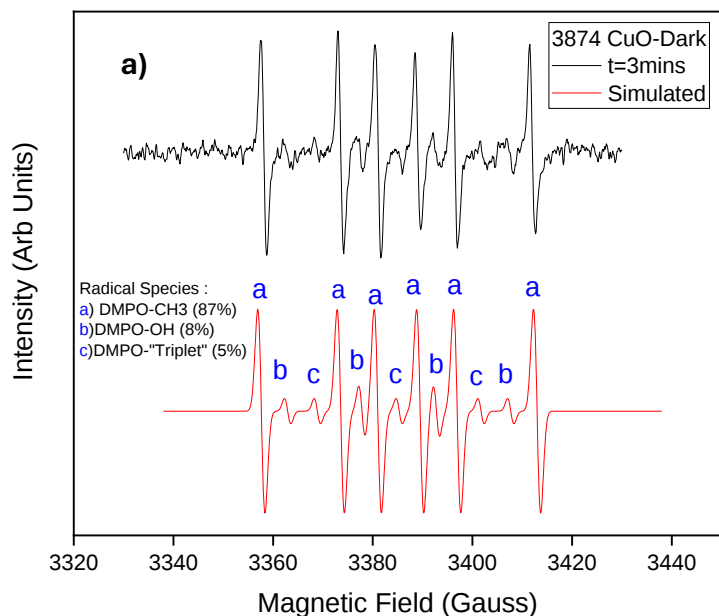
Εικόνα 4.42 α) Υδατικό διάλυμα #3874 σε τιμή $\text{pH} < \text{pHPZC}$ β)) Υδατικό διάλυμα #3874 σε τιμή $\text{pH} \approx \text{pHPZC}$ γ) Υδατικό διάλυμα #3874 σε τιμή $\text{pH} > \text{pHPZC}$

Στην Εικ. 4.41a παρουσιάζονται οι τιτλοδοτήσεις του υλικού #3874 σύμφωνα με τις διαφορετικές διεργασίες που επιφέρουμε από αλκαλικές προς όξινες τιμές pH. Το υλικό όπως παράχθηκε από το FSP παρουσιάζει $pH_{PZC} = 7.79$. Σημαντική διαφορά στο αναπτυσσόμενο δυναμικό ζ παρατηρείται έπειτα από χημική διεργασία στις όξινες τιμές της κλίμακας pH και το γεγονός αυτός συνοδεύεται από μεταβολή της τιμής PZC σε $pH_{PZC} = 8.51$. Σημειώνεται ότι ο χαλκός παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι υδρολύεται σε όξινες τιμές της κλίμακας pH όπως μπορούμε να δούμε και στην Εικ. 4.41 όπου παρουσιάζεται η αλλαγή χρώματος όταν το υδατικό διάλυμα βρίσκεται σε διαφορετικές τιμές pH. Η ενυδάτωση του δείγματος δεν φαίνεται να επιφέρει σημαντική αλλαγή στην τιμή pH_{PZC} αλλά συνοδεύεται με μείωση του δυναμικού ζ σε αλκαλικές τιμές pH και αύξηση του δυναμικού ζ σε όξινες τιμές pH (Εικ. 4.41b).

Το #3874 αποτελεί είναι ένα δείγμα το οποίο δεν μπορούμε να το χαρακτηρίσουμε ως αμφοτερικό σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην Εικ. 4.43. Παρατηρούμε ότι με αύξηση της ιοντικής ισχύς του η τιμή του δυναμικού ζ δεν ελαττώνεται σε όλες τις περιπτώσεις. Συγκεκριμένα, οι τιτλοδοτήσεις του υλικού με 50 & 100 mM KNO_3 ακολουθούν συμπεριφορά αμφοτερικής επιφάνειας όμως αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση της τιτλοδότησης 10 mM KNO_3 μιας και οι τιμές δυναμικού ζ που αναπτύσσονται ξεπερνάν τις τιμές της τιτλοδότησης υπό 0 mM KNO_3 . Το γεγονός αυτό γίνεται αντιληπτό παρατηρώντας και την γραφική παράσταση της μέγιστης ανάπτυξης δυναμικού ζ συναρτήσει της ιοντικής ισχύς όπου παρατηρούμε ότι σε καμία περίπτωση η γραφική παράσταση δεν θα μπορούσε να συγκριθεί με μια καμπύλη της μορφής $y = x^{1/2}$.



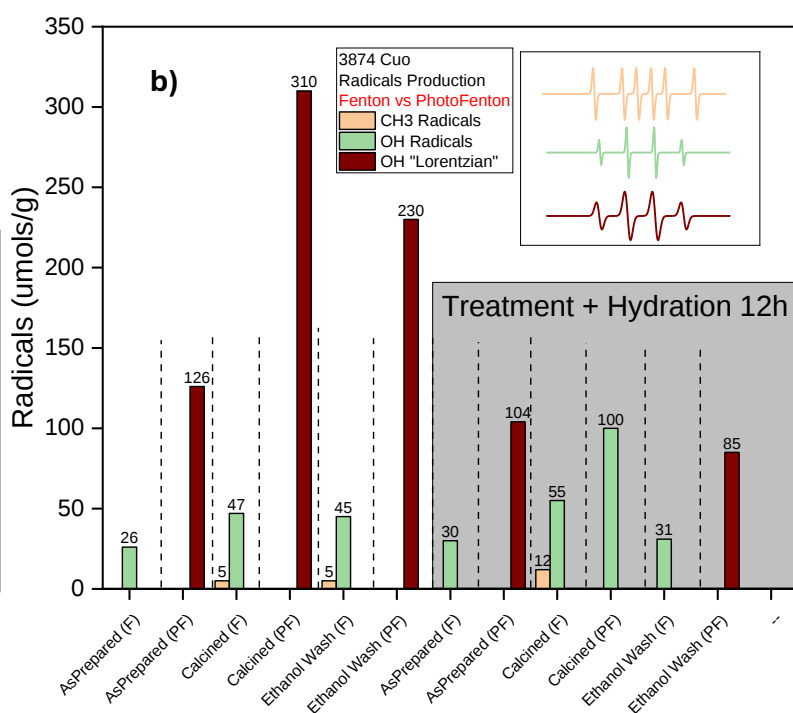
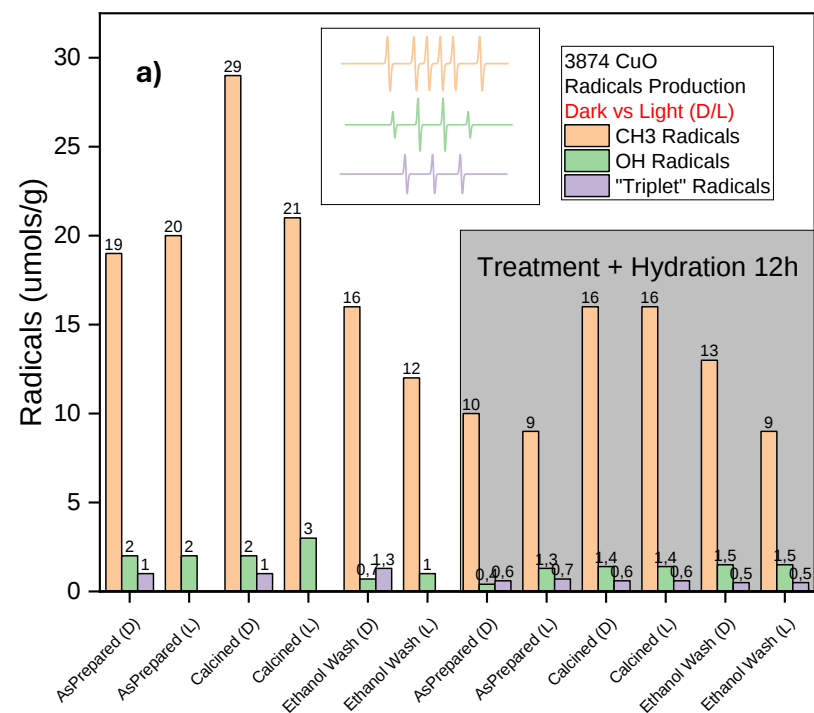
Εικόνα 4.43 α) Τιτλοδοτήσεις ιοντικής ισχύος του υλικού FSP-#3788 όπως παράχθηκε από το FSP **β)** Γραφική παράσταση της μέγιστης ανάπτυξης δυναμικού ζ συναρτήσει της εφαρμοζόμενης ιοντικής ισχύος.



Εικόνα 4.44 α) Μέτρηση παραγωγής ριζών για το υλικό #3874. Εμφάνιση τριών ειδών ριζών (OH, CH₃, "Triplet") **β)** Περιθλασιγράμματα του υλικού as prepared και έπειτα από θερμική επεξεργασία.

Στα πειράματα παραγωγής ριζών OH του υλικού #3874 παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα προηγούμενα υλικά. Παρατηρώντας το φάσμα της Εικ. 4.44α βλέπουμε ένα πολύ διαφορετικό φάσμα από αυτά που έχουμε δει ως τώρα. Αυτό οφείλεται στην ανίχνευση ριζών CH₃, οι οποίες οφείλονται σε εναπομείναντα οργανικά κατά την σύνθεση του υλικού στο FSP. Συγκεκριμένα, στο φάσμα που παρουσιάζεται υπάρχει μίξη τριών ειδών ριζών τα οποία είναι τα εξής : οι κλασικές DMPO-OH σε ποσοστό 8%, οι DMPO-CH₃ ρίζες σε ποσοστό 87% και οι ρίζες DMPO-"Triplet" σε ποσοστό 5%.

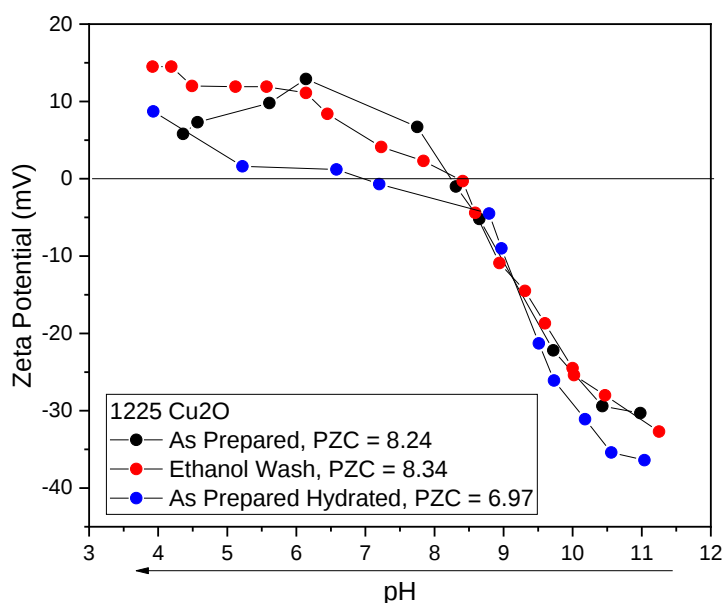
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα παραγωγής ριζών που πραγματοποιήθηκαν μια φορά υπό φωτισμό του υλικού και άλλη μια φορά χρησιμοποιώντας την αντίδραση Fenton και Photo-Fenton.



Εικόνα 4.45 Αποτελέσματα παραγωγής ριζών με φασματοσκοπία EPR για το δείγμα #3874 **α)** Παραγωγή ριζών χωρίς (Dark) και με (Light) φωτισμό του υλικού **β)** Παραγωγή ριζών με τις αντιδράσεις Fenton και Photo-Fenton.

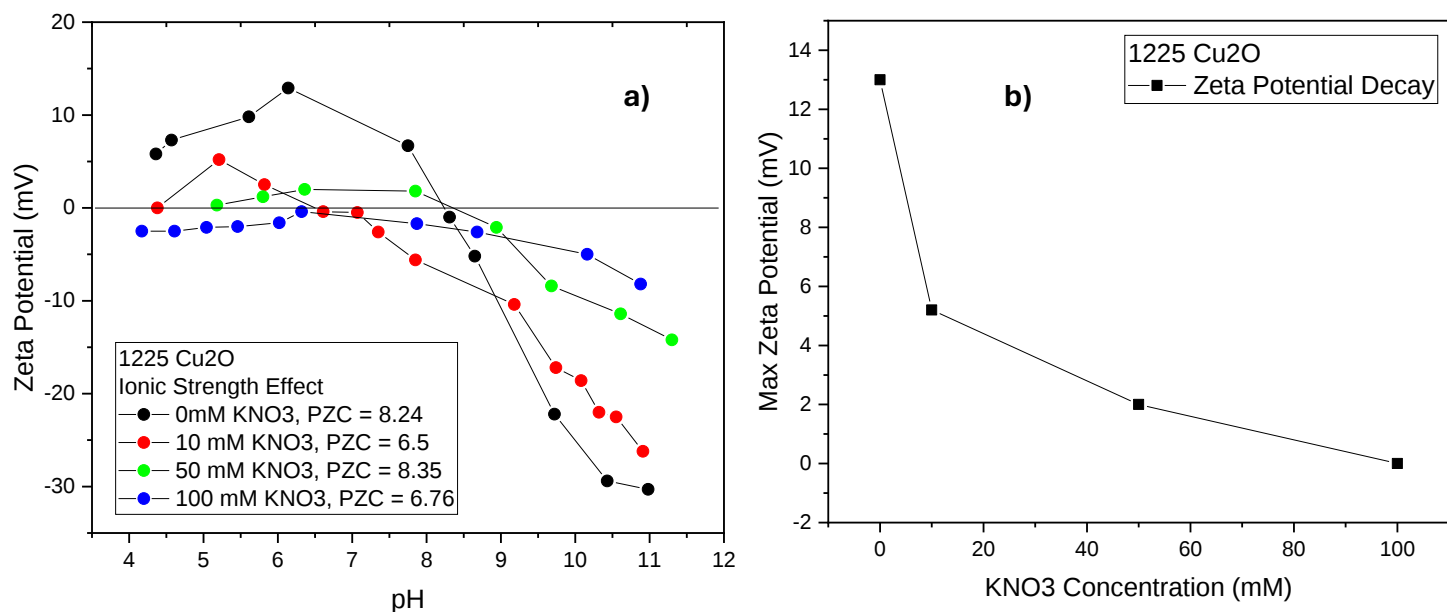
Από την Εικ. 4.45a παρατηρούμε ότι με απλό φωτισμό του δείγματος το κύριο είδος ρίζας που ανιχνεύεται είναι οι ρίζες CH_3 και ελάχιστη παραγωγή ριζών OH ενώ από την Εικ. 4.45b παρατηρούμε ότι με την αντίδραση Photo-Fenton το κύριο είδος ρίζας είναι οι διευρυμένες ('Lorentzian') ρίζες OH .

4.4.2 FSP - #1225 – Cu_2O

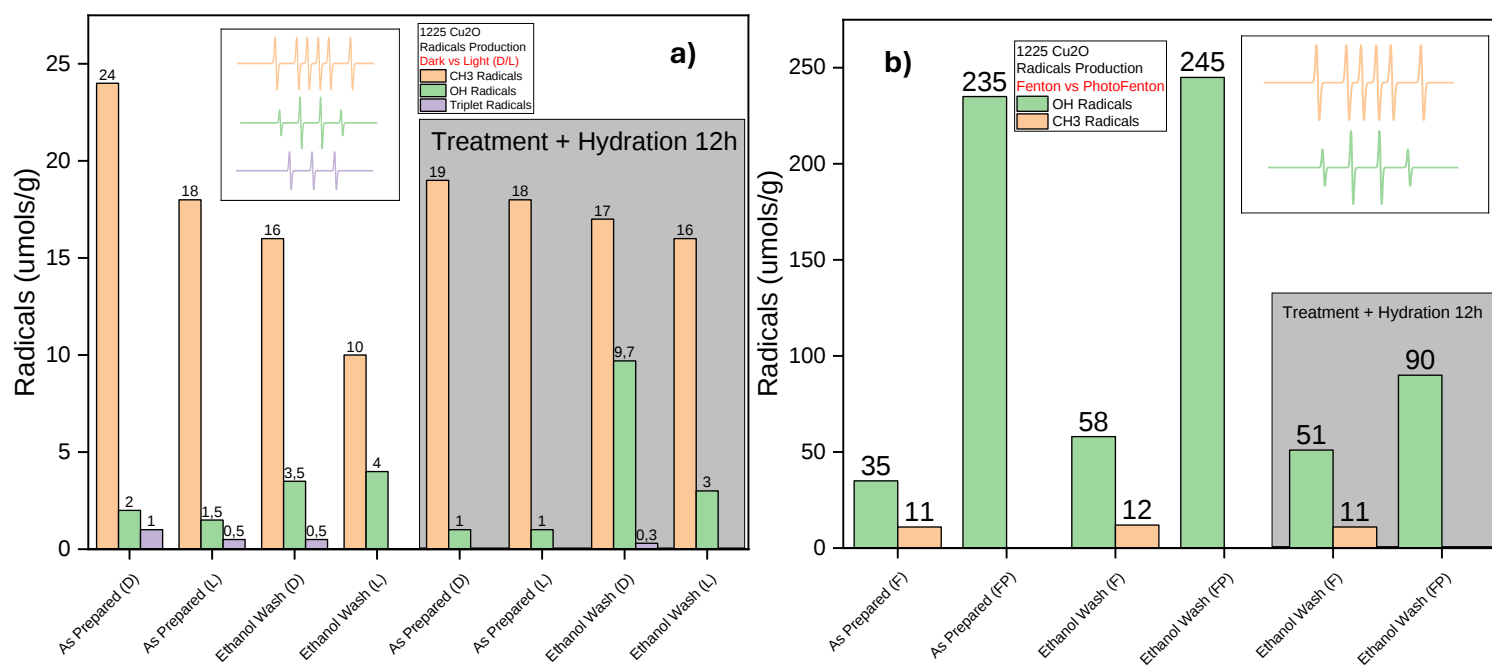


Εικόνα 4.46 Τιτλοδοτήσεις του FSP-#1225 με διαφορετικές διεργασίες (treatments) για μέτρηση του Ζήτα δυναμικού. Τιτλοδότηση από βασικές προς όξινες τιμές pH για το υλικό as prepared, 1 ethanol wash, 1 ethanol wash και ενυδάτωση.

Στην Εικ. 4.46 παρατηρούμε τις διαφορετικές τιτλοδοτήσεις του υλικού #1225. Συγκεκριμένα, έχουμε την τιτλοδότηση του υλικού όπως παράχθηκε από το FSP, την τιτλοδότηση έπειτα από ενυδάτωση και την τιτλοδότηση έπειτα από χημική επεξεργασία. Το υλικό όπως παράχθηκε από το FSP παρουσιάζει $\text{pH}_{\text{PZC}} = 8.24$, τιμή η οποία δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την χημική διεργασία όμως παρατηρείται μείωση των τιμών δυναμικού ζ στο δείγμα το οποίο ενυδατώθηκε, όσο κατευθύνεται στις όξινες τιμές της κλίμακας pH.



Εικόνα 4.47 α) Τιτλοδοτήσεις ιοντικής ισχύος του υλικού FSP-#1225 όπως παράχθηκε από το FSP **β)** Γραφική παράσταση της μέγιστης ανάπτυξης δυναμικού ζήτα συναρτήσει της εφαρμοζόμενης ιοντικής ισχύος.



Εικόνα 4.48 Αποτελέσματα παραγωγής ριζών με φασματοσκοπία EPR για το δείγμα #1225 **α)** Παραγωγή ριζών χωρίς (Dark) και με (Light) φωτισμό του υλικού **β)** Παραγωγή ριζών με τις αντιδράσεις Fenton και Photo-Fenton.

Από τις τιτλοδοτήσεις Ιοντικής Ισχύος παρατηρούμε ότι υλικό εμφανίζει αμφοτερικό χαρακτήρα μιας και οι τιμές του δυναμικού Ζήτα ελαττώνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη KNO₃ (Εικ. 4.47).

Όπως και στην περίπτωση του #3874 οι μετρήσεις παραγωγής ριζών EPR πραγματοποιήθηκαν δυο φορές, μια για την περίπτωση φωτισμού του υλικού και μια με την αντίδραση Fenton και φωτο-Fenton (Εικ. 4.48). Στην περίπτωση παραγωγής ριζών υπό σκοτάδι και φως κυριαρχεί η παραγωγή ριζών CH₃ όπως και στην περίπτωση του #3874, όμως στην περίπτωση της αντίδρασης Fenton και φωτο-Fenton κυριαρχούν οι ρίζες OH σε αντίθεση με το #3874 το οποίο εμφάνισε διευρυμένες ρίζες OH ('Lorentzian').

4.4.3 Συσχέτιση επιφανειακών ποσοτήτων – Cu-Oxides

Υλικό	Max ζ (mV)	pH _{PZC}	σ (Cb/m ²)	≡SOH/nm ²
FSP-#3874	32.6	8.54	0.016	0.1
FSP-#1225	26.2	6,5	0.013	0.08

Πίνακας 4.8 Επιφανειακές ποσότητες για υλικά Οξειδίων του Χαλκού υπό την επίδραση Ιοντικής Ισχύος $I = 0.01M$ KNO₃. Οι τιμές υπολογίστηκαν με την θεωρία Gouy-Charman.

Υλικό	≡SOH (μmol/g)	•OH Production EPR(μmol/g)	•OH/≡SOH
FSP-#3874	10	126	12,6
FSP-#1225	1,5	235	150

Πίνακας 4.9 Τελική συσχέτιση/σύγκριση επιφανειακών ποσοτήτων για τα υλικά Οξειδίων του Χαλκού

Στον Πίνακα 4.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εφαρμογής της θεωρίας Gouy-Charman στα δεδομένα τιτλοδότησης Ιοντικής Ισχύος 0.01M KNO₃ όπου παρατηρούνται παρόμοια αποτελέσματα συγκριτικά με τα προηγούμενα υλικά που έχουν μελετηθεί, ενώ στον Πίνακα 4.9 παρουσιάζεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με την παραγωγή ριζών OH που σημειώθηκε με την

φασματοσκοπία EPR. Για άλλη μια φορά παρατηρούμε ότι οι παραγόμενες ρίζες OH είναι πολύ περισσότερες από τις επιφανειακές θέσεις $\equiv\text{SOH}$ και αυτό οφείλεται στην χρήση της αντίδρασης Photo-Fenton. Συγκριτικά με τις προηγούμενες οικογένειες υλικών που έχουν μελετηθεί, τα οξείδια του χαλκού παρουσιάζουν την μέγιστη παραγωγή ριζών υδροξυλίου OH ανά επιφανειακή ομάδα $\equiv\text{SOH}$. Στο υλικό #3874 καταγράφεται λόγος παραγωγής 12,6 ενώ στο υλικό #1225 καταγράφεται λόγος 150 το οποίο το καθιστά και ως το πιο ενεργό υλικό, ως προς την παραγωγή ριζών OH, που μελετήθηκε.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Στην παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία έγινε φυσικοχημική μελέτη της επιφάνειας νανοοξειδίων τα οποία έχουν συντεθεί με τεχνολογία Ψεκασμού Πυρόλυσης Φλόγας. Οι κύριες πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι η Ηλεκτροφορητική Σκέδαση Φωτός (ELS) και η Φασματοσκοπία Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR). Τα βασικά αποτελέσματα της έρευνας παρουσιάζονται παρακάτω :

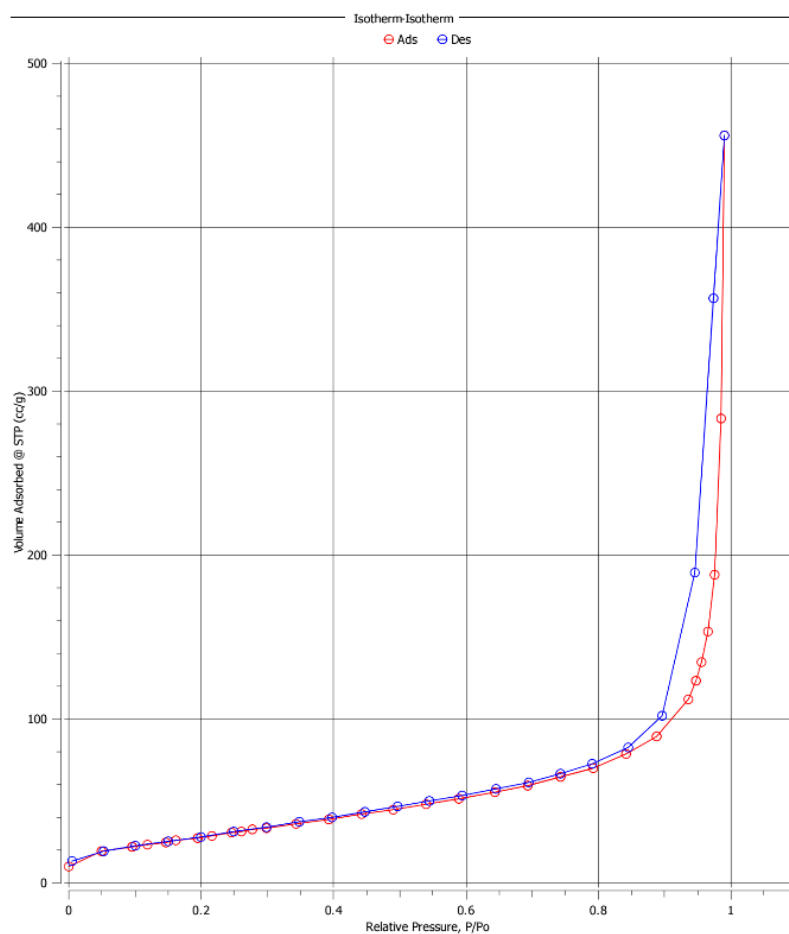
- Έγινε πειραματικός υπολογισμός του σημείου PZC σε νανοοξείδια τα οποία έχουν συντεθεί με τεχνολογία ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας (TiO_2 , NaTaO_3 , Fe-Oxides, Cu-Oxides) και έχουν υποστεί είτε θερμική είτε χημική επεξεργασία.
- Έγινε απόδειξη για πρώτη φορά της αμφοτερικής φύσης νανοοξειδίων που έχουν συντεθεί με τεχνολογία ψεκασμού πυρόλυσης φλόγας.
- Έγινε εφαρμογή της θεωρίας Gouy-Chapman σε νανοοξείδια για θεωρητική ανάλυση.

- Χρησιμοποιώντας την θεωρία Gouy-Chapman έγινε ποσοτικοποίηση των επιφανειακών ομάδων $\equiv\text{SOH}$.
- Χρησιμοποιώντας την Φασματοσκοπία EPR μελετήθηκε η παραγωγή ριζών $\bullet\text{OH}$ οι οποίες παράχθηκαν από τα υλικά. Η παραγωγή των ριζών έγινε με φωτοδιέγερση, με την αντίδραση Fenton και την αντίδραση Photo-Fenton
- Έγινε ποσοτικοποίηση των ριζών $\bullet\text{OH}$ που παράχθηκαν από τα υλικά
- Έγινε συσχέτιση των επιφανειακών ποσοτήτων. Έγινε δηλαδή συσχέτιση των επιφανειακών ομάδων $\equiv\text{SOH}$ με τις παραγόμενες ρίζες $\bullet\text{OH}$ για κάθε υλικό.

Παράρτημα

Πειραματικές μετρήσεις BET των υλικών που μελετήθηκαν

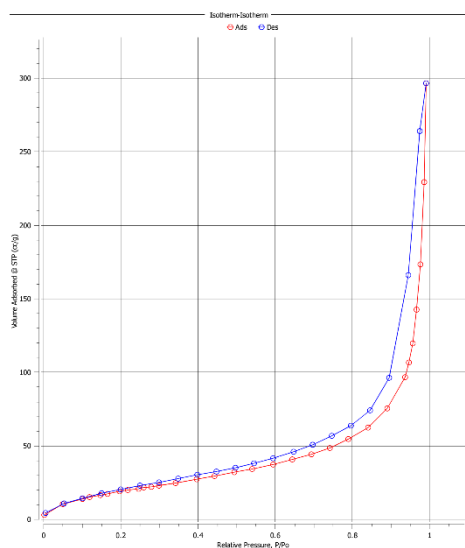
FSP-#3313



As Prepared

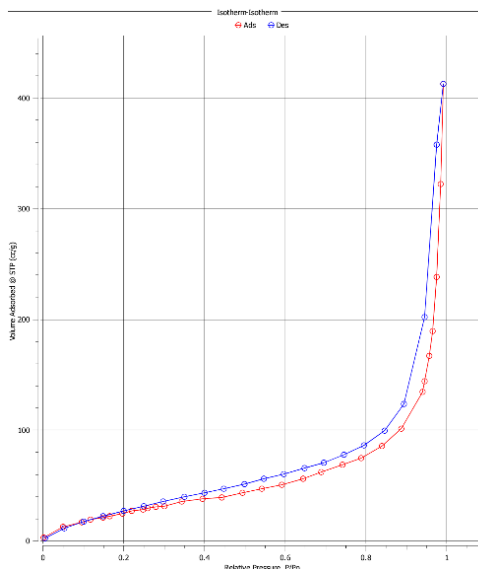
Surface area 104.002 m²/g

FSP-#3617



As Prepared

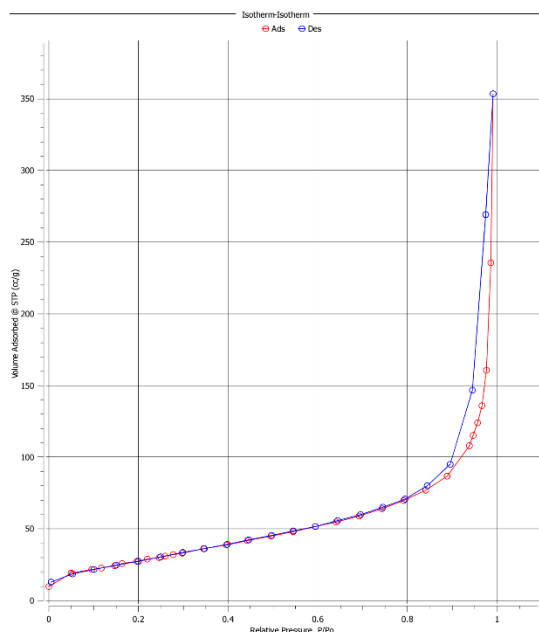
Surface area 74.040 m²/g



Calcined 2h 400C

Surface area 103.283 m²/g

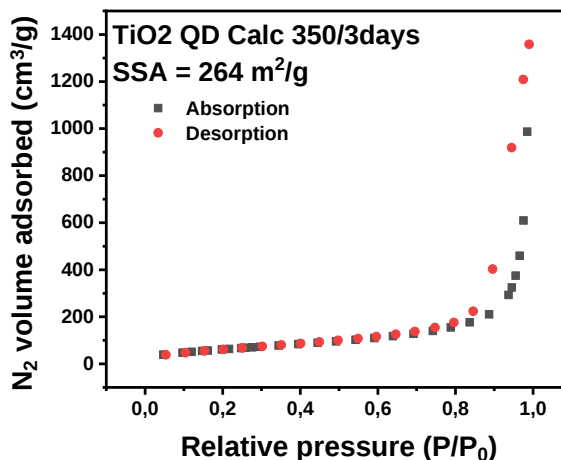
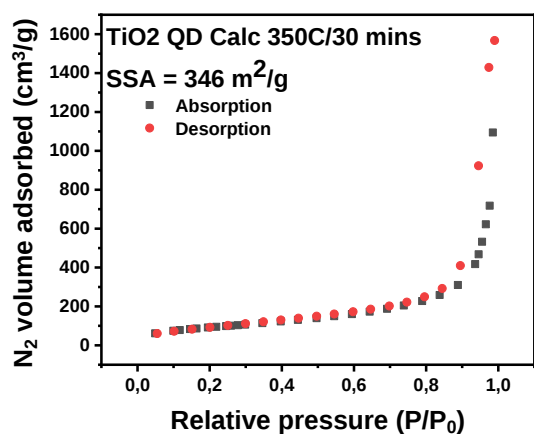
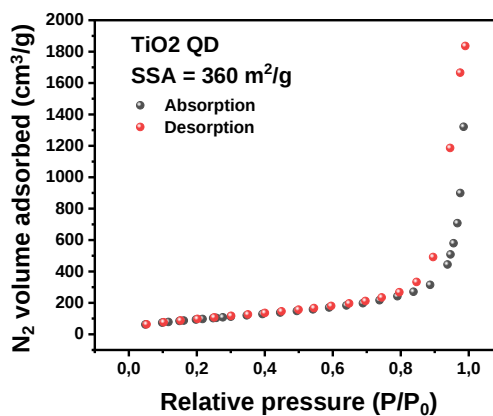
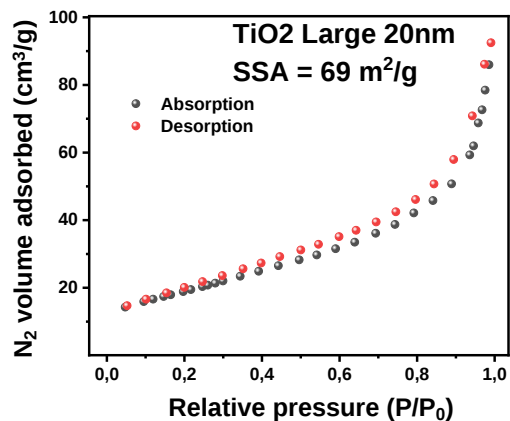
FSP-#3573



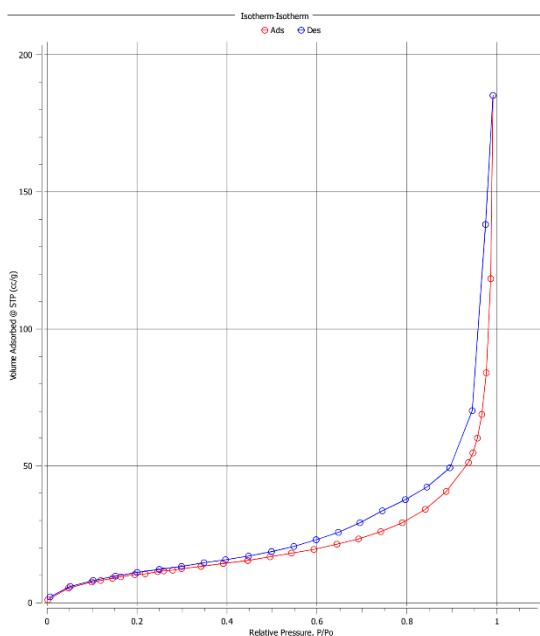
As Prepared

Surface area 103.202 m²/g

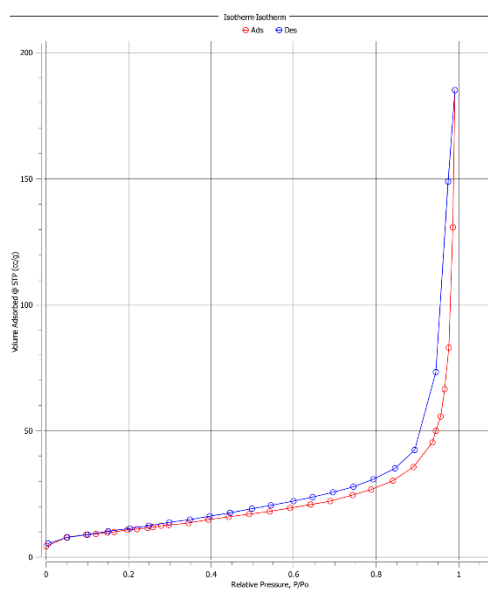
FSP-#TiO₂ Quantum Dots



FSP-#3733

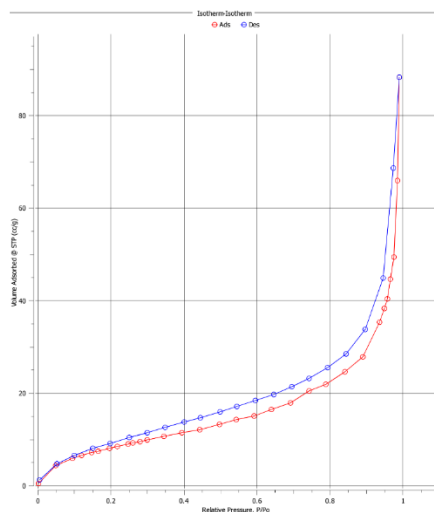


As Prepared
Surface area 39.743 m²/g



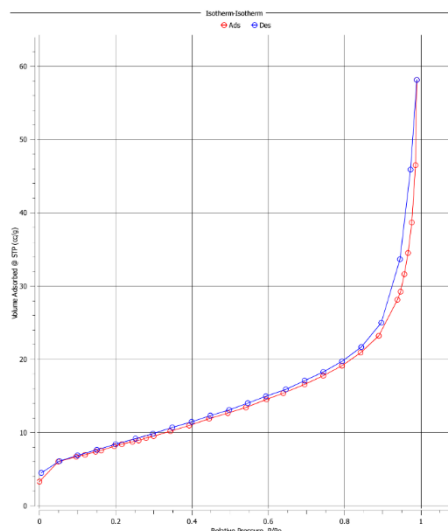
Calcined 2h 400C
Surface area 39.309 m²/g

FSP-#3573



As Prepared

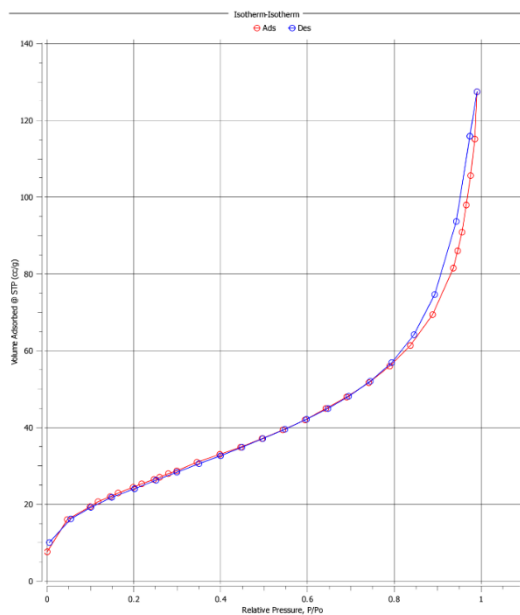
Surface area 32.295 m²/g



Calcined 2h 400C

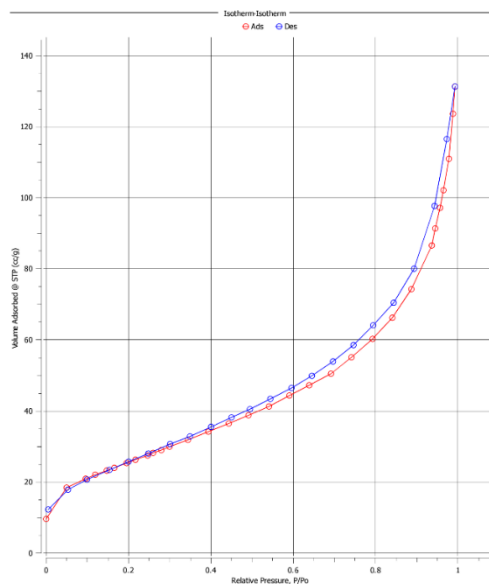
Surface area 29.446 m²/g

FSP-#SUD-14



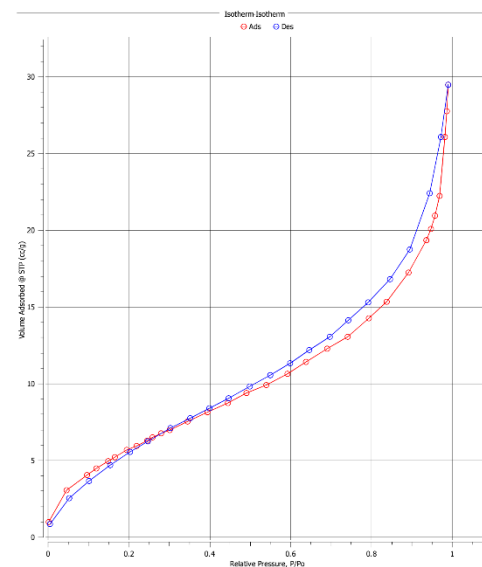
Magnetite

Surface area 90.099 m²/g



Maghemite

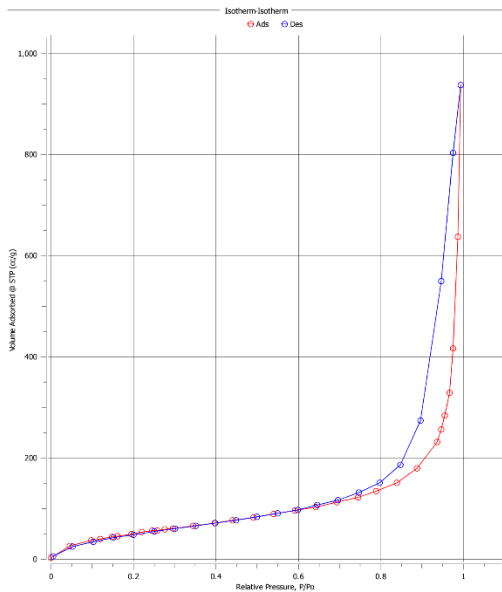
Surface area 92.637 m²/g



Hematite

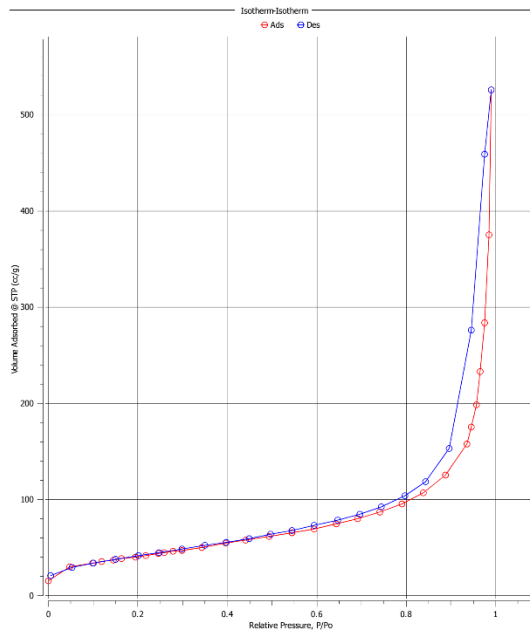
Surface area 22.326 m²/g

FSP-#3775



As Prepared

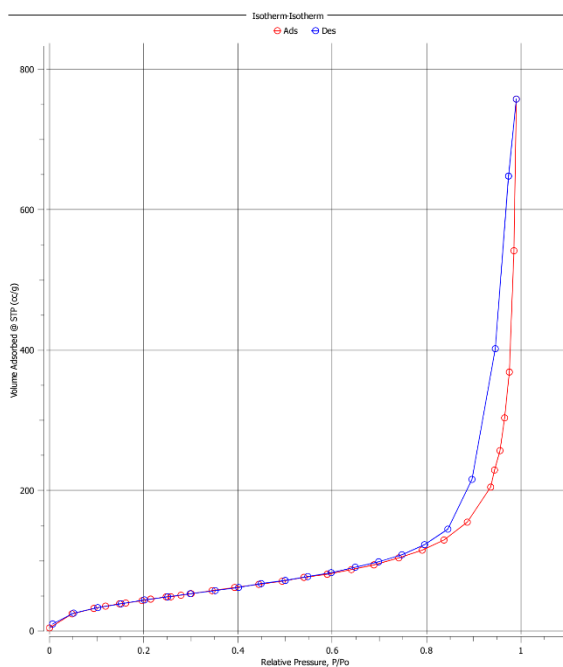
Surface area 199.476 m²/g



Calcined

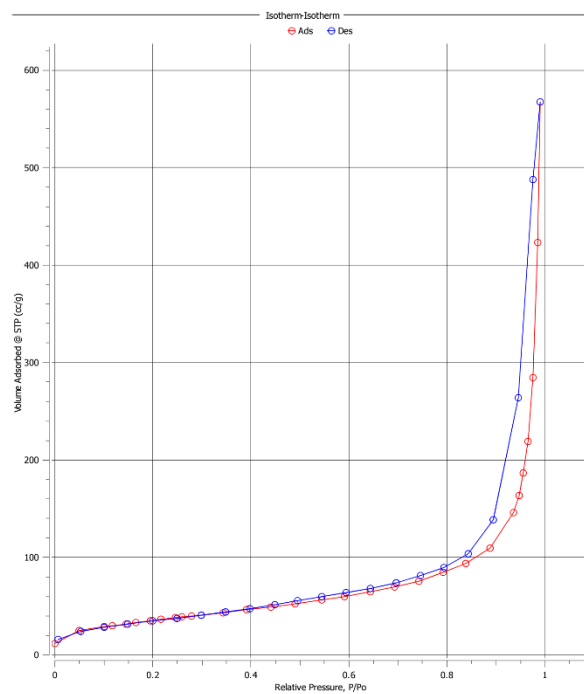
Surface area 145.916 m²/g

FSP-#3788



As Prepared

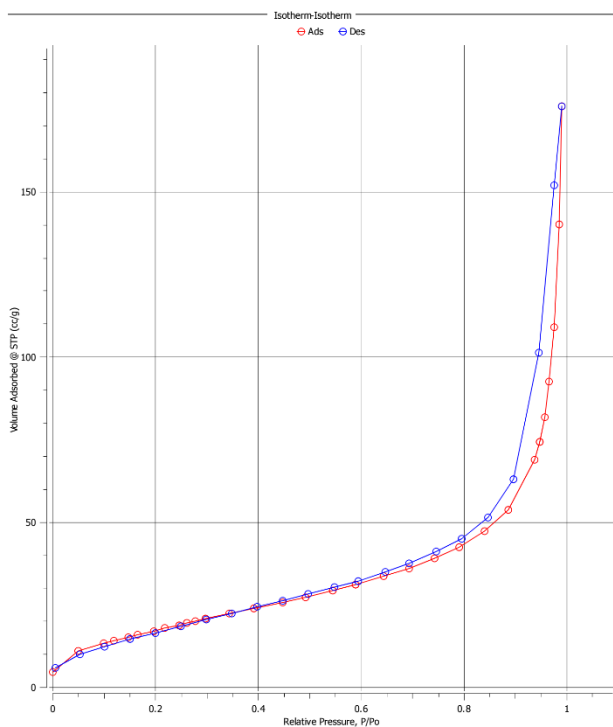
Surface area 169.786 m²/g



Calcined

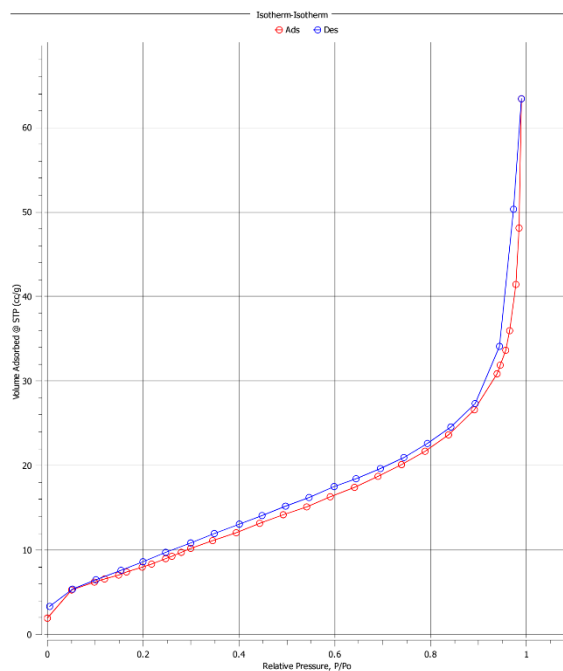
Surface area 127.267 m²/g

FSP-#3874



As Prepared

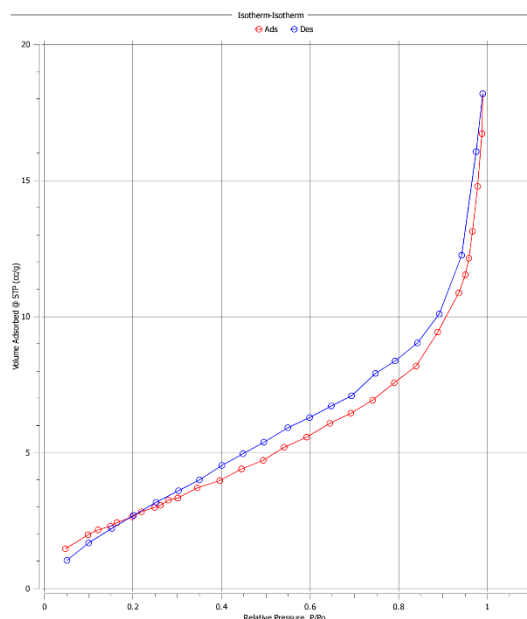
Surface area 65.114 m²/g



Calcined

Surface area 31.601 m²/g

FSP-#1225



As Prepared

Surface area 11.282 m²/g

Αναφορές

1. Mao, Zheng & Cheng, Liang & Liu, Dehua & Li, Ting & Zhao, Jie & Yang, Qi. *Nanomaterials and Technology Applications for Hydraulic Fracturing of Unconventional Oil and Gas Reservoirs: A State-of-the-Art Review of Recent Advances and Perspectives*. ACS Omega **2022** 7 (34), 29543-29570
2. Chenxi Zhao, Bing Wang, Benny K.G. Theng, Pan Wu, Fang Liu, Shengsen Wang, Xinqing Lee, Miao Chen, Ling Li, Xueyang Zhang. *Science of the Total Environment, Volume 767*, **2021**
3. Hartman et al, *Defect Chemistry of Oxide Nanomaterials with High Surface Area: Ordered Mesoporous Thin Films of the Oxygen Storage Catalyst CeO₂-ZrO₂*, ACS Nano **2013**, 7, 4, 2999-3013
4. Taiba Naseem, Tayyiba Durrani, *The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review*, Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Volume 3, **2021**, 59-75
5. Mendes, C.R., Dilarri, G., Forsan, C.F. et al. *Antibacterial action and target mechanisms of zinc oxide nanoparticles against bacterial pathogens*. Sci Rep **12**, 2658 (**2022**).
6. Kookjin Heo, Jehong Im, Seokhun Kim, Chang-Kee Lee, Duck Rye Chang, Jaekook Kim, Jong-Won Lee, Jinsub Lim. *Effect of nanoparticles in cathode materials for flexible Li-ion batteries*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 81, **2020** , 278-286
7. Yanmei Huang, Peng Li, Ruikang Zhao, Laien Zhao, Jia Liu, Shengjun Peng, Xiaoxuan Fu, Xiaojie Wang, Rongrui Luo, Rong Wang, ZhuHong Zhang. *Silica nanoparticles: Biomedical applications and toxicity*, Biomedicine & Pharmacotherapy, Vol 151, **2022**, 113052
8. Yoshitake Masuda, *Recent advances in SnO₂ nanostructure based gas sensors*, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 364, **2022**, 131876
9. Jenny Schneider et al, *Understanding TiO₂ Photocatalysis : Mechanisms and Materials*, Chem. Rev. **2014**, 114, 19, 9919-9986
10. Naveen Thakur, Nikesh Thakur, Anil Kumar, Vijay Kumar Thakur, Susheel Kalia, Vedpriya Arya, Ashwani Kumar, Sunil Kumar, George Z. Kyzas. *A critical review on the recent trends of photocatalytic, antibacterial, antioxidant and nanohybrid applications of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles*. Science of the Total Environment, Vol 914, **2024**, 169815
11. Muhammad Rafique et al. *Hydrogen Production Using TiO₂ -Based Photocatalysts : A Comprehensive Review*, ACS Omega **2023**, 8, 29, 25640-25648
12. Rasmussen, M.K., Pedersen, J.N. & Marie, R. *Size and surface charge characterization of nanoparticles with a salt gradient*. Nat Commun **11**, 2337 (**2020**).
13. Yuan, T., Gao, L., Zhan, W. et al. *Effect of Particle Size and Surface Charge on Nanoparticles Diffusion in the Brain White Matter*. Pharm Res **39**, 767-781 (**2022**).

14. Yoshio Nosaka, Atsuko Nosaka. Understanding Hydroxyl Radical Generation Processes in Photocatalysis, *ACS Energy Lett.* **2016**, 1, 2, 356–359
15. Pavan C, Santalucia R, Escolano-Casado G, Ugliengo P, Mino L, Turci F. Physico-Chemical Approaches to Investigate Surface Hydroxyls as Determinants of Molecular Initiating Events in Oxide Particle Toxicity. *Int J Mol Sci.* **2023** Jul 14;24(14):11482.
16. Chang Liu et al, Structure-activity relationship of surface hydroxyl groups during NO₂ adsorption and transformation on TiO₂ nanoparticles, *Environ. Sci.: Nano*, **2017**,4, 2388-2394
17. Alhalili Z. Metal Oxides Nanoparticles: General Structural Description, Chemical, Physical, and Biological Synthesis Methods, Role in Pesticides and Heavy Metal Removal through Wastewater Treatment. *Molecules.* **2023** Mar 30;28(7)
18. Fabien Grasset, N. Saito, D. Li, D. Park, I. Sakaguchi, et al.. Surface modification of zinc oxide nanoparticles by aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Alloys and Compounds*, **2003**, 360 (1-2), pp.298-311.
19. Valeh Aghazadeh et al, Determination of surface protonation-deprotonation behavior, surface charge, and total surface site concentration for natural, pillared and porous nano bentonite heterostructure, *Journal of Molecular Structure*, Vol 1204, **2020**, 127-570
20. Marta Szekeres, Etelka Tombacz, Surface Charge characterization of metal oxides by potentiometric acid-base titration, revisited theory and experiment, *Colloids and Surfaces A*, **2012**, 414:302-313
21. Ιωάννης Δεληγιαννάκης, Υλικά και Περιβάλλον : Περιβαλλοντικές επιπτώσεις και αρχές ανάλυσης κύκλου ζωής, Εκδόσεις Τζιόλα, 2^η Έκδοση, **2022**
22. H.P. Boehm, Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces, *Discuss. Faraday Soc.*, **1971**,52, 264-275
23. Hiroki Tamura, Kenya Mita, Akio Tanaka, Makoto Ito, Mechanism of Hydrocylation of Metal Oxide Surfaces, Vol 243, Issue 1, **2001**, Pages 202-207
24. David A. Dzombak, Francois M. M. Morel, Surface Complexation Modeling : Hydrous Ferric Oxide, John Wiley & Sons, **1991**
25. Marek Kosmulski, The pH dependent surface charging and points of zero charge. IX. Update, *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 296, **2021**, 102-519
26. G.A. Parks, P.L. de Bruyn, The Zero Point of Charge of Oxides, *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 6, 967–973
27. Zyoud A, Zyoud AH, Zyoud SH, Nassar H, Zyoud SH, Qamhie N, Hajamohideen A, Hilal HS. Photocatalytic degradation of aqueous methylene blue using ca-alginate supported ZnO nanoparticles: point of zero charge role in adsorption and photodegradation. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2023 Jun;30(26)
28. W.B. Samuel de Lint et al, Ion Adsorption Parameters Determined from Zeta Potential and Titration Data for a γ-Alumina Nanofiltration Membrane, *Langmuir*, **2003**, 19, 5861-5868

29. Alex E. Blum, Antonio C. Lasaga, *The role of Surface Speciation in the dissolution of albite*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 55, pp2193-2201, **1991**
30. Marchi, Giuliano & Vilar, Cesar & O'Connor, George & Silva, Marx. (2015). *Surface Complexation Modeling in Variable Charge Soils: Charge Characterization by Potentiometric Titration*. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 39. 1386-1394.
31. F Dumont, J Warlus, A Watillon, *Influence of the point of zero charge of titanium dioxide hydrosols on the ionic adsorption sequences*, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 138, Issue 2, **1990**, Pages 543-557
32. M. Tschapek et al., the P.Z.C. and I.E.P of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and TiO_2 , *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol 74, Issue 2, **1976**, Pages 167-176
33. Griffiths, David J. (David Jeffery), 1942-. *Introduction to Electrodynamics*. Boston :Pearson, 2013.
34. Panagiotis A. Klonow, *Dynamics of Molecules Physically Adsorbed onto Metal Oxide Nanoparticles : Similarities between Water and a Flexible Polymer*, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 50, 28825–28829
35. Sweta Shrestha, Bo Wang, Prabir Dutta, *Nanoparticle processing : Understanding and controlling aggregation*, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 279, 2020, 102-162
36. Ettore Virga, Evan Spruijt, Wiebe M. de Vos, P.M. Biesheuvel, *Wettability of Amphoteric Surfaces : The Effect of pH and Ionic Strength on Surface Ionization and Wetting*, *Langmuir* **2018**, 34, 50, 15174–15180
37. G.H. Bolt, *Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory of the electric double layer*, *Journal of Colloid Science*, Vol 10, Issue 2, **1955**, Pages 206-218
38. Roger Mueller, Hendrik K. Kammler, Karsten Wegner, Sotiris E. Pratsinis, *OH Surface Density of SiO_2 and TiO_2 by Thermogravimetric Analysis*, *Langmuir* **2003**, 19, 160-165
39. Chung-Yi Wu , Kuan-Ju Tu , Jin-Pei Deng , Yu-Shiu Lo and Chien-Hou Wu , *Markedly Enhanced Surface Hydroxyl Groups of TiO_2 Nanoparticles with Superior Water-Dispersibility for Photocatalysis*, *Materials* **2017**, 10, 566;
40. Gaëlle Charron et al., *On the Use of pH Titration to Quantitatively Characterize Colloidal Nanoparticles*, *Langmuir* **2012**, 28, 43, 15141–15149
41. A. Serrano-Lotina, R. Portela, P. Baeza, V. Alcolea-Rodriguez, M. Villarroel, P. Ávila, *Zeta Potential as a tool for functional materials development*, *Catalysis Today*, Volume 423, **2023**, 113-862
42. Guiqiong Huang, Bingquan Xu, Jian Qiu, Li Peng, Kaiqing Luo, Dongmei Liu, Peng Han, *Symmetric electrophoretic light scattering for determination of the zeta potential of colloidal systems*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 587, **2020**, 124-339
43. I.M. Tucker, J.C.W. Corbett, J. Fatkin, R.O. Jack, M. Kaszuba, B. MacCreath, F. McNeil-Watson, *Laser Doppler Electrophoresis applied to colloids and surfaces*, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Volume 20, Issue 4, **2020**, Pages 215-226

44. Custy F. Fernandes, George J. Flick, *Capillary electrophoresis for food analysis*, *Developments in Food Science*, Elsevier, Volume 39, **1988**, Pages 575-612
45. Chang MH, Dosev D, Kennedy IM. Zeta-potential Analyses using Micro Electrical Field Flow Fractionation with Fluorescent Nanoparticles. *Sens Actuators B Chem.* **2007** Jun 10;124(1):172-178.
46. Jason C.W. Corbett, Fraser McNeil-Watson, Robert O. Jack, Martin Howarth, *Measuring surface zeta potential using phase analysis light scattering in a simple dip cell arrangement*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 396. **2012**, Pages 169-176
47. C. Oliveira, J. Rubio, *Zeta Potential of single and polymer-coated microbubbles using an adapted microelectrophoresis technique*, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 98, **2011**, Pages 118-123
48. Yang, Chun & Dabros, Tadeusz & Li, Dan-Di & Czarnecki, Jan & Masliyah, Jacob. **(2001)**. *Measurement of the Zeta Potential of Gas Bubbles in Aqueous Solutions By Microelectrophoresis Method*. *Journal of Colloid and Interface Science*. 243. 128-135.
49. A. Teleki, R. Wengeler, L. Wengeler, H. Nirschl, S.E. Pratsinis, *Distinguishing between aggregates and agglomerates of flame-made TiO₂ by high-pressure dispersion*
50. Georgios Pyrgiotakis, Christoph O. Blattmann, Sotiris Pratsinis, Philip Demokritou, *Nanoparticle-nanoparticle interactions in biological media by Atomic Force Microscopy*, *Langmuir*, **2013** September 10; 29(36): 11385-11395
51. Qian Cheng, Chengwei Wang, Kyle Doudrick, Candace K. Chan, *Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volumes 176-177, **2015**, Pages 740-748
52. Suttiponparnit, K., Jiang, J., Sahu, M. et al. *Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties*. *Nanoscale Res Lett* **6**, 27 (**2011**).
53. Lukas R.H. Gerken et al, *Scalable Synthesis of Ultrasmall Metal Oxide Radio-Enhancers Outperforming Gold*, *Chem. Mater.* **2021**, 33, 9, 3098–3112
54. R Vangara et al, *Coulombic and non-Coulombic effects in charge-regulating electric double layers*, *Materials Research Express* **6** 086331, **2019**
55. Matthew A. Brown, Guilherme Volpe Bossa, Sylvio May, *Emergence of a Stern Layer from the Incorporation of Hydration Interaction into the Gouy-Chapman Model of the Electrical Double Layer*, *Langmuir* **2015**, 31, 42, 11477–11483
56. James A. Davis, Robert O. James, James O. Leckie, *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes*, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 63, Issue 3, **1978**, Pages 480-499
57. Vera Žutić, Werner Stumm, *Effect of organic acids and fluoride on the dissolution kinetics of hydrous alumina. A model study using the rotating disc electrode*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 48, Issue 7, **1984**, Pages 1493-1503

58. James A. Davis, *Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 46, Issue 11, **1982**, Pages 2381-2393
59. Zareen Abbas, Magnus Gunnarsson, Elisabet Ahlberg, Sture Nordholm, *Corrected Debye–Hückel Analysis of Surface Complexation: I. Bulk Salt Limit*, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 243, Issue 1, **2001**, Pages 11-31
60. Schindler, P.W., Sposito, G. (1991). *Surface Complexation at (Hydr)Oxide Surfaces*. In: Bolt, G.H., De Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B., De Strooper, E.B.A. (eds) *Interactions at the Soil Colloid — Soil Solution Interface*. NATO ASI Series, vol 190. Springer, Dordrecht.
61. M.O. Corapcioglu, C.P. Huang, *The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon*, *Water Research*, Volume 21, Issue 9, **1987**, Pages 1031-1044
62. Brown, Matthew & Abbas, Zareen & Kleibert, Armin & Green, Richard & Goel, Alok & May, Sylvio & Squires, Todd. **(2016)**. *Determination of Surface Potential and Electrical Double-Layer Structure at the Aqueous Electrolyte-Nanoparticle Interface*. *Physical Review X*.
63. Jose Juan Lopez-Garcia, Jose Horno, Constantino Grosse, *Poisson-Boltzmann Description of the Electrical Double Layer Including Ion Size Effects*, *Langmuir* **2011**, 27, 23, 13970–13974
64. Morel, F.M.M. and Hering, J.G. **(1993)** *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
65. L. L. Zhang and X. S. Zhao, “Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes,” *Chemical Society Reviews*, Vol. 38, No. 9, **2009**, pp. 2520-2531.
66. Stumm, W. and Morgan, J.J. **(1996)** *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.
67. Delgado, Angel & González-Caballero, Fernando & Hunter, R.J. & Koopal, Luuk & Lyklema, J.. (2005). *Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM*. 77. 1753-1805.
68. Elise Vouriot, Isabelle Bihannic, Audrey Beaussart, Yves Waldivogel, Angelina Razafitianamaharavo, et al.. *Electrophoresis as a simple method to detect deleterious actions of engineered nanoparticles on living cells*. *Environmental Chemistry*, **2019**, 17, pp.39-53.
69. Wiley, D., Fimbres Weihs, G. (2015). *Electroosmosis*. In: Drioli, E., Giorno, L. (eds) *Encyclopedia of Membranes*. Springer, Berlin, Heidelberg.
70. Wouter Badenhorst, Kuldeep, Jose Antonio Manzanares, Lasse Murtomaki, *Unexpected Behavior of Streaming Potential in Ion-Exchange Membranes*, *Langmuir* **2024**, 40, 14, 7512–7519
71. Thanh, L. (2018) *Streaming Potential and Zeta Potential Measurements in Porous Rocks*. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, **6**, 89-100.

72. Riad, A., Khorshidi, B. & Sadrzadeh, M. Analysis of streaming potential flow and electroviscous effect in a shear-driven charged slit microchannel. *Sci Rep* **10**, 18317 (2020).
73. Moza, A.K., Biswas, A.K. Comparative sedimentation and electrophoresis studies for zeta-potential measurement. *Colloid & Polymer Sci* **254**, 522–529 (1976).
74. Hiromitsu. Hirakawa, Measurement of sedimentation potential and its application to the determination of individual ionic partial molar volumes, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 12, 3452–3456
75. Ohshima H. Modified Henry function for the electrophoretic mobility of a charged spherical colloidal particle covered with an ion-penetrable uncharged polymer layer. *J Colloid Interface Sci.* **2002** Aug 1;252(1):119-25.
76. Kaszuba M, Corbett J, Watson FM, Jones A. High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci.* **2010** Sep 28;368(1927):4439-51.
77. Hiroyuki Ohshima, Henry's Function for Electrophoresis of a Cylindrical Colloidal Particle, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 180, Issue 1, **1996**, Pages 299-301
78. James W. Swan, Eric M. Furst, A simpler expression for Henry's function describing the electrophoretic mobility of spherical colloids, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 388, Issue 1, **2012**, Pages 92-94
79. Hiroyuki Ohshima, Electrophoretic mobility of rigid colloidal particles – Chapter 3, *Interface Science and Technology*, Elsevier, Volume 12, **2006**, Pages 56-100
80. Halliwell B., Gutteridge JMC, Role of free radicals and catalytic metal ions in human diseases : an overview , Parker L., Glazer A.N., *Methods in Enzymology* 186, **1990**
81. Sies, H., Jones, D.P. Reactive oxygen species (ROS) as pleiotropic physiological signalling agents. *Nat Rev Mol Cell Biol* **21**, 363–383 (2020).
82. Nathan, C., Cunningham-Bussel, A. Beyond oxidative stress: an immunologist's guide to reactive oxygen species. *Nat Rev Immunol* **13**, 349–361 (2013).
83. Bule Možar, K.; Miloloža, M.; Martinjak, V.; Radovanović-Perić, F.; Bafti, A.; Ujević Bošnjak, M.; Markić, M.; Bolanča, T.; Cvetnić, M.; Kučić Grgić, D.; et al. Evaluation of Fenton, Photo-Fenton and Fenton-like Processes in Degradation of PE, PP, and PVC Microplastics. *Water* **2024**, 16, 673.
84. Yong Liu, Yang Zhao, Jianlong Wang, Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants : Advances and prospects, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 404, Part B, **2021**, 124-191
85. Barbara A. Southworth, Bettina M. Voelker, Hydroxyl Radical Production via the Photo-Fenton Reaction in the Presence of Fulvic Acid, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 6, 1130–1136
86. Arjunan Babuponnusami, Karuppan Muthukumar, A review of Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2** (2014) 555-572

87. Gerlach, W., Stern, O. Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld *Zeitschrift Fur Physik*, **1922**, 9(1), 349-352
88. Zeeman, P. The effect of Magnetisation on the Nature of Light Emitted by a Substance, *Nature*, **1897**, 55(1424), 347-347
89. Uhlenbeck, G.E., Eaton, S.S., Barr, D.P., Weber, R.T., *Quantitative EPR*, SpringerWienNewYork: Germany **2010**
90. Duin, E. *Electron Paramagnetic Resonance Theory*, **2013**, Retrieved from : http://webhome.auburn.edu/~duinedu/epr/1_theory.pdf.
91. Eaton, G.R., Eaton, S.S. Barr, D. P., Weber, R. T. *Quantitative EPR*. SpringerWienNewYork: Germany, **2010**.
92. Green U, Shenberger Y, Aizenshtat Z, Cohen H, Ruthstein S. Exploring the radical nature of a carbon surface by electron paramagnetic resonance and a calibrated gas flow. *J Vis Exp*. 2014 Apr **2024**;(86):51548.
93. Woodward, Jonathan. (2002). Radical Pairs in Solution. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. 27. 165-207.
94. Dana Dvoranova, Zuzana Barbierikova, Vlasta Brezova, *Radical Intermediates in Photoinduced Reactions on TiO₂ (An EPR Spin Trapping Study)*, *Molecules* **2014**, 19, 17279-17304
95. M. A. Grela, M. E. J. Coronel, A. J. Colussi, *Quantitative Spin-Trapping Studies of Weakly Illuminated Titanium Dioxide Sols. Implications for the Mechanism of Photocatalysis*, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 42, 16940–16946
96. Reszka K, Bilski P, Chignell CF. EPR spectra of DMPO spin adducts of superoxide and hydroxyl radicals in pyridine. *Free Radic Res Commun.* **1992**;17(6):377-85.
97. Jean-Louis Cle'ment, Nicolas Ferre', Didier Siri, Hakim Karoui, Antal Rockenbauer, and Paul Tordo*, *Assignment of the EPR Spectrum of 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide (DMPO) Superoxide Spin Adduct*, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1198-1203
98. Gerald M. Rosen, Aleksandra Beselman, Pei Tsai, Sovitj Pou, Colin Mailer, Kazuhiro Ichikawa, Bruce H. Robinson, Robert Nielsen, Howard J. Halpern and Alexander D. MacKerell, Jr., *Influence of Conformation on the EPR Spectrum of 5,5-Dimethyl-1-hydroperoxy-1-pyrrolidinyloxyl: A Spin Trapped Adduct of Superoxide*, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1321-1330
99. Ionita, P. *The Chemistry of DPPH Free Radical and Congeners*. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, 22, 1545.
100. Dimitriou, C.; Psathas, P.; Solakidou, M.; Deligiannakis, Y. *Advanced Flame Spray Pyrolysis (FSP) Technologies for Engineering Multifunctional Nanostructures and Nanodevices*. *Nanomaterials* **2023**, 13, 3006.
101. Anduaem Belachew Workie, Henni Setia Ningsih, Shao-Ju Shih, *A comprehensive review on the spray pyrolysis technique: Historical context, operational factors, classifications and product applications*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 170, **2023**, 105-915
102. Wey Yang Teoh, Rose Amal, Lutz Madler, *Flame Spray Pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication*, *Nanoscale*, **2010**, 2, 1324-1347

103. Farkas, N., Kramar, J.A. Dynamic light scattering distributions by any means. *J Nanopart Res* **23**, 120 (2021).
104. J. Raczek, Examples of the determination of molecular weight distributions by dynamic light scattering, *European Polymer Journal*, Volume 18, Issue 10, **1982**, Pages 863-873
105. Pratsinis, S.E. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Progress in Energy and Combustion Science*, **1998**, 24(3), 197–219.
106. Kruis, F. Kusters, K. A., Pratsinis, S. E., Scarlett, B. A Simple Model for the Evolution of the Characteristics of Aggregate Particles Undergoing Coagulation and Sintering. *Aerosol Science and Technology*, **1993**, 19(4), 514–526.
107. Rodes, C., Smith, T., Crouse, R., Ramachandran, G. Measurements of the Size Distribution of Aerosols Produced by Ultrasonic Humidification. *Aerosol Science and Technology*, **1990**, 13(2), 220–229.
108. Okuyama, K, Wang, W. N., Purwanto, A. *Flame Spray Pyrolysis. Handbook of Atomization and Sprays*. Springer, **2011**.
109. Madler, L., Kammler, H. K., Mueller, R., Pratsinis, S. E. Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis. *Journal of Aerosol Science*, **2002**, 33(2), 369–389.
110. Teoh, W.Y., Amal, R., Mädler, L. *Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication*. *Nanoscale*, **2010**, 2(8), 1324.
111. Bruker Corporation. *D8 X-Ray Diffractometer Vol. I User Manual*. Retrieved from: <https://smse.seu.edu.cn/upload/article/2f/f2/c82ef33b4b0fa7e37d28e6e784be/e1702a0e-d3c7-4843-9d57-8a4c24093f9d.pdf>.
112. K. Sing, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem. - PURE APPL CHEM*, vol. 54, pp. 2201–2218, **1982**
113. Zindrou, A., Belles, L., Solakidou, M. et al. Non-graphitized carbon/Cu₂O/Cu⁰ nanohybrids with improved stability and enhanced photocatalytic H₂ production. *Sci Rep* **13**, 13999 (2023).
114. Zindrou, A.; Deligiannakis, Y. Quantitative In Situ Monitoring of Cu-Atom Release by Cu₂O Nanocatalysts under Photocatalytic CO₂ Reduction Conditions: New Insights into the Photocorrosion Mechanism. *Nanomaterials* **2023**, 13, 1773
115. Milonjić, S.K., Kopečni, M.M. & Ilić, Z.E. The point of zero charge and adsorption properties of natural magnetite. *J. Radioanal. Chem.* **78**, 15–24 (1983)
116. Smith, G. W., & Salman, T. (1966). Zero-Point-of-Charge of Hematite and Zirconia. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 5(2), 93–107.