ΙΩΑΝΝΗΣ Χ. ΣΤΑΥΡΟΠΟΥΛΟΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΠΑΤΡΑ 2011

IOANNIS C. STAVROPOULOS

CHEMIST

STUDY OF THE ADSORPTION OF NICKEL AQUEOUS COMPLEXES ON THE SURFACE OF TITANIUM OXIDE

Ph.D THESIS



UNIVERSITY OF PATRAS

PATRAS 2011

Στην Οικογένεια μου

και

στη Δέσποινα..

Ε Υ Χ Α Ρ Ι Σ Τ Ι Ε Σ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τομέα Χημικών Εφαρμογών, Χημικής Ανάλυσης και Χημείας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών.

Έχοντας ολοκληρώσει τη συγγραφή της θα ήθελα στο σημείο αυτό να ευχαριστήσω τα άτομα που συνέβαλαν παρέχοντας βοήθεια και στήριξη στην πραγματοποίησή της. Αν κάποιος δεν αναφέρεται στη συνέχεια ζητώ προκαταβολικά συγνώμη. Ξέρετε ποιοί είστε και πόσο συνεισφέρατε στην ολοκλήρωση αυτής της μεγάλης προσπάθειας, οπότε σας οφείλω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέπων καθηγητή μου κ. Αλέξιο Λυκουργιώτη. Χάρη σε αυτόν ξεκίνησα αυτή την προσπάθεια, καθώς είχε την ευθύνη για τη σύλληψη και το σχεδιασμό της όλης εργασίας. Με τις εκτεταμένες γνώσεις του και το μεθοδικό και σχολαστικό τρόπο τον οποίο εφάρμοσε στην προσέγγιση του θέματος, αποτελεί για εμένα πρότυπο επιστήμονα. Τον ευχαριστώ γιατί η πόρτα του ήταν για κάθε πρόβλημα το οποίο προέκυπτε πάντα ανοικτή, για την ευγένεια, τις εποικοδομητικές συζητήσεις, το αμέριστο ενδιαφέρον και τις εύστοχες παρατηρήσεις του.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή του Τμήματος Χημείας κ. Χρήστο Κορδούλη για τις εξαιρετικά χρήσιμες επισημάνσεις και συμβουλές του σε όλη τη διάρκεια πραγματοποίησης της εργασίας μου, καθώς επίσης και για το πρόσχαρο και ζεστό κλίμα το οποίο πάντα διατηρούσε στο εργαστήριο.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω πολλά θερμά ευχαριστώ στον λέκτορα της Σχολής Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου και μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής κ. Κυριάκο Μπουρίκα. Η συμβολή του στην εκτέλεση και ολοκλήρωση αυτής της εργασίας ήταν τεράστια και ανυπολόγιστης αξίας. Τον ευχαριστώ για τις αμέτρητες συμβουλές του στο πειραματικό, υπολογιστικό και συγγραφικό κομμάτι της διατριβής μου. Για τις φαινομενικά αστείρευτες γνώσεις του στο αντικείμενο έρευνάς μας, χάρη στις οποίες με βοήθησε επανειλημμένα να κατανοήσω πολλά δυσνόητα

για εμένα θέματα. Κυρίως όμως τον ευχαριστώ για την υπομονή του, για την προθυμία του να με υποστηρίξει με κάθε τρόπο σε κάθε είδους δυσκολίες, για το εύθυμο κλίμα και τις ευχάριστες στιγμές τις οποίες μοιραστήκαμε όλα αυτά τα χρόνια.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Χ. Παπαδοπούλου, Επίκουρο Καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας, κ. Σ. Περλεπέ, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας, κ. Χ. Καραπαναγιώτη, Λέκτορα του Τμήματος Χημείας και τον κ. Ι. Δεληγιαννάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Δυτικής Ελλάδας για την τιμή την οποία μου έκαναν λαμβάνοντας μέρος στην εξεταστική μου επιτροπή.

Τις ευχαριστίες μου θέλω να εκφράσω στον κ. Ν. Σπανό, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου για την δυνατότητα την οποία μου παρείχε να πραγματοποιήσω σειρές πειραμάτων στον εργαστηριακό του χώρο.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Δρ. Χ. Γαρουφαλή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών για τη συνεργασία μας στο υπολογιστικό τμήμα της διατριβής μου, την εκτέλεση των κβαντομηχανικών υπολογισμών καθώς επίσης και την παραχώρηση αποτελεσμάτων αναφορικά με το οξείδιο του τιτανίου.

Πολλά ευχαριστώ οφείλω και στο “Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας” και ιδιαίτερα τον κ. Γ. Βογιατζή για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων μου με τη φασματοσκοπία Laser Raman, καθώς και τον κ. Π. Κλεπετσάνη για τα πειράματα μικροηλεκτροφόρησης.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλα τα παλαιά και νεότερα μέλη του εργαστηρίου ετερογενούς κατάλυσης κ. Δρ. Ι. Βάκρο, κ. Γ. Παναγιώτου, κ. Θ. Πέτση, κ. Π. Σάββα, κ. Δ. Νιάκολα, κ. Α. Τρίμπαλη, κ. Ε. Ζαχαράκη, κ. Ε. Τέλλα, κ. Ε. Βασιλοπούλου και κ. Ι. Κυριακόπουλο για το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας στου οποίου την διατήρηση συνέβαλαν καθώς επίσης και για την κάθε μορφής βοήθειά τους.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στην επιτροπή ερευνών του Τ.Ε.Ι. Αθήνας για την οικονομική στήριξη που μου παρείχε μέσω του προγράμματος Αρχιμήδης κατά το χρονικό διάστημα 2004-2006.

Θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Τμήματος Χημείας, τη γραμματεία του τμήματος και το Ε.Ι.ΧΗ.Μ.Υ.Θ. για τις κάθε είδους διευκολύνσεις τις οποίες μου παρείχαν καθ’ όλη τη διάρκεια εκτέλεσης της παρούσας διατριβής.

Τέλος πολλά θερμά και εγκάρδια ευχαριστώ στη σύντροφό μου Δέσποινα, στους γονείς μου Χρήστο και Έφη και στην αδερφή μου Όλγα που όλα αυτά τα χρόνια με στήριξαν υλικά

και ψυχολογικά ώστε να φτάσει πλέον αυτή η στιγμή. Τους ευχαριστώ για την αγάπη και την αμέριστη υπομονή τους και τους αφιερώνω αυτή τη διατριβή ως ελάχιστο φόρο αναγνώρισης και ευγνωμοσύνης.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Βασικός στόχος της παρούσας διατριβής είναι η αποσαφήνιση του τρόπου της διεπιφανειακής εναπόθεσης του νικελίου στην επιφάνεια της τιτάνιας, η οποία λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια “τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος”. Ο στόχος αυτός επιτεύχθηκε μέσω μιας κατάλληλης θεωρητικής και υπολογιστικής επεξεργασίας δεδομένων, που προέρχονται από την εφαρμογή ηλεκτροχημικών και φασματοσκοπικών τεχνικών, την εκτέλεση πειραμάτων προσρόφησης, καθώς επίσης και σε ab – initio υπολογισμούς για την εξακρίβωση της δομής των συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας τα οποία σχηματίζονται και των συγκεντρώσεών τους στη διεπιφάνεια.

Δείγματα βιομηχανικής τιτάνιας (Degussa, P 25) πλούσιας σε ανατάση χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε για μια ευρεία περιοχή παραμέτρων εμποτισμού και πιο συγκεκριμένα τιμές pH, ιονικής ισχύος και συγκέντρωσης του υδατικού συμπλόκου $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στο διάλυμα. Μεταβάλλοντας τις παραμέτρους αυτές ρυθμίστηκε η επιφανειακή συγκέντρωση των ιόντων Ni(II). Χρησιμοποιήθηκε μια πληθώρα μεθοδολογιών στηριγμένες σε δεδομένα εναπόθεσης, μετρήσεις τιμών pH, ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μάζας και πειράματα μικροηλεκτροφόρησης σε συνδυασμό με φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (DRS). Ο συνδυασμός όλων των παραπάνω φαίνεται πως υποδεικνύει το σχηματισμό μονοπυρηνικών / ολιγοπυρηνικών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας κατά την εναπόθεση των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στη διεπιφάνεια “τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος”.

Η μοντελοποίηση της διαδικασίας εναπόθεσης η οποία βασίστηκε στα προαναφερθέντα πειραματικά αποτελέσματα, αποκάλυψε την ακριβή δομή αυτών των επιφανειακών συμπλόκων και κατέστησε δυνατό τον προσδιορισμό της κατανομής των εναποτιθέμενων ειδών και ειδικότερα των σχετικών τους συγκεντρώσεων για διάφορες τιμές της επιφανειακής συγκέντρωσης Ni(II). Στο συμπαγές τμήμα της διεπιφάνειας “τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος” σχηματίζονται τρία μονοπυρηνικά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας: ένα μονο - υποκατεστημένο, δι - υδρολυμένο σύμπλοκο πάνω από τις ακραίες οξο - ομάδες ανταλλάσοντας ένα υδατικό υποκαταστάτη με ένα επιφανειακό άτομο οξυγόνου (διαμόρφωση TiO), ένα δι - υποκατεστημένο, δι - υδρολυμένο σύμπλοκο πάνω από δύο ακραίες γειτονικές οξο - ομάδες ανταλλάσοντας δύο υδατικούς υποκαταστάτες με δύο

επιφανειακά άτομα οξυγόνου (διαμόρφωση TiO - TiO) και ένα δι - υποκατεστημένο μη υδρολυμένο σύμπλοκο πάνω από μία ακραία και μία γεφυρωμένη οξο - ομάδα (διαμόρφωση Ti_2O - TiO). Επιπρόσθετα, σχηματίζονται ένα διπυρηνικό και ένα τριπυρηνικό σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας κατά την εναπόθεση των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στο συμπαγές τμήμα της διεπιφάνειας "τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος". Στην πρώτη περίπτωση η θέση υποδοχής συμπεριλαμβάνει μία γεφυρωμένη και δύο ακραίες οξο - ομάδες (διαμόρφωση Ti_2O-TiO—TiO), ενώ στη δεύτερη περίπτωση δύο γεφυρωμένες και τρεις ακραίες οξο - ομάδες (διαμόρφωση Ti_2O-TiO—TiO—TiO-Ti_2O).

Η διαμόρφωση TiO κυριαρχεί σε όλο το εύρος της περιοχής επιφανειακών συγκεντρώσεων το οποίο μελετήθηκε. Η συνεισφορά των διαμορφώσεων TiO - TiO και Ti_2O - TiO είναι επίσης σημαντική σε πολύ χαμηλές τιμές επιφανειακής συγκέντρωσης Ni(II), μειώνεται όμως σε μεγάλο βαθμό καθώς αυτή αυξάνεται. Οι σχετικές επιφανειακές συγκεντρώσεις των διαμορφώσεων Ti_2O-TiO--TiO και Ti_2O-TiO—TiO--TiO-Ti_2O αρχικά αυξάνουν με την επιφανειακή συγκέντρωση Ni(II) και μετά μένουν πρακτικά σταθερές.

Η προαναφερθείσα κατανομή των εναποτιθέμενων ειδών στη διεπιφάνεια εξηγήθηκε με τη χρήση στερεοχημικών όρων. Επιπρόσθετα, η δομή των επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας και η κατανομή αυτή είναι σε γενική συμφωνία με εκείνες οι οποίες προβλέφθηκαν με την εκτέλεση ημιεμπειρικών κβαντομηχανικών υπολογισμών για την εναπόθεση του Ni στο TiO_2.

Το μοντέλο εναπόθεσης το οποίο αναπτύχθηκε περιέγραψε πολύ καλά τις adsorption edges, τις τιτλοδοτήσεις "πρωτονίου - ιόντος" και τις ισόθερμες εναπόθεσης, ενισχύοντας επιπλέον την αξιοπιστία και ορθότητά του.

ABSTRACT

The main goal of this work is the elucidation of the mode of interfacial deposition of nickel on the surface of titania, which takes place in the “titania / electrolytic solution” interface. This goal was achieved through the use of several methodologies combined with spectroscopic techniques, as well as ab – initio calculations in order to determine the structure of the inner sphere complexes formed as well as their relative interfacial concentrations.

Samples of titania (Degussa, P 25) rich in anatase were used for this purpose. The study was performed over a quite wide range of impregnation parameters namely pH, ionic strength and concentration of the $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ aqua complex in the solution. By changing these parameters, the Ni(II) surface concentration was regulated. Several methodologies based on deposition data, pH measurements, potentiometric mass titrations and microelectrophoresis have been used in conjunction with diffuse reflectance spectroscopy. These suggested the formation of mono - nuclear / oligo - nuclear inner sphere complexes upon deposition of the $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ ions at the “titania / electrolytic solution” interface.

The modelling of the deposition process based on the aforementioned experimental results revealed the exact structure of these surface complexes and allowed the determination of their relative concentrations at various values of Ni(II) surface concentration (interfacial speciation). Three mono-nuclear inner sphere complexes are formed at the compact layer of the “titania / electolytic solution” interface; one mono - substituted, di - hydrolyzed complex above the terminal oxo - groups by exchanging one water ligand with a surface oxygen atom (TiO configuration), a di - substituted, di - hydrolyzed complex above two terminal adjacent oxo - groups by exchanging two water ligands with the two surface oxygen atoms (TiO-TiO configuration) and one di - substituted, non - hydrolyzed complex above one terminal and one bridging adjacent oxo - groups (Ti_2O-TiO configuration). One binuclear and one three - nuclear complex are formed, in addition, at the compact layer. In the first case the receptor site involves one bridging and two terminal oxo- groups (Ti_2O-TiO--TiO configuration) whereas in the second case the receptor site involves two bridging and three terminal oxo - groups (Ti_2O-TiO--TiO--TiO-Ti_2O configuration).

The TiO configuration predominates in the whole range of the surface concentration studied. The contribution of the TiO-TiO and Ti_2O-TiO configurations is also important at very low Ni(II) surface concentration, but this contribution is rapidly decreased as the Ni(II) surface concentration increases. The relative surface concentrations of the Ti_2O-TiO--TiO and Ti_2O-TiO--TiO-Ti_2O configurations initially increase with the Ni(II) surface concentration and then remain practically constant.

The aforementioned interfacial speciation was explained in stereochemical terms. Moreover, the structure of the inner sphere surface complexes and the interfacial speciation are in general agreement with those predicted by performing semi-empirical quantum chemical calculations of the deposition process.

The deposition model developed has described the ‘adsorption edges’, the ‘proton–ion titration curves’ and the deposition isotherms well, further corroborating its validity.

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

Εισαγωγή

		Σελίδα
1.1	Σπουδαιότητα των Καταλυτών	4
1.2	Ετερογενής Κατάλυση	4
1.3	Εφαρμογές της τιτάνιας	7
1.4	Καταλύτες νικελίου στηριγμένοι σε τιτάνια	8

Θεωρητικό Μέρος

2.	***Παρασκευή στηριγμένων καταλυτών και επιστήμη διεπιφανειών***	**16**
2.1	Η χρησιμότητα της χαρτογράφησης της επιφάνειας του υποστρώματος στην Παρασκευή στηριγμένων καταλυτών	16
3.	***Στόχος της Διατριβής***	**22**
4.	***Διεπιφανειακή περιοχή Τιτάνιας – Υδατικού διαλύματος***	**23**
4.1	Κατανομή του φορτίου στο εσωτερικό ενός (υδρ)οξειδίου	23
4.2	Ανάπτυξη φορτισμένων θέσεων στην επιφάνεια των οξειδίων	25
4.3	Η επιφάνεια των στερεών οξειδίων σε επαφή με το H_2O	26
4.4	Μοντέλα φόρτισης των επιφανειακών ομάδων των οξειδίων	27
4.4.1	Μοντέλο “ενός είδους θέσεων και δύο σταθερών” (one site / two pK model)	28

4.4.2	Μοντέλο “ενός είδους θέσεων και μίας σταθεράς” (one site / one pK model)	28
4.4.3	Μοντέλο “πολλών θέσεων” (multi site complexation model)	29
4.4.4	Προηγούμενες μελέτες με αντικείμενο τον ιονισμό (πρωτονίωση / αποπρωτονίωση) της επιφάνειας του TiO_2 σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα	37
4.4.5	Σύγχρονες προσεγγίσεις της φύσης των επιφανειακών ομάδων των οξειδίων	38
4.4.5.1	Η (1 0 1) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση	39
4.4.5.2	Η (1 0 0) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση	44
4.4.5.3	Η (0 0 1) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση	46
4.4.5.4	Η (1 0 3) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση	48
4.4.5.5	Η (1 1 0) κρυσταλλική επιφάνεια του ρουτηλίου	49
4.5	Ανάπτυξη των πιο πιθανών μοντέλων φόρτισης της επιφάνειας	53
4.5.1	Η σχετική συνεισφορά κάθε κρυσταλλικής επιφάνειας στη συνολική επιφάνεια των νανοκρυσταλλιτών τιτάνιας	53
4.5.2	Γεφυρωμένα οξυγόνα: το πρώτο είδος των θέσεων πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης	54
4.5.3	Ακραία οξυγόνα: Το δεύτερο είδος των θέσεων πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης	57
4.5.4	Μοντέλα επιφανειακής φόρτισης (A, B, C και D)	57
4.6	Ανάπτυξη της διεπιφανειακής περιοχής σε υδατικά διαλύματα	60
4.6.1	Μοντέλο Stern–Gouy–Chapman (SGC)	60
4.6.2	Μοντέλο της Τριπλοστοιβάδας (Triple Layer Model, TLM)	62
4.6.3	Βασικό μοντέλο Stern (Basic Stern Model, BSM)	65
4.6.4	Μοντέλο της τετραπλής στοιβάδας (Four Layer Model, FLM)	66
4.6.5	Μοντέλο Helmholtz ή σταθερής χωρητικότητας (Constant Capacitance Model, CCM)	67
4.6.6	Μοντέλο Gouy–Chapman ή διάχυτης διπλοστοιβάδας (Diffuse Double Layer, DDL)	69
4.6.7	Χαρακτηριστικά μη ειδικής προσρόφησης	70
4.6.8	Χαρακτηριστικά ειδικής προσρόφησης	73
4.6.9	Μοντέλο των τριών επιπέδων (Three Plane Model, TPM)	80

4.6.10	Εξέλιξη του μοντέλου των τριών επιπέδων	83
4.7	Μελέτη της επιφάνειας της τιτάνιας σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα	86
4.7.1	Συγκριτική μελέτη των μοντέλων ιονισμού A, B, C και D	86
4.7.2	Το μοντέλο επιφανειακής φόρτισης A σε συνδυασμό με το διεπιφανειακό μοντέλο των τριών επιπέδων	89
4.7.3	Χαρτογράφηση των επιφανειακών θέσεων πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης της τιτάνιας	91
4.7.4	Εντοπισμός της θέσης των αντισταθμιστικών και ομόσημων ιόντων στη διεπιφάνεια	96

5. Προσδιορισμός φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των οξειδίων - φορέων **99**

5.1	Προσδιορισμός φυσικών χαρακτηριστικών των οξειδίων - φορέων	100
5.1.1	Προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας	100
5.1.2	Κατανομή του μεγέθους και του όγκου των πόρων	104
5.2	Προσδιορισμός χημικών χαρακτηριστικών των οξειδίων - φορέων	107
5.2.1	Προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου	107
5.2.1.1	Μέθοδος Ποτενσιομετρικών Τιτλοδοτήσεων	107
5.2.1.2	Μέθοδος Προσθήκης	110
5.2.1.3	Τιτλοδότηση Μάζας	111
5.2.1.4	Ποτενσιομετρικές Τιτλοδοτήσεις Μάζας	112
5.2.1.5	Διαφορική Ποτενσιομετρική Τιτλοδότηση	114
5.2.2	Προσδιορισμός του ισοηλεκτρικού σημείου	115
5.2.2.1	Μικροηλεκτροφόρηση	116

Πειραματικό Μέρος

6. Υλικά και χημικές ουσίες **122**

7. Προσδιορισμός των χημικών χαρακτηριστικών της **124**

επιφάνειας του οξειδίου του τιτανίου με ηλεκτροχημικές τεχνικές

7.1 Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις 124

7.2 Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μάζας 127

7.3 Πειράματα μικροηλεκτροφόρησης 128

8. Πειράματα Προσρόφησης 129

8.1 Πειράματα μέτρησης της μεταβολής του pH 129

8.2 Ισόθερμες προσρόφησης 130

8.3 Προσδιορισμός του λόγου "ποσότητα ιόντων H^+ τα οποία απελευθερώνονται από την επιφάνεια της τιτάνιας / ποσότητα νικελίου το οποίο προσροφάται" 132

9. Φασματοφωτομετρική μέθοδος για τον ποσοτικό προσδιορισμό του νικελίου 134

10. Φασματοσκοπικές μέθοδοι 136

10.1 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Ορατού - Υπεριώδους (UV - Vis DRS) 136

Αποτελέσματα & Συζήτηση

11. Διερεύνηση του τρόπου της διεπιφανειακής εναπόθεσης του υδατικού συμπλόκου $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στη διεπιφάνεια "τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος" και της τοπικής δομής των σχηματιζόμενων συμπλόκων 140

11.1 Χημεία υδατικού διαλύματος του Ni(II) 140

11.2 Η διεπιφάνεια "τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος" πριν την εναπόθεση του υδατικού συμπλόκου $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 142

11.3 Διερεύνηση του τρόπου της διεπιφανειακής εναπόθεσης με τη συνδρομή 146

	πειραμάτων εναπόθεσης	
11.4	Διερεύνηση του τρόπου της διεπιφανειακής εναπόθεσης μελετώντας τη μεταβολή του pH κατά την εναπόθεση	150
11.5	Διερεύνηση της διεπιφανειακής εναπόθεσης μέσω της χρήσης ποτενσιομετρικών καμπυλών τιτλοδότησης μάζας	152
11.6	Διερεύνηση της διεπιφανειακής εναπόθεσης μέσω της χρήσης καμπυλών μικροηλεκτροφορητικής κινητικότητας	154
11.7	Φασματοσκοπική διερεύνηση του τρόπου της διεπιφανειακής εναπόθεσης	156
11.8	Διερεύνηση του τρόπου της διεπιφανειακής εναπόθεσης και της δομής των εναποτεθέντων ειδών μέσω τιτλοδοτήσεων “πρωτονίου - ιόντος”	160
11.9	Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί για τον προσδιορισμό της κατανομής του φορτίου στο υδατικό σύμπλοκο $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	163
11.10	Μοντελοποίηση της εναπόθεσης: η δομή των εναποτιθέμενων ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	164
11.11	Μοντελοποίηση της διαδικασίας εναπόθεσης: είδη διεπιφανειακής εναπόθεσης	168
11.12	Ημιεμπειρικοί κβαντομηχανικοί υπολογισμοί με στόχο τη διερεύνηση της τοπικής δομής των μονοπυρηνικών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας του νικελίου	173

Γενικά Συμπεράσματα **180**

Βιβλιογραφία **184**

Προσάρτημα **198**

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Σπουδαιότητα των Καταλυτών

Ως καταλύτες ορίζονται οι ουσίες εκείνες οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να μεταβάλλουν το ρυθμό των χημικών αντιδράσεων (κατά κανόνα τον αυξάνουν) που κάτω από κανονικές συνθήκες θα πραγματοποιούνταν με πολύ αργό ρυθμό, ή ακόμα και δεν θα λάμβαναν πρακτικά χώρα. Οι καταλύτες είναι σε θέση να επιταχύνουν αυτές τις αντιδράσεις δίχως όμως να μεταβάλλουν τη θέση της χημικής ισορροπίας αλλά και δίχως να καταναλίσκονται οι ίδιοι.

Οι καταλύτες μπορούν να πάρουν πολλές μορφές. Κυμαίνονται από απλά ιόντα (για παράδειγμα H^+, M^+) και μικρά μόρια (όπως το NO) έως οργανομεταλλικά σύμπλοκα (για παράδειγμα $RhH(CO)(PPh_3)_3$), μεγάλα μόρια (όπως είναι τα ένζυμα) καθώς επίσης και στερεά με ιδιάζουσα δομή (για παράδειγμα ζεόλιθοι).

Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται χάρη στη συμβολή των καταλυτών είναι χιλιάδες. Περιλαμβάνουν αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην υγρή και στην αέρια φάση, στην επιφάνεια στερεών καθώς επίσης και στο σύνολο των ζωντανών οργανισμών. Οι εφαρμογές τους είναι πολυπληθείς και περιλαμβάνουν χρήση τους στη βιομηχανία για την παραγωγή μίας τεράστιας ποικιλίας προϊόντων (όπως H_2SO_4, HNO_3, NH_3, διάφορα πετρελαϊκά προϊόντα, πολυμερή, πλαστικά, λιπάσματα και χρώματα). Χρησιμοποιούνται ευρέως στην μείωση της εκπομπής ρύπων από στατικές και κινητές πηγές, στην καταστροφή βλαβερών αερίων, στην παραγωγή, μετασχηματισμό αλλά και στην αποθήκευση ενέργειας, ενώ πιο πρόσφατα στην παραγωγή ποτών, τροφίμων, φαρμάκων, καυσίμων και χημικών προϊόντων.

1.2 Ετερογενής Κατάλυση

Η κατάλυση διακρίνεται σε δύο μεγάλους κλάδους: στην *ομογενή* και την *ετερογενή*. Στην *ομογενή κατάλυση* τόσο ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης όσο και η καταλυόμενη αντίδραση βρίσκονται στην ίδια φάση (ως επί το πλείστον στην υγρή). Σε αντιδιαστολή με τα παραπάνω, η *ετερογενής κατάλυση* ασχολείται με τη μελέτη του καταλυτικού φαινομένου στην περίπτωση που ο καταλύτης και η καταλυόμενη αντίδραση βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Καθώς στην περίπτωση αυτή η καταλυτική διεργασία διεξάγεται στην επιφάνεια στερεών σωμάτων ενώ οι ουσίες που συμμετέχουν στην αντίδραση βρίσκονται στην υγρή ή στην αέρια φάση, η

ετερογενής κατάλυση είναι επίσης γνωστή και ως *επιφανειακή κατάλυση* ή αλλιώς και ως *κατάλυση επαφής*.

Αναφορικά με τις εφαρμογές της σε διεργασίες βιομηχανικής κλίμακας, η ετερογενής κατάλυση αν και θεωρείται συγκριτικά με την ομογενή πιο σύνθετη και δύσκολη στη μελέτη, παρόλα αυτά πλεονεκτεί της ομογενούς για κάποιους βασικούς λόγους:

- Επιτυγχάνεται ευκολότερος διαχωρισμός των αντιδρώντων και προϊόντων τα οποία είναι υγρά ή αέρια από το στερεό καταλύτη. Κατά αυτό τον τρόπο μειώνεται δραματικά η ανάγκη για την εφαρμογή πολυδάπανων διεργασιών διαχωρισμού, κάτι που στην ομογενή κατάλυση δεν μπορούμε να αποφύγουμε.
- Οι στερεοί καταλύτες παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα εν συγκρίσει με τα μόρια ή τα ιόντα τα οποία χρησιμοποιούνται στην ομογενή κατάλυση. Συνεπώς είμαστε σε θέση να δουλεύουμε σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες επιτυγχάνοντας και πολύ μεγαλύτερους ρυθμούς, άρα και μεγαλύτερες ταχύτητες αντίδρασης για ισοδύναμους καταλύτες από άποψη δραστικότητας.
- Η αναγέννηση των στερεών καταλυτών είναι μια διαδικασία πολύ πιο εύκολη από εκείνη των ομογενών.

Ένας στερεός καταλύτης ο οποίος χρησιμοποιείται σε μια χημική αντίδραση ονομάζεται και δραστική φάση. Επειδή όπως προαναφέρθηκε οι δραστικές φάσεις είναι στερεά υλικά ενώ τα αντιδρώντα είναι υγρά ή αέρια, για να εκδηλωθεί η καταλυτική τους δράση θα πρέπει να έρθουν σε επαφή, κάτι το οποίο μπορεί να γίνει μόνο μέσω της επιφάνειας τους. Καθίσταται λοιπόν σαφές πως οι δραστικές φάσεις είναι απαραίτητο να διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, μερικές δεκάδες ή ακόμα και εκατοντάδες τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο ($m^2\ g^{-1}$) γνωστή και ως δραστική επιφάνεια.

Προκειμένου να επιτύχουμε μεγάλη δραστική επιφάνεια είναι σκόπιμο να παρασκευαστεί η δραστική φάση κατά τέτοιο τρόπο ώστε να διαθέτει πορώδη μορφή. Τη στιγμή όμως που κάτι τέτοιο δεν είναι συχνά εφικτό κρίνεται απαραίτητο να παρασκευαστούν κρυσταλλίτες (πολύ μικρά σωματίδια) της δραστικής φάσης. Υπό ιδανικές συνθήκες τα σωματίδια αυτά θα έπρεπε να έχουν μοριακές ή και ατομικές διαστάσεις. Πρακτικά όμως αυτό δεν είναι δυνατόν να γίνει, αλλά ακόμα και να

γινόταν, η επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας στην οποία θα υποβάλλονταν θα οδηγούσε στην συσσωμάτωσή τους.

Έχοντας ως στόχο να παρεμποδίσουμε τη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών της δραστικής φάσης, τους διασπείρουμε στην επιφάνεια ενός δεύτερου υλικού, γνωστού και ως *καταλυτικός φορέας* ή *υπόστρωμα*. Οι κρυσταλλίτες ακινητοποιούνται, καθίσταται δυσχερής η μεταξύ τους επαφή, οπότε εμποδίζεται και η συσσωμάτωσή τους. Όσο μάλιστα καλύτερη είναι η διασπορά, τόσο μικρότερη είναι και η πιθανότητα της δημιουργίας συσσωματωμάτων. Το σύνθετο υλικό το οποίο προκύπτει από την παραπάνω διεργασία ονομάζεται *στηριγμένος καταλύτης*. Πέραν όμως από την αποφυγή της συσσωμάτωσης των κρυσταλλιτών, η διασπορά της δραστικής φάσης στην επιφάνεια του φορέα προσδίδει στον τελικό καταλύτη επιθυμητές μηχανικές και μορφολογικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται κυρίως στον φορέα.

Οι καταλυτικοί φορείς οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση της δραστικής φάσης είναι πορώδη στερεά, ως επί το πλείστον οξείδια μετάλλων, που μοιράζονται τα ακόλουθα κοινά χαρακτηριστικά:

- Παρουσιάζουν πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια ανά μονάδα μάζας (*ειδική επιφάνεια*, $m^2\ g^{-1}$).
- Συγκεκριμένο όγκο πόρων ανά μονάδα μάζας (*ειδικός όγκος πόρων*, $cm^3\ g^{-1}$).
- Υψηλή χημική σταθερότητα (ώστε να μην αλλοιώνονται όταν βρεθούν στο περιβάλλον της αντίδρασης).
- Υψηλή μηχανική αντοχή ώστε να μην θρυμματίζονται α) υπό την επίδραση υψηλών πιέσεων αντίδρασης, β) κάτω από το βάρος της ίδιας της καταλυτικής κλίνης (το στρώμα του στερεού καταλύτη) όταν βρεθούν στο κάτω μέρος της, γ) εξαιτίας των τριβών που ασκεί το αντιδρών ρεύμα κατά τη διέλευσή του από την καταλυτική κλίνη, δ) λόγω των τριβών μεταξύ των τεμαχιδίων του καταλύτη σε κινούμενες ή ρευστοποιημένες κλίνες.
- Υψηλή θερμική αντοχή ώστε να μην αλλοιώνονται όταν βρεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης.
- Καλές στηρικτικές ιδιότητες για τη δραστική φάση, ώστε να ευνοούν την υψηλή διασπορά της.

Από τους πλέον σημαντικούς φορείς οι οποίοι χρησιμοποιούνται σήμερα για την παρασκευή στηριγμένων καταλυτών είναι οι TiO_2, SiO_2, γ - Al_2O_3, α - Al_2O_3 και οι ζεόλιθοι.

1.3 Εφαρμογές της τιτάνιας

Το οξείδιο του τιτανίου (γνωστό και ως τιτάνια) χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη ως καταλυτικό υπόστρωμα. Σκόπιμο είναι λοιπόν να αναφερθούμε εν συντομία σε αυτό εξετάζοντας τις εφαρμογές του. Η τιτάνια αποτελεί ένα υλικό εξαιρετικά μεγάλης τεχνολογικής σημασίας. Χρησιμοποιείται ευρέως στις περισσότερες φωτοκαταλυτικές διεργασίες και στη φωτοηλεκτροχημεία [1 - 7], σε φωτοβολταϊκά κελιά [8] καθώς επίσης και σε ιατρικές εφαρμογές [9]. Όσον αφορά τη φωτοκαταλυτική δραστικότητα της τιτάνιας αυτή εστιάζεται κυρίως στην πλήρη οξείδωση ρύπων [10 - 14], καθώς επίσης και στην παραγωγή υδρογόνου [15]. Πριν από περίπου τριάντα χρόνια διαπιστώθηκε πως το νερό ήταν δυνατό να διασπαστεί σε οξυγόνο και υδρογόνο υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας και χρησιμοποιώντας τιτάνια ως καταλύτη. Αυτού του είδους όμως η ακτινοβολία αποτελεί μόνο το τέσσερα τοις εκατό της συνολικής εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας. Γίνεται σαφές επομένως πως η επέκταση της φωτοδραστικότητας της τιτάνιας στην ορατή περιοχή του φάσματος του φωτός, η οποία αποτελεί ένα ποσοστό πάνω από σαράντα τοις εκατό της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας, αποτελεί μια πραγματική τεχνολογική πρόκληση. Αυτό επιχειρήθηκε να πραγματοποιηθεί τροποποιώντας την τιτάνια με την προσθήκη ιόντων μετάλλων μετάπτωσης, καθώς επίσης και διάφορα ανιόντα όπως του άνθρακα, αζώτου και θείου [15]. Η πρόσφατα αναφερθείσα επίδραση του άνθρακα μάλιστα είναι εντυπωσιακή [16]. Η φωτοκαταλυτική δραστικότητα της τιτάνιας έχει στενή σχέση με το γεγονός πως στα νανοσωματίδιά της συμβαίνει διαχωρισμός φορτίου (γέννηση ζεύγους ηλεκτρονίου οπής) όταν υποβληθούν σε διέγερση μέσω ακτινοβολίας. Λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων καθώς και του υψηλού ρυθμού επανένωσης ηλεκτρονίου - οπής, μόνο ένα ποσοστό πέντε τις εκατό αυτών των φορτίων είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για να προκαλέσει οξειδοαναγωγικές διαδικασίες στη διεπιφάνεια τιτάνιας / διαλύματος. Η εναπόθεση ευγενών μετάλλων στα νανοσωματίδια της τιτάνιας, έχει αποδειχτεί εξαιρετικά ευεργετική προς την κατεύθυνση της

μεγιστοποίησης της αποτελεσματικότητας της φωτοκαταλυτικής διεργασίας για μια πληθώρα αντιδράσεων, ανάμεσα στις οποίες και η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού [15].

Το διοξείδιο του τιτανίου βρίσκει επιπρόσθετα εφαρμογή ως καταλυτικός φορέας για την παρασκευή στηριγμένων στερεών καταλυτών [17]. Καταλύτες στηριγμένοι σε τιτάνια οι οποίοι χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή στη βιομηχανία αναφέρονται στον πίνακα 1.

Πίνακα 1. Καταλύτες στηριγμένοι σε τιτάνια οι οποίοι χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία [18].

Καταλύτης	Βιομηχανική Διεργασία
Co / TiO_2 ή $Co – Ru / TiO_2$	Fischer - Tropsch σύνθεση
Co / TiO_2	Υδρογόνωση προπενίου
V_2O_5 / TiO_2	Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή NO_x
V_2O_5 / TiO_2	Παραγωγή φθαλικού ανυδρίτη
$Pt - V_2O_5 / TiO_2$	Καταλυτική οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων.

1.4 Καταλύτες νικελίου στηριγμένοι σε τιτάνια

Το καταλυτικό σύστημα το οποίο μελετάται στην παρούσα διατριβή είναι ο καταλύτης νικελίου στηριγμένος στην τιτάνια. Οι καταλύτες αυτού του είδους βρίσκουν εφαρμογή σε μια πληθώρα χημικών αντιδράσεων και μάλιστα πολλές από αυτές εμφανίζουν μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον. Πιο συγκεκριμένα, οι κυριότερες καταλυτικές εφαρμογές των στηριγμένων σε τιτάνια καταλυτών νικελίου είναι οι ακόλουθες:

- Σε αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης χρησιμοποιώντας πολλές φορές και βολφράμιο ή μολυβδαίνιο τα οποία δρουν ως ενισχυτές, ενώ ο φορέας είναι TiO_2 ή ακόμα και κάποιο μικτό οξείδιο (για παράδειγμα TiO_2 - Al_2O_3), [19 - 24]. Οι αντιδράσεις αυτού του είδους έχουν τεράστια σημασία στην πετρελαϊκή βιομηχανία καθώς απομακρύνουν το θείο από τα πετρελαϊκά κλάσματα.

- Σε αντιδράσεις υδρογόνωσης ενός μεγάλου αριθμού αρωματικών ενώσεων έχοντας σε αρκετές περιπτώσεις και Pt ως ενισχυτή. Μέσω αυτών των αντιδράσεων παράγεται μια ευρεία κατηγορία προϊόντων που συμπεριλαμβάνουν φάρμακα, παρασιτοκτόνα, πολυμερή, χρώματα και βαφές [25 - 31]. Αξίζει να σημειωθεί πως τέτοιες αντιδράσεις βρίσκουν εφαρμογή και στον περιορισμό της περιεκτικότητας σε αρωματικές ενώσεις των υγρών καυσίμων [32].
- Σε αντιδράσεις οξείδωσης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι η οξείδωση του διχλωρομεθανίου (DCM) [33] καθώς επίσης και η μερική οξείδωση του μεθανίου προς μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο [34 - 37]. Οι αντιδράσεις μερικής οξείδωσης του μεθανίου εμφανίζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον, καθώς έχουν ως απώτερο στόχο την παραγωγή υδρογόνου το οποίο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια φθηνή και «καθαρή» πηγή ενέργειας.
- Σε αντιδράσεις υδρογονοαποχλωρίωσης [38,39]. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε αυτές είναι δυνατόν να περιέχουν και ποσότητα Au [39]. Οι αντιδράσεις αυτής της κατηγορίας διαθέτουν μεγάλη αξία για την προστασία του περιβάλλοντος τη στιγμή που δεσμεύουν τις χλωριωμένες οργανικές ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται ως διαλύτες και αντιδραστήρια στη βιομηχανία [40, 41].
- Σε αντιδράσεις μετατόπισης με ατμό (water gas shift), κατά την οποία μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με νερό σε υψηλές θερμοκρασίες παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο [42, 43]. Οι καταλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι Ni / TiO_2, NiMo / TiO_2 αλλά και ένας αριθμός καταλυτών με μικτά υποστρώματα όπως Ni / TiO_2 - ZrO_2 και NiMo / TiO_2 - ZrO_2.
- Σε αντιδράσεις καταλυτικής αναμόρφωσης μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα κατά τις οποίες παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο [44 - 46]. Εκτός από καταλύτες Ni / TiO_2, συναντάμε κάποιους NiCo / TiO_2 και επιπρόσθετα Ni / TiO_2 - SiO_2.
- Καταλύτες Ni και Ni - Pd με υπόστρωμα TiO_2 βρίσκουν εφαρμογή και στην καταλυτική αποικοδόμηση του μεθανίου προς άνθρακα και υδρογόνο [47 - 54]. Η συγκεκριμένη αντίδραση παρουσιάζει μεγάλο

ενδιαφέρον ως εναλλακτικός τρόπος παραγωγής υδρογόνου από το φυσικό αέριο, καθώς το παραγόμενο υδρογόνο δεν περιέχει καθόλου μονοξείδιο του άνθρακα.

- Σε αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό (steam reforming) οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή υδρογόνου [36, 55 - 57]. Καταλύτες Ni / TiO_2 όπως και Ni / TiO_2 - MgO χρησιμοποιούνται για την μετατροπή βιομάζας, γλυκερόλης και κυρίως μεθανίου σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα.
- Το Ni μαζί με Mg στηριγμένα σε TiO_2 μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για μια ακόμα αντίδραση η οποία είναι εξαιρετικά ενδιαφέρουσα. Πρόκειται για το tri - reforming του μεθανίου [58], το οποίο συνδυάζει στον ίδιο αντιδραστήρα αναμόρφωση με ατμό, μερική οξείδωση και αναμόρφωση με διοξείδιο του άνθρακα του μεθανίου για την παραγωγή υδρογόνου. Το αξιοσημείωτο για την συγκεκριμένη αντίδραση είναι πως επιτρέπει μεγαλύτερη εξοικονόμηση σε ενέργεια σε σχέση με οποιαδήποτε άλλη από τις επιμέρους αντιδράσεις από τις οποίες αποτελείται.
- Στηριγμένοι καταλύτες νικελίου και σιδήρου σε υπόστρωμα τιτάνια βρίσκουν εφαρμογή και στην υδροξυλίωση του βενζολίου σε φαινόλη [59]. Η φαινόλη αποτελεί συστατικό για την σύνθεση ενός μεγάλου αριθμού πετροχημικών, αγροχημικών και πλαστικών. Καθίσταται επομένως σαφές πως η αντίδραση αυτή απευθείας παραγωγής φαινόλης αποτελεί μια ιδιαίτερα ελκυστική πρόταση σε σύγκριση με τον τωρινό τρόπο παραγωγής της (τελικό προϊόν μιας σειράς τριών αντιδράσεων).
- Στην αντίδραση διμερισμού του αιθενίου [60]. Αποτελεί μια πολύ σημαντική μέθοδο για την σύνθεση ολεφινών μεγαλύτερου μεγέθους, οι οποίες και χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία για την παραγωγή άλλων προϊόντων. Ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης στη συγκεκριμένη αντίδραση είναι NiO - TiO_2 / WO_3.
- Καταλύτες νικελίου σε τιτάνια χρησιμοποιούνται και στην αντίδραση οξειδωτικής αφυδρογόνωσης προπανίου σε προπένιο [61]. Πρόκειται για άλλη μια αντίδραση με βιομηχανικό ενδιαφέρον καθώς συντίθενται

ολεφίνες οι οποίες όπως προαναφέρθηκε αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα μεγάλης αξίας.

- Στην αντίδραση αμίνωσης της πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) σε πολυαιθεραμίνη [62]. Παράγωγα της πολυαιθεραμίνης έχουν εφαρμογές σε μια πληθώρα από χημικές βιομηχανίες οι οποίες έχουν να κάνουν με την κατεργασία ρητινών, υφασμάτων και φαρμάκων.
- Σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες όπως για παράδειγμα η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του methyl orange [63].

Έχοντας λάβει υπόψη μας όλα τα παραπάνω μπορούμε εύκολα να συμπεράνουμε πως οι στηριγμένοι καταλύτες νικελίου σε τιτάνια εμφανίζουν πολλές και σημαντικές εφαρμογές σε ένα μεγάλο αριθμό βιομηχανικών εφαρμογών, γεγονός που τους προσδίδει και μεγάλη αξία. Σε αυτό το σημείο όμως κρίνεται σκόπιμο να παρατηρήσουμε πως η αποτελεσματικότητα και οι ιδιότητες των καταλυτών στη συντριπτική πλειοψηφία των προαναφερθέντων διεργασιών, έχουν άμεση σχέση με τον τρόπο παρασκευής τους .Ενδεχόμενη αλλαγή του τρόπου παρασκευής, ακόμα και αν είναι μικρή, θα μπορούσε να προκαλέσει μεταβολές στις ιδιότητες των καταλυτών και κατ΄ επέκταση και στην αποτελεσματικότητά τους σε κάποια αντίδραση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της δραστικής φάσης των καταλυτών επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο παρασκευής τους.

Για μια όσο το δυνατόν ελεγχόμενη παρασκευή τέτοιων καταλυτών, η οποία να οδηγεί σε επιθυμητά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, είναι απαραίτητη πρώτα η απόκτηση μιας ξεκάθαρης και όσο το δυνατόν πιο ρεαλιστικής εικόνας όσον αφορά την διεπιφάνεια τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Συγκεκριμένα, είναι εξαιρετικά χρήσιμο να γνωρίζουμε την επιφανειακή πυκνότητα και το φορτίο των πρωτονιωμένων / αποπρωτονιωμένων θέσεων οι οποίες αναπτύσσονται στην επιφάνεια της τιτάνιας κάτω από διάφορες τιμές παραμέτρων εμποτισμού (κυρίως το pH, η ιονική ισχύς και η θερμοκρασία). Οι θέσεις αυτές (επιφανειακά οξυγόνα και επιφανειακά υδροξύλια) θεωρούνται ως οι θέσεις υποδοχής στην εναπόθεση ιονικών ειδών μετάλλων μετάπτωσης τα οποία σχετίζονται με την παρασκευή των στηριγμένων καταλυτών [17].

Τα τελευταία χρόνια παρατηρήθηκαν πολύ σημαντικές εξελίξεις όσον αφορά τα παρακάτω:

- Τη συνεισφορά της χημείας διεπιφάνειας υγρού - στερεού στην παρασκευή στηριγμένων καταλυτών.
- Την πρωτονίωση / αποπρωτονίωση των επιφανειακών ομάδων της τιτάνιας.
- Τη δομή, ενέργεια και δραστικότητα των μορίων του νερού κατά την αλληλεπίδρασή τους με τις κρυσταλλικές επιφάνειες του οξειδίου του τιτανίου.
- Τη διαφασική χημεία της διεπιφάνειας «τιτάνια / ηλεκτρολυτικό διάλυμα».

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

ΜΕΡΟΣ

2. Παρασκευή στηριγμένων καταλυτών και επιστήμη διεπιφανειών

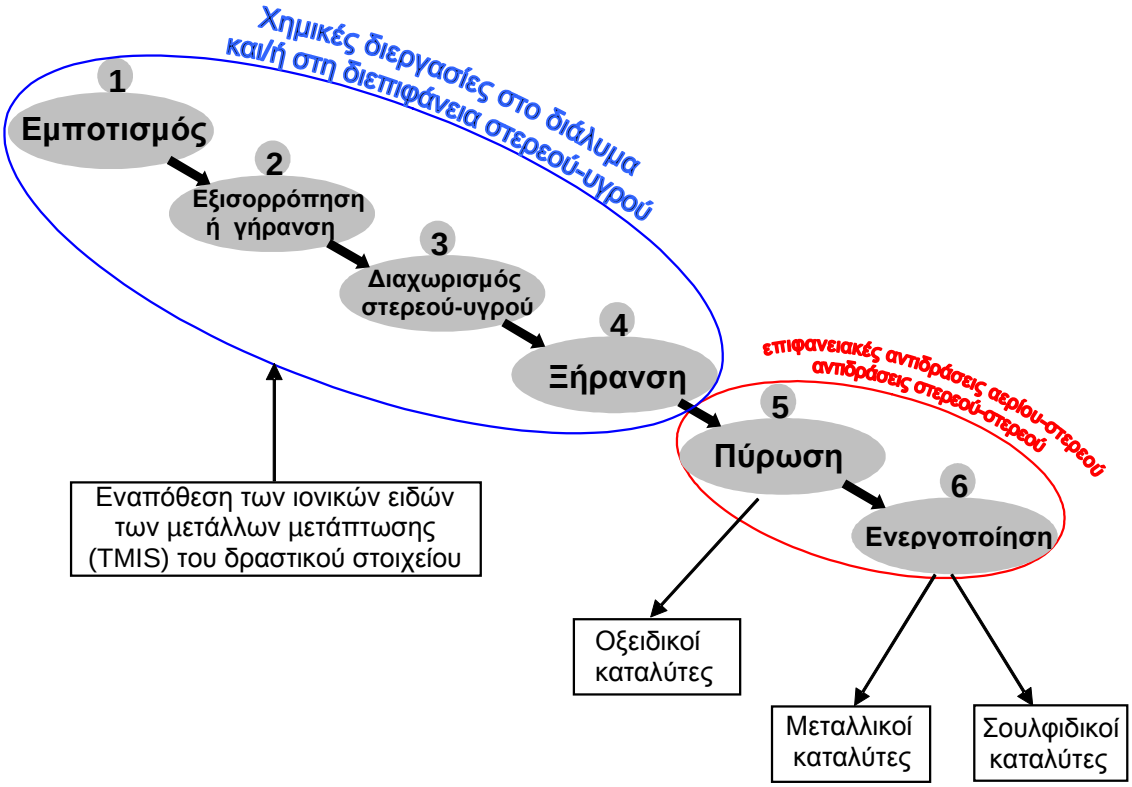
2.1 Η χρησιμότητα της χαρτογράφησης της επιφάνειας του υποστρώματος στην παρασκευή στηριγμένων καταλυτών

Ένα από τα χαρακτηριστικά των στηριγμένων καταλυτών είναι πως είμαστε σε θέση να εκμεταλλευτούμε τα μεγάλου ενδιαφέροντος φυσικοχημικά χαρακτηριστικά μιας μικρής ομάδας οξειδίων, ανάμεσα στα οποία και η τιτάνια και να διασπείρουμε νανοκρυσταλλίτες ή και άμορφα νανοσωματίδια καταλυτικών υλικών πάνω στις επιφάνειές τους. Η καταλυτική συμπεριφορά των στηριγμένων σωματιδίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθός τους καθώς και από τις αλληλεπιδράσεις τους με το φορέα. Γίνεται συνεπώς σαφές πως η βελτιστοποίηση αυτών των παραμέτρων για κάθε καταλυτική διεργασία είναι πάντα το ζητούμενο. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο σχηματισμός απομονωμένων επιφανειακών ειδών ή μικρών νανοσωματιδίων μετάλλων, μαζί με ένα υψηλό ποσοστό του δραστικού στοιχείου, συνεπώς και η επίτευξη υψηλής δραστικής επιφάνειας είναι ο τελικός στόχος.

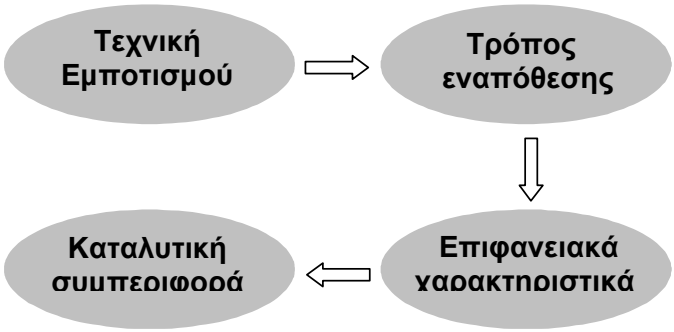
Η επίτευξη αυτού του στόχου έχει άμεση σχέση με την μέθοδο παρασκευής και τις συνθήκες που επικρατούν. Η γενική διαδικασία η οποία ακολουθείται συνήθως για την παρασκευή ενός στηριγμένου καταλύτη απεικονίζεται στο σχήμα 1.

Στα τέσσερα πρώτα στάδια τα σωματίδια ή πελέτες του υποστρώματος βρίσκονται σε επαφή με το διάλυμα εμποτισμού το οποίο περιέχει τα είδη του δραστικού στοιχείου προς εναπόθεση. Αντλείται συνεπώς το συμπέρασμα πως χημικές διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο διάλυμα ή στη διεπιφάνεια στερεού - υγρού είναι εξαιρετικά σημαντικές. Αν και οι αντιδράσεις υψηλής θερμοκρασίας οι οποίες πραγματοποιούνται στα τελευταία δύο στάδια μεταβάλλουν δραστικά τα είδη τα οποία εναποτίθενται στα τέσσερα πρώτα στάδια, τα χαρακτηριστικά αυτών των πρωταρχικών ειδών συχνά καθορίζουν τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του τελικού καταλύτη και κατ' επέκταση την καταλυτική συμπεριφορά του [17, 64 - 76]. Επιθυμητά χαρακτηριστικά μπορούν να επιτευχθούν σε ένα βαθμό επιλέγοντας την κατάλληλη τεχνική εμποτισμού. Αξίζει να σημειωθεί μάλιστα πως μια συγκεκριμένη τεχνική εμποτισμού οδηγεί, λίγο έως πολύ, σε ένα

επίσης συγκεκριμένο τρόπο εναπόθεσης ο οποίος προσδίδει χαρακτηριστικά στην επιφάνεια που σχετίζονται με επιθυμητή καταλυτική συμπεριφορά. Όλα αυτά συνοψίζονται στο σχήμα 2.



Σχήμα 1. Αναπαράσταση της γενικής πορείας η οποία ακολουθείται για την παρασκευή στηριγμένων καταλυτών.



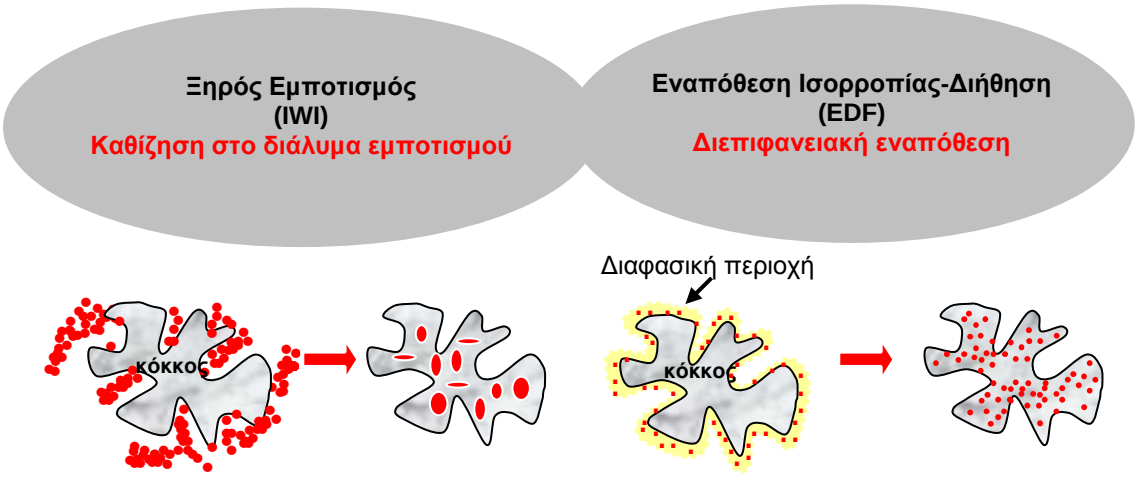
Σχήμα 2. Τρόπος σύμφωνα με τον οποίο η χρησιμοποιούμενη τεχνική εμποτισμού επηρεάζει την καταλυτική συμπεριφορά.

Οι τρόποι εναπόθεσης μπορούν να διακριθούν σε δύο βασικές κατηγορίες: στη μέθοδο *καθίζησης στο διάλυμα εμποτισμού* (**bulk deposition**) και στη *διεπιφανειακή εναπόθεση* (**interfacial deposition**). Καθένας από αυτούς τους δύο τρόπους εναπόθεσης σχετίζεται με μια συγκεκριμένη τεχνική εμποτισμού, όπως θα δούμε στη συνέχεια.

Για να παρασκευαστεί ένας καταλύτης με τη μέθοδο του *ξηρού εμποτισμού* (**Incipient Wetness Impregnation**), σε μια ακριβώς ζυγισμένη ποσότητα φορέα προστίθεται με πολύ αργό ρυθμό και υπό συνεχή και έντονη ανάδευση διάλυμα το οποίο περιέχει την απαιτούμενη ποσότητα της δραστικής φάσης. Ο όγκος αυτού του διαλύματος πρέπει να είναι ίσος με το συνολικό όγκο των πόρων του φορέα. Κατά τη διάρκεια του εμποτισμού, τα είδη της δραστικής φάσης μεταφέρονται ταχύτατα στο εσωτερικό των πόρων υπό την επίδραση τριχοειδών δυνάμεων. Εν συνεχεία καταβυθίζονται μέσα ή έξω από τους πόρους του φορέα. Σε κάθε περίπτωση πάντως η εναπόθεση λαμβάνει χώρα, κυρίως αλλά όχι και αποκλειστικά, στο κυρίως διάλυμα κατά τη διάρκεια της ξήρανσης λόγω εξάτμισης του διαλύτη. Τα στηριγμένα σωματίδια τα οποία σχηματίζονται με αυτό τον τρόπο είναι ασθενώς συνδεδεμένα με την επιφάνεια του φορέα και μετασχηματίζονται σε σχετικά μεγάλου μεγέθους νανοσωματίδια κατά τη διάρκεια της πύρωσης (Σχήμα 3). Συνεπώς η μέθοδος του ξηρού εμποτισμού αν και εξαιρετικά απλή στην εκτέλεσή της, παρουσιάζει το σοβαρό μειονέκτημα να οδηγεί σε μεγάλου μεγέθους σωματίδια, άρα και χαμηλή διασπορά της δραστικής φάσης. Επιπλέον, ακριβώς επειδή λόγω διαλυτότητας δεν είναι δυνατή η εναπόθεση όλης της ποσότητας της ενεργούς φάσης με ένα εμποτισμό, πολλές φορές κρίνεται απαραίτητη η πραγματοποίηση διαδοχικών εμποτισμών.

Σε αντίθεση με τα παραπάνω, εφαρμόζοντας τη μέθοδο *Εναπόθεση Ισορροπίας - Διήθηση* (**E.D.F.**), επιτυγχάνεται εναπόθεση κατά τη διάρκεια του σταδίου της εξισορρόπησης (σχήμα 1) μέσα στη διεπιφάνεια η οποία αναπτύσσεται ανάμεσα στην επιφάνεια των σωματιδίων του φορέα και στο διάλυμα εμποτισμού. Μετά την εξισορρόπηση η συγκέντρωση του δραστικού συστατικού στον κύριο όγκο του διαλύματος είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Επιπλέον ο όγκος του διαλύματος ο οποίος βρίσκεται στο εσωτερικό των πόρων του φορέα είναι πολύ μικρός σε σχέση με το συνολικό όγκο του διαλύματος εμποτισμού. Συνεπώς μόνο ένα μικρό ποσοστό του δραστικού συστατικού το οποίο δεν έχει εναποτεθεί στην επιφάνεια παραμένει στο

εσωτερικό των πόρων. Στο στάδιο της διήθησης που ακολουθεί, το δραστικό συστατικό το οποίο δεν έχει εναποτεθεί στη διεπιφάνεια διαχωρίζεται από εκείνο που έχει εναποτεθεί. Γίνεται επομένως αντιληπτό πως η διεπιφανειακή εναπόθεση οδηγεί στη σύνθεση στηριγμένων καταλυτών με πολύ υψηλή διασπορά της δραστικής φάσης (Σχήμα 3). Αυτό έχει συχνά ως αποτέλεσμα την σχετικά υψηλή δραστικότητα των τελικών καταλυτών [65, 69 - 71, 74].



Σχήμα 3. Διαφορές ανάμεσα στην διεπιφανειακή εναπόθεση και την εναπόθεση μέσω καθίζησης.

Ακόμα καλύτερος καθορισμός του μεγέθους των στηριγμένων νανοσωματιδίων, οπότε και της καταλυτικής συμπεριφοράς τους, είναι δυνατόν να επιτευχθεί ελέγχοντας τα χαρακτηριστικά της εναπόθεσης, τον τρόπο της διεπιφανειακής εναπόθεσης δηλαδή, την κατανομή των ειδών των ιόντων τα οποία εναποτίθενται και την τοπική δομή των επιφανειακών συμπλόκων που σχηματίζονται τελικά κατά τη διάρκεια του εμποτισμού (σχήμα 4). Κάτι τέτοιο μπορεί να γίνει ρυθμίζοντας τις παραμέτρους του εμποτισμού (τη φύση και τη συγκέντρωση των ιοντικών ειδών μετάλλων μετάπτωσης τα οποία περιέχουν το καταλυτικά ενεργό στοιχείο, το pH του διαλύματος εμποτισμού, την ιονική ισχύ, τη θερμοκρασία και τον χρόνο του εμποτισμού).

Η επιλογή μιας κατάλληλης τεχνικής εμποτισμού και ο έλεγχος των χαρακτηριστικών εναπόθεσης μπορούν να φανούν πολύ χρήσιμα στην κατεύθυνση της ρύθμισης της κατανομής των στηριγμένων ειδών στα μεγέθους χιλιοστών καταλυτικά τεμαχίδια τα οποία χρησιμοποιούνται σε διεργασίες σταθερής κλίνης. Κατά αυτό τον τρόπο οι πτώσεις πίεσης στην έκταση της καταλυτικής κλίνης θα μπορούσαν να ελαχιστοποιηθούν. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί πως πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί εξαιρετικά προηγμένες φασματοσκοπικές τεχνικές με σκοπό τη συλλογή πληροφοριών γύρω από τις προαναφερθείσες κατανομές. Επιπρόσθετα, αυτές οι τεχνικές επιτρέπουν την «παρακολούθηση» των φυσικοχημικών φαινομένων τα οποία λαμβάνουν χώρα κατά την εναπόθεση των καταλυτικών ιόντων στους φορείς. Σε αυτές τις τεχνικές συμπεριλαμβάνονται οι φασματοσκοπίες Raman [77] και UV / Vis [78], η απεικόνιση μέσω μαγνητικού συντονισμού (MRI) [79] όπως επίσης και η τομογραφική απεικόνιση διάθλασης που στηρίζεται στη διασκορπιζόμενη ενέργεια (TEDDI) [80].

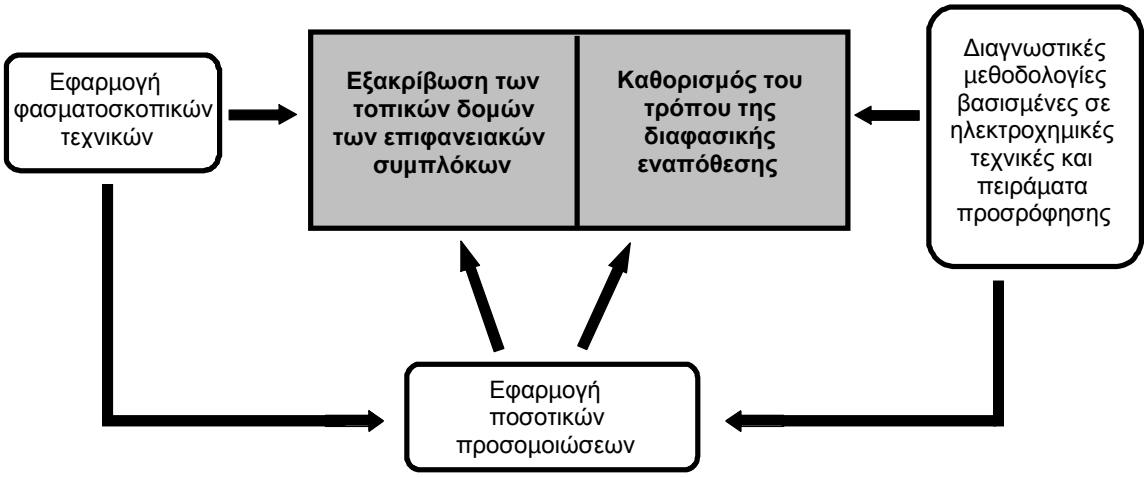


Σχήμα 4. Τρόποι διεπιφανειακής εναπόθεσης.

Η χημεία της διαφασικής περιοχής είναι χρήσιμη ακόμα και στις περιπτώσεις στις οποίες χρησιμοποιείται ξηρός εμποτισμός (IWI) ή και υγρός εμποτισμός. Ακόμα και σε αυτές τις περιπτώσεις ένα μέρος των ιοντικών ειδών μετάλλων μετάπτωσης είναι δυνατόν να εναποτεθεί μέσω διεπιφανειακής εναπόθεσης. Για παράδειγμα το pH του διαλύματος εμποτισμού στην περίπτωση του ξηρού εμποτισμού καθορίζεται κυρίως από το σημείο μηδενικού φορτίου (pzc) του φορέα. Αυτή η τιμή pH καθώς επίσης και η συγκέντρωση των ιοντικών ειδών μετάλλων μετάπτωσης που περιέχουν το καταλυτικά ενεργό στοιχείο στο διάλυμα εμποτισμού αναμένεται να επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της εναπόθεσης, ειδικά μάλιστα την κατανομή των ιοντικών ειδών μετάλλων μετάπτωσης τα οποία εναποτίθενται μέσω διαφασικής εναπόθεσης. Συνεπώς η επίδραση του σημείου μηδενικού φορτίου του φορέα και του σχετικού ποσοστού της στηριγμένης φάσης στην τελική επιφανειακή κατανομή είναι μάλλον αναμενόμενη.

Τα τελευταία χρόνια ο κ. Α. Λυκουργιώτης και η ερευνητική του ομάδα διεξάγουν ένα ερευνητικό πρόγραμμα με στόχο την διασαφήνιση των χαρακτηριστικών της εναπόθεσης και ειδικότερα τον τρόπο της διαφασικής εναπόθεσης και την δομή ενός αριθμού ιοντικών ειδών μετάλλων μετάπτωσης τα οποία εναποτίθενται στη διεπιφάνεια τιτάνιας / διαλύματος εμποτισμού. Στα πλαίσια του προγράμματος μελετώνται υδατικά σύμπλοκα κοβαλτίου (II) και νικελίου (II) καθώς και οξοανιόντα χρωμίου (VI), μολυβδαινίου (VI), βολφραμίου (VI) και βαναδίου (V). Η προσπάθεια αυτή έχει να κάνει με την ελεγχόμενη σύνθεση στηριγμένων καταλυτών με επιθυμητά χαρακτηριστικά, με υπόστρωμα την τιτάνια. Για την επίτευξη αυτού του στόχου αναπτύχθηκε μια πρότυπη προσέγγιση η οποία περιλαμβάνει την από κοινού εφαρμογή επτά μεθοδολογιών βασισμένων σε ηλεκτροχημικές τεχνικές και μακροσκοπικά πειράματα προσρόφησης με φασματοσκοπικές τεχνικές και ποσοτικές προσομοιώσεις βασισμένες σε διάφορα μοντέλα φόρτισης της επιφάνειας του οξειδίου - φορέα και της διεπιφάνειας οξειδίου / ηλεκτρολυτικού διαλύματος (σχήμα 5). Απαραίτητη προϋπόθεση για επιτυχή προσομοίωση της εναπόθεσης των προαναφερθέντων ειδών στην επιφάνεια της τιτάνιας, είναι η ανάπτυξη μιας ξεκάθαρης και όσο πιο ρεαλιστικής εικόνας γίνεται για τη διεπιφάνεια τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος, απουσία αυτών των ειδών, αλλά παρουσία των ιόντων τα οποία χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση του pH και της

ιονικής ισχύος του διαλύματος εμποτισμού (για παράδειγμα ιόντα Na^+ (ή K^+) και NO_3^-). Αυτή η εικόνα θα πρέπει να περιλαμβάνει την χαρτογράφηση, υπό ένα ευρύ φάσμα παραμέτρων εμποτισμού, των επιφανειακών υδροξυλομάδων της τιτάνιας και της διεπιφάνειας που αυτή αναπτύσσει με υδατικά διαλύματα.



Σχήμα 5. Σχηματική απεικόνιση της συνδυασμένης χρήσης πειραματικών και υπολογιστικών μεθόδων για τη διασαφήνιση του τρόπου της διαφασικής εναπόθεσης και της τοπικής δομής των ιοντικών ειδών μετάλλων μετάπτωσης τα οποία εναποτίθενται στη διεπιφάνεια οξειδίου / διαλύματος εμποτισμού.

3. Στόχος της Διατριβής

Ο κύριος στόχος της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη και εξακρίβωση του μηχανισμού εναπόθεσης νικελίου στην επιφάνεια της τιτάνιας, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Εναπόθεση Ισορροπίας - Διήθηση (E.D.F.).

Ειδικότερα, οι επιμέρους στόχοι είναι οι εξής:

- Ο προσδιορισμός της θέσης και της κατανομής του φορτίου των ιόντων του ηλεκτρολυτικού διαλύματος στη διεπιφανειακή περιοχή.
- Η μελέτη της διαφασικής εναπόθεσης των ιοντικών ειδών νικελίου (II) στη διεπιφάνεια τιτάνιας / διαλύματος εμποτισμού. Πιο συγκεκριμένα μας απασχολεί ο προσδιορισμός του τρόπου διεπιφανειακής εναπόθεσης που επικρατεί στις διάφορες συνθήκες εμποτισμού (συγκέντρωση Ni(II) στο διάλυμα εμποτισμού, pH, ιονική ισχύς), καθώς και ο προσδιορισμός της

σχετικής συγκέντρωσης των σχηματιζόμενων διεπιφανειακών ειδών Ni(II) κάτω από τις διάφορες συνθήκες εμποτισμού.

4. Διεπιφανειακή περιοχή Τιτάνιας - Υδατικού διαλύματος

4.1 Κατανομή του φορτίου στο εσωτερικό ενός (υδρ)οξειδίου

Πριν ξεκινήσει η μελέτη της διεπιφανειακής περιοχής είναι σκόπιμο να γίνει αναφορά στις δύο φάσεις από τις οποίες και συγκροτείται. Το στερεό οξείδιο και το υδατικό διάλυμα.

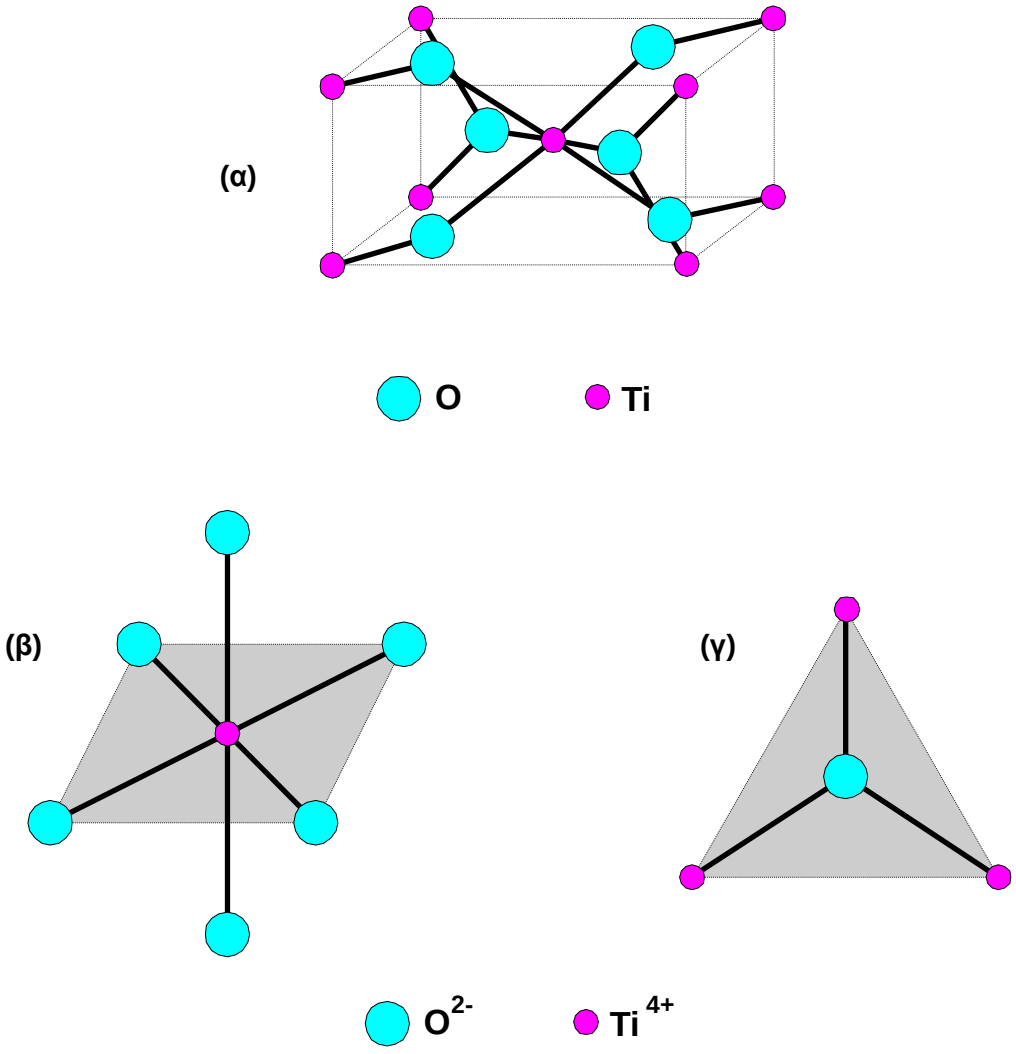
Ξεκινώντας με τη μελέτη των στερεών (υδρ)οξειδίων, το πρώτο που αξίζει να σημειωθεί είναι πως μέσα σε υδατικά διαλύματα σχηματίζουν πορώδη μικροτεμαχίδια. Τα μικροτεμαχίδια αυτά αποτελούνται από σωματίδια τα οποία μπορούν να είναι άμορφα, να αποτελούνται από έναν μικροκρυσταλλίτη ή και από αρκετούς μικροκρυσταλλίτες διακοπτόμενους από άμορφες περιοχές.

Απομόνωση και μεγέθυνση ενός τέτοιου μικροκρυσταλλίτη ώστε να είναι ορατά ιόντα, θα έδινε μια εικόνα όπως αυτή παρουσιάζεται στο σχήμα 6. Την εικόνα ενός τρισδιάστατου πλέγματος ιόντων οξυγόνου, στα κενά των οποίων τοποθετούνται τα συγκριτικά αρκετά μικρότερα κατιόντα (για παράδειγμα Ti^{4+}). Το πλέγμα αυτό είναι επανάληψη στο χώρο μιας μοναδιαίας κυψελίδας. Ανάλογα με το (υδρ)οξείδιο η μορφή αυτής της μοναδιαίας κυψελίδας αλλάζει, καθώς μεταβάλλεται η διευθέτηση στο χώρο των ιόντων O^{2-} και των κατιόντων.

Γίνεται εύκολα κατανοητό πως μέτρηση ή υπολογισμός του φορτίου των ιόντων Ti^{4+} και O^{2-} θα έδινε περίσσεια θετικού ή αρνητικού φορτίου αντίστοιχα. Στο χώρο όμως τον οποίο καλύπτει η μοναδιαία κυψελίδα το συνολικό φορτίο είναι μηδέν, όπως επίσης και το φορτίο ολόκληρου του κρυσταλλίτη ο οποίος και αποτελείται από έναν αριθμό κυψελίδων. Η παρατήρηση πως το συνολικό φορτίο στο εσωτερικό ενός κρυστάλλου είναι μηδέν μπορεί εύκολα να δικαιολογηθεί με τη χρήση μιας παραμέτρου η οποία ονομάζεται *σθένος δεσμού κατά Pauling* (U = z / CN) [81, 82].

Ορίζεται ως το πραγματικό φορτίο του ιόντος (z), για παράδειγμα του Ti^{4+}, δια του αριθμού των «υποκαταστατών» (CN), στην συγκεκριμένη περίπτωση ιόντων O^{2-}, στα οποία «μοιράζεται» το φορτίο του. Έτσι το σθένος δεσμού κατά Pauling για το

Ti^{4+} είναι +4/6 = +2/3 (οκταεδρική συμμετρία, άρα έξι υποκαταστάτες), ενώ για το O^{2-} είναι –2/3 (τριγωνική συμμετρία, άρα τρεις υποκαταστάτες). Επομένως το φορτίο στο χώρο ενός οκτάεδρου με κέντρο το Ti^{4+}, είναι μηδέν (σχήμα 6β), επειδή το φορτίο +4 του Ti^{4+} εξουδετερώνεται από το κλάσμα αρνητικού φορτίου το οποίο διαθέτει για το Ti^{4+} κάθε ένα από τα έξι οξυγόνα που το περιβάλλουν, όπως αυτό εκφράζεται από το σθένος Pauling (-2/3). Επειδή δηλαδή +4+[6 (-2/3)] = 0. Ανάλογα δικαιολογείται και το μηδενικό φορτίο ενός τριγώνου με κέντρο το O^{2-} (σχήμα 6γ).

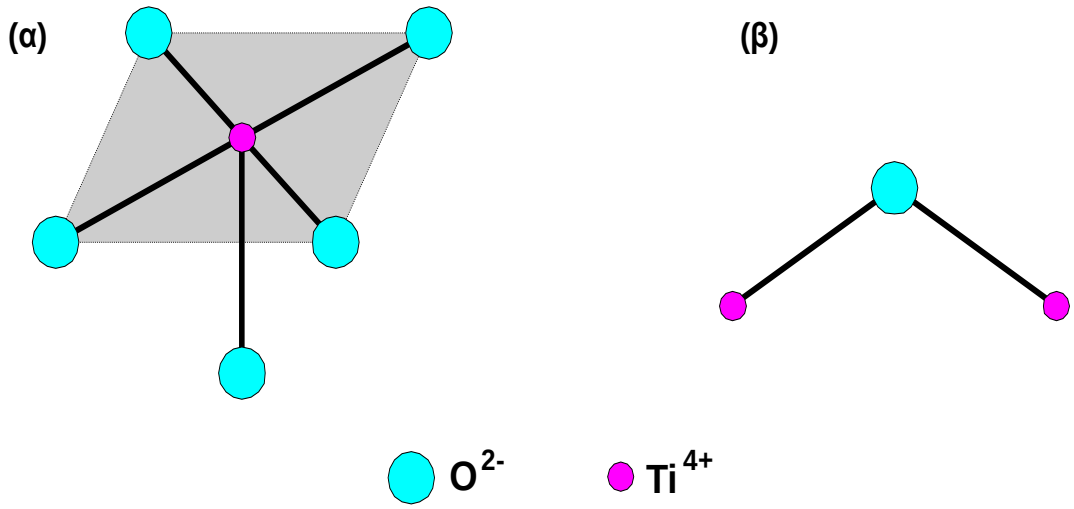


Σχήμα 6. Σχηματική απεικόνιση της μοναδιαίας κυψελίδας του TiO_2, η επανάληψη της οποίας δημιουργεί τον κρυσταλλίτη (α). Το κάθε ιόν Ti^{4+} περιβάλλεται από έξι ιόντα O^{2-} ευρισκόμενο στο κέντρο ενός οκταέδρου (β), ενώ το κάθε ιόν O^{2-} περιβάλλεται από τρία ιόντα Ti^{4+} ευρισκόμενο στο κέντρο ενός ισόπλευρου τριγώνου (γ).

4.2 Ανάπτυξη φορτισμένων θέσεων στην επιφάνεια των οξειδίων

Όσα προαναφέρθηκαν για την κατανομή του φορτίου ισχύουν μόνο για το εσωτερικό ενός κρυσταλλίτη. Στην επιφάνειά του τα πράγματα είναι πολύ διαφορετικά. Ας υποθέσουμε πως μια από τις επιφάνειες στην οποία τερματίζεται ο κρυσταλλίτης είναι το οριζόντιο επίπεδο της μοναδιαίας κυψελίδας η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 7α. Όπως προκύπτει από το σχήμα το επιφανειακό ιόν τιτανίου δεν περιβάλλεται πλέον από έξι ανιόντα οξυγόνου, αλλά από πέντε. Αντίστοιχα τα επιφανειακά ιόντα οξυγόνου έχουν γύρω τους δύο και όχι τρία ιόντα Ti^{4+} (σχήμα 7β).

Σύμφωνα με όσα αναπτύχθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, το οξυγόνο το οποίο λείπει θα έστελνε στο επιφανειακό τιτάνιο φορτίο ίσο προς το σθένος δεσμού του κατά Pauling, -2/3 δηλαδή. Συνεπώς στην περιοχή του επιφανειακού τιτανίου αναπτύσσεται φορτίο ίσο προς +2/3 (+4+[5(-2/3)] = +2/3). Με την ίδια λογική το φορτίο γύρω από κάθε επιφανειακό οξυγόνο είναι ίσο προς -2/3.



Σχήμα 7. Σχηματική απεικόνιση ενός επιφανειακού ιόντος τιτανίου (α), ή οξυγόνου (β), με τα γειτονικά τους ιόντα.

Στο σημείο αυτό σκόπιμο είναι να σημειωθεί πως αν στη θέση των σθενών δεσμού κατά Pauling είχαν χρησιμοποιηθεί τα πραγματικά σθένη δεσμού, οι τιμές των οποίων σε αρκετές περιπτώσεις οξειδίων είναι διαφορετικές από τα σθένη δεσμού κατά Pauling, θα προέκυπταν ακριβέστερες τιμές για τα επιφανειακά φορτία

κάποιου οξειδίου ενώ ενδεχομένως και να μην είχε επιτευχθεί ηλεκτρική ουδετερότητα κάτω από την επιφάνεια. Αυτό συμβαίνει επειδή για τον προσδιορισμό τους λαμβάνονται υπ' όψιν τα πραγματικά μήκη των δεσμών «μεταλλικού ιόντος / οξυγόνου» σε ένα συγκεκριμένο οξείδιο [83 - 87]. Το σημαντικό συμπέρασμα επομένως είναι ότι η επιφάνεια του TiO_2, σε αντίθεση με το εσωτερικό του είναι θετικά φορτισμένη στις περιοχές των επιφανειακών ιόντων τιτανίου και αρνητικά φορτισμένη στις περιοχές των επιφανειακών οξυγόνων.

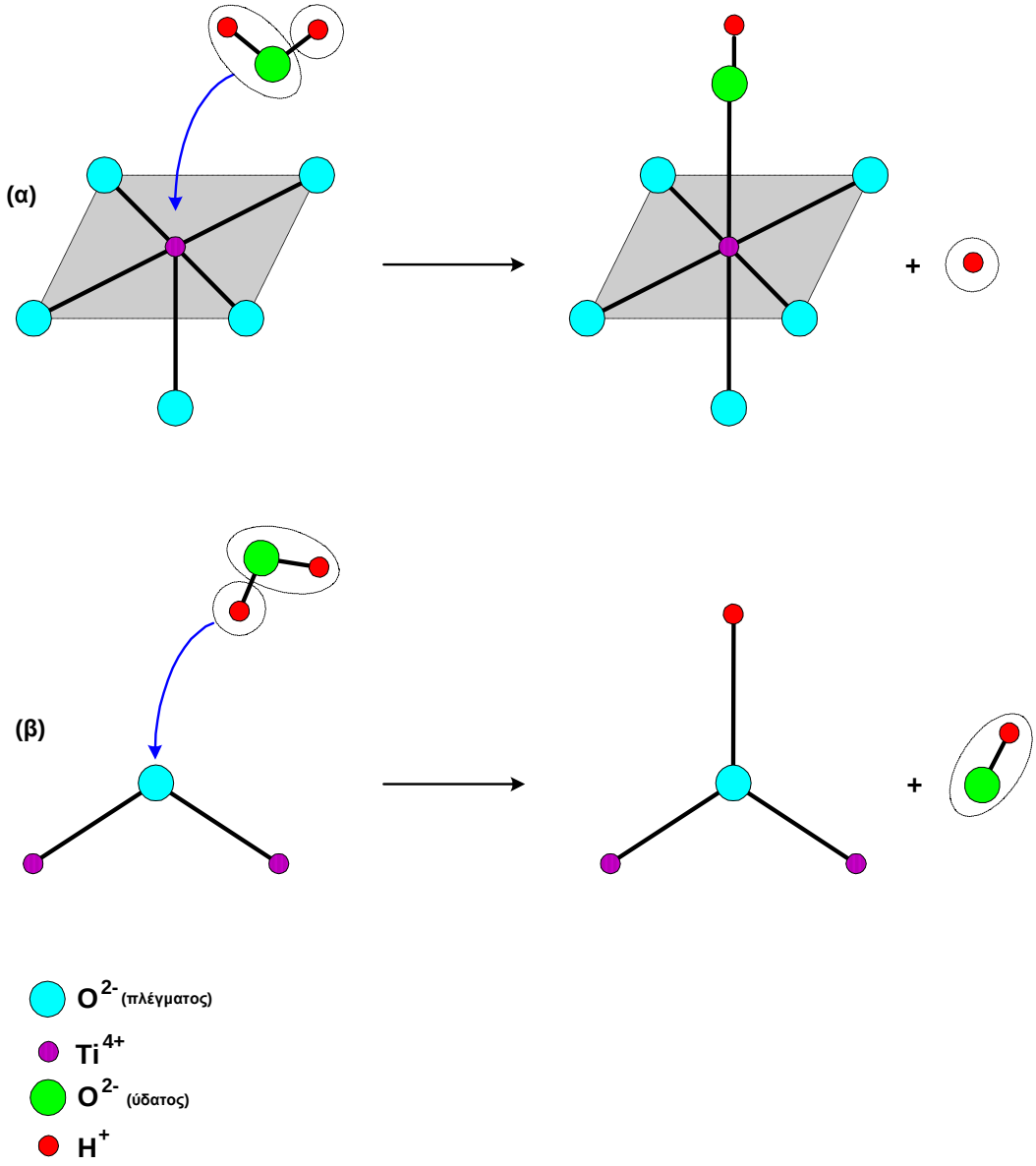
4.3 Η επιφάνεια των στερεών οξειδίων σε επαφή με το H_2O

Στην περίπτωση που η επιφάνεια του οξειδίου του τιτανίου έρθει σε επαφή με το H_2O, είναι ασφαλές να υποθέσει κανείς πως τα μόρια ύδατος τα οποία προσροφώνται στα θετικά φορτισμένα ιόντα τιτανίου, διασπώνται αφήνοντας το OH^- στην επιφάνεια ενώ ιόντα H^+ αποβάλλονται στο διάλυμα. Αντίθετα τα μόρια ύδατος τα οποία προσροφώνται σε αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου, διασπώνται αφήνοντας ιόντα H^+ στην επιφάνεια και αποβάλλοντας ιόντα OH^- στο διάλυμα [88]. Οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα απεικονίζονται στο σχήμα 8.

Μελετώντας το σχήμα γίνεται εύκολα αντιληπτό πως το φορτίο του επιφανειακού οξυγόνου δεν είναι το ίδιο και στις δύο επιφανειακές ομάδες. Πιο συγκεκριμένα το φορτίο της ακραίας υδροξυλομάδας (α) θα ισούται με [-2+1+(+2/3)] = (-1/3) ενώ της γεφυρομένης υδροξυλομάδας (β) θα ισούται με [-2+1+2(+2/3)] = (+1/3). Ενώ δηλαδή οι ακραίες υδροξυλομάδες είναι φορτισμένες αρνητικά, οι γεφυρομένες υδροξυλομάδες φορτίζονται θετικά.

Στην πρώτη περίπτωση το επιφανειακό οξυγόνο με φορτίο (-1/3) θα μπορούσε να πάρει ένα ακόμη πρωτόνιο, αν βρισκόταν σε ένα σχετικά όξινο περιβάλλον, με αποτέλεσμα το φορτίο του να διαμορφωνόταν ως εξής: [(-1/3) +1 = (+2/3)]. Κατά αυτό τον τρόπο αναπτύσσεται μια βασική επιφανειακή θέση κατά Brönsted.

Στη δεύτερη περίπτωση το επιφανειακό οξυγόνο με φορτίο (+1/3) θα μπορούσε να αποβάλει το πρωτόνιο που πήρε από το H_2O, αν βρισκόταν σε ένα σχετικά αλκαλικό περιβάλλον, και το φορτίο του θα γινόταν: [(+1/3)-1 = (-2/3)]. Έτσι δημιουργείται και μια όξινη επιφανειακή θέση. Αυτός είναι λοιπόν ο τρόπος με τον οποίο δημιουργούνται οι όξινες και βασικές θέσεις κατά Brönsted στις επιφάνειες των (υδρ)οξειδίων.



Σχήμα 8. Αντιδράσεις των επιφανειακών ιόντων Ti (α) και O (β) με μόρια ύδατος.

4.4 Μοντέλα φόρτισης των επιφανειακών ομάδων των οξειδίων

Έχει διαπιστωθεί εδώ και δεκαετίες ότι στην επιφάνειά των οξειδίων αναπτύσσονται οξεοβασικές θέσεις, όπως αυτές που περιγράφηκαν παραπάνω. Έτσι λοιπόν προτάθηκαν κατά καιρούς διάφορα θεωρητικά μοντέλα τα οποία είχαν ως στόχο την περιγραφή του μηχανισμού φόρτισης της επιφάνειας των στερεών οξειδίων. Αυτά τα μοντέλα έχουν δύο χαρακτηριστικά. Τον αριθμό και το είδος των

επιφανειακών υδροξυλομάδων που υποθέτουν και τον αριθμό των πρωτονιώσεων τις οποίες υφίσταται η κάθε ομάδα. Τα πιο διαδεδομένα από αυτά τα μοντέλα και όσα προβλέπουν για το οξείδιο του τιτανίου περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια.

4.4.1 Μοντέλο «ενός είδους θέσεων και δύο σταθερών» (one site / two pK model)

Το συγκεκριμένο μοντέλο υιοθετήθηκε από τον Parks και τους συνεργάτες του και χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα για αρκετές δεκαετίες, ενώ εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα αν και θεωρείται πλέον μη ρεαλιστικό και ξεπερασμένο. Ονομάζεται *«μοντέλο ενός είδους θέσεων και δύο σταθερών» (one site / two pK model)* [89].

Με βάση αυτό το μοντέλο αναπτύσσεται στην επιφάνεια των οξειδίων ένα μόνο είδος επιφανειακών υδροξυλομάδων, οι οποίες ανάλογα με το pH του διαλύματος πρωτονιώνονται ή αποπρωτονιώνονται σύμφωνα με τις εξής ισορροπίες:

$$TiO^- + H_S^+ \xleftrightarrow{K_{H,1}} TiOH^0 \qquad (1)$$

$$TiOH^0 + H_S^+ \xleftrightarrow{K_{H,2}} TiOH_2^+ \qquad (2)$$

Το φορτίο του οξυγόνου στις επιφανειακές υδροξυλομάδες μπορεί να πάρει τις τιμές -1, 0, +1 ενώ είναι δυνατόν να πρωτονιωθούν και οι ουδέτερα φορτισμένες επιφανειακές ομάδες.

Το μοντέλο αυτό, αν και εντελώς υποθετικό, εξακολουθεί να βρίσκει εφαρμογή στις μέρες μας καθώς προσφέρει μια πολύ απλή εξήγηση για την πειραματική παρατήρηση ότι ανάλογα με το pH, ένα οξείδιο μπορεί να φορτίζεται θετικά, αρνητικά ή ακόμη και να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο.

4.4.2 Μοντέλο «ενός είδους θέσεων και μίας σταθεράς» (one site / one pK model)

Το μοντέλο αυτό προτάθηκε από τους Riemsdijk, Koopal και Bolt στο δεύτερο μισό της δεκαετίας του 80. Ονομάστηκε «*μοντέλο ενός είδους θέσεων και μιας σταθεράς» (one site / one pK model)* [90 - 94].

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό στην επιφάνεια των οξειδίων αναπτύσσεται ένα μόνο είδος υδροξυλομάδων, οι οποίες ανάλογα με το pH του διαλύματος πρωτονιώνονται ή αποπρωτονιώνονται σύμφωνα με την εξής ισορροπία:

$$TiOH^{-\frac{1}{2}} + H_S^+ \xleftrightarrow{K_{H,1}} TiOH_2^{+\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Το φορτίο του οξυγόνου στις επιφανειακές υδροξυλομάδες μπορεί να πάρει τις τιμές -0.5 και +0.5. Αν και αυτό το μοντέλο θεωρείται επίσης μη ρεαλιστικό, εντούτοις εξακολουθεί να χρησιμοποιείται συχνά από πολλούς ερευνητές κατά την μοντελοποίηση της προσρόφησης ιοντικών ειδών στις επιφάνειες οξειδίων, πιθανότατα εξαιτίας της απλότητας του.

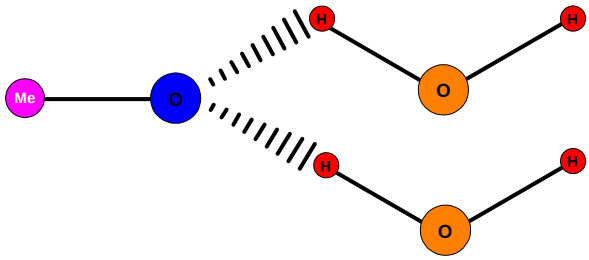
4.4.3 Μοντέλο «πολλών θέσεων» (multi site complexation model)

Το 1989 ο Hiemstra με τους συνεργάτες του πρότειναν το *«μοντέλο πολλών θέσεων» (MuSiC model)*. Το μοντέλο αυτό αναθεωρήθηκε το 1996 πάλι από τον Hiemstra [95] αντικαθιστώντας το παλιό, οπότε και αυτό παρουσιάζεται στη συνέχεια.

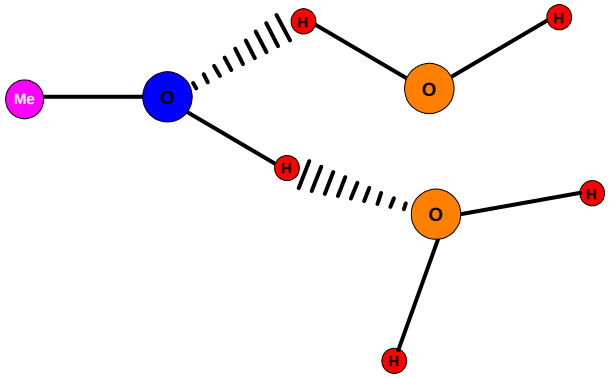
Σύμφωνα με αυτό προβλέπεται η ανάπτυξη διαφορετικών ειδών επιφανειακών οξυγόνων / υδροξυλίων στις επιφάνειες των (υδρ)οξειδίων. Μέσω αυτού επιτυγχάνεται ο υπολογισμός των σταθερών πρωτονίωσης των επιφανειακών οξυγόνων / υδροξυλομάδων και κατά συνέπεια και η πρόβλεψη της οξεοβασικής συμπεριφοράς τους. Η βασική ιδέα είναι ότι η ευκολία με την οποία πρωτονιώνεται ένα επιφανειακό οξυγόνο είναι ανάλογη προς το αρνητικό του φορτίο και αντιστρόφως ανάλογη προς το θετικό του φορτίο. Ακριβώς το ίδιο ισχύει και για τη δεύτερη πρωτονίωση ενός ήδη πρωτονιωμένου επιφανειακού οξυγόνου (επιφανειακή υδροξυλομάδα).

Για τον προσδιορισμό του φορτίου του επιφανειακού οξυγόνου χρησιμοποιείται το πραγματικό σθένος δεσμού για το μεταλλοκατιόν που συνδέεται με αυτό, όταν η τιμή του διαφέρει από το σθένος δεσμού κατά Pauling. Παράλληλα, σύμφωνα με το μοντέλο αυτό προκειμένου να προσδιοριστεί το φορτίο του επιφανειακού οξυγόνου, πρέπει να ληφθεί υπόψη πως ανάμεσα στα επιφανειακά οξυγόνα / υδροξυλομάδες σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου (σχήμα 9). Ο αριθμός των δεσμών αυτών εξαρτάται από τον αριθμό των μεταλλοκατιόντων με τα οποία συνδέεται ένα επιφανειακό οξυγόνο / υδροξύλιο, όπως φαίνεται στην παρακάτω σχηματική αναπαράσταση:

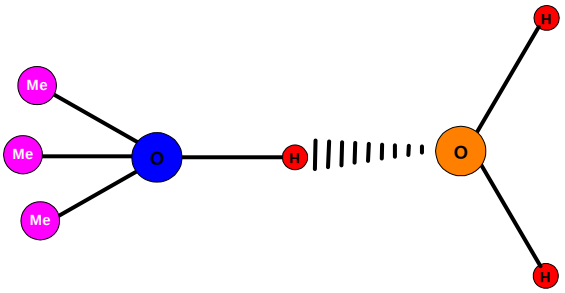
(απλώς συνδεδεμένο οξυγόνο)



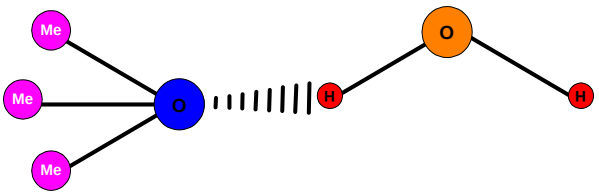
(απλώς συνδεδεμένη υδροξυλομάδα)



(τριπλώς συνδεδεμένη υδροξυλομάδα)



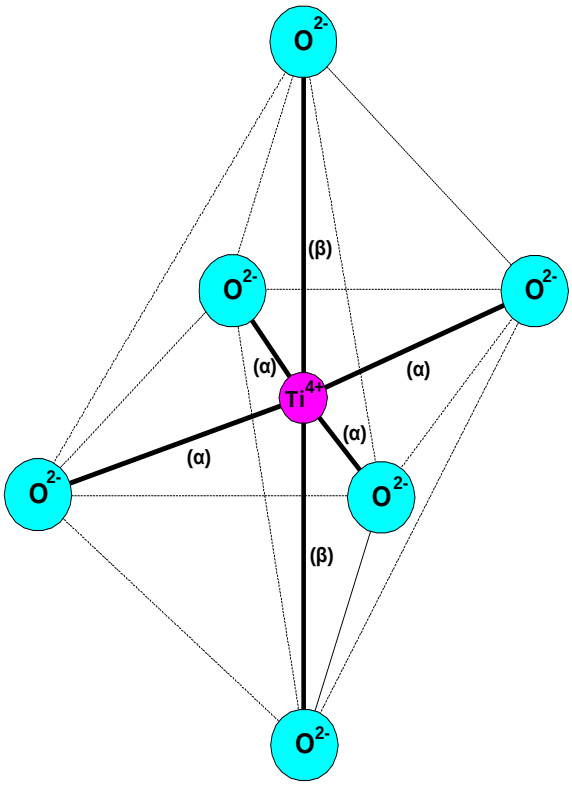
(τριπλώς συνδεδεμένο οξυγόνο)



Σχήμα 9. Δημιουργία δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα επιφανειακά οξυγόνα / υδροξυλομάδες και στα μόρια ύδατος της διεπιφανειακής περιοχής που «εφάπτονται» της επιφάνειας του (υδρ)οξειδίου.

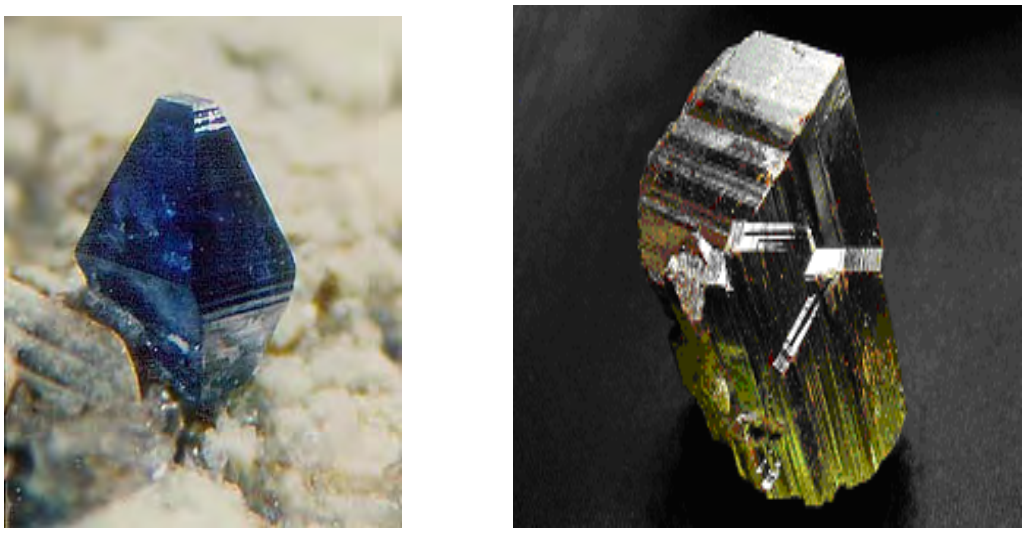
Τα διπλά συνδεδεμένα οξυγόνα και οι διπλά συνδεδεμένες υδροξυλομάδες ακολουθούν είτε τα απλώς είτε τα τριπλά αντίστοιχα επιφανειακά είδη. Ειδικότερα για την περίπτωση του SiO_2, το μοντέλο υποστηρίζει ότι τα απλώς συνδεδεμένα οξυγόνα / υδροξυλομάδες συνδέονται με τρία, αντί δύο, μόρια ύδατος μέσω τριών δεσμών υδρογόνου. Επιπλέον το μοντέλο υποστηρίζει πως για κάθε δεσμό υδρογόνου όπου το υδρογόνο ανήκει στο μόριο ύδατος, μεταφέρονται στο επιφανειακό οξυγόνο +0.2 στοιχειώδεις μονάδες φορτίου, ενώ για κάθε δεσμό υδρογόνου όπου το υδρογόνο ανήκει στην επιφανειακή υδροξυλομάδα, μεταφέρονται από το επιφανειακό οξυγόνο προς το μόριο του ύδατος +0.2 στοιχειώδεις μονάδες φορτίου, οι οποίες αφαιρούνται προφανώς από το επιφανειακό οξυγόνο.

Για να διασαφηνιστεί καλύτερα ο τρόπος με τον οποίο υπολογίζουμε το φορτίο επιφανειακών οξυγόνων με βάση το MUSIC θα χρησιμοποιηθεί ως παράδειγμα το TiO_2 και ιδιαιτέρως ο ανατάσης και το ρουτήλιο. Η βασική μονάδα του TiO_2 είναι ένα οκτάεδρο με το Ti^{4+} στο κέντρο και στις κορυφές τα έξι οξυγόνα (σχήμα 10).



Σχήμα 10. Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας (βασική δομική μονάδα) του TiO_2.

Η βασική διαφορά ανάμεσα στον ανατάση και στο ρουτήλιο είναι ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται τα οκτάεδρα μεταξύ τους. Στον ανατάση συνδέονται με τέσσερις κοινές ακμές, ενώ στο ρουτήλιο με δύο. Παράλληλα η οριζόντια απόσταση (α) για τον ανατάση είναι 1.937 Å και για το ρουτήλιο 1.946 Å. Η κάθετη απόσταση (β) για τον ανατάση είναι 1.966 Å και για το ρουτήλιο 1.983 Å. Στο σχήμα 11 περιλαμβάνονται φωτογραφίες κρυστάλλων του ανατάση και του ρουτηλίου.



(α) **(β)**

Σχήμα 11. Κρύσταλλοι ανατάση (α) και ρουτηλίου (β).

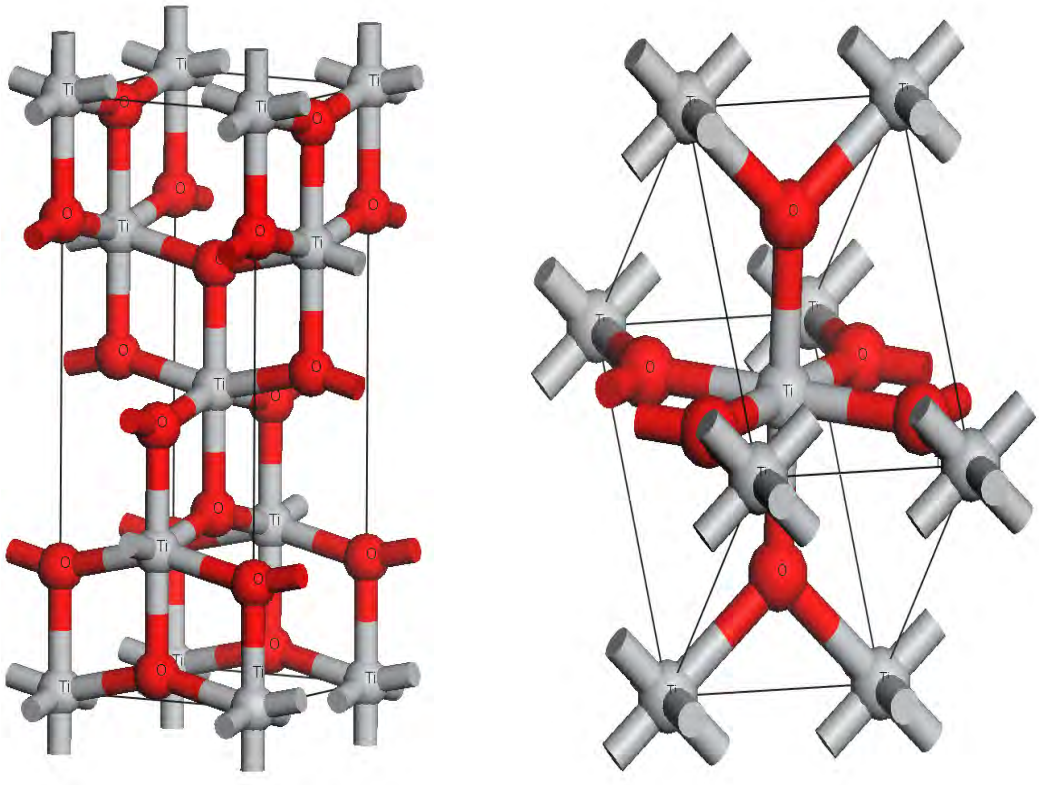
Καθίσταται λοιπόν προφανές πώς ενώ το σθένος δεσμού κατά Pauling και στις δύο περιπτώσεις είναι U = +4/6 = +0.667, τα πραγματικά σθένη δεσμού, S_{Ti}, τα οποία εξαρτώνται από τις πραγματικές αποστάσεις, αναμένεται να διαφέρουν για τους δεσμούς (α) και (β) τόσο στον ανατάση όσο και στο ρουτήλιο.

Στο πίνακα 2 που ακολουθεί, αναγράφονται οι αποστάσεις Ti – O (α και β) καθώς και οι αντίστοιχες τιμές πραγματικών δεσμών σθένους, S_{Ti}^{4+} τόσο για τον ανατάση όσο και για το ρουτήλιο [95 - 97]. Στο σημείο αυτό σκόπιμο είναι να σημειωθεί πως κάθε οξυγόνο στο εσωτερικό του κρυστάλλου συνδέεται με τρία ιόντα Ti^{4+}, που ανήκουν σε τρία διαφορετικά οκτάεδρα, σχηματίζοντας τις ομάδες Ti_3O. Οι δύο από αυτούς τους δεσμούς είναι του τύπου (α) και ένας τύπου (β).

Πίνακας 2. Αποστάσεις για τον δεσμό Ti – O και αντίστοιχες τιμές πραγματικών δεσμών σθένους S_{Ti} για το ρουτήλιο και τον ανατάση.

Ανατάσης				**Ρουτήλιο**			
Ομάδα	**Αρ. δεσμών**	**Απόσταση Å**	**S_{Ti}**	**Ομάδα**	**Αρ. δεσμών**	**Απόσταση Å**	**S_{Ti}**
TiO(α)	2	1,937	0.68	TiO(α)	2	1.946	0.69
TiO(β)	1	1.966	0.63	TiO(β)	1	1.983	0.62

Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται μεταξύ τους τα οκτάεδρα του TiO_2, οδηγεί σε τεραγωνικές μοναδιαίες κυψελίδες με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά όπως φαίνεται και στο σχήμα 12.



(α) **(β)**

Σχήμα 12. Μοναδιαία κυψελίδα του ανατάση (α) και του ρουτηλίου (β).

Οι κρυσταλλικές επιφάνειες στις οποίες καταλήγουν ο ανατάσης και το ρουτήλιο, οι διάφορες επιφανειακές ομάδες που αυτές περιλαμβάνουν, καθώς και οι αντίστοιχες επιφανειακές πυκνότητες προσδιορίστηκαν με τη χρήση κρυσταλλογραφικής ανάλυσης. Τα δεδομένα από την ανάλυση αυτή περιλαμβάνονται στον πίνακα 3. Από τη μελέτη του πίνακα προκύπτει πως τόσο για τον ανατάση όσο και για το ρουτήλιο, αναπτύσσονται οι ίδιοι πέντε τύποι διαφορετικών επιφανειακών ομάδων, αν και σε διαφορετικές κρυσταλλικές επιφάνειες, ανάλογα με την κρυσταλλογραφική μορφή του οξειδίου. Στον πίνακα 3 περιλαμβάνονται επίπλέον τα φορτία των επιφανειακών οξυγόνων τα οποία προσδιορίσθηκαν με βάση τους κανόνες που ήδη αναπτύξαμε και αναφέρονται στους δεσμούς υδρογόνου. Ειδικότερα, για τις διπλές συνδεδεμένες ομάδες υπολογίσαμε τα φορτία των επιφανειακών οξυγόνων υποθέτοντας 1 ή 2 δεσμούς υδρογόνου. Οι αντίστοιχες τιμές για έναν δεσμό υδρογόνου βρίσκονται μέσα στις παρενθέσεις. Ο προσδιορισμός αφορά τόσο τις όξο - ομάδες, όσο και τις υδρόξο - ομάδες. Παρατίθενται επίσης οι σταθερές για την πρώτη (όξο) όσο και τη δεύτερη (υδρόξο) πρωτονίωση, των επιφανειακών οξυγόνων τα οποία προσδιορίσθηκαν με βάση το μοντέλο MUSIC.

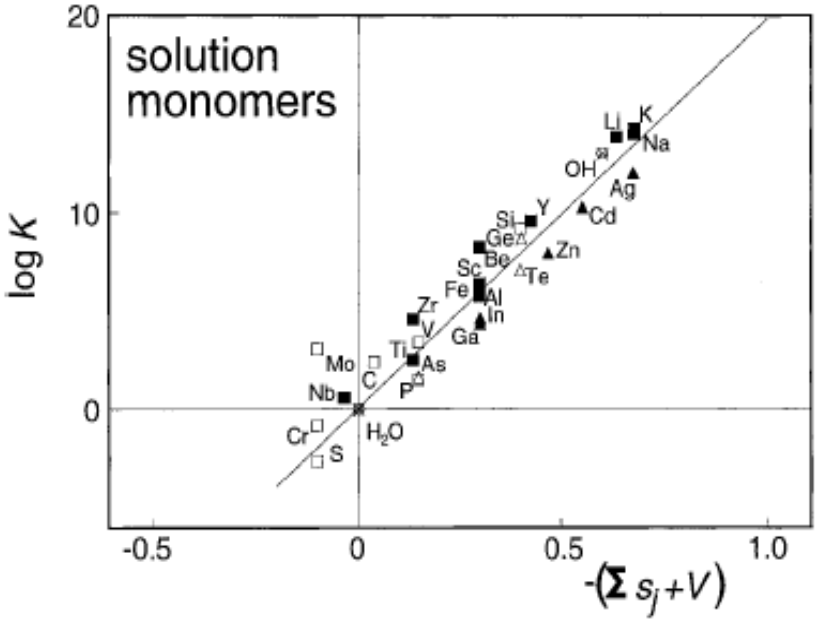
Για τον προσδιορισμό της σταθεράς πρωτονίωσης χρησιμοποιείται η σχέση (4):

$$\log K = -19.8 \times [\textit{φορτίο επιφανειακού οξυγόνου}] \qquad (4)$$

Η σχέση αυτή προέκυψε από τη γραμμική συσχέτιση που πρότειναν ο Hiemstra και οι συνεργάτες του, ανάμεσα στη σταθερά πρωτονίωσης διαφόρων όξυ - και υδρόξυ - συμπλόκων μορίων (μονομερών), η οποία προσδιορίζεται σε διαλύματα, και στο φορτίο του επιφανειακού οξυγόνου [93]. Το τελευταίο προσδιορίζεται ως άθροισμα του τυπικού φορτίου του οξυγόνου (-2), του σθένους δεσμού (οξο - σύμπλοκα) και επιπλέον του τυπικού φορτίου του πρωτονίου (+1) (υδρόξυ – σύμπλοκα) καθώς και φορτίων που προέκυψαν από δεσμούς υδρογόνου. Αυτό οφείλεται στο ότι στο σύνολο των περιπτώσεων χρησιμοποιήθηκαν σύμπλοκα με απλώς συνδεδεμένες όξυ ή υδρόξυ - ομάδες. Η γραφική παράσταση του log K έναντι του φορτίου του επιφανειακού οξυγόνου, για διάφορα όξυ - και υδρόξυ - σύμπλοκα μόρια απεικονίζεται στο σχήμα 13.

Παρά τις δυσκολίες τις οποίες παρουσιάζει το μοντέλο MUSIC, είναι χωρίς αμφιβολία το πιο ρεαλιστικό σε σύγκριση με τα άλλα μοντέλα καθώς δέχεται την

επιφανειακή ετερογένεια του οξειδίου. Για αυτό το λόγο και τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται από έναν διαρκώς αυξανόμενο αριθμό από ερευνητικές ομάδες. Αντίθετα τα ομογενή μοντέλα, ακριβώς λόγω της απλότητάς τους, βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην περιγραφή των κυριότερων διεργασιών διεπιφανειακής εναπόθεσης.



Σχήμα 13. Γραφική παράσταση ανάμεσα στον λογάριθμο της σταθεράς πρωτονίωσης όξυ - και υδρόξυ - συμπλόκων μορίων διαφόρων στοιχείων και στο φορτίο του οξυγόνου. Για το H_2O, θεωρήθηκε ότι ένα H^+ είναι μέταλλο με σθένος δεσμού ίσο προς +1. Η κλίση της ευθείας βρέθηκε ίση με –19.8.

Πίνακας 3. Κρυσταλλικές επιφάνειες, επιφανειακές ομάδες, επιφανειακή πυκνότητα ομάδων, επιφανειακό φορτίο των επιφανειακών οξυγόνων και σταθερές πρωτονίωσης.

	Κρυσταλλική επιφάνεια	Επιφανειακή ομάδα	Επιφανειακή πυκνότητα N_s (nm^{-2})	Φορτίο επιφανειακού οξυγόνου (όξυ)	Φορτίο επιφανειακού οξυγόνου (υδρόξυ -)	logK (όξυ -)	logK (υδρόξυ -)
Ανατάσης	010 και 011	TiO (α)	5.6 και 5.2	-0.92	-0.32	+18.2	+6.3
	● 001	TiO (β)	7.0	-0.97	-0.37	+19.1	+7.2
	010 και 011	Ti_2O (αβ)	5.6 και 5.2	-0.28(-0.48)	+0.32(+0.21)	+5.6(+9.5)	-6.3(-4.2)
	● 001	Ti_2O (2α)	7.0	-0.23(-0.44)	+0.37(+0.16)	+4.7(+8.7)	-7.2(-3.2)
	Όλα	Ti_3O	_	+0.20	_	-4.0	_
Ρουτήλιο	101	TiO (α)	8.0	-0.91	-0.31	+18.0	+6.1
	● 110 και 100	TiO (β)	5.2 και 7.4	-0.98	-0.37	+19.4	+7.5
	101	Ti_2O (αβ)	8.0	-0.29(-0.49)	+0.31(+0.11)	+5.8(+9.8)	-6.1(-2.2)
	● 110 και 100	Ti_2O (2α)	5.2 και 7.4	-0.22(-0.42)	+0.38(+0.18)	+4.4(+8.3)	-7.5(-3.6)
	● 110	Ti_3O	_	+0.20	_	-4.0	_

4.4.4 Προηγούμενες μελέτες με αντικείμενο τον ιονισμό (πρωτονίωση / αποπρωτονίωση) της επιφάνειας του TiO_2 σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα

Ο ιονισμός της επιφάνειας της τιτάνιας σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν. Ξεκινώντας από το 1968 όταν οι Berube και De Bruyn δημοσίευσαν την πρώτη μελέτη πάνω σε αυτό το αντικείμενο [98], μέχρι το 2000, εμφανίστηκαν περίπου άλλες είκοσι μελέτες οι οποίες πραγματεύονται το ίδιο θέμα [98 - 117]. Το 1997 οι Sahai και Sverjensky ανέλυσαν ένα μεγάλο όγκο πειραματικών αποτελεσμάτων τα οποία είχαν ληφθεί από διάφορα (υδρ)οξείδια ανάμεσα στα οποία και η τιτάνια [118]. Η ανάλυσή τους όμως βασίστηκε στο μη ρεαλιστικό «μοντέλο ενός είδους θέσεων και δύο σταθερών» [119]. Το 2001 ο Κ. Μπουρίκας και οι συνεργάτες του ανέλυσαν τα πειραματικά δεδομένα τα οποία είχαν συγκεντρωθεί για την τιτάνια κάνοντας χρήση του μοντέλου MUSIC [120]. Κύριος στόχος αυτής της προσπάθειας ήταν να διερευνηθεί η επιφανειακή φόρτιση της τιτάνιας είτε πρόκειται για καθαρό ανατάση [99 - 104], για τιτάνια πλούσια σε ανατάση (Degussa P25) [101, 105 - 110] ή για ρουτήλιο [98, 101, 11 - 117] καθώς επίσης και ο σχηματισμός ιονικών ζευγών ανάμεσα στα ιόντα του ηλεκτρολύτη και τα επιφανειακά οξυγόνα (υδροξύλια) των διαφόρων μορφών της τιτάνιας. Με βάση τα προηγούμενα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, θεωρήθηκε πως στην επιφάνεια της τιτάνιας υπάρχουν τριών ειδών επιφανειακές ομάδες και πιο συγκεκριμένα απλά (singly), διπλά (doubly), τριπλά (triply) συνδεδεμένα (coordinated) επιφανειακά οξυγόνα / υδροξύλια (surface oxygens / hydroxyls). Επιπρόσθετα, χρησιμοποιώντας το σθένος δεσμού κατά Pauling για τα ιόντα Ti^{4+} [121], οι συγγραφείς υπολόγισαν πως το φορτίο των επιφανειακών οξυγόνων είναι ίσο με -1.33, -0.67 και 0.00 για τις ομάδες TiO, Ti_2O, Ti_3O αντίστοιχα. Με βάση μια εμπειρική εξίσωση του μοντέλου MUSIC η σταθερά ισορροπίας pK για τα επιφανειακά οξυγόνα Ti_3O βρέθηκε ίση με pK = - logK = 3.96, πράγμα το οποίο σημαίνει πως στη συνήθη κλίμακα pH ($3 \leq pH \leq 12$), τα οξυγόνα αυτά δεν μπορούν να πρωτονιωθούν. Συνεπώς η ομάδα αυτή δεν λαμβάνεται και υπόψη στην περιγραφή της επιφανειακής φόρτισης της τιτάνιας. Όσον αφορά την ομάδα TiO, η σταθερά ισορροπίας βρέθηκε ίση με pK = - logK = -18.41, οπότε και γίνεται αντιληπτό πως η τάση πρωτονίωσης αυτών των οξυγόνων είναι τόσο υψηλή ώστε σε επαφή με νερό οι ομάδες TiO μετατρέπονται άμεσα σε TiOH στις οποίες το οξυγόνο έχει φορτίο ίσο με 1-1.33 = -0.33. Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα πως υπεύθυνες για την οξεοβασική συμπεριφορά της τιτάνιας είναι μόνο οι δύο παρακάτω ισορροπίες πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης.

$$\left(\mathrm{Ti-OH}\right)^{-1/3} + \mathrm{H}^{+} \longleftrightarrow \left(\mathrm{Ti-OH_2}\right)^{+2/3} \qquad (5)$$

$$(Ti_2 - O)^{-2/3} + H^+ \longleftrightarrow (Ti_2 - OH)^{+1/3} \quad (6)$$

Ένας πρόχειρος υπολογισμός των λογαρίθμων των σταθερών πρωτονίωσης για τις εξισώσεις (5) και (6) με βάση το μοντέλο MUSIC και το σθένος δεσμού κατά Pauling έδωσε αποτελέσματα ίσα προς 6.7 και 5.1 αντίστοιχα [93].

4.4.5 Σύγχρονες προσεγγίσεις της φύσης των επιφανειακών ομάδων των οξειδίων

Παρά το γεγονός πως το μοντέλο MUSIC είναι το πιο ρεαλιστικό για την περιγραφή της επιφάνειας της τιτάνιας, παρουσιάζει παρόλα αυτά δύο σημαντικά μειονεκτήματα.

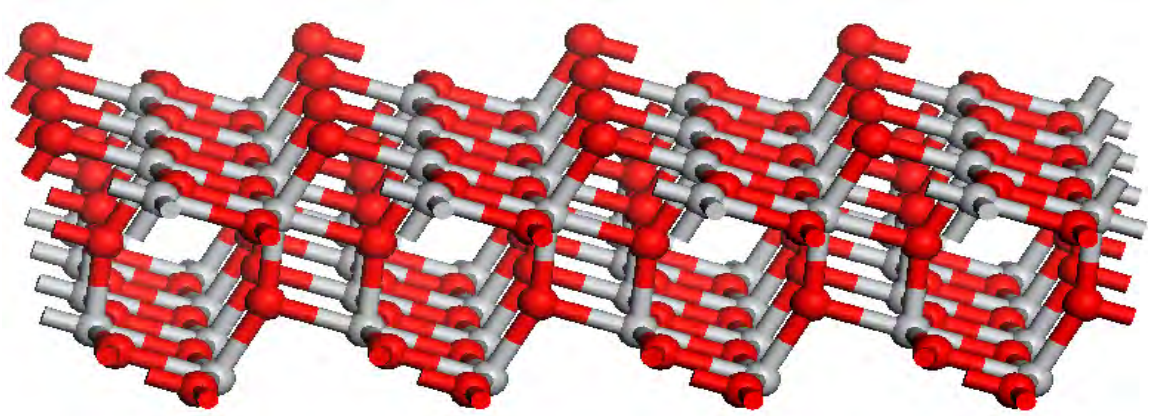
Το πρώτο έχει να κάνει με την συχνά αυθαίρετη παραδοχή της ύπαρξης των απλά συνδεόμενων υδροξυλομάδων της τιτάνιας, των οποίων η φύση, η ακριβής δομή και η επιφανειακή πυκνότητα εξαρτάται όπως θα δούμε παρακάτω από διάφορους παράγοντες.

Το δεύτερο μειονέκτημα, το οποίο είναι και το σημαντικότερο, σχετίζεται με τον προσδιορισμό του φορτίου του επιφανειακού οξυγόνου με βάση την αρχή του σθένους δεσμού κατά Pauling, η οποία αναπτύχθηκε στις προηγούμενες ενότητες. Η αρχή αυτή αγνοεί την αρχή της ηλεκτραρνητικότητας, σύμφωνα με την οποία το ηλεκτρονιακό νέφος σε ένα ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ δύο ατόμων έλκεται περισσότερο από το άτομο που είναι πιο ηλεκτραρνητικό. Έτσι για παράδειγμα, στις τριπλά συνδεόμενες ομάδες της τιτάνιας (Ti_3O), η αρχή του σθένους δεσμού κατά Pauling προβλέπει ότι το φορτίο του οξυγόνου θα είναι μηδέν. Κάτι τέτοιο όμως έρχεται σε αντίθεση με την αρχή της ηλεκτραρνητικότητας, σύμφωνα με την οποία το οξυγόνο που είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το άτομο του τιτανίου, θα πρέπει να εμφανίζει αρνητικό φορτίο καθώς έλκει ηλεκτρόνια από τα τρία ηλεκτροθετικότερα άτομα τιτανίου που το περιβάλλουν. Σύγχρονοι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί τους οποίους θα δούμε στη συνέχεια επιβεβαιώνουν την παραπάνω τοποθέτηση. Ο βασικός στόχος των υπολογισμών αυτών είναι ο προσδιορισμός του αριθμού των ειδών των επιφανειακών οξυγόνων, των φορτίων τους και της επιφανειακής πυκνότητάς τους.

Προκειμένου να μελετηθούν οι κρυσταλλικές επιφάνειες στις οποίες τερματίζει ένας νανοκρυσταλλίτης τιτάνιας, κρίνεται απαραίτητο να παρουσιαστούν εν συντομία οι πρόσφατες εξελίξεις όσον αφορά τη δομή, την ενέργεια και την αλληλεπίδραση των σημαντικότερων κρυσταλλικών επιφανειών του ανατάση και του ρουτηλίου με μόρια ύδατος. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι κυριότερες από αυτές τις κρυσταλλικές δομές.

4.4.5.1 Η (1 0 1) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση

Η (1 0 1) είναι η πιο σταθερή κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση. Η επιφανειακή της ενέργεια μετά τη χαλάρωση είναι ίση με 0.44 J / m^2. Σχηματική αναπαράστασή της απεικονίζεται στο σχήμα 14. Μελέτη του σχήματος αποκαλύπτει την παρουσία ατόμων Ti συνδεδεμένων με πέντε και έξι άτομα O (Ti_{5C} και Ti_{6C} αντίστοιχα) καθώς και διπλά και τριπλά συνδεόμενων ατόμων O (O_{2C} και O_{3C}). Η επιφανειακή πυκνότητα για καθένα από τα άτομα Ti_{5C}, Ti_{6C} και O_{2C} είναι ίση με 5.2 θέσεις ανά nm^2, ενώ για τα άτομα O_{3C} είναι 10.4 θέσεις ανά nm^2.

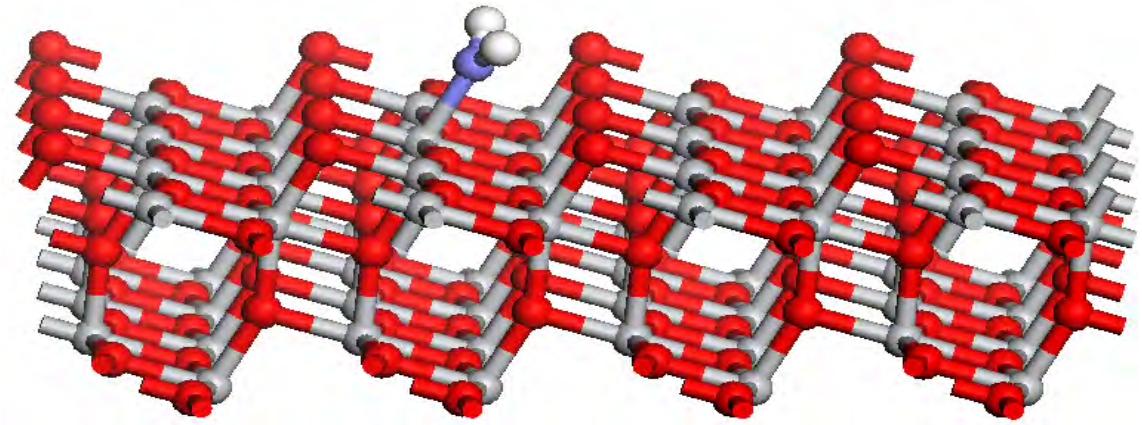


Σχήμα 14. Η (1 0 1) επιφάνεια του ανατάση. Οι χρώματος γκρι και κόκκινες σφαίρες αναπαριστούν αντίστοιχα άτομα Ti και O.

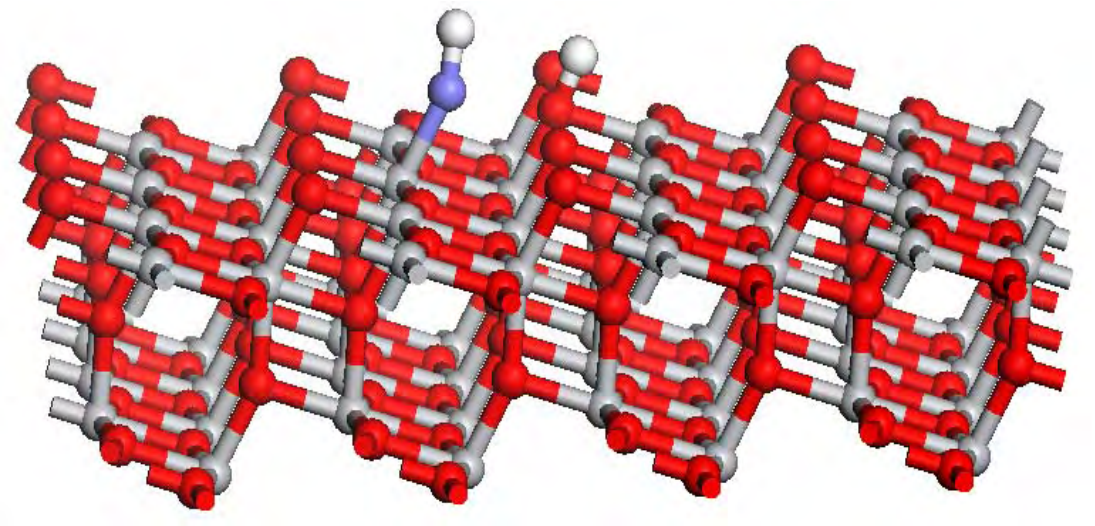
Η δομή, ενέργεια, χαλάρωση και ανακατασκευή αυτού του προσανατολισμού, όπως επίσης και η δραστικότητά του όσον αφορά την προσρόφηση μορίων ύδατος έχει μελετηθεί εκτεταμένα τα τελευταία χρόνια θεωρητικά [6, 122 - 134] και πειραματικά [124, 130, 135]. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί στα πλαίσια της θεωρίας DF αφορούν τόσο την προσρόφηση απομονωμένων μορίων νερού σε καλύψεις μικρότερες της μονοστρωματικής [6, 125, 126] όσο και τη δομή του πρώτου, δεύτερου και τρίτου στρώματος νερού για καλύψεις μεγαλύτερες αυτής [127, 128]. Η μονοστρωματική κάλυψη αντιστοιχεί εξ ορισμού στην επιφανειακή πυκνότητα των ατόμων Ti_{5C} (5.2 θέσεις ανά nm^2). Κατά γενική παραδοχή η κρυσταλλική αυτή επιφάνεια επιδεικνύει χαμηλή δραστικότητα σε σύγκριση με τους άλλους κρυσταλλικούς προσανατολισμούς του ανατάση με μικρούς αριθμούς Miller. Από ότι φαίνεται μάλιστα ο πιο σταθερός τρόπος προσρόφησης για μέχρι και μονοστρωματική

κάλυψη, είναι η μοριακή χημική προσρόφηση των μορίων ύδατος πάνω από τα άτομα Ti_{5C} μέσω σχηματισμού ενός δεσμού ένταξης O_{1C} - Ti_{5C} (σχήμα 15).

Με αυτό τον τρόπο προσρόφησης τα άτομα O_{1C} βρίσκονται σε απόσταση περίπου 2 Å από τα άτομα Ti_{5C}. Δεν είναι ξεκάθαρο εαν ανάμεσα στα χημειοροφημένα μόρια ύδατος και στα άτομα O_{2C} σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου. Από την άλλη δεν σχηματίζονται κάθετοι δεσμοί υδρογόνου H_2O – H_2O. Αυτό οφείλεται στην σχετικά μεγάλη απόσταση (3.8 Å) ανάμεσα στα επιφανειακά άτομα Ti_{5C} κάτι το οποίο επιβάλλει την ίδια απόσταση και ανάμεσα στα γειτονικά υδατικά οξυγόνα. Παρόλα αυτά δεν υπάρχει πλήρης συμφωνία όσον αφορά τη σχετική σταθερότητα αυτού του τρόπου προσρόφησης σε σύγκριση με την διασπαστική προσρόφηση κατά την οποία σχηματίζεται μια ακραία υδροξυλομάδα πάνω από ένα άτομο Ti_{5C} ($O_{1C}H$) καθώς και μια γεφυρωμένη υδροξυλομάδα ($O_{2C}H$) (σχήμα 16). Η Selloni και οι συνεργάτες της [6, 125] μάλιστα ανέφεραν μια διαφορά της τάξεως των 0.28 eV για τη μονοστρωματική κάλυψη (0.72 eV και 0.44 eV για την μοριακή και τη διασπαστική προσρόφηση αντίστοιχα) ενώ ο Arrouvel και οι συνεργάτες του [126] βρήκαν πως για τη μονοστρωματική κάλυψη η πλήρως μοριακή και η πλήρως διασπαστική προσρόφηση συναγωνίζονται σε ενέργεια με διαφορά μικρότερη από 7 kJ mol^{-1}. Αυτό διατηρεί τη διασπαστική προσρόφηση νερού σε συνθήκες εμποτισμού σαν μια πιθανότητα, αν και η πιθανότητα της μοριακής προσρόφησης εξακολουθεί να παραμένει πολύ μεγαλύτερη.



Σχήμα 15. Μοριακή χημειορόφηση ενός μορίου ύδατος πάνω από ένα άτομο Ti_{5C} στην επιφάνεια (1 0 1) του ανατάση.

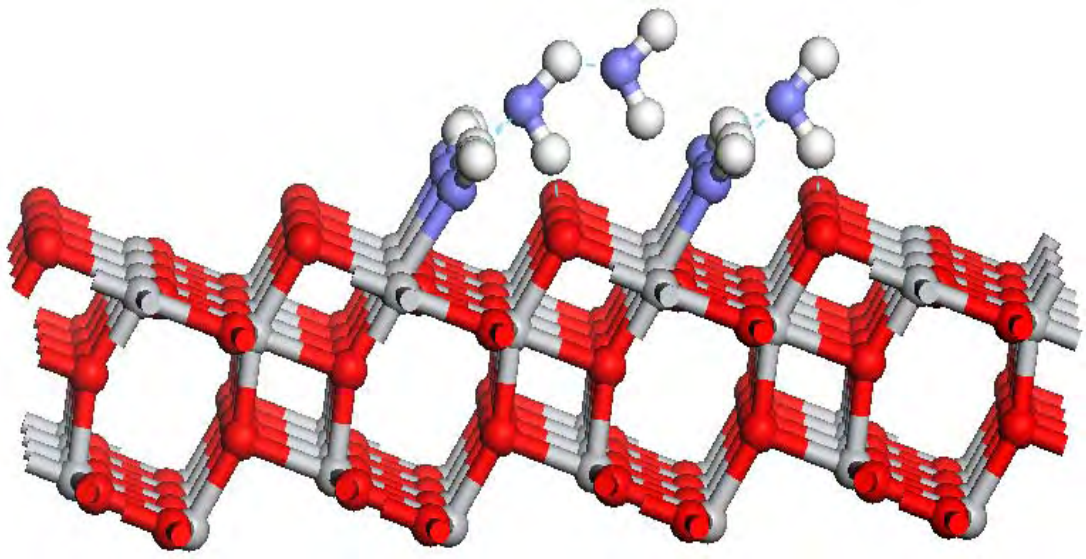


Σχήμα 16. Διασπαστική χημειορόφηση ενός μορίου ύδατος στην (1 0 1) επιφάνεια του ανατάση.

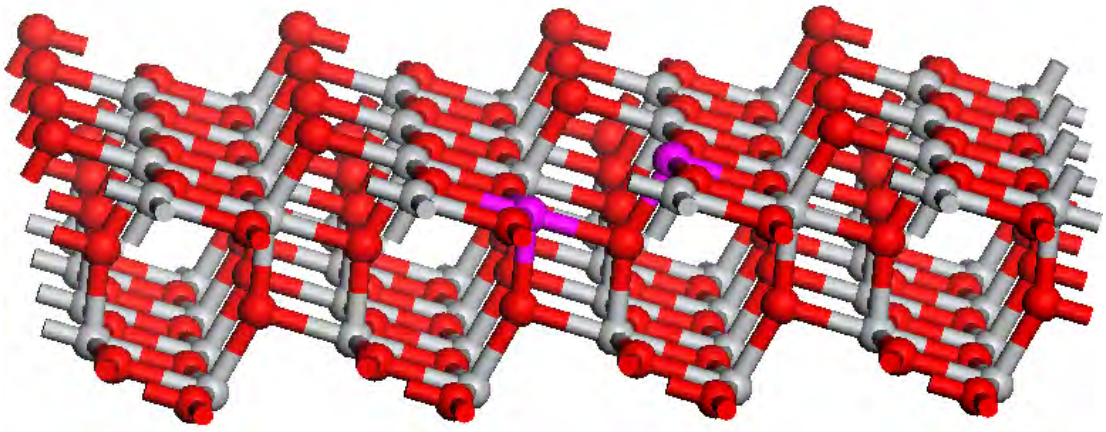
Η προσθήκη ενός δεύτερου και ενός τρίτου υδατικού στρώματος δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τη δομή του πρώτου στρώματος [127, 128]. Η μοριακή χημειορόφηση εξακολουθεί να παραμένει η πιο πιθανή. Στην πιο σταθερή διαμόρφωση ένα μέρος των μορίων του δεύτερου στρώματος προσροφάται στα άτομα O_{2C} μέσω δεσμών υδρογόνου. Σε αυτή τη θέση. τα μόρια H_2O – O_{2C} σχηματίζουν επιπρόσθετα δεσμούς υδρογόνου τόσο με τα υδατικά μόρια H_2O – Ti_{5C} του πρώτου στρώματος, όσο και με τα εναπομείναντα μόρια νερού του δεύτερου στρώματος (σχήμα 17). Τα υδατικά μόρια στο τρίτο στρώμα κατανέμονται σε μια ακτίνα 3.5 - 6.5 Å. Επειδή μάλιστα είναι αρκετά ευκίνητα, η μέση θέση τους μπορεί μόνο κατά ένα μέρος να αποδοθεί στα επιφανειακά άτομα Ti_{5C} και O_{2C}. Αυτό σημαίνει πως πάνω από το δεύτερο στρώμα η τάξη των προσροφημένων μορίων ύδατος είναι εξαιρετικά χαμηλή και η δημιουργία διακριτών επιπέδων δεν είναι τόσο σαφής. Κάθε μόριο ύδατος συμμετέχει σε ένα εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου και το γεγονός αυτό ενισχύει τη σύνδεση των προσροφημένων υδατικών στρωμάτων.

Μια εξαιρετικά ενδιαφέρουσα πειραματική δουλειά η οποία δημοσιεύτηκε πρόσφατα από τον Herman και τους συνεργάτες του [135], ασχολείται με την αλληλεπίδραση του νερού και της επιφάνειας (1 0 1). Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μελετήθηκαν με τη χρήση φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων των ακτινών Χ και θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης (TPD). Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ένα θάλαμο υψηλού κενού και σε συνθήκες αρκετά διαφορετικές από εκείνες του εμποτισμού. Τα δείγματα ήταν μεμονωμένοι κρύσταλλοι ανατάση. Οι TPD καμπύλες των μορίων ύδατος έδωσαν μια εικόνα η οποία σε

γενικές γραμμές ήταν συμβατή με τους υπολογισμούς της θεωρίας του συναρτησιακού της ηλεκτρονικής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) για τα υδατικά στρώματα που σχηματίζονται στην τέλεια (1 0 1) επιφάνεια του ανατάση. Μια σχετικά παρόμοια εικόνα μπορεί να εξαχθεί από πειράματα στερεάς φάσης ^{1}H NMR τα οποία διεξάγονται στον αέρα και σε θερμοκρασία δωματίου σε τιτάνια με τη μορφή σκόνης πλούσια σε ανατάση [136].



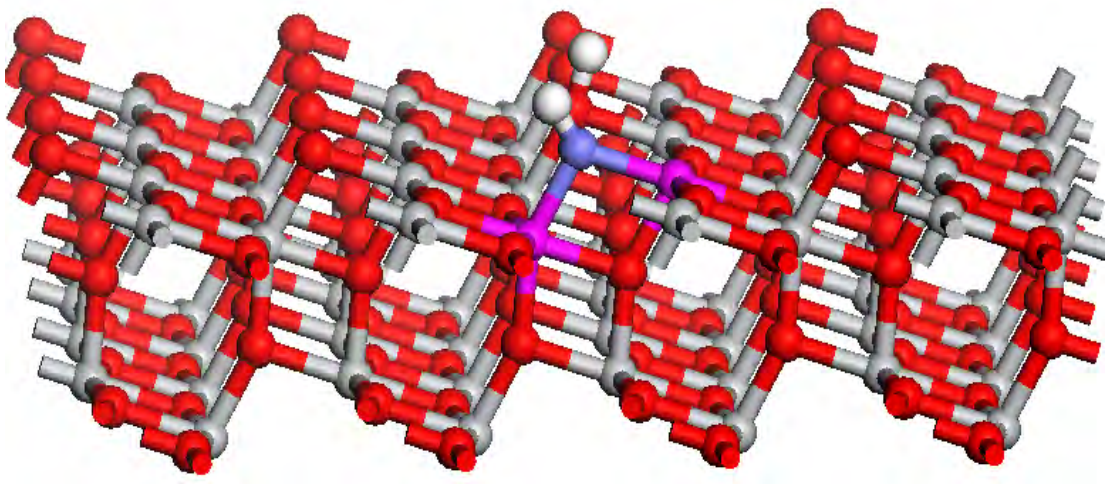
Σχήμα 17. Δομή του πρώτου και δεύτερου στρώματος ύδατος προσροφημένων πάνω στην επιφάνεια (1 0 1) του ανατάση.



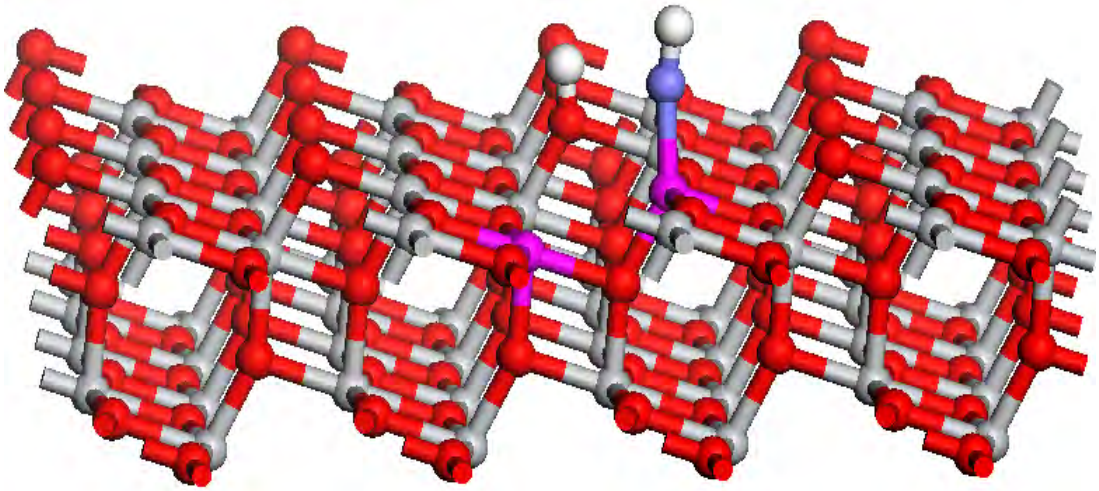
Σχήμα 18. Η ατελής (1 0 1) επιφάνεια του ανατάση. Λόγω της αφαίρεσης ενός ατόμου O_{2C}, τα Ti_{5C} και Ti_{6C} άτομα τα οποία είναι ενωμένα με αυτό μετατρέπονται σε άτομα Ti_{4C} και Ti_{5C} αντίστοιχα.

Η ατελής (1 0 1) επιφάνεια του ανατάση παράγεται αφαιρώντας μερικά από τα άτομα O_{2C} από την τέλεια (1 0 1) κρυσταλλική επιφάνεια αν και είναι αρκετά σταθερή. Λόγω αυτής

της αφαίρεσης τα Ti_{5C} και Ti_{6C} άτομα τα οποία είναι ενωμένα με τα άτομα O_{2C} μετατρέπονται σε άτομα Ti_{4C} και Ti_{5C} αντίστοιχα (σχήμα 18).



Σχήμα 19. Διασπαστική χημειορόφηση ενός μορίου ύδατος και σχηματισμός δύο γεφυρωμένων υδροξυλίων στην ατελή (1 0 1) επιφάνεια του ανατάση.



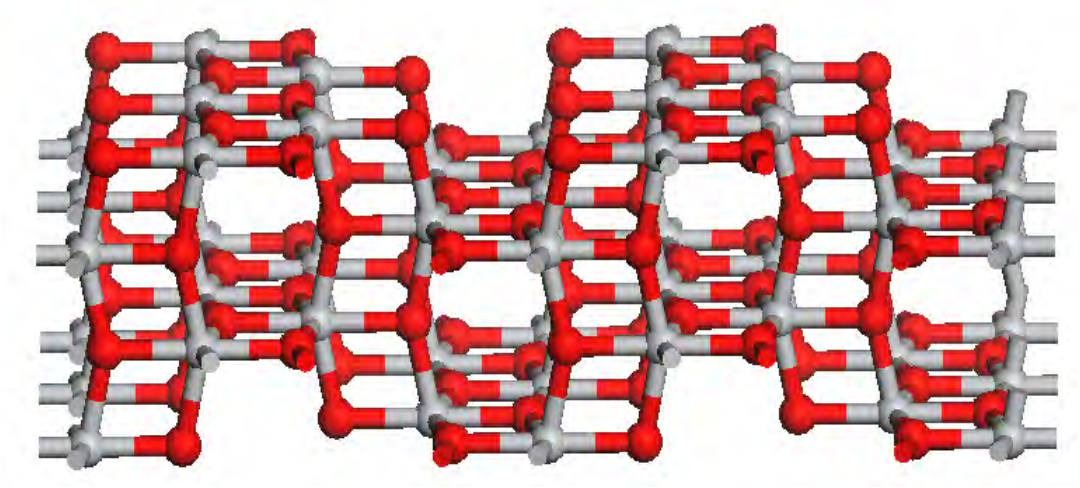
Σχήμα 20. Διασπαστική χημειορόφηση ενός μορίου νερού και σχηματισμός ενός γεφυρωμένου και ενός ακραίου υδροξυλίου στην ατελή (1 0 1) επιφάνεια του ανατάση.

Ο μηχανισμός της προσρόφησης αλλάζει όταν πρόκειται για την προσρόφηση νερού στην ατελή (1 0 1) επιφάνεια [127, 128]. Στην περίπτωση αυτή η διασπαστική προσρόφηση κυριαρχεί κοντά στα κενά. Αρκετές διατάξεις χαμηλής ενέργειας έχουν αναφερθεί. Σύμφωνα

με αυτές τα υδροξύλια τα οποία παράγονται από την διάσπαση του νερού έχουν συνδεθεί με άτομα Ti_{4C} και Ti_{5C} με αποτέλεσμα το σχηματισμό γεφυρωμένων υδροξυλίων (σχήμα 19) ή με άτομα Ti_{4C} οπότε και σχηματίζονται ακραίες υδροξυλομάδες (σχήμα 20). Και στις δύο περιπτώσεις η διάσπαση λαμβάνει χώρα αυθόρμητα στους 160 K για μονοστρωματική κάλυψη [127], ενώ για το ίδιο χρονικό διάστημα σε θερμοκρασία δωματίου δεν παρατηρήθηκε καμία διάσπαση για απομονωμένα μόρια ύδατος [129]. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι αλληλεπιδράσεις νερού - νερού ευνοούν τη διάσπαση σταθεροποιώντας την ενδιάμεση και / ή την κατάσταση των προϊόντων. Η τελευταία διαμόρφωση (σχηματισμός ακραίων υδροξυλίων) ευνοείται όταν λαμβάνεται υπόψη και ένα δεύτερο υδατικό στρώμα. Τα πρωτόνια τα οποία παράγονται κατά την διάσπαση του νερού πρωτονιώνουν άτομα O_{2C} με αποτέλεσμα το σχηματισμό γεφυρωμένων υδροξυλίων. Συνεπώς, ανάλογα με τη διαμόρφωση που κυριαρχεί, δύο γεφυρωμένα υδροξύλια (σχήμα 19), ή ένα ακραίο και ένα γεφυρωμένο (σχήμα 20) σχηματίζονται για κάθε μόριο ύδατος το οποίο διασπάται κοντά σε ένα κενό. Μεγαλύτερες καλύψεις νερού έχουν την τάση να αυξήσουν περαιτέρω την πιθανότητα διάσπασης κοντά σε ένα κενό της επιφάνειας.

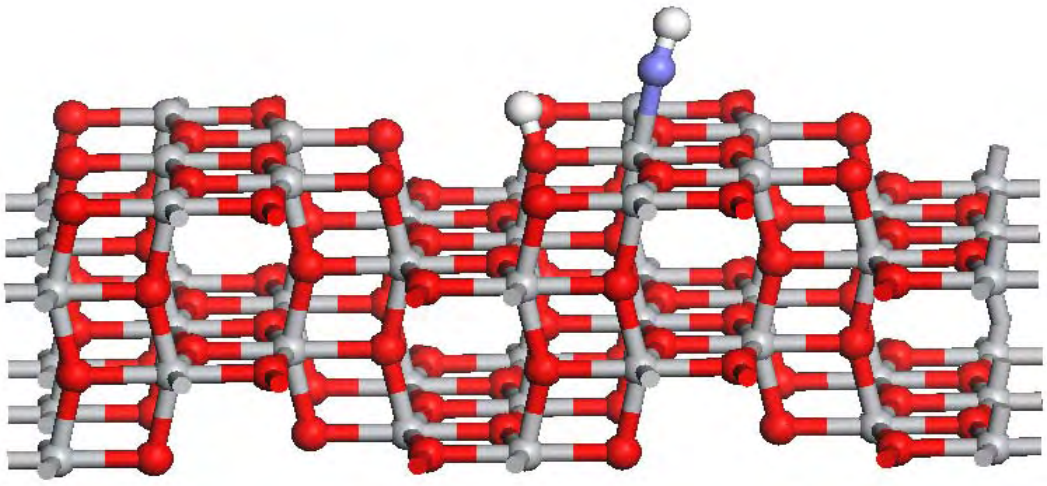
4.4.5.2 Η (1 0 0) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση

Η τέλεια επιφάνεια (1 0 0) του ανατάση είναι όπως και η (1 0 1) εξαιρετικά σταθερή [122, 123, 125, 131 - 134]. Η επιφανειακή της ενέργεια μετά τη χαλάρωση είναι ίση με 0.53 J / m^2. Σχηματική αναπαράστασή της απεικονίζεται στο σχήμα 21. Από τη μελέτη του σχήματος προκύπτει πως τόσο τα διπλά όσο και τα τριπλά συνδεόμενα άτομα O (O_{2C} και O_{3C}) είναι εκτεθειμένα, ενώ τα εξωτερικά άτομα Ti είναι πέντα - συνδεόμενα (Ti_{5C}). Επιπρόσθετα, άτομα Ti_{6c} και O_{3C} είναι παρόντα στον πυθμένα τον επιφανειακών αυλακιών. Η επιφανειακή πυκνότητα για καθένα από τα άτομα αυτών των ειδών είναι ίση με 5.6 θέσεις ανά nm^2, παρόμοια δηλαδή με την υπολογιζόμενη για την (1 0 1) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση.

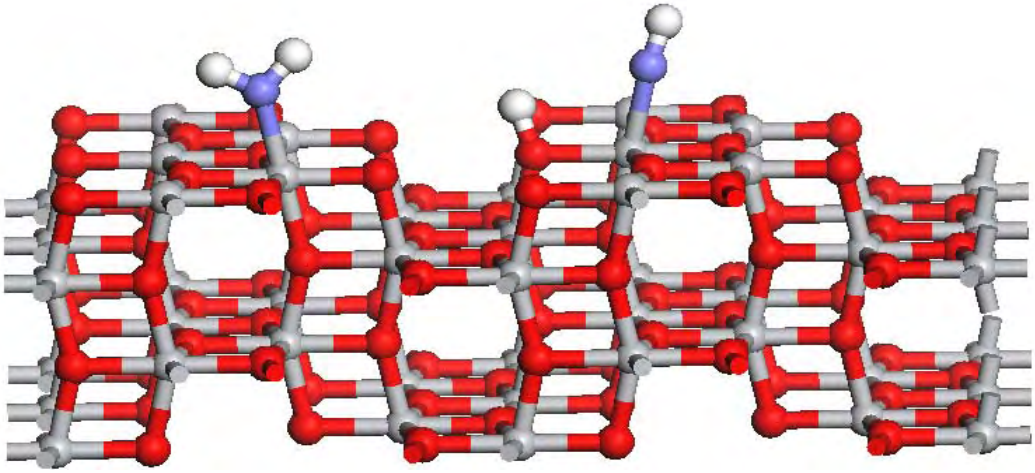


Σχήμα 21. Η (1 0 0) τέλεια επιφάνεια του ανατάση.

Ο Arrouvel και οι συνεργάτες του διερεύνησαν θεωρητικά την δραστικότητα της (1 0 0) επιφάνειας του ανατάση σε σχέση με το νερό [126]. Μελέτησαν την δραστικότητα αυτή για καλύψεις νερού από θ = 0.25 έως θ = 1.5. Βρέθηκε πως η διασπαστική προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε σχετικά χαμηλές καλύψεις νερού, περίπου δηλαδή για θ = 0.25. Τα υδροξύλια ενώνονται με τα άτομα Ti_{5C} ενώ τα πρωτόνια με τα γειτονικά άτομα O_{2C} (σχήμα 22). Η μη διασπαστική διαμόρφωση όμως είναι μόνο 5 kJ / mol λιγότερο σταθερή από τη διασπαστική. Σε υψηλότερες καλύψεις νερού, μικτές διασπαστικές και μοριακές διαμορφώσεις έχει αποδειχτεί πως είναι ελαφρά πιο σταθερές από τις καθαρά διασπαστικές (σχήμα 23). Ο Barnard και οι συνεργάτες του [134] παρουσίασαν πρόσφατα κάποια θεωρητικά αποτελέσματα, σύμφωνα με τα οποία η διασπαστική προσρόφηση ήταν ενεργειακά ευνοούμενη. Οι υπολογισμένες τιμές για την ενέργεια προσρόφησης βρέθηκαν ίσες με 0.24 eV / H_2O και 0.29 eV / H_2O για τη μοριακή και τη διασπαστική προσρόφηση αντίστοιχα.



Σχήμα 22. Διασπαστική χημειορόφηση ενός μορίου ύδατος στην (1 0 0) επιφάνεια του ανατάση.

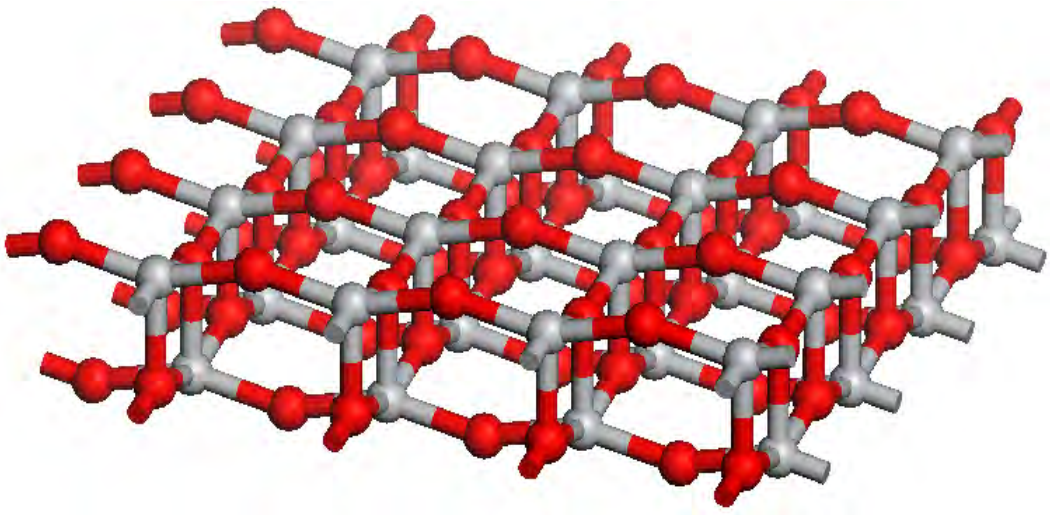


Σχήμα 23. Διασπαστική και μοριακή προσρόφηση ενός μορίου ύδατος στην (1 0 0) επιφάνεια του ανατάση.

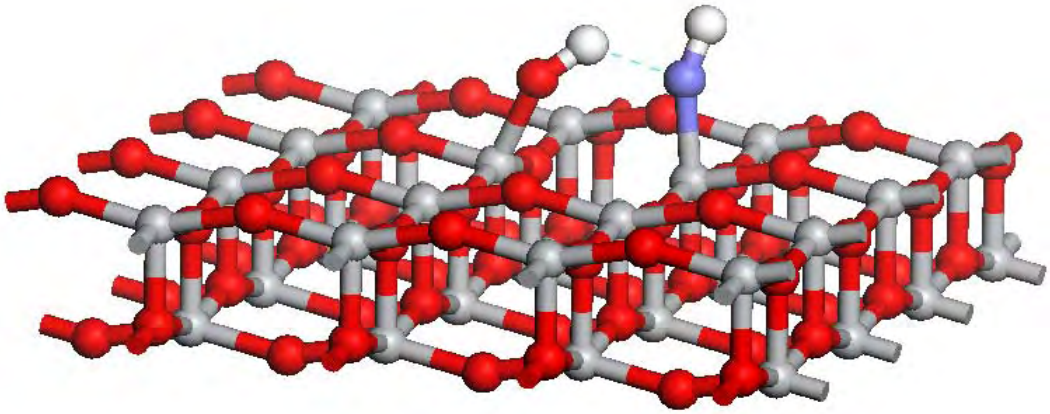
4.4.5.3 Η (0 0 1) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση

Η (0 0 1) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση δεν είναι ιδιαίτερα σταθερή [122, 123, 126]. Μετά τη χαλάρωση η επιφανειακή της ενέργεια είναι ίση με 0.90 J / m^2. Σχηματική απεικόνιση της επιφάνειας (0 0 1) δίνεται στο σχήμα 24. Εύκολα παρατηρείται πως σε αυτό τον προσανατολισμό εκτεθειμένα είναι τα άτομα Ti_{5C}, O_{2C} και O_{3C}. Η επιφανειακή πυκνότητα για καθένα από αυτά τα είδη ατόμων είναι ίση με 7 θέσεις ανά nm^2, συγκριτικά μεγαλύτερη δηλαδή σε σχέση με τους άλλους προσανατολισμούς οι οποίοι παρουσιάζονται εδώ.

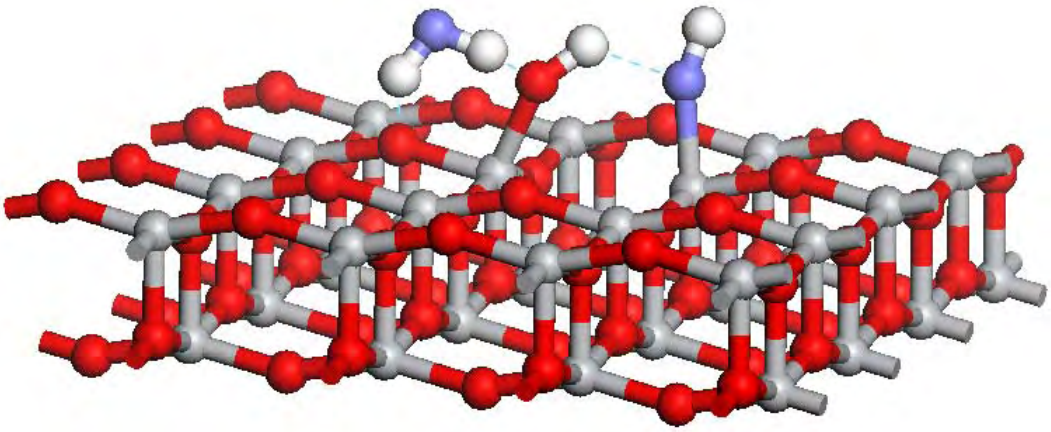
Οι μελέτες οι οποίες είναι αφιερωμένες στη διερεύνηση της δραστικότητας της (0 0 1) του ανατάση είναι σπάνιες στη βιβλιογραφία [6, 126, 131 - 134, 137, 138]. Η ομάδα της Selloni [6, 138] μελέτησε τη δομή και την ενέργεια του νερού σε αυτή την επιφάνεια για τρεις διαφορετικές τιμές επιφανειακής κάλυψης (θ: 0.25, 0.50 και 1.00). Για θ = 0.25 και θ = 0.50 βρέθηκε πως η διασπαστική προσρόφηση, χωρίς φράγμα ενεργοποίησης, σχετίζεται με το σπάσιμο ενός εκ των δύο δεσμών Ti—O—Ti οι οποίοι σχηματίζονται ανάμεσα σε δύο άτομα Ti_{5C} και ένα άτομο O_{2C} κατά μήκος της διεύθυνσης (1 0 0). Με αυτό τον τρόπο σχηματίζονται σε αυτή την διεύθυνση δύο απλά (singly) συνδεδεμένα επιφανειακά υδροξύλια (σχήμα 25). Τα υδροξύλια αυτά είναι ενωμένα μεταξύ τους μέσω ενός ισχυρού δεσμού υδρογόνου. Για θ = 0.50 όλα τα άτομα Ti_{5C} είναι ενωμένα με μια ακραία υδροξυλομάδα ενώ τα μισά των διπλά συνδεδεμένων οξυγόνων παραμένουν ανέπαφα. Η πιο ευνοϊκή κατάσταση για μονομοριακή κάλυψη είναι μια «μικτή κατάσταση», κατά την οποία τα μισά μόρια ύδατος προσροφώνται διασπαστικά όπως πριν, ενώ τα άλλα μισά προσροφώνται μοριακά μέσω δύο δεσμών υδρογόνου: ένα με μια ακραία υδροξυλομάδα και ένα με ένα διπλά συνδεδεμένο άτομο O (σχήμα 26). Μια παρόμοια αν όχι πανομοιότυπη εικόνα έχει σχηματιστεί πρόσφατα από τον Arrouvel και τους συνεργάτες του [126]. Σε συμφωνία με τη αυτή τη μελέτη ο Barnard και οι συνεργάτες του [134] ανέφεραν επίσης διασπαστική προσρόφηση νερού στην (0 0 1) επιφάνεια του ανατάση με καταλήξεις H και OH προσανατολισμένες κάθετα προς την επιφάνεια.



Σχήμα 24. Η (0 0 1) τέλεια επιφάνεια του ανατάση.



Σχήμα 25. Διασπαστική χημειορόφηση ενός μορίου ύδατος η οποία σχετίζεται με το σπάσιμο μιας γέφυρας Ti—O—Ti και το σχηματισμό δύο ακραίων υδροξυλομάδων στην (0 0 1) επιφάνεια του ανατάση.

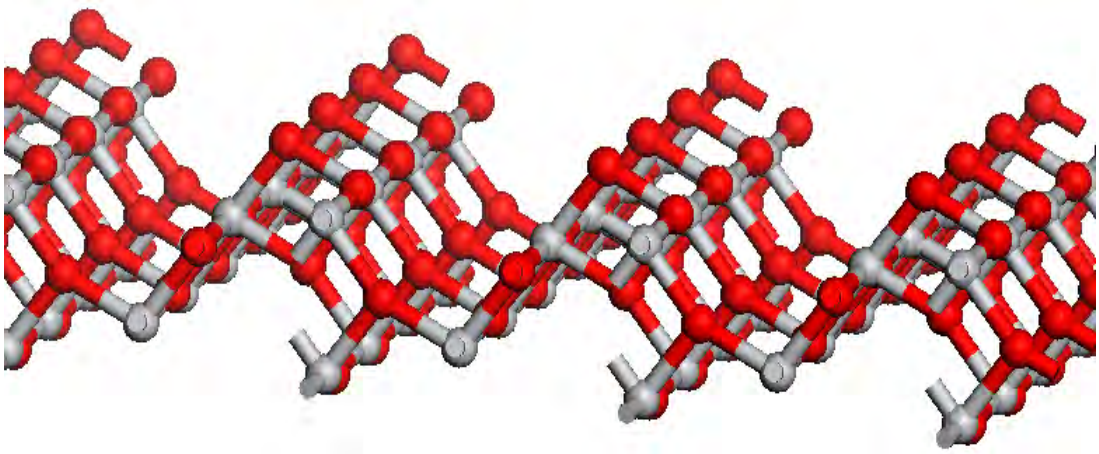


Σχήμα 26. Διασπαστική και μοριακή χημειορόφηση ενός μορίου ύδατος στην (0 0 1) επιφάνεια του ανατάση.

4.4.5.4 **Η (1 0 3) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση**

Μετά τη χαλάρωση η επιφανειακή ενέργεια αυτής της κρυσταλλικής επιφάνειας είναι ίση με 0.90 J / m^2 [122]. Συνεπώς είναι ελαφρά πιο σταθερή από την (0 0 1) επιφάνεια του ανατάση, αλλά λιγότερη σταθερή εν συγκρίσει με τις (1 0 0) και (1 0 1) επιφάνειές του. Μια

σχηματική αναπαράσταση αυτής της κρυσταλλικής επιφάνειας απεικονίζεται στο σχήμα 27. Εκτεθειμένα σε αυτή την περίπτωση είναι Ti_{6C}, Ti_{5C}, O_{3C} και δύο μη ισοδύναμα O_{2C} άτομα. Η επιφανειακή πυκνότητα για καθένα από αυτά τα είδη ατόμων είναι 3.6, 7.2, 10.7 και 7.2 θέσεις ανά nm^2 αντίστοιχα. Συστηματικές μελέτες αφιερωμένες στις αλληλεπιδράσεις με το νερό αυτής της επιφάνειας δεν έχουν δημοσιευθεί. Λαμβάνοντας όμως υπόψη τη συμπεριφορά των επιφανειακών ομάδων του ανατάση σε συνδυασμό με τις επιφανειακές ενέργειες αυτών, εύκολα μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η πιθανότητα για διασπαστική προσρόφηση αυξάνεται με την επιφανειακή ενέργεια. Δεδομένου μάλιστα πως η επιφανειακή ενέργεια της (1 0 3) κρυσταλλικής επιφάνειας του ανατάση είναι σημαντικά υψηλότερη εκείνης της (1 0 0) και πολύ κοντά στην υπολογισμένη τιμή της (0 0 1) επιφάνειας, είναι ασφαλές να αναμένει κανείς την πραγματοποίηση διασπαστικής προσρόφησης νερού σε αυτή.



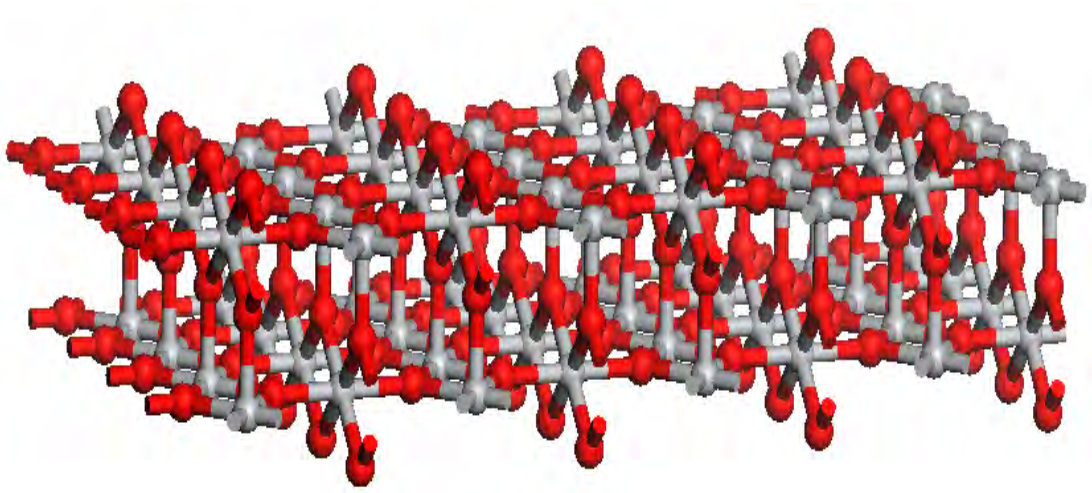
Σχήμα 27. Η (1 0 3) τέλεια επιφάνεια του ανατάση.

4.4.5.5 **Η (1 1 0) κρυσταλλική επιφάνεια του ρουτηλίου**

Ο προσανατολισμός αυτός έχει μελετηθεί εκτενώς τις τελευταίες δυο δεκαετίες. Τα περισσότερα συναφή άρθρα έχουν παρουσιαστεί σε δύο εξαιρετικά άρθρα ανασκόπησης δημοσιευμένα σχετικά πρόσφατα από τους Diebold [130] και Henderson [139]. Στο πρώτο άρθρο περιγράφονται με λεπτομέρειες οι δομές, χαλαρώσεις, ανακατασκευές και ενέργειες της (1 1 0) επιφάνειας του ρουτηλίου, ενώ στο δεύτερο οι αλληλεπιδράσεις της επιφάνειας με τα προσροφημένα υδατικά μόρια. Ένα άλλο άρθρο ανασκόπησης το οποίο δημοσιεύτηκε νωρίτερα ασχολείται επίσης με αυτές τις αλληλεπιδράσεις [140]. Ο συγκεκριμένος προσανατολισμός του ρουτηλίου είναι εξαιρετικά σταθερός. Η επιφανειακή ενέργεια μετά τη

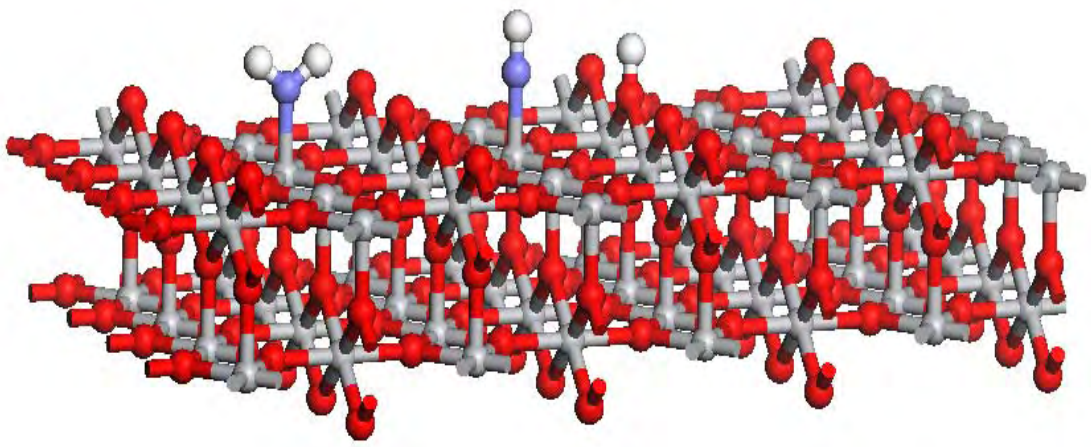
χαλάρωση είναι ίση με 0.31 J / m^2. Σχηματική αναπαράσταση αυτής της κρυσταλλικής επιφάνειας απεικονίζεται στο σχήμα 28. Δύο διαφορετικά είδη ατόμων Ti και O είναι εκτεθειμένα. Σειρές από άτομα Ti_{6C} εναλλάσσονται με σειρές ατόμων Ti_{5C}, ενώ δύο σειρές ατόμων O_{3C} στο κύριο επιφανειακό επίπεδο εναλλάσσονται με μια σειρά ατόμων O_{2C} τα οποία προβάλλονται έξω από το επιφανειακό επίπεδο. Η επιφανειακή πυκνότητα των ατόμων Ti_{6C}, Ti_{5C} και O_{2C} είναι ίση με 5.2 θέσεις ανά nm^2, ενώ εκείνη των ατόμων O_{3C} ισούται με 10.4 θέσεις ανά nm^2. Από τα παραπάνω προκύπτει πως η (1 1 0) επιφάνεια του ρουτηλίου είναι παρόμοια με την (1 0 1) επιφάνεια του ανατάση.

Η πλειοψηφία των πειραματικών μελετών φαίνεται να δείχνει πως τα υδατικά μόρια δεν διασπώνται στην (1 1 0) επιφάνεια του ρουτηλίου όταν αυτή δεν παρουσιάζει ατέλειες. Η διάσπαση νερού έχει παρατηρηθεί μόνο σε επιφανειακές θέσεις με ατέλειες. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως τα άτομα O_{2C} απομακρύνονται σχετικά εύκολα με θερμική επεξεργασία, κάτι το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ατελειών στην επιφάνεια. Σε αντιδιαστολή με τα παραπάνω, οι περισσότερες θεωρητικές μελέτες προέβλεπαν διασπαστική προσρόφηση ακόμα και στην περίπτωση της (1 1 0) επιφάνειας χωρίς ατέλειες. Συνεπώς η κατάσταση παρέμενε αμφιλεγόμενη για αρκετά χρόνια. Πρόσφατα όμως, πειράματα μικροσκοπίας επιφανειακής σήραγγας (STM) επιβεβαίωσαν παλαιότερα πειραματικά αποτελέσματα σύμφωνα με τα οποία η διάσπαση νερού λαμβάνει χώρα αποκλειστικά σε κενά ατόμων οξυγόνου. Το συμπέρασμα αυτό είναι σε συμφωνία με θεωρητικούς υπολογισμούς οι οποίοι έδειξαν πως η διάσπαση νερού είναι μια ενδόθερμη διαδικασία και αντίστοιχα εξώθερμη σε ταράτσες και σημεία ατελειών.



Σχήμα 28. Η (1 1 0) τέλεια επιφάνεια του ρουτηλίου.

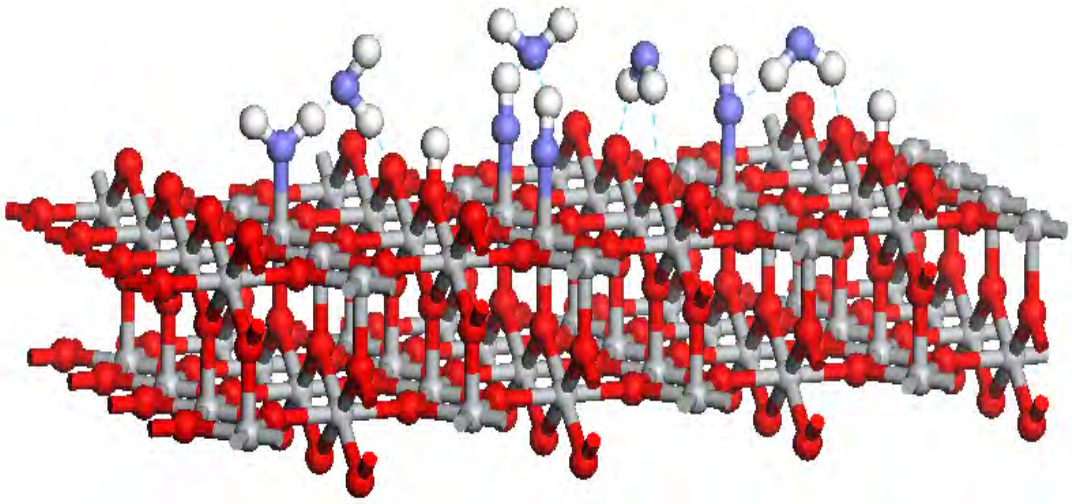
Μια σειρά από άρθρα τα οποία ασχολούνται με την αλληλεπίδραση της (1 1 0) κρυσταλλικής επιφάνειας με τα μόρια ύδατος δημοσιεύτηκαν πολύ πρόσφατα [141 - 149]. Προκειμένου να μελετηθεί η κρυσταλλική αυτή επιφάνεια χρησιμοποιήθηκαν τόσο θεωρητικοί υπολογισμοί και δυναμικές προσομοιώσεις όσο και προηγμένες τεχνικές ακτινών Χ. Παρακάτω παρουσιάζονται εν συντομία τα πιο σημαντικά ευρήματα όσον αφορά τον τρόπο προσρόφησης υδατικών μορίων. Η προσρόφηση αυτή μελετήθηκε σε ημιμονοστρωματική και μονοστρωματική κάλυψη. Στην πρώτη περίπτωση η διασπαστική προσρόφηση ευνοείται περισσότερο ακόμα και σε επιφάνεια χωρίς ατέλειες (ενέργεια προσρόφησης ίση με 113 και 97 kJ / mol για τη διασπαστική και τη μοριακή προσρόφηση αντίστοιχα). Στην κατάσταση διάσπασης το άτομο Η ενώνεται με ένα άτομο O_{2C} δίπλα στο άτομο Ti_{5C} το οποίο διατηρεί το ακραίο υδροξύλιο. Σε μονοστρωματική κάλυψη οι υπολογισμένες ενέργειες προσρόφησης ήταν αντίστοιχα ίσες με 104 και 96 kJ / mol για την μοριακή και τη διασπαστική προσρόφηση. Μια τόσο μικρή διαφορά στις ενέργειες προσρόφησης για τη μονοστρωματική κάλυψη δεν επιτρέπει την εξαγωγή μιας ξεκάθαρης απόφασης όσον αφορά το διασπαστικό ή μη διασπαστικό χαρακτήρα της προσρόφησης νερού στην τέλεια (1 1 0) κρυσταλλική επιφάνεια του ρουτηλίου (σχήμα 29).



Σχήμα 29. Διασπαστική και μοριακή προσρόφηση ενός μορίου ύδατος στην (1 1 0) επιφάνεια του ρουτηλίου.

Η κατανομή της υπολογισμένης αξονικής πυκνότητας η οποία καθορίζεται για επιφανειακά μοντέλα σχετικά με την μοριακή και διασπαστική προσρόφηση υδατικών μορίων, έδειξε δύο κύριες κορυφές, μια περίπου στα 2 Å και μια στα 3.8 Å (από το βασικό

επίπεδο, κυρίως το επιφανειακό επίπεδο των ατόμων Ti_{5C} - O_{3C} - Ti_{6C}) [141, 149]. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στο πρώτο επίπεδο προσροφημένων οξυγόνων (ακραία υδροξύλια ή χημειοροφημένα μόρια ύδατος), ενώ η δεύτερη στο δεύτερο επίπεδο οξυγόνων, δηλαδή σε οξυγόνα του δεύτερου επιπέδου προσροφημένων μορίων ύδατος. Τα παραπάνω συμπεράσματα επιβεβαιώνονται με πειράματα ακτινών Χ [145]. Τα μόρια ύδατος του δεύτερου επιπέδου αλληλεπιδρούν με δεσμούς υδρογόνου με το πρώτο επίπεδο προσροφημένων μορίων ύδατος, καθώς επίσης και με ακραία και γεφυρωμένα οξυγόνα (σχήμα 30). Οι μετρήσεις ακτινών Χ δεν παρείχαν κάποια ένδειξη της παρουσίας στρωμάτων νερού υψηλής τάξης πέρα από το υδατικό επίπεδο το οποίο βρίσκεται στα 3.8 Å. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως ένα μοντέλο επιφάνειας το οποίο αντιστοιχεί σε πλήρως διασπαστική προσρόφηση μορίων ύδατος περιέγραψε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης ιόντων Rb^{+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Y^{3+}, Zn^{2+} και Cl^{-}, Br^{-} συγκριτικά με κάποιο που αντιστοιχούσε σε μοριακή προσρόφηση μορίων ύδατος [144]. Το γεγονός αυτό αποτελεί μια πολύ ισχυρή ένδειξη πως σε πραγματικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα η (1 1 0) επιφάνεια του ρουτηλίου είναι πλήρως υδροξυλιωμένη.



Σχήμα 30. Σχηματική απεικόνιση της δομής του πρώτου και δεύτερου επιπέδου πρσροφημένων μορίων ύδατος στην (1 1 0) επιφάνεια του ρουτηλίου. Η ακριβής διαμόρφωση των μορίων ύδατος εξαρτάται από τον υποτιθέμενο μηχανισμό φόρτισης (υδροξυλίωση) της επιφάνειας [141]. Πρόσφατα αποτελέσματα δείχνουν πως τα μόρια ύδατος του δεύτερου επιπέδου βρίσκονται πάνω από ένα άτομο O_{2C} (μονοδοντική δομή), ανάμεσα σε ένα O_{1C} και ένα O_{2C} άτομο (διδοντική δομή) ή ανάμεσα σε δύο O_{1C} και δύο O_{2C} άτομα (τετραδοντική δομή) [150].

4.5 Ανάπτυξη των πιο πιθανών μοντέλων φόρτισης της επιφάνειας

4.5.1 Η σχετική συνεισφορά κάθε κρυσταλλικής επιφάνειας στη συνολική επιφάνεια των νανοκρυσταλλιτών τιτάνιας

Προκειμένου να υπολογιστεί η επιφανειακή πυκνότητα και το φορτίο κάθε είδους θέσεων πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης και να αναπτυχθεί το πιο πιθανό μοντέλο φόρτισης, ήταν σκόπιμο να βρεθεί η σχετική συνεισφορά των προσανατολισμών, οι οποίοι παρουσιάστηκαν συνοπτικά παραπάνω, στην συνολική επιφάνεια των νανοκρυσταλλιτών της τιτάνιας. Η συνεισφορά αυτή έχει άμεση σχέση με τη μορφολογία των τεμαχιδίων της τιτάνιας. Η μορφολογία ενός κρυσταλλίτη συγκεκριμένου μεγέθους δύναται να καθοριστεί ακολουθώντας το νόμο Gibbs – Curie - Wulff [151] και εξαρτάται από την ενέργεια κάθε επιφάνειας στις οποίες αυτός τερματίζεται καθώς και από τους κανόνες συμμετρίας του στερεού. Γίνεται επομένως αντιληπτό πως η λήψη διαφορετικών μορφολογιών πριν και μετά τη χαλάρωση είναι κάτι γενικά αναμενόμενο.

Ξεκινώντας με τους νανοκρυσταλλίτες ανατάση και αναφορικά με τη δομή μετά τη χαλάρωση, προβλέπεται πως η (1 0 1) επιφάνεια καλύπτει το 99% [126] ή το 94% [122] της συνολικής κρυσταλλικής επιφάνειας, ενώ η (0 0 1) επιφάνεια καλύπτει το εναπομείναν 1 ή 6%. Η αναμενόμενη μορφολογία ισορροπίας δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα λαμβάνοντας υπόψη την ενυδάτωση των κρυσταλλικών επιφανειών [126]. Οι παραπάνω προβλέψεις επιβεβαιώνονται πλήρως όσον αφορά το σχηματισμό αρκετά μεγάλων φυσικών κρυστάλλων ανατάση. Η μορφολογία τους μάλιστα είναι αυτή μιας κόλουρης διπυραμίδας με τετράγωνη βάση. Παρόμοια, αλλά όχι και ακριβώς ίδια, μορφολογία με τις προαναφερθείσες κατασκευές Wulff βρέθηκε χρησιμοποιώντας ως βάση ένα θερμοδυναμικό μοντέλο το οποίο αναπτύχθηκε πρόσφατα [134].

Οι νανοκρυσταλλίτες ανατάση όμως δεν έχουν πάντα αυτή τη μορφή. Κάτω από την επίδραση συγκεκριμένων πειραματικών συνθηκών, μπορούν να σχηματιστούν μη σταθεροί νανοκρύσταλλοι ανατάση με μορφολογίες οι οποίες επιτρέπουν την επιπλέον εμφάνιση των κρυσταλλικών επιφανειών (1 0 0) και της λιγότερο μελετημένης (1 0 3) [152]. Φαίνεται πως η μορφολογία μεταβάλλεται ριζικά ανάλογα με τη μεθοδολογία και τις συνθήκες παρασκευής της κάθε τιτάνιας. Πρόσφατα, φάσματα διάθλασης ακτινών Χ και FT - IR χρησιμοποιήθηκαν από κοινού με εικόνες ΜΕΤ για τη διερεύνηση της μορφολογίας δύο δειγμάτων ανατάση τα οποία παρασκευάστηκαν με διαφορετικό τρόπο [152]. Αποδείχτηκε

πως λόγοι των κορυφών XRD (1 0 1) / (2 0 0) και (1 0 1) / (0 0 4) ίσοι με 3.1 και 5.0 αντίστοιχα αντιστοιχούν σε νανοσωματίδια με μορφολογία ράβδου και υψηλή ανισοτροπία. Στα νανοσωματίδια αυτά οι προσανατολισμοί (1 0 1) και (1 0 0) είναι κυρίαρχοι, ενώ ο (0 0 1) βρίσκεται σε ένα πολύ μικρό ποσοστό (σχήμα 7 βιβλιογραφικής αναφοράς [152]). Από την άλλη μεριά, μια τιμή ίση με 3.42 και για τους δύο λόγους αντιστοιχεί σε νανοσωματίδια με πιο σφαιρικά ισοτροπικά σχήματα, υψηλή συνεισφορά των προσανατολισμών (1 0 0), (1 0 1) και (1 0 3) και υπολογίσιμη συνεισφορά της κρυσταλλικής επιφάνειας (0 0 1). Ο υπολογισμός των λόγων στην περίπτωση αυτή έδωσε τιμές ίσες με 3.34 και 3.60, αποτελώντας σαφή ένδειξη για την παρουσία νανοσωματιδίων με σφαιρικό ισοτροπικό σχήμα, σε πλήρη συμφωνία με εικόνες TEM [153, 154]. Αναφορικά με τους νανοκρυσταλλίτες ρουτηλίου είναι ευρέως διαδεδομένο πως η (1 1 0) επιφάνεια είναι κυρίαρχη.

Με βάση όλα τα παραπάνω, σε μια πρόσφατη μελέτη της ερευνητικής ομάδας του Α. Λυκουργιώτη [155], υιοθετήθηκαν οι εξής σχετικές συνεισφορές κάθε κρυσταλλικής επιφάνειας στη συνολική επιφάνεια των νανοκρυσταλλιτών τιτάνιας: 0.3 για την (1 0 0), 0.3 για την (1 0 1), 0.1 για την (0 0 1), 0.2 για την (1 0 3) του ανατάση και 0.1 για την (1 1 0) του ρουτηλίου.

4.5.2 Γεφυρωμένα οξυγόνα: το πρώτο είδος των θέσεων πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης

Οι πρόσφατες εξελίξεις οι οποίες αφορούν τους κρυσταλλικούς προσανατολισμούς με μικρούς αριθμούς Miller του ανατάση και του ρουτηλίου, καθιστούν δυνατή την προσέγγιση των θέσεων πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης στην επιφάνεια των νανοκρυσταλλιτών της τιτάνιας. Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται οι πυκνότητες και τα φορτία των επιφανειακών ατόμων μετά τη χαλάρωση και πριν την έναρξη αλληλεπιδράσεων με μόρια ύδατος, όπως υπολογίστηκαν σε πρόσφατη προαναφερθείσα μελέτη [155]. Έχει σημασία να αναφερθεί πως υπολογισμένα φορτία για επιφανειακά άτομα είχαν ανακοινωθεί μόνο για τις κρυσταλλικές επιφάνειες του ρουτηλίου [141, 156, 157].

Πίνακας 4. Το φορτίο (z) πάνω από κάθε επιφανειακό άτομο και η πυκνότητα φορτίου (Ns) του είδους των ατόμων της για κάθε επιφάνεια ανατάση και ρουτηλίου η οποία μελετήθηκε, μετά τη χαλάρωση [155].

Κρυσταλλική επιφάνεια	Επιφανειακά άτομα							
	Ti_{6C}		Ti_{5C}		O_{3C}		O_{2C}	
	z (e)	Ns (θέσεις nm^{-2})	z (e)	Ns (θέσεις nm^{-2})	z (e)	Ns (θέσεις nm^{-2})	z (e)	Ns (θέσεις nm^{-2})
ανατάσης (1 0 1)	1.28	5.2	1.36	5.2	-0.70	10.4	-0.59	5.2
ανατάσης (1 0 0)	1.27	5.6	1.27	5.6	-0.62	11.2	-0.50	5.6
ανατάσης (0 0 1)	–	–	1.29	7	-0.67	7	-0.66	7
ανατάσης (1 0 3)	1.29	3.6	1.34	7.2	-0.72	10.7	-0.6	7.2
ρουτήλιο (1 1 0)	1.23	5.2	1.27	5.2	-0.67	10.4	-0.49	5.2

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως η ανάλυση πληθυσμού Mulliken η οποία χρησιμοποιήθηκε με σκοπό να εξαχθούν τα παραπάνω αποτελέσματα, δεν είναι και ο μόνος τρόπος για να μοιραστεί η συνολική πυκνότητα φορτίου ενός συστήματος προκειμένου να αξιολογηθούν τα φορτία των ατόμων που το αποτελούν. Αντιθέτως, η πλειοψηφία των υπαρχόντων σχεδίων ανάλυσης πληθυσμού, είτε αυτά είναι βασισμένα σε τροχιακά (για παράδειγμα Lowdin, Mulliken, NPA κτλ) είτε σχέδια προσαρμογής ηλεκτροστατικού δυναμικού (για παράδειγμα Merz – Singh - Kollman, CHelpG κτλ), μοιράζονται ένα βαθμό

αβεβαιότητας. Για αυτό ακριβώς το λόγο τα συμπεράσματα τέτοιων αναλύσεων χρησιμοποιούνται κυρίως για να γίνουν ευκολότερα αντιληπτές ποιοτικές τάσεις και τα αποτελέσματα μοριακών κβαντομηχανικών υπολογισμών πιο συνεπή με τη χημική διαίσθηση. Παρά τις προαναφερθείσες αδυναμίες, φαίνεται πιο λογική η υιοθέτηση επιφανειακών φορτίων υπολογισμένων με βάση μια κβαντομηχανική ανάλυση πληθυσμού, παρά η χρήση των εξαιρετικά αβέβαιων φορτίων τα οποία προβλέπουν τα παραδοσιακά «one site / two Pk» και «one site / one pK» μοντέλα επιφανειακής φόρτισης, ή των φορτίων που υπολογίζονται με βάση την εμπειρική προσέγγιση Pauling. Με βάση τα παραπάνω υιοθετήθηκε η ανάλυση πληθυσμού Mulliken (ως μια από τις πιο ευρέως εφαρμοζόμενες) για τον υπολογισμό των επιφανειακών φορτίων της τιτάνιας.

Σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία γίνεται η υπόθεση πως μόνο τα ακόρεστα οξυγόνα, O_{2C}, είναι δυνατόν να πρωτονιωθούν σε υδατικά αιωρήματα σχηματίζοντας γεφυρωμένα υδροξύλια. Συνεπώς τα οξυγόνα αυτά συνιστούν και το πρώτο είδος των θέσεων πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης. Συνεχίζοντας την ίδια υπόθεση, τα γεφυρωμένα υδροξύλια δεν είναι σε θέση να πρωτονιωθούν περαιτέρω δίνοντας διπλά πρωτονιωμένα οξυγόνα. Για τον ίδιο ακριβώς λόγο, τα κορεσμένα οξυγόνα, O_{3C}, θεωρούνται ανενεργά όσον αφορά την ισορροπία πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης. Μελετώντας τον πίνακα 2 γίνεται φανερό πως η επιφανειακή πυκνότητα και τα επιφανειακά φορτία του πρώτου είδους θέσεων δεν έχουν κάποια εξαιρετική διαφορά ανάμεσα στις εκτιθέμενες κρυσταλλικές επιφάνειες. Το γεγονός αυτό επιτρέπει τον υπολογισμό μιας μέσης τιμής για κάθε μια από αυτές τις παραμέτρους, κάνοντας χρήση της σχετικής συνεισφοράς κάθε κρυσταλλικής επιφάνειας στη συνολική επιφανειακή περιοχή των νανοκρυσταλλιτών τιτάνιας και λαμβάνοντας υπόψη πως τα μισά από τα γεφυρωμένα οξυγόνα του (0 0 1) κρυσταλλικού προσανατολισμού μετατρέπονται σε ακραία μέσω της προσρόφησης νερού σε μονοστρωματική κάλυψη.

Με βάση τα παραπάνω οι μέσες τιμές για την πυκνότητα και το φορτίο των γεφυρωμένων οξυγόνων των νανοκρυσταλλιτών τιτάνιας υπολογίζονται ως εξής:

$$Ns_{O_{2C}} = 0.3\times5.6 + 0.3\times5.2 + 0.1\times3.5 + 0.2\times7.2 + 0.1\times5.2 = 5.6 \text{ θέσεις / nm}^2$$

και

$$z_{O_{2C}} = [0.3\times5.6\times(-0.50) + 0.3\times5.2\times(-0.59) + 0.1\times3.5\times(-0.66) + 0.2\times7.2\times(-0.63) + 0.1\times5.2\times(-0.49)] / [0.3\times5.6 + 0.3\times5.2 + 0.1\times3.5 + 0.2\times7.2 + 0.1\times5.2] = -0.57e.$$

4.5.3 Ακραία οξυγόνα: Το δεύτερο είδος των θέσεων πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης

Ακραία οξυγόνα σχηματίζονται πάνω από τα άτομα Ti_{5C} μόνο λόγω της διασπαστικής προσρόφησης των μορίων ύδατος. Συνεπώς τα οξυγόνα αυτά δεν είναι δομικά. Λαμβάνοντας υπόψη τις πρόσφατες εξελίξεις όσον αφορά τους κρυσταλλικούς προσανατολισμούς με μικρούς αριθμούς Miller του ανατάση και του ρουτηλίου, καθίσταται προφανές πως ο υπολογισμός της επιφανειακής πυκνότητας του δεύτερου είδους θέσεων πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης δεν είναι τόσο απλός. Συνεπώς η εξέταση διαφόρων εναλλακτικών προσεγγίσεων ήταν αναπόφευκτη. Έτσι δοκιμάστηκαν τέσσερα μοντέλα επιφανειακής φόρτισης (A, B, C και D) όπως εξηγείται παρακάτω [155].

4.5.4 Μοντέλα επιφανειακής φόρτισης (A, B, C και D)

Τα πρώτα δύο μοντέλα βασίζονται στη διασπαστική προσρόφηση μορίων ύδατος. Με βάση αυτή την υπόθεση φαίνεται λογική η εφαρμογή της διασπαστικής προσρόφησης για τις (1 0 0), (0 0 1) και (1 0 3) επιφάνειες του ανατάση. Επιπρόσθετα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, πολύ πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία σχετίζονται με την προσρόφηση διάφορων ιόντων από ηλεκτρολυτικά διαλύματα προσφέρουν ισχυρές ενδείξεις πως διασπαστική προσρόφηση πραγματοποιείται και στην (1 1 0) επιφάνεια του ρουτηλίου, σε συμφωνία με τις περισσότερες θεωρητικές μελέτες. Τα παραπάνω ευρήματα σε συνδυασμό με τη διαπίστωση πως στην ατελή (1 1 0) επιφάνεια του ρουτηλίου λαμβάνει χώρα επίσης διασπαστική προσρόφηση νερού, οδηγούν στην υιοθέτησή της στην επιφάνεια της πολυκρυσταλλικής τιτάνιας. Αυτή η υπόθεση προφανώς και δεν είναι σε συμφωνία με αρκετά πειραματικά αποτελέσματα επιφανειακής χημείας. Τα αποτελέσματα αυτά όμως έχουν ληφθεί κάτω από συνθήκες πολύ διαφορετικές εν συγκρίσει με εκείνες που επικρατούν κατά την προσρόφηση από πραγματικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα.

Η κατάσταση αναφορικά με την (1 0 1) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση είναι πολύ πιο περίπλοκη. Αν και με βάση θεωρητικά και πειραματικά αποτελέσματα επιφανειακής χημείας έχει εξακριβωθεί πως η προσρόφηση μορίων ύδατος ευνοείται περισσότερο στην τέλεια επιφάνεια, η ομάδα του Raybaud [126] βρήκε πως σε μονοστρωματικό επίπεδο η πλήρως μοριακή και η πλήρως διασπαστική διαμόρφωση ανταγωνίζονται σε ενέργεια με διαφορά μικρότερη από 7 kJ mol^{-1}. Παράλληλα οι θεωρητικοί υπολογισμοί για αυτό το κρυσταλλικό επίπεδο περιορίζονται σε τρία υδατικά στρώματα, μια κατάσταση πολύ μακριά από τη διεπιφάνεια. Ακριβώς το ίδιο ισχύει και για τα πειραματικά αποτελέσματα

επιφανειακής χημείας. Από την άλλη μεριά, η διασπαστική προσρόφηση νερού είναι κυρίαρχη στην ατελή (1 0 1) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση. Τέλος, η τέλεια (1 0 1) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση είναι δομικά και ενεργειακά παρόμοια με την (1 1 0) επιφάνεια του ρουτηλίου όπως προκύπτει άλλωστε συγκρίνοντας τις αντίστοιχες επιφανειακές ενέργειες [122]. Προκύπτει επομένως πως η διασπαστική προσρόφηση στην (1 0 1) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση είναι εξαιρετικά πιθανή σε πραγματικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Με βάση τα παραπάνω, αυτού του είδους η προσρόφηση μπορεί να υιοθετηθεί και για αυτό το κρυσταλλικό επίπεδο, αν και η υπόθεση αυτή είναι σχετικά αβέβαιη. Αφορά μάλιστα μόνο τα μοντέλα Α και Β και όχι το C το οποίο παρουσιάζεται στη συνέχεια.

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω υποθέσεις αναφορικά με τον τρόπο της προσρόφησης μορίων ύδατος και το γεγονός πως η επιφανειακή πυκνότητα των Ti_{5C} ατόμων, άρα και των ακραίων οξυγόνων συνδεδεμένων με αυτά, είναι ίση με αυτή που υπολογίστηκε για τα γεφυρωμένα οξυγόνα όλων των κρυσταλλικών επιφανειών οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 4, προκύπτει πως η επιφανειακή πυκνότητα των ακραίων οξυγόνων είναι ίση με εκείνη που υπολογίστηκε για τα γεφυρωμένα οξυγόνα, δηλαδή 5.6 θέσεις / nm^2.

Το φορτίο των ακραίων οξυγόνων είναι δυνατόν να υπολογιστεί ακολουθώντας δύο εναλλακτικές προσεγγίσεις. Κάθε μια από αυτές τις προσεγγίσεις αντιστοιχεί σε ένα από τα μοντέλα Α και Β (Πίνακας 5). Σύμφωνα με την πρώτη προσέγγιση (μοντέλο Α), κάτω από τις υδατικές συνθήκες παρασκευής της τιτάνιας, άτομα οξυγόνου διευθετούνται πάνω από τα επιφανειακά άτομα Ti_{5C} ώστε να μειωθεί η επιφανειακή ενέργεια όλου του συστήματος στερεού / υγρού. Το φορτίο των ατόμων οξυγόνου πάνω από κάθε επιφανειακό άτομο Ti_{5C} βρέθηκε περίπου ίσο με –0.35 *e* και ήταν σχεδόν το ίδιο για όλες τις κρυσταλλικές επιφάνειες οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 4.

Έχοντας ως βάση τη δεύτερη προσέγγιση (μοντέλο Β) (Πίνακας 5) θεωρήθηκε πως οι νανοκρυσταλλίτες τιτάνιας τερματίζονται στα άτομα τα οποία απεικονίζονται στον πίνακα 4. Στη συνέχεια τα μόρια ύδατος προσροφώνται διασπαστικά με αποτέλεσμα τη δημιουργία ακραίων και γεφυρωμένων υδροξυλίων. Διευθετώντας ένα υδροξύλιο πάνω από ένα επιφανειακό άτομο Ti_{5C} και ένα υδρογόνο πάνω από ένα επιφανειακό άτομο O_{2C}, υπολογίστηκε το επιφανειακό φορτίο για τα άτομα υδρογόνου και οξυγόνου τόσο σε ακραίες όσο και σε γεφυρωμένες θέσεις. Οι τιμές που προέκυψαν ήταν σχεδόν οι ίδιες για όλες τις κρυσταλλικές επιφάνειες οι οποίες μελετήθηκαν. Για τα άτομα υδρογόνου πάνω από τα επιφανειακά άτομα O_{1C} και O_{2C}, το φορτίο ήταν περίπου 0.44 *e* ενώ για τα δύο οξυγόνα η

τιμή ήταν περίπου -0.81 *e*. Συνεπώς τα ακραία και τα γεφυρωμένα υδροξύλια έχουν, χρησιμοποιώντας τη δεύτερη προσέγγιση, συνολικό επιφανειακό φορτίο ίσο με -0.37 *e*.

Πίνακας 5. Ισορροπίες και παράμετροι μοντέλων επιφανειακής φόρτισης.

Μοντέλο φόρτισης της επιφάνειας	**Παράμετροι***	**Τιμές**
Μοντέλο A		
$Ti_2O^{-0.57} + H_s^+ \xleftrightarrow{K_1} Ti_2OH^{+0.43}$ (7)	$\log K_1$, Ns_1	ρυθμιζόμενο, 5.6 θέσεις nm^{-2}
$TiO^{-0.35} + H_s^+ \xleftrightarrow{K_2} TiOH^{+0.65}$ (8)	$\log K_2$, Ns_2	ρυθμιζόμενο, 5.6 θέσεις nm^{-2}
	SC, SSA	20 g L^{-1}, 50 m^2 g^{-1}
Μοντέλο B		
$Ti_2OH^{-0.37} + H_s^+ \xleftrightarrow{K_1} Ti_2OH_2^{+0.63}$ (9)	$\log K_1$, Ns_1	ως ανωτέρω
$TiOH^{-0.37} + H_s^+ \xleftrightarrow{K_2} TiOH_2^{+0.63}$ (10)	$\log K_2$, Ns_2	ως ανωτέρω
	SC, SSA	ως ανωτέρω
Μοντέλο C		
$Ti_2O^{-0.58} + H_s^+ \xleftrightarrow{K_1} Ti_2OH^{+0.42}$ (11)	$\log K_1$, Ns_1	5.2 θέσεις nm^{-2}
	SC, SSA	ως ανωτέρω
Μοντέλο D		
$Ti_2O^{-0.67} + H_s^+ \xleftrightarrow{K_1} Ti_2OH^{+0.33}$ (12)	$\log K_1$, Ns_1	5.1, 6 θέσεις nm^{-2}
$TiOH^{-0.33} + H_s^+ \xleftrightarrow{K_2} TiOH_2^{+0.67}$ (13)	$\log K_2$, Ns_2	6.7, 6 θέσεις nm^{-2}
	SC, SSA	ως ανωτέρω

*Ns: πυκνότητα φορτίου, SC: συγκέντρωση στερεού, SSA: ειδική επιφάνεια, *I*: ιονική ισχύς.

Το τρίτο μοντέλο (μοντέλο C) (Πίνακας 5) βασίζεται στην υπόθεση πως οι επιφάνειες (1 0 1) του ανατάση και (1 1 0) του ρουτηλίου καλύπτουν πρακτικά το σύνολο της επιφάνειας των νανοκρυστάλλων ανατάση και ρουτηλίου αντίστοιχα και πως η προσρόφηση μορίων ύδατος λαμβάνει χώρα και στις δύο κρυσταλλικές επιφάνειες. Η υπόθεση αυτή οδηγεί σε ένα μοντέλο «μίας θέσης» στο οποίο συμμετέχει μόνο το πρώτο είδος θέσεων πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης (επιφανειακά άτομα O_{2C}). Συνυπολογίζοντας την επιφανειακή πυκνότητα και το φορτίο των ατόμων O_{2C} και για τις δύο επιφάνειες, καθώς και τη συνεισφορά των κρυσταλλικών επιφανειών του ανατάση και του ρουτηλίου στη συνολική επιφάνεια της τιτάνιας, βρέθηκε η επιφανειακή πυκνότητα (5.2 θέσεις nm^{-2}) και το φορτίο (-0.58 *e*) *για* αυτό το είδος των θέσεων.

Τέλος τα προαναφερθέντα μοντέλα συγκρίθηκαν με την παλαιότερη προσέγγιση «Music» (Μοντέλο D στον Πίνακα 5) η οποία περιγράφεται στην υποενότητα «Προηγούμενες μελέτες με αντικείμενο τον ιονισμό (πρωτονίωση / αποπρωτονίωση) του TiO_2 σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα».

Στο σημείο αυτό έχοντας ολοκληρώσει την υποενότητα αυτή, θα πρέπει να τονίσουμε πως ο υπολογισμός της πυκνότητας των επιφανειακών ομάδων της τιτάνιας και ιδιαίτερα του φορτίου τους μέσω κβαντομηχανικών υπολογισμών, αποτέλεσε παγκόσμια πρωτοτυπία καθώς μέχρι τώρα οι τιμές των φορτίων των επιφανειακών ομάδων, όχι μόνο της τιτάνιας αλλά όλων των οξειδίων και υδροξειδίων είτε έπαιρναν αυθαίρετα τιμές (ομογενή μοντέλα φόρτισης; υποενότητες 4.4.1 και 4.4.2), είτε υπολογίζονταν με βάση την αρχή του σθένους δεσμού κατά Pauling (υποενότητα 4.4.3).

4.6 Ανάπτυξη της διεπιφανειακής περιοχής σε υδατικά διαλύματα

Για την περιγραφή της δομής της διαφασικής περιοχής έχουν προταθεί κατά καιρούς διάφορα θεωρητικά μοντέλα . Τα μοντέλα αυτά είναι γνωστά ως διαφασικά ή ηλεκτροστατικά μοντέλα και σκοπός τους είναι η περιγραφή της διάταξης των ιοντικών ειδών στη διεπιφάνεια, της κατανομή του φορτίου και της διαφοράς δυναμικού από την επιφάνεια του οξειδίου έως τον κύριο όγκο του διαλύματος.

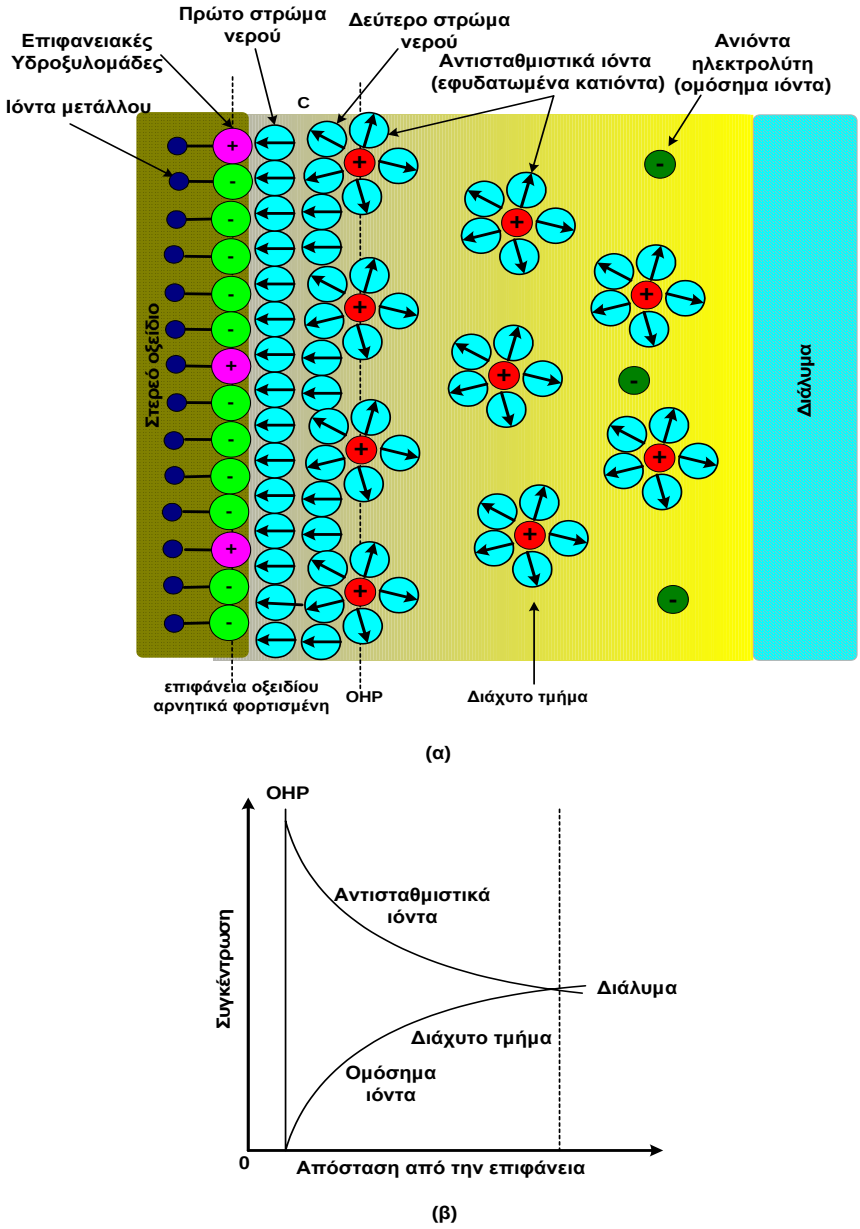
4.6.1 Μοντέλο Stern–Gouy–Chapman (SGC)

Το μοντέλο αυτό προτάθηκε από τον Stern το 1924 για την περιγραφή της διεπιφάνειας μεταλλικού ηλεκτροδίου–ύδατος [158], ενώ πολύ αργότερα εφαρμόστηκε από τους Bowden, Posner και Quirk για τη διεπιφάνεια (υδρ)οξειδίου–ύδατος [159]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, όταν η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη, στη διεπιφανειακή περιοχή συγκεντρώνονται θετικά φορτισμένα και ισχυρά εφυδατωμένα θετικά ιόντα.

Το μέτωπο της περιοχής ξεκινά πιθανότατα από το δεύτερο στρώμα προσροφημένων μορίων ύδατος, όπου εντοπίζεται και η μεγαλύτερη συγκέντρωση θετικά φορτισμένων ιόντων. Το μέτωπο ονομάζεται *εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP)* (σχήμα 31α). Επειδή όμως τα θετικά φορτισμένα ιόντα τα οποία εντοπίζονται στο OHP κατά κανόνα δεν επαρκούν για να αντισταθμίσουν πλήρως το αρνητικό φορτίο της επιφάνειας, η παρουσία τους εκτείνεται ως το κύριο διάλυμα μειούμενη σταδιακά, σε μια περιοχή γνωστή ως *διάχυτο τμήμα (diffuse part)* της διεπιφανειακής περιοχής (σχήμα 31β). Τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα (στην περίπτωση αυτή τα ανιόντα NO_3^-) έχουν την ακριβώς αντίθετη κατανομή. Στη

διεπιφανειακή περιοχή η συγκέντρωσή τους είναι χαμηλή και αυξάνεται προοδευτικά με την απομάκρυνση από την επιφάνεια και τη μετακίνηση προς το διάλυμα. Καθίσταται προφανές πως η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου ακολουθούν τις ακριβώς ίδιες κατανομές με τα εφυδατωμένα κατιόντα και ανιόντα αντίστοιχα. Η συμπεριφορά αυτή έχει σαν συνέπεια *τη μεταβολή του pH κατά μήκος της διεπιφανειακής περιοχής*. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό τα ιόντα θεωρούνται ως *σημειακά φορτία* και η μόνη αιτία για τη συσσώρευση (προσρόφηση) των θετικών ιόντων στο OHP και στο διάχυτο μέρος της διεπιφανειακής περιοχής είναι το αντίθετο φορτίο της επιφάνειας. Συνεπώς *τα ιόντα στο OHP και στο διάχυτο τμήμα της διεπιφανειακής περιοχής συγκρατούνται μόνο με την επίδραση ηλεκτροστατικών δυνάμεων*.

Το φορτίο και το δυναμικό στην επιφάνεια και στη διεπιφανειακή περιοχή είναι αρνητικό και η απόλυτη τιμή του μειώνεται προοδευτικά έως ότου μηδενισθεί στο τέλος της διεπιφανειακής περιοχής. Σε αυτό ακριβώς το αρνητικό δυναμικό οφείλεται και η συσσώρευση (προσρόφηση) των θετικά φορτισμένων ιόντων στη διεπιφανειακή περιοχή. Είναι επόμενο να αναμένεται και αύξηση της συγκέντρωσης των εφυδατωμένων κατιόντων καθώς πλησιάζεται η επιφάνεια, ακριβώς επειδή αυξάνεται η απόλυτη τιμή του αρνητικού δυναμικού που τα συγκρατεί στη διεπιφανειακή περιοχή (σχήμα 31β). Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί η ύπαρξη σχέσεων οι οποίες συνδέουν ποσοτικά τη μεταβολή της συγκέντρωσης ενός κατιόντος ή ενός ανιόντος με τη μεταβολή του δυναμικού στη διεπιφανειακή περιοχή.



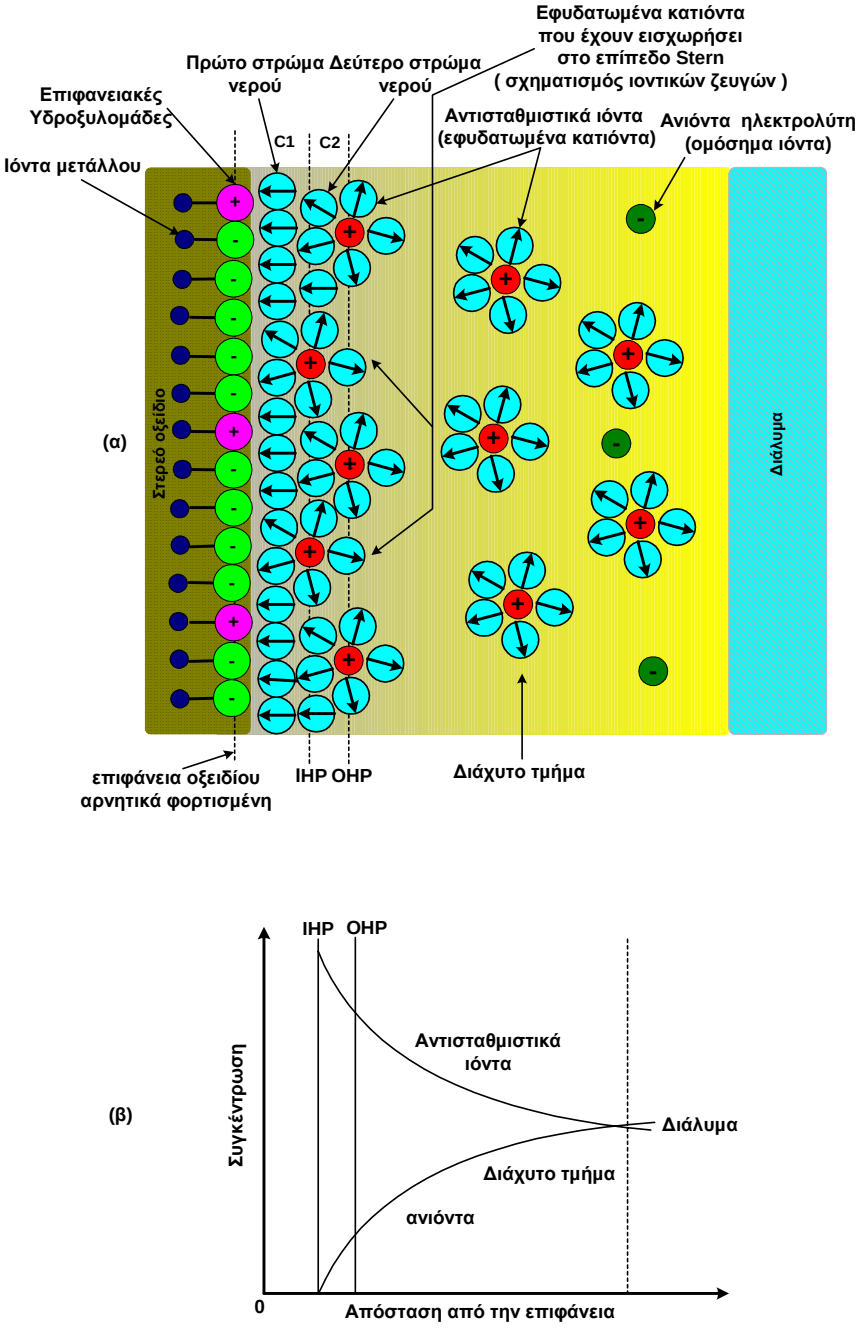
Σχήμα 31. (α) Απεικόνιση της δομής της διεπιφανειακής περιοχής σύμφωνα με το μοντέλο Stern – Gouy - Chapman (SGC), (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης των θετικά και αρνητικά φορτισμένων ιόντων σε συνάρτηση με την απόσταση από την επιφάνεια. Αντίστοιχες τάσεις ακολουθούν οι συγκεντρώσεις των H^+ και OH^-.

Το μοντέλο Stern – Gouy - Chapman (SGC) μπορεί κατά αντιστοιχία με τα παραπάνω να θεωρηθεί και για μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια στην οποία προφανώς και θα υπερισχύουν οι θετικά φορτισμένες θέσεις (πρωτονιωμένες υδροξυλομάδες). Τα υδατικά μόρια των πρώτων στρωμάτων προσανατολίζονται αυτή τη φορά με τα οξυγόνα τους στραμμένα προς την επιφάνεια, ενώ στη διεπιφανειακή περιοχή συσσωρεύονται μη

εφυδατωμένα ανιόντα οπότε και η μεταβολή των συγκεντρώσεων είναι η αντίστροφη εκείνης του σχήματος 31β. Το δυναμικό από θετικό μειώνεται σταδιακά προς το μηδέν καθώς απομακρύνεται κανείς από τη φορτισμένη επιφάνεια και κατευθύνεται προς το κυρίως διάλυμα.

4.6.2 Μοντέλο της Τριπλοστοιβάδας (Triple Layer Model, TLM)

Εξέλιξη του μοντέλου Stern – Gouy - Chapman (SGC) αποτελεί εκείνο το οποίο προτάθηκε αρχικά από τους Yates και Chan και εν συνεχεία από τους Davis, James και Leckie και ονομάστηκε *μοντέλο της τριπλοστοιβάδας (triple layer model)* [160 - 164]. Σύμφωνα με αυτό, ένα μέρος των ιόντων, κυρίως των αντισταθμιστικών ιόντων, είναι σε θέση να εισέρχεται μέσα στο επίπεδο Stern και να αλληλεπιδρά με τις αντίθετα φορτισμένες επιφανειακές θέσεις, σχηματίζοντας τα επονομαζόμενα *ιοντικά ζεύγη* (ion pairs) με στοιχειομετρική αναλογία 1/1 και σπανιότερα 1/2. Κατά αυτό τον τρόπο η περιοχή Stern, σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, διασπάται σε δύο νέες περιοχές. Η πρώτη περιοχή εκτείνεται από την επιφάνεια έως το λεγόμενο, τώρα, *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (Inner Helmholtz plane, IHP)*, το οποίο αποτελεί τον γεωμετρικό τόπο των κέντρων βάρους της πρώτης σειράς κυρίως των εφυδατωμένων κατιόντων και δευτερευόντως των μη εφυδατωμένων ανιόντων (ή αντίστροφα των μη εφυδατωμένων ανιόντων και δευτερευόντως των κατιόντων όταν η επιφάνεια είναι θετικώς φορτισμένη). Τα εφυδατωμένα αυτά κατιόντα ή μη εφυδατωμένα ανιόντα αλληλεπιδρούν με τις αντίθετα φορτισμένες θέσεις της επιφάνειας και σχηματίζουν ιοντικά ζεύγη. Η δεύτερη περιοχή εκτείνεται από το εσωτερικό επίπεδο Helmholtz έως το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz το οποίο αποτελεί το μέτωπο της διάχυτης διεπιφανειακής περιοχής.



Σχήμα 32. (α) Δομή της διεπιφανειακής περιοχής την οποία δημιουργεί αρνητικώς φορτισμένη επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο της τριπλοστοιβάδας (TLM). (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης θετικά και αρνητικά φορτισμένων ιόντων συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια. Αντίστοιχες τάσεις ακολουθούν οι συγκεντρώσεις των H^+ και OH^-.

Στο σχήμα 32 παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση του μοντέλου της τριπλοστοιβάδας, για αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια. Στο σχήμα αυτό παρουσιάζεται ο σχηματισμός ιοντικών ζευγών μόνο με τα αντισταθμιστικά ιόντα, επειδή αυτά είναι πολύ περισσότερα σε σχέση με τα αρνητικά. Στο σημείο αυτό να σημειωθεί πως τα αρνητικά ιόντα, αν και πολύ λιγότερα, μπορούν να σχηματίζουν και εκείνα ιοντικά ζεύγη με θετικές

θέσεις, οι οποίες υπάρχουν και σε μια αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια. Η ίδια ακριβώς απλούστευση υιοθετείται και στα επόμενα σχήματα.

Είναι σαφές πως στο μοντέλο της τριπλοστοιβάδας, η συγκέντρωση των θετικών ιόντων και η συγκέντρωση των αρνητικών ιόντων μεγιστοποιείται και ελαχιστοποιείται αντίστοιχα, σ*το εσωτερικό και όχι στο εξωτερικό επίπεδο Helmholtz.*

Και στο μοντέλο αυτό το φορτίο των αντισταθμιστικών ιόντων θεωρείται σημειακό, συγκεντρωμένο γύρω από το κέντρο βάρους τους. Άξιο αναφοράς είναι και το γεγονός πως πριν την ανάπτυξη αυτού του μοντέλου από τους James, Davis και Leckie, η διεπιφανειακή περιοχή ονομαζόταν συνήθως «διπλοστοιβάδα» (double layer), επειδή περιελάμβανε δύο επίπεδα, την επιφάνεια και το OHP.

Κλείνοντας με το μοντέλο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι αρκετά χρόνια πριν, το 1950, το μοντέλο της τριπλοστοιβάδας είχε αναπτυχθεί για την διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη από τον C. Graham και δεκατρία χρόνια αργότερα τελειοποιήθηκε από τους M. A. Devanathan, J. O. M. Bockris και K. Muller για την ίδια διεπιφάνεια [165].

4.6.3 Βασικό μοντέλο Stern (Basic Stern Model, BSM)

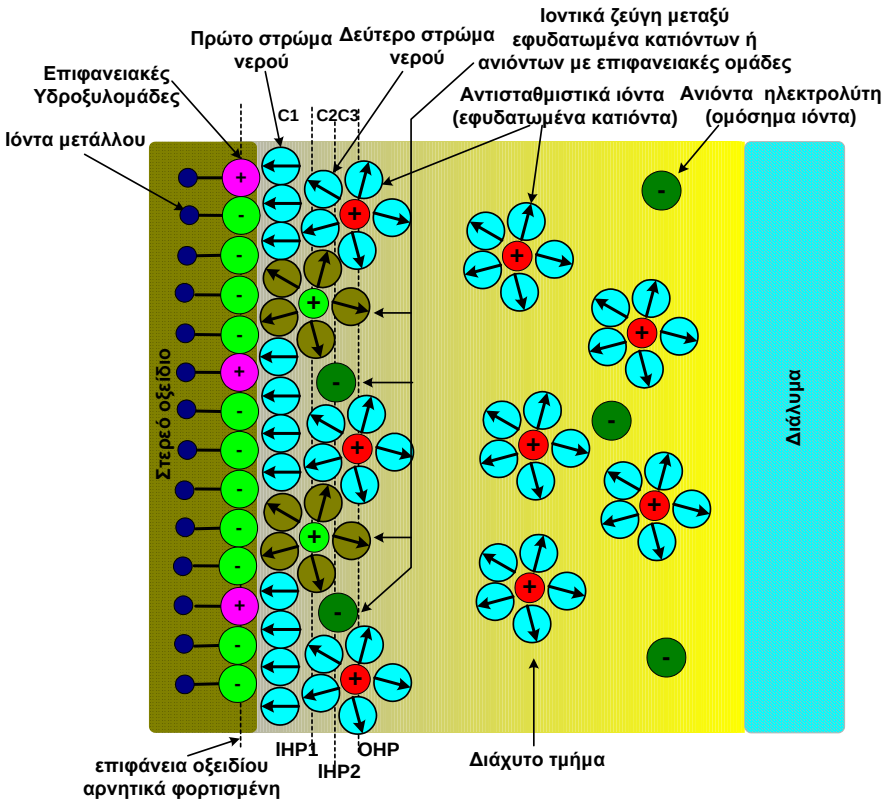
Το μοντέλο της τριπλοστοιβάδας (TLM) χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα. Εξακολουθούν να το χρησιμοποιούν ακόμη και σήμερα πολλοί ερευνητές. Σύμφωνα με αυτό η χωρητικότητα της δεύτερης περιοχής (ανάμεσα στο IHP και στο OHP) θεωρείται ίση προς 0.2 F m^{-2}, ενώ η χωρητικότητα της πρώτης περιοχής (ανάμεσα στην επιφάνεια και στο IHP) αφήνεται ως ρυθμιζόμενη παράμετρος για την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα ενός συγκεκριμένου συστήματος. Η επιλογή αυτής της τιμής για την χωρητικότητα προέκυψε από τη διεπιφάνεια AgI / ηλεκτρολυτικού διαλύματος, υποθέτοντας ότι η δομή της διεπιφανειακής περιοχής για τον AgI είναι παρόμοια με εκείνη για τα (υδρ)οξείδια. Η επιλογή αυτής της τιμής για την χωρητικότητα ήταν εκείνη που επέβαλε να θεωρήσουμε πως το πρώτο μέτωπο των αντισταθμιστικών ιόντων πρέπει να διαπεράσει την περιοχή Stern και δημιουργώντας έτσι το εσωτερικό επίπεδο Helmholtz.

Αργότερα ωστόσο ασκήθηκε κριτική σε αυτή την τιμή της χωρητικότητας από τους Hiemstra και Van Riemsdijk [166] οι οποίοι υποστήριξαν πως η τιμή αυτή είναι υπερβολικά μικρή για τα οξείδια, καθώς σε αυτά, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στον AgI, τα οξυγόνα των επιφανειακών στρωμάτων ύδατος δεν είναι πλήρως προσανατολισμένα. Χρησιμοποιήθηκε, επομένως, υψηλότερη τιμή για τη χωρητικότητα στην περιοχή Stern, πράγμα που επιτρέπει να υιοθετηθεί και πάλι το μοντέλο Stern ως η απλούστερη δυνατή εικόνα για την περιγραφή

της κατανομής των αντισταθμιστικών ιόντων (σχήμα 31α). Η διαφορά όμως σε σχέση με το μοντέλο SGC, είναι ότι τα αντισταθμιστικά ιόντα που βρίσκονται στο μέτωπο της διεπιφανειακής περιοχής, δηλαδή στο εξωτερικό επίπεδο Helmholtz, σχηματίζουν ιοντικά ζεύγη σε στοιχειομετρική αναλογία 1/1 ή 1/2 με τις αντιθέτως φορτισμένες επιφανειακές θέσεις. Η σύγχρονη αυτή εκδοχή του μοντέλου Stern ονομάζεται *Βασικό μοντέλο Stern (Basic Stern model)*. Σύμφωνα με αυτή την εκδοχή, τα ιόντα στο OHP δεν θεωρούνται απλώς ως μετωπικά ιόντα, αλλά έχουν ισχυρότερη αλληλεπίδραση με τις αντίθετα φορτισμένες επιφανειακές θέσεις, σε σχέση με τα υπόλοιπα αντισταθμιστικά ιόντα της διάχυτης περιοχής. Για αυτό το λόγο και ο σχηματισμός των ιοντικών ζευγών θεωρείται ως σχηματισμός επιφανειακών ιοντικών ενώσεων εκχωρώντας σταθερές ισορροπίας.

4.6.4 Μοντέλο της τετραπλής στοιβάδας (Four Layer Model, FLM)

Σε αντίθεση με το Βασικό μοντέλο Stern το οποίο απλούστευσε την υπάρχουσα εικόνα για τη δομή της διεπιφανειακής περιοχής όσον αφορά τα μη - ειδικά προσροφημένα ιόντα, το μοντέλο της τετραπλής στοιβάδας των R. Charmas, W. Piasecki και W. Rudzinski την κατέστησε πιο πολύπλοκη. Συγκριτικά με το TLM, αν και πιο περίπλοκο εντούτοις παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα. Σύμφωνα με αυτό, τα ιόντα που σχηματίζουν ιοντικά ζεύγη με επιφανειακές θέσεις δεν συγκεντρώνονται όλα σε ένα επίπεδο, στο IHP όπως προβλέπει το κλασικό TLM, αλλά σε δύο: τα εφυδατωμένα κατιόντα λίγο πιο κοντά στην επιφάνεια (πρώτο IHP) και τα ανιόντα λίγο πιο μακριά (δεύτερο IHP). Συνεπώς το μοντέλο αυτό θεωρεί την δημιουργία τεσσάρων επιπέδων: την επιφάνεια, τα δύο εσωτερικά επίπεδα Helmholtz, στα οποία εντοπίζονται τα ιόντα που σχηματίζουν ιοντικά ζεύγη και το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz από το οποίο αρχίζει το διάχυτο τμήμα της διεπιφανειακής περιοχής (σχήμα 33). Το μοντέλο αυτό στηρίζεται στο γεγονός ότι τα εφυδατωμένα κατιόντα και τα αλληλεπιδρώντα με το νερό ανιόντα, έχουν διαφορετικό μέγεθος και άλλα χαρακτηριστικά και επομένως δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι συγκρατούνται στην ίδια απόσταση από την επιφάνεια [167, 168].

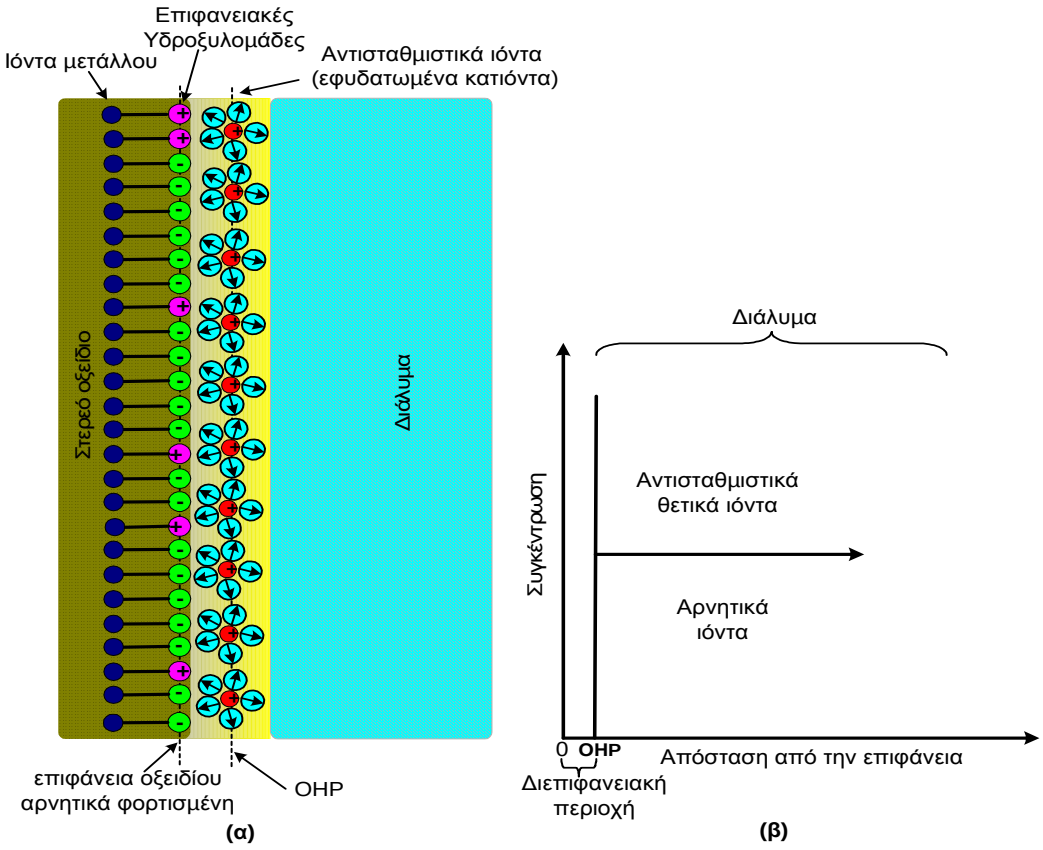


Σχήμα 33. Δομή της διεπιφανειακής περιοχής την οποία δημιουργεί αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο FLM.

4.6.5 Μοντέλο Helmholtz ή σταθερής χωρητικότητας (Constant Capacitance Model, CCM)

Όπως προκύπτει από τη μελέτη των προηγούμενων μοντέλων, το αρνητικό ή το θετικό δυναμικό, ανάλογα με το φορτίο της επιφάνειας, μειώνεται σταδιακά πηγαίνοντας προς το μηδέν καθώς απομακρυνόμαστε από την επιφάνεια, επειδή αντισταθμίζεται από τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα τα οποία συσσωρεύονται στην διεπιφανειακή περιοχή. Είναι λοιπόν αναμενόμενο, για συγκεκριμένο επιφανειακό φορτίο, όσο αυξάνει η ιονική ισχύς του διαλύματος η οποία αποτελεί το μέτρο της συγκέντρωσης όλων των ιόντων, τόσο περισσότερα κατιόντα ή ανιόντα, ανάλογα με το φορτίο της επιφάνειας, να συσσωρεύονται στη διεπιφανειακή περιοχή. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται πιο απότομη μείωση του διεπιφανειακού δυναμικού, συνεπώς και της απόστασης από την επιφάνεια στην οποία το δυναμικό μηδενίζεται. Γίνεται εύκολα κατανοητό ότι στην περίπτωση αυτή έχουμε μείωση του εύρους της διεπιφανειακής περιοχής.

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει πως η αύξηση της ιονικής ισχύος συμπιέζει τη διεπιφανειακή περιοχή. Σε πολύ υψηλές τιμές ιονικής ισχύος μάλιστα, μπορεί να θεωρηθεί ότι όλα τα αντισταθμιστικά ιόντα συγκεντρώνονται στο εξωτερικό επίπεδο Helmholtz. Κατά αυτό τον τρόπο, ολόκληρη η διεπιφανειακή περιοχή εκφυλίζεται στο εξωτερικό επίπεδο Helmholtz. Στην περίπτωση αυτή το μοντέλο SGC ανάγεται στο απλούστερο μοντέλο *Helmholtz* ή *μοντέλο σταθερής χωρητικότητας (constant capacitance model)* επειδή ακριβώς η διεπιφανειακή περιοχή μοιάζει με έναν πυκνωτή σταθερής χωρητικότητας με δύο αντίθετα φορτισμένες πλάκες, την επιφάνεια και το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (σχήμα 34).



Σχήμα 34. (α) Απεικόνιση της δομής της διεπιφανειακής περιοχής την οποία δημιουργεί αρνητικώς φορτισμένη επιφάνεια και διάλυμα υψηλής ιονικής ισχύος, σύμφωνα με το μοντέλο της σταθερής χωρητικότητας. (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης των θετικά και αρνητικά φορτισμένων ιόντων σε συνάρτηση με την απόσταση από την επιφάνεια.

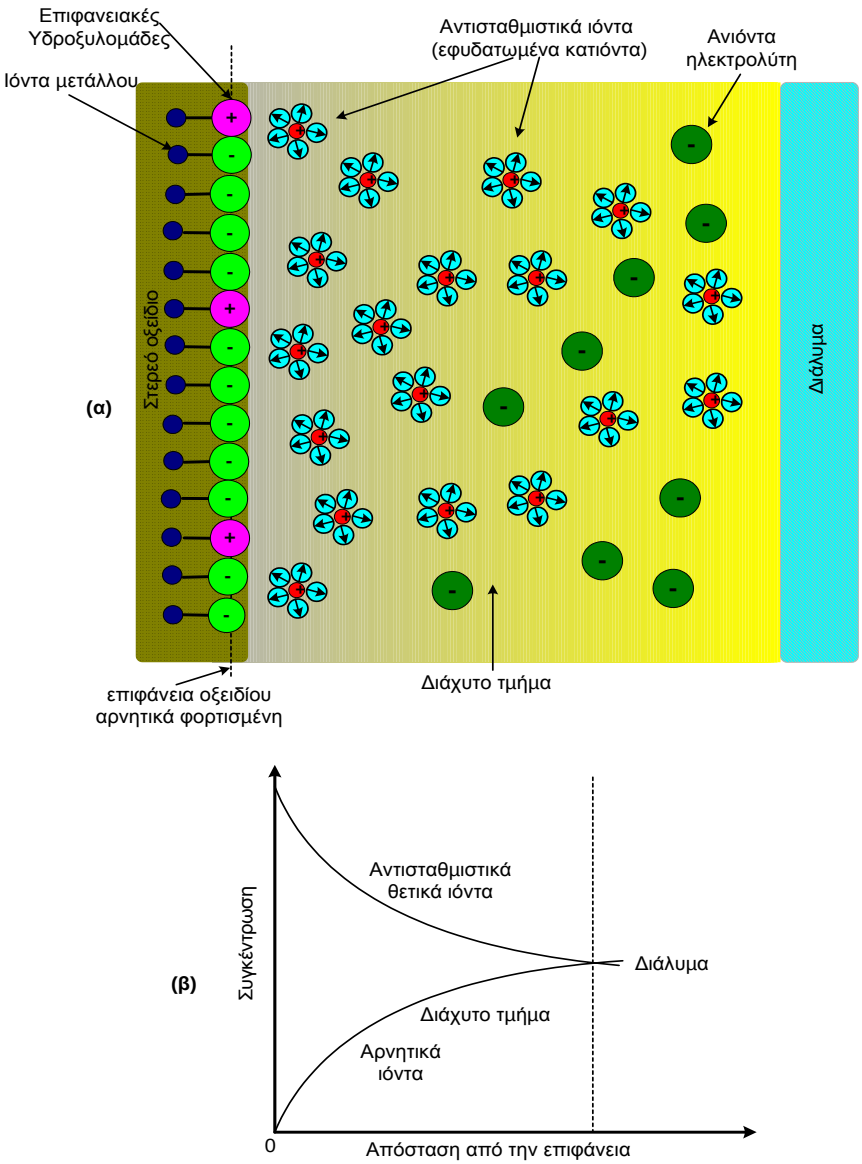
Αξίζει να σημειωθεί πως σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, ανάμεσα στα αντισταθμιστικά ιόντα και στην επιφάνεια δεν παρεμβάλλονται στρώματα προσανατολισμένων μορίων ύδατος. Επομένως η απόσταση που χωρίζει το κέντρο βάρους των αντισταθμιστικών ιόντων από την επιφάνεια σχετίζεται μόνο με το μέγεθος των εφυδατωμένων κατιόντων ή των μη εφυδατωμένων ανιόντων. Επιπρόσθετα, το μοντέλο αυτό θεωρεί πως ολόκληρο το φορτίο του αντισταθμιστικού ιόντος συγκεντρώνεται σε ένα σημείο, το κέντρο βάρους του ιόντος. Γεωμετρικός τόπος αυτών των κέντρων βάρους είναι το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz. Τέλος πρέπει να σημειωθεί πως στο μοντέλο αυτό δεν προβλέπεται ο σχηματισμός ιοντικών ζευγών ανάμεσα στα αντισταθμιστικά ιόντα και τις επιφανειακές θέσεις.

Το μοντέλο της σταθερής χωρητικότητας αναπτύχθηκε πολύ νωρίτερα από το μοντέλο SGC. Προτάθηκε το 1879 από τον Helmholtz [165] για τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / ηλεκτρολυτικού διαλύματος, ενώ πολύ αργότερα εφαρμόσθηκε και από τον Schindler και τους συνεργάτες του για τη διεπιφάνεια (υδρ)οξειδίου / ηλεκτρολυτικού διαλύματος [169, 170].

4.6.6 Μοντέλο Gouy–Chapman ή διάχυτης διπλοστοιβάδας (Diffuse Double Layer, DDL)

Το μοντέλο της διάχυτης διπλοστοιβάδας αναπτύχθηκε αρχικά από τον G. Gouy το 1910 [171] και το D. L. Chapman το 1913 [172] για την διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Το 1970 οι Stumm, Huang και Jenkins εφάρμοσαν το μοντέλο αυτό στη διεπιφάνεια (υδρ)οξειδίου / ύδατος [173].

Πρόκειται για ένα πολύ απλό μοντέλο το οποίο προβλέπει αύξηση του εύρους της διεπιφανειακής περιοχής όταν μειώνεται η ιονική ισχύς του διαλύματος, φτάνοντας στο σημείο το μέτωπό της, δηλαδή το OHP, να μην διακρίνεται πλέον από το διάχυτο τμήμα της (σχήμα 35). Το μοντέλο αυτό είναι γνωστό και ως *μοντέλο της διάχυτης διπλοστοιβάδας* ακριβώς επειδή το διάχυτο τμήμα καλύπτει ολόκληρη τη διεπιφανειακή περιοχή.

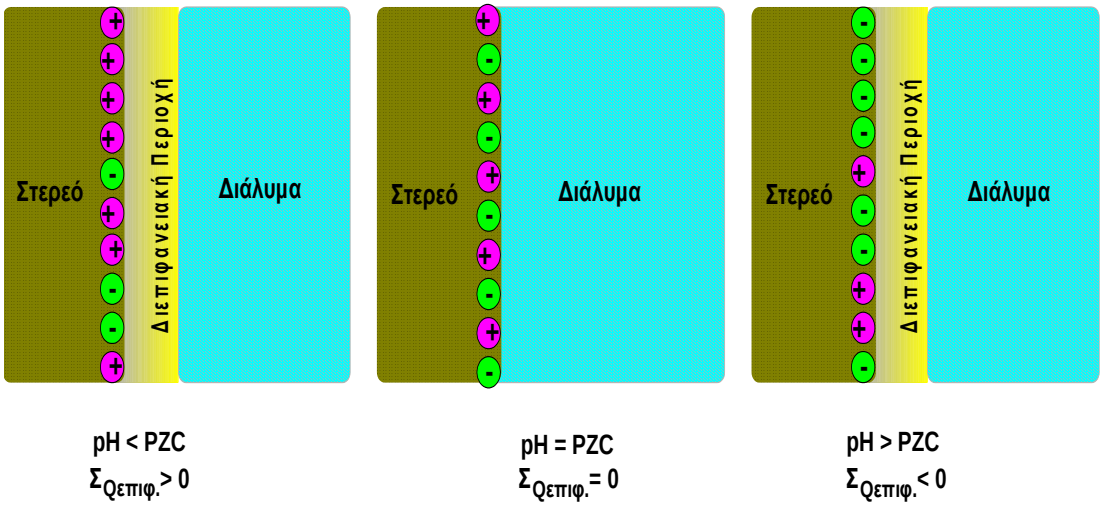


Σχήμα 35. (α) Απεικόνιση της δομής της διεπιφανειακής περιοχής την οποία δημιουργεί αρνητικώς φορτισμένη επιφάνεια και διάλυμα χαμηλής ιονικής ισχύος σύμφωνα με το μοντέλο της διάχυτης διπλοστοιβάδας. (β) Μεταβολή της συγκέντρωσης των θετικά και αρνητικά φορτισμένων ιόντων σε συνάρτηση με την απόσταση από την επιφάνεια.

4.6.7 Χαρακτηριστικά μη ειδικής προσρόφησης

Το καθοριστικό χαρακτηριστικό της μη ειδικής προσρόφησης είναι το γεγονός πως οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις οι οποίες συγκρατούν τα ιόντα εκτείνονται σε αρκετά «ιοντικά στρώματα» ως το τέλος της διεπιφανειακής περιοχής και πως δεν εξαρτώνται από τη φύση

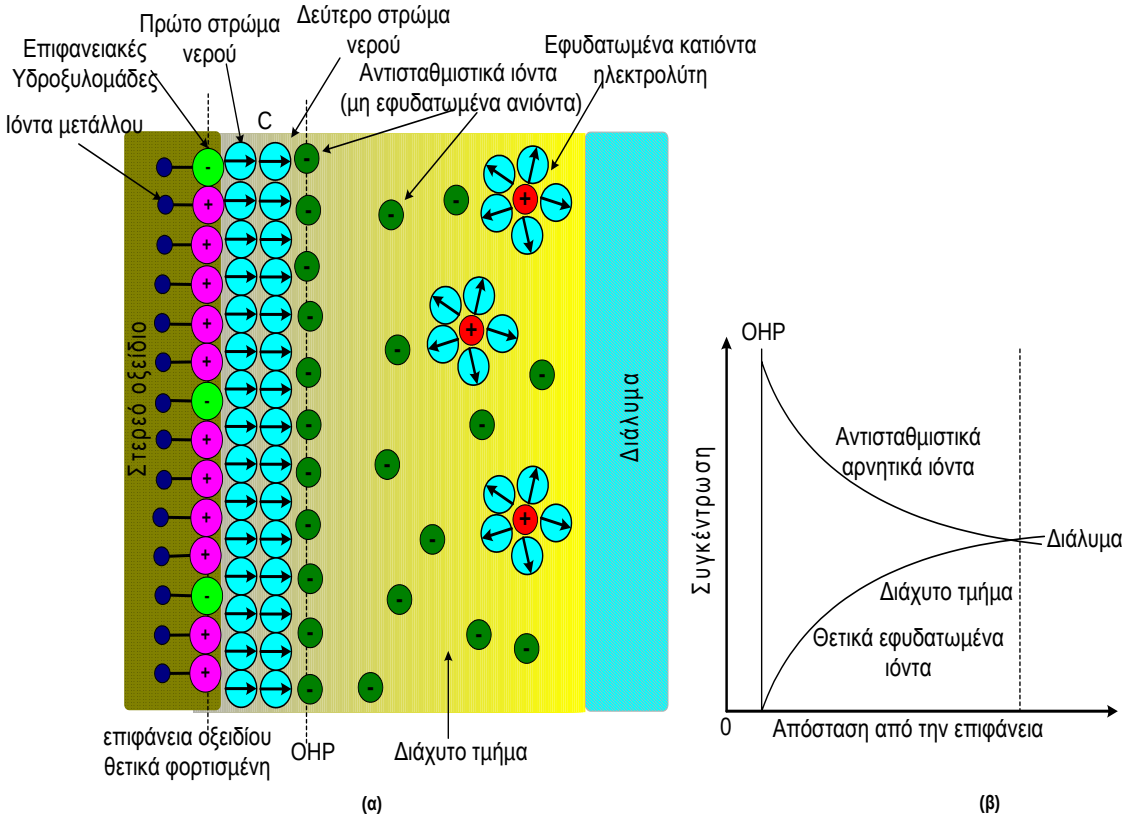
των ιόντων, παρά μόνον από το φορτίο τους. Μεταβολή συνεπώς του φορτίου της επιφάνειας η οποία επιτυγχάνεται με μεταβολή του pH του διαλύματος, συνεπάγεται και μεταβολή στη διάταξη των ιόντων στη διεπιφανειακή περιοχή. Αν λόγου χάρη ρυθμιζόταν το pH του διαλύματος ακριβώς στο pzc, δηλαδή στο pH όπου η επιφάνεια είναι ηλεκτρικά ουδέτερη, δεν θα υπήρχε κάποιος λόγος να συσσωρευτούν θετικά ή αρνητικά ιόντα στη διεπιφανειακή περιοχή, καθώς πρακτικά αυτή δεν θα υπήρχε (σχήμα 36). Αν όμως το pH ρυθμιζόταν σε μια τιμή αρκετά μικρότερη από το pzc, τότε η επιφάνεια θα φορτιζόταν θετικά (σχήμα 36). Στην περίπτωση αυτή, επιλέγοντας το μοντέλο SGC ή BS τα οποία είναι πιο γενικά, η διάταξη των θετικών και αρνητικών ιόντων στη διεπιφανειακή περιοχή θα ήταν αντίστροφη εκείνης του σχήματος 31 και θα έμοιαζε με εκείνη του σχήματος 37.



Σχήμα 36. Η φόρτιση της επιφάνειας προκαλεί την ανάπτυξη της διεπιφανειακής περιοχής. Στην περίπτωση όμως όπου ισχύει pH = pzc, επειδή το συνολικό φορτίο της επιφάνειας είναι μηδέν δεν αναπτύσσεται διεπιφανειακή περιοχή.

Από τα παραπάνω γίνεται εύκολα κατανοητό πως στην περίπτωση της μη ειδικής προσρόφησης αρκεί η μεταβολή του pH ώστε να ρυθμιστεί η συγκέντρωση των ιόντων στη διεπιφανειακή περιοχή.

Ισχυρή ένδειξη πως έχουμε μη ειδική προσρόφηση είναι ότι η έκταση της προσρόφησης είναι αμελητέα στο σημείο μηδενικού φορτίου, ή σε περιοχές pH όπου η επιφάνεια έχει ομόσημο φορτίο με τα ιόντα τα οποία πρόκειται να προσροφηθούν.



Σχήμα 37. (α) Απεικόνιση της δομής της διεπιφανειακής περιοχής την οποία δημιουργεί θετικά φορτισμένη επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο SGC. (β) μεταβολή της συγκέντρωσης των θετικά και αρνητικά φορτισμένων ιόντων σε συνάρτηση με την απόσταση από την επιφάνεια. Αντίστοιχες τάσεις ακολουθούν και οι συγκεντρώσεις των ιόντων H^+ και OH^-.

Μια επιπλέον ισχυρή ένδειξη είναι πως στην τιμή pH όπου η επιφάνεια είναι ηλεκτρικά αφόρτιστη, δηλαδή στο σημείο μηδενικού φορτίου, τα μικροτεμαχίδια του στερεού σε ένα αραιό υδατικό αιώρημα, στα άκρα του οποίου έχει εφαρμοσθεί τάση, δεν μετακινούνται προς κάποιον από τους δύο πόλους. Η τιμή αυτή pH ονομάζεται *ισοηλεκτρικό σημείο (isoelectric point, iep).* Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό τόσο του σημείου μηδενικού φορτίου όσο και του ισοηλεκτρικού σημείου. Οι μέθοδοι αυτές θα περιγραφούν αναλυτικά στη συνέχεια. Επομένως, σύμφωνα με τα παραπάνω όταν παρατηρείται μη ειδική προσρόφηση το pzc ταυτίζεται με το iep. Ο πίνακας 6 περιλαμβάνει τις τιμές pzc για κάποια από τα οξείδια τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά ως φορείς στην κατάλυση καθώς και τις αντίστοιχες τιμές iep. Για τον προσδιορισμό τους χρησιμοποιήθηκαν υδατικά αιωρήματα νιτρικού νατρίου. Η παρατηρούμενη σύμπτωση τιμών pzc με τις

αντίστοιχες τιμές iep αποτελεί ένδειξη πως τα ιόντα Na^+ και NO_3^- προσροφώνται μη ειδικώς στα οξείδια αυτά, συγκρατούμενα ηλεκτροστατικά στο OHP και στο διάχυτο τμήμα της διεπιφανειακής περιοχής.

Πίνακας 6. Τιμές pzc οι οποίες έχουν προσδιορισθεί με διάφορες μεθόδους, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές iep για στερεά οξείδια που χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλυτικοί φορείς.

Οξείδιο	**pzc**				**iep**
	Ποτενσιομετρική Τιτλοδότηση	Τιτλοδότηση μάζας	Ποτενσιομετρική Τιτλοδότηση μάζας	Τεχνική εμβάπτισης	Μικρο - ηλεκτροφόρηση
γ-Al_2O_3	8.6	8.4	8.0	8	8.2
α-Al_2O_3	6.3	6.4	6.4	6	6.4
TiO_2	3.1	3.3	3.0	2.9	3.0
SiO_2	10.0	10.9	12.0	10.3	12.0

Μια τρίτη ισχυρή ένδειξη για την ύπαρξη ή όχι μη ειδικής προσρόφησης, προκύπτει συγκρίνοντας το φορτίο ακριβώς πάνω στην επιφάνεια, με το συνολικό φορτίο από την επιφάνεια έως το επίπεδο διολίσθησης (shear plane), το οποίο βρίσκεται λίγο πιο δεξιά από το OHP. Το φορτίο πάνω στην επιφάνεια μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις ή ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μάζας, ενώ το φορτίο από την επιφάνεια μέχρι το επίπεδο διολίσθησης μπορεί να υπολογιστεί με μικροηλεκτροφόρηση. Στην περίπτωση της μη ειδικής προσρόφησης το φορτίο το οποίο προσδιορίζεται μέχρι και το επίπεδο διολίσθησης, θα ήταν απολύτως μικρότερο από το πρώτο εξαιτίας της μερικής αντιστάθμισης του φορτίου από τα αντισταθμιστικά ιόντα, αλλά σε κάθε περίπτωση τα δύο φορτία θα είχαν το ίδιο πρόσημο. Όταν δηλαδή παρατηρείται μη ειδική προσρόφηση, το υπολογιζόμενο φορτίο σε κάποιο pH με ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις ή ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μάζας, θα έχει το ίδιο πρόσημο με εκείνο το οποίο μετράται με μικροηλεκτροφόρηση.

4.6.8 Χαρακτηριστικά ειδικής προσρόφησης

Μελέτες οι οποίες πραγματοποιήθηκαν βασισμένες σε διάφορα πειράματα προσρόφησης έδειξαν ότι σε ορισμένες περιπτώσεις η προσρόφηση θα πρέπει να ήταν

περισσότερο περίπλοκη από τη μη ειδική προσρόφηση που περιγράφεται στα σχήματα 31 - 35. Και αυτό γιατί οι παρατηρήσεις των ερευνητών υποδείκνυαν σημαντική προσρόφηση κοντά στο pzc ή και σε pH όπου η επιφάνεια είχε φορτίο ακόμη και με το ίδιο πρόσημο με το φορτίο του ιόντος την προσρόφηση του οποίου μελετούσαν. Παράλληλα το pzc ήταν διαφορετικό από το iep και τέλος το μετρούμενο με μικροηλεκτροφόρηση φορτίο μπορούσε να έχει ακόμη και διαφορετικό πρόσημο από το φορτίο της επιφάνειας που προσδιόριζαν με ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις. Προκειμένου να ερμηνευτούν οι παρατηρήσεις αυτές θεωρήθηκε πως ορισμένα ιόντα, κυρίως υδατικά σύμπλοκα $M(H_2O)_6^{2+}$ ή οξο(πολύ)ανιόντα, $H_xM_yO_\omega^{z-}$, των στοιχείων μετάπτωσης (πίνακας 7) ήταν σε θέση να συσσωρεύονται στη διεπιφανειακή περιοχή υπό την επίδραση «χημικών δυνάμεων» *οι οποίες δρουν σε μικρότερες αποστάσεις από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις*. Πολύ αργότερα υιοθετήθηκε η άποψη πως συγκρατούνταν στην επιφάνεια ενός οξειδίου *είτε μέσω δεσμών υδρογόνου είτε μέσω δεσμών ένταξης*. Στο σχήμα 38 απεικονίζεται η προσρόφηση του υδατικού συμπλόκου κάποιου μετάλλου που βρίσκεται σε υδατικό αιώρημα αδρανούς ηλεκτρολύτη, για παράδειγμα $NaNO_3$. Το μεταλλικό υδατικό σύμπλοκο κάποιου στοιχείου μετάπτωσης, όπως $M(H_2O)_6^{2+}$, προσροφάται συγκρατούμενο μέσω δεσμών υδρογόνου. Οι δεσμοί αυτοί θα μπορούσαν να σχηματίζονται ανάμεσα στα υδρογόνα των υδατικών υποκαταστατών και τα επιφανειακά οξυγόνα του οξειδίου. Είναι προφανές ότι για να επιτευχθεί αυτός ο τύπος της ρόφησης θα πρέπει να απομακρυνθούν μόρια ύδατος και από τα δύο προσανατολισμένα επιφανειακά στρώματα ύδατος αλλά όχι και οι υποκαταστάτες του προσροφημένου υδατικού συμπλόκου.

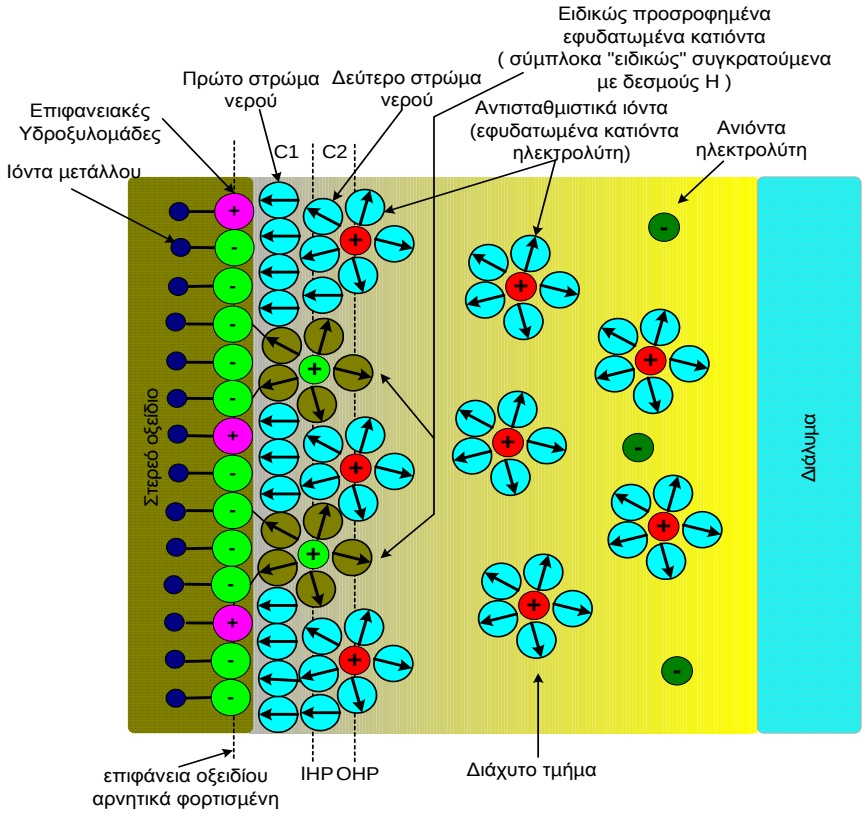
Ο παραπάνω τύπος προσρόφησης είναι μάλλον σπάνιος. Αυτό που συμβαίνει πολύ πιο συχνά είναι πως τα υδατικά σύμπλοκα των μετάλλων, για παράδειγμα Ni(II), Co(II), ή Cu(II) συγκρατούνται στην επιφάνεια με δεσμούς ένταξης, οι οποίοι προϋποθέτουν την ανταλλαγή ενός ή περισσότερων υδατικών υποκαταστατών με αντίστοιχο αριθμό επιφανειακών οξυγόνων, οπότε προκύπτουν αντιστοίχως μονοδοντικά ή πολυδοντικά *επιφανειακά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (inner sphere surface complexes).*

Η περίπτωση της προσρόφησης ενός υδατικού συμπλόκου κάποιου μετάλλου μετάπτωσης, το οποίο σχηματίζει διδοντικό επιφανειακό σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας με τα επιφανειακά οξυγόνα του οξειδίου, απεικονίζεται στο σχήμα 39. Όπως προκύπτει και από τη μελέτη του σχήματος, τα επιφανειακά οξυγόνα έγιναν υποκαταστάτες του επιφανειακού συμπλόκου.

Πίνακας 7. Ιόντα υδατικών διαλυμάτων τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως για τη σύνθεση των στηριγμένων καταλυτών.

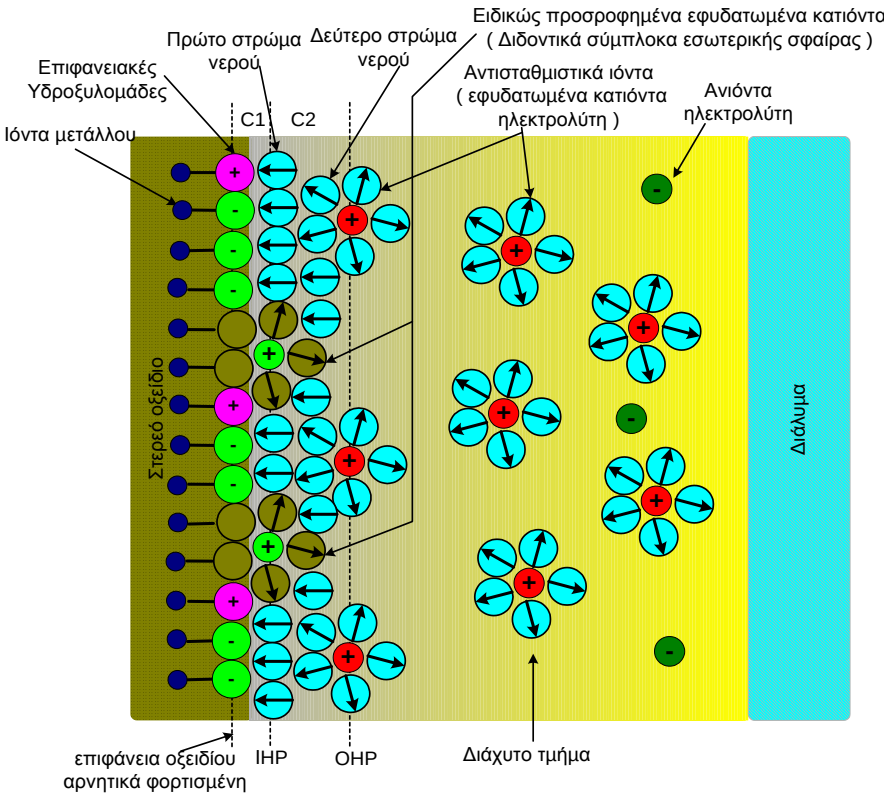
Στοιχείο μετάπτωσης	**Ιοντικά είδη**
Co(II), Ni(II), Cu(II)	$Co(H_2O)_6^{+2}$, $Ni(H_2O)_6^{+2}$, $Cu(H_2O)_6^{+2}$
Cr(VI)	$Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$
Mo(VI)	MoO_4^{2-}, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $HMoO_4^-$, H_2MoO_4 $Mo_7O_{23}(OH)^{5-}$, $Mo_7O_{22}(OH)_2^{4-}$, $Mo_7O_{21}(OH)_3^{3-}$, $Mo_{19}O_{59}^{4-}$
W(VI)	H_2WO_4, WO_4^{2-}, $W_6O_{20}(OH)^{5-}$, $W_{12}O_{39}^{6-}$, $W_{12}O_{41}^{10-}$, $W_7O_{24}^{6-}$
V(V)	VO_4^{3-}, $VO_3(OH)^{2-}$, $V_2O_7^{4-}$, $V_4O_{12}^{4-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, $V_3O_9^{3-}$, $VO_2(OH)_2^-$, $V_{10}O_{27}(OH)^{5-}$, $V_{10}O_{26}(OH)_2^{4-}$, VO_2^+ $VO(OH)_3(aq)$,

Παράλληλα η προσρόφηση όπως αυτή παρουσιάζεται στο σχήμα 39, προϋποθέτει όχι μόνο την απομάκρυνση υδατικών μορίων από τα δύο επιφανειακά στρώματα, αλλά επιπλέον και την απομάκρυνση υδατικών υποκαταστατών. Με αυτό τον τρόπο το μεταλλικό ιόν προσεγγίζει ακόμη περισσότερο στην επιφάνεια σε σχέση με το προσροφημένο μέσω δεσμών υδρογόνου υδατικό σύμπλοκο του σχήματος 38. Είτε πάντως έχουμε προσρόφηση μέσω δεσμών υδρογόνου είτε μέσω δεσμών ένταξης, τα προσροφημένα ιοντικά είδη τα οποία ονομάζονται *ειδικώς προσροφημένα ιόντα (specifically adsorbed ions),* συγκρατούνται πιο κοντά στην επιφάνεια σε σχέση με τα μη ειδικώς προσροφημένα ιόντα. Η απόσταση των ειδικά προσροφημένων ιόντων από την επιφάνεια είναι κατά δύο περίπου υδατικές διαμέτρους μικρότερη από ότι στην περίπτωση των μη ειδικά προσροφημένων. Ο γεωμετρικός τόπος των ειδικώς προσροφημένων ιοντικών ειδών είναι το *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP).*



Σχήμα 38. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης υδατικών συμπλόκων κάποιου μετάλλου, $M(H_2O)_6^{2+}$, τα οποία προσροφώνται «ειδικώς» συγκρατούμενα με δεσμούς υδρογόνου. Επιπλέον δείχνεται και η διάταξη των ιόντων του αδρανούς ηλεκτρολύτη τα οποία προσροφώνται «μη ειδικώς». Η παραπάνω εικόνα αντιστοιχεί στο μοντέλο της τριπλοστοιβάδας αναφορικά με τα ιόντα $M(H_2O)_6^{2+}$ και στο μοντέλο BS ή SGC όσον αφορά τα εφυδατωμένα κατιόντα του αδρανούς ηλεκτρολύτη.

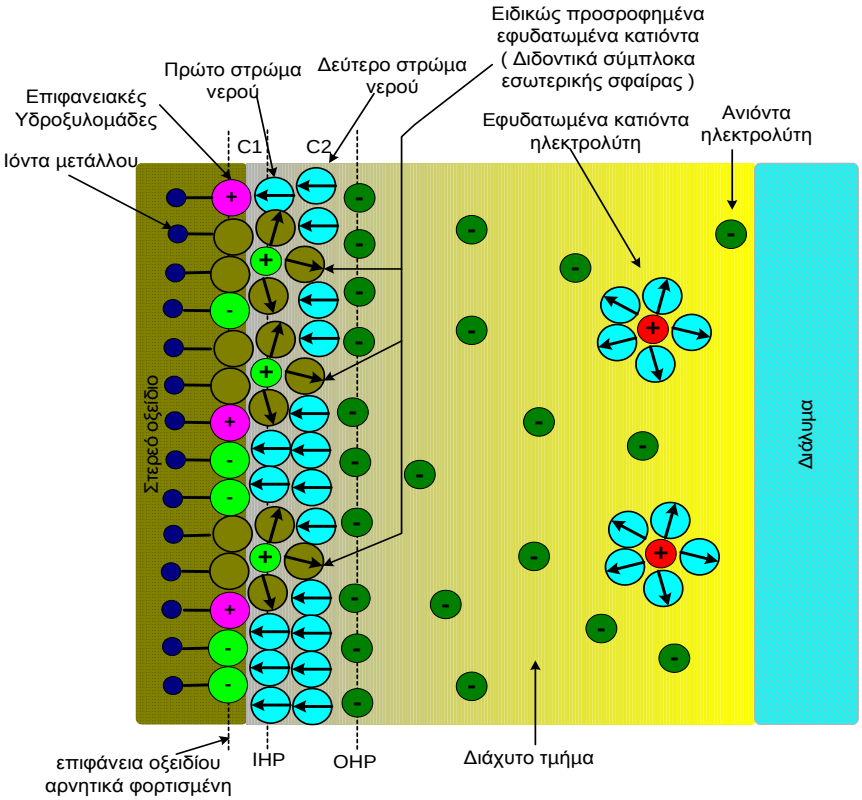
Τη στιγμή που οι δυνάμεις οι οποίες συγκρατούν τα προσροφημένα ιόντα στο IHP δεν είναι ηλεκτροστατικής αλλά χημικής φύσεως, είναι δυνατή η προσρόφηση ακόμα και θετικών ιόντων σε μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια. Και στην περίπτωση αυτή θα υπάρχουν κάποια αρνητικά φορτισμένα οξυγόνα ώστε να χρησιμεύσουν ως υποκαταστάτες στα επιφανειακά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας και πολύ περισσότερο επιφανειακά πρωτόνια για να κάνουν δεσμούς υδρογόνου με τους υδατικούς υποκαταστάτες του προσροφημένου συμπλόκου. Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω γίνεται σαφές γιατί η προσρόφηση δεν είναι αμελητέα στο pzc, όπου η επιφάνεια είναι ηλεκτρικά ουδέτερη ή σε τιμή pH όπου έχει το ίδιο πρόσημο φορτίου με τα προσροφημένα ιόντα.



Σχήμα 39. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης επιφανειακών συμπλόκων κάποιου μετάλλου τα οποία προσροφώνται «ειδικώς» σχηματίζοντας επιφανειακά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας μέσω ανταλλαγής υδατικών υποκαταστατών με επιφανειακά οξυγόνα. Επιπλέον, δείχνεται και η διάταξη των ιόντων του αδρανούς ηλεκτρολύτη τα οποία είναι μη ειδικώς προσροφημένα. Η παραπάνω εικόνα αντιστοιχεί στο μοντέλο της τριπλοστοιβάδας σε ό,τι αφορά τα ιόντα του στοιχείου μετάπτωσης που σχηματίζουν διδοντικά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας και στο μοντέλο BS ή SGC σε ό,τι αφορά τα εφυδατωμένα ιόντα του ηλεκτρολύτη.

Σε ορισμένες περιπτώσεις το θετικό φορτίο που μεταφέρουν τα ειδικώς προσροφημένα ιόντα είναι τόσο μεγάλο έτσι που το συνολικό φορτίο από την επιφάνεια έως και το OHP να γίνεται θετικό, παρά το ότι η επιφάνεια εξακολουθεί να είναι αρνητικά φορτισμένη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χρειάζεται να συσσωρευτούν αρνητικά φορτισμένα αντισταθμιστικά ιόντα στο OHP και στο διάχυτο τμήμα προς διεπιφανειακής περιοχής για να αντισταθμίσουν το συνολικά θετικό φορτίο από την επιφάνεια ως το OHP, παρά το γεγονός ότι η επιφάνεια εξακολουθεί να είναι αρνητικά φορτισμένη. Στο σχήμα 40 απεικονίζεται η διάταξη των

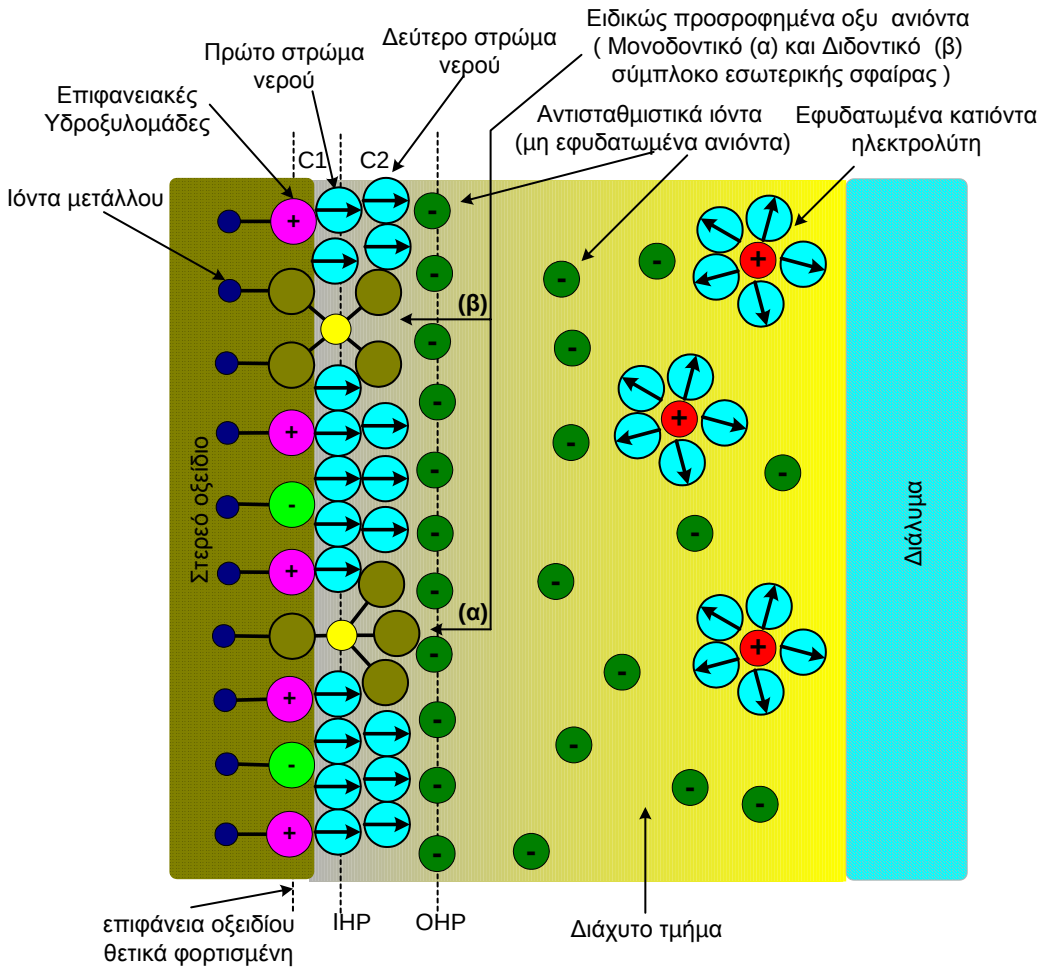
ιόντων για την περίπτωση όπου ο σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας έχει ως αποτέλεσμα την «αναστροφή» του φορτίου η οποία προαναφέρθηκε.



Σχήμα 40. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης των ιόντων στη διεπιφανειακή περιοχή την οποία προκαλεί αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια και σχηματισμός επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας τα οποία μεταφέρουν μεγάλο θετικό φορτίο, με αποτέλεσμα το φορτίο από την επιφάνεια ως το OHP να είναι θετικό. Η παραπάνω εικόνα αντιστοιχεί στο μοντέλο της τριπλοστοιβάδας όσον αφορά τα ιόντα του στοιχείου μετάπτωσης που σχηματίζουν διδοντικά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας και στο μοντέλο BS ή SGC αναφορικά με τα αρνητικά αντισταθμιστικά ιόντα του αδρανούς ηλεκτρολύτη.

Το φαινόμενο της «αναστροφής» του φορτίου εξηγεί γιατί σε ορισμένες περιπτώσεις το φορτίο που προσδιορίζουμε στην επιφάνεια έχει διαφορετικό πρόσημο από το συνολικό φορτίο που προσδιορίζεται από την επιφάνεια έως και το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz. Με ανάλογο τρόπο εξηγείται γιατί η τιμή pH στην οποία μηδενίζεται το επιφανειακό φορτίο

(pzc), δεν είναι η ίδια με εκείνη στην οποία μηδενίζεται το συνολικό φορτίο από την επιφάνεια ως το OHP (iep).



Σχήμα 41. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης των ιόντων στη διεπιφανειακή περιοχή την οποία προκαλεί θετικά φορτισμένη επιφάνεια και σχηματισμός μονοδοντικού (α) ή και διδοντικού (β) συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας με αρνητικά φορτισμένα επιφανειακά οξυγόνα. Επιπλέον φαίνεται και η διάταξη των ιόντων του αδρανούς ηλεκτρολύτη, τα οποία είναι μη ειδικώς προσροφημένα. Η παραπάνω εικόνα αντιστοιχεί στο μοντέλο της τριπλοστοιβάδας αναφορικά με τα ιόντα του στοιχείου μετάπτωσης τα οποία σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας και στο μοντέλο BS ή SGC για τα ιόντα του αδρανούς ηλεκτρολύτη.

Ανάλογες θεωρήσεις μπορούν να γίνουν και για την προσρόφηση των όξυ(πολυ)ανιόντων. Στο σχήμα 41 απεικονίζεται η διάταξη των ιόντων στη διεπιφανειακή περιοχή για μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια, θεωρώντας ότι ένα οξυανιόν (για παράδειγμα

MoO_4^{2-}) προσροφάται στο IHP σχηματίζοντας ένα μονοδοντικό ή και διδοντικό σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας. Προκειμένου να επιτευχθεί ο σχηματισμός του επιφανειακού μονοδοντικού (ή διδοντικού) συμπλόκου, ένας (ή δύο) από τους τέσσερις υποκαταστάτες του MoO_4^{2-} αντιδρούν με ένα (ή δύο) πρωτόνια της επιφάνειας, οπότε αποβάλλονται ένα (ή δύο) OH^-.

Στη παραπάνω περίπτωση θεωρήθηκε πως το αρνητικό φορτίο των προσροφημένων MoO_4^{2-} δεν αρκεί για να αντιστρέψει το θετικό φορτίο της επιφάνειας οπότε χρειάζεται και αντιστάθμιση με αρνητικά ιόντα στο OHP και στο διάχυτο τμήμα της διεπιφανειακής περιοχής .

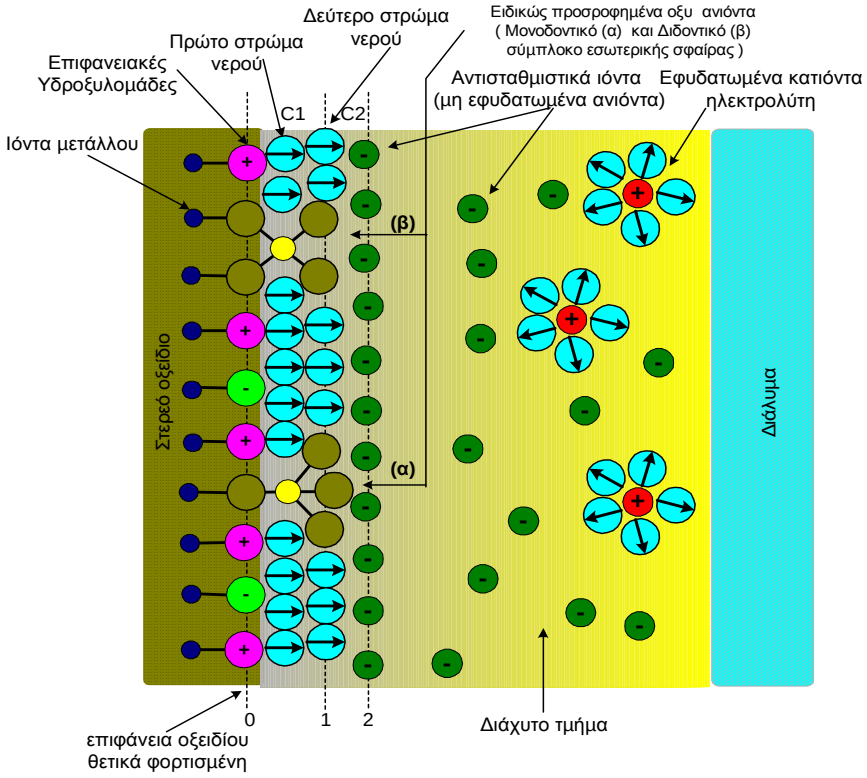
4.6.9 Μοντέλο των τριών επιπέδων (Three Plane Model, TPM)

Όπως αναφέρεται στην προηγούμενη παράγραφο, για τη μελέτη της ειδικής προσρόφησης τόσο των υδατικών συμπλόκων όσο και των οξυανιόντων των στοιχείων μετάπτωσης, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο της τριπλοστοιβάδας. Σύμφωνα με αυτό το φορτίο των ειδικώς προσροφημένων ιόντων θεωρείται σημειακό, εντοπίζεται δηλαδή στο κέντρο βάρους του ιόντος και μάλιστα ο γεωμετρικός τόπος των κέντρων βάρους όλων των ιόντων συγκροτεί το εσωτερικό επίπεδο Helmholtz. Η παραδοχή όμως αυτή, λαμβάνοντας υπόψη τον τρόπο με τον οποίο κατανέμονται κατά Pauling τα φορτία μέσα σε ένα στερεό και επεκτείνοντας την λογική αυτή στα ιοντικά είδη του διαλύματος, φαίνεται εσφαλμένη.

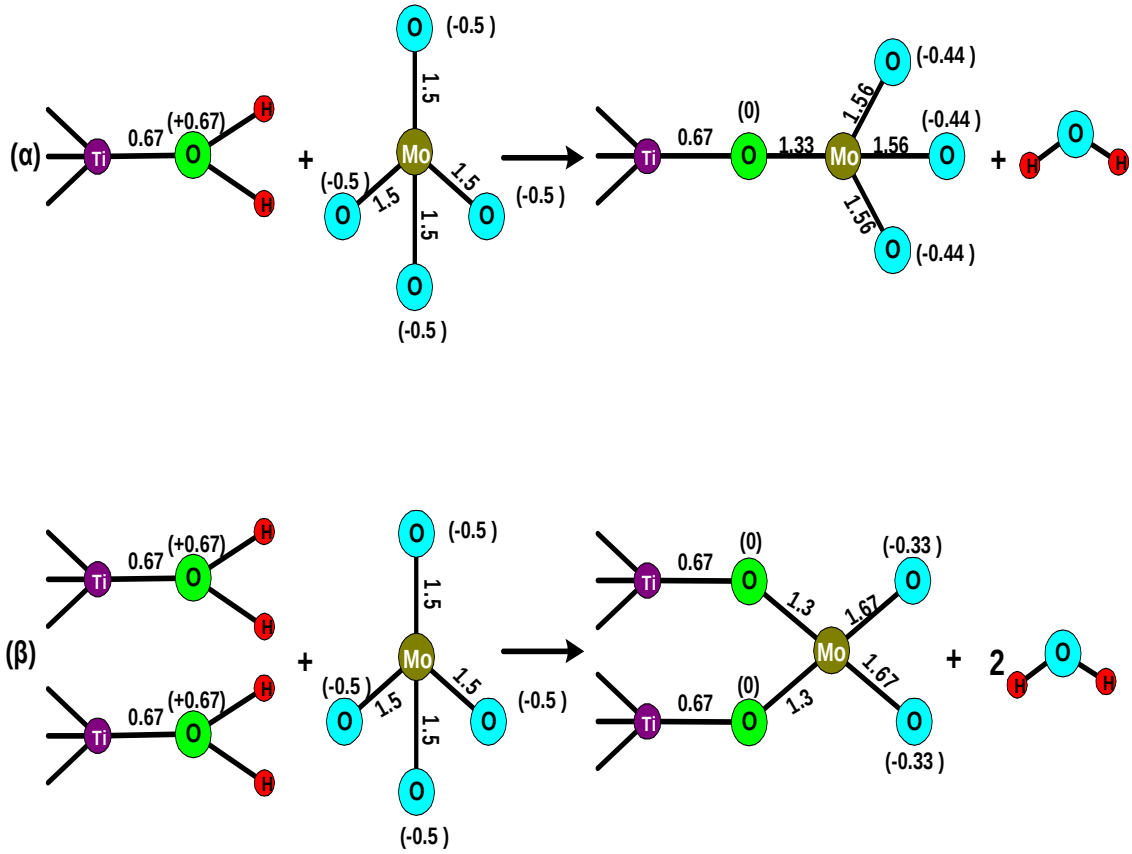
Έτσι οι T. Hiemstra και V. H. Riemsdijk υιοθέτησαν αυτή την κατανομή του φορτίου (Charge Distribution, CD) για τα ειδικώς προσροφημένα ιόντα, όχι όμως και για τα ιόντα του φέροντος ηλεκτρολύτη, τα οποία εξακολουθούν να θεωρούνται ως σημειακά φορτία. Αυτή η διαφορετική αντιμετώπιση δικαιολογείται από το γεγονός ότι τα ειδικώς προσροφημένα ιόντα τα οποία σχηματίζουν επιφανειακά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως «φυσική προέκταση» του στερεού για το οποίο η κατανομή φορτίου είναι γενικότερα αποδεκτή.

Η αποδοχή της ιδέας της κατανομής φορτίου για τα επιφανειακά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας έθεσε αναγκαστικά το θέμα σχετικά με το πόσα και ποιά είναι τα φορτισμένα επίπεδα στη διεπιφανειακή περιοχή. Οι T. Hiemstra και V. H. Riemsdijk πρότειναν ως εναλλακτικό σε σχέση με το μοντέλο της τριπλοστοιβάδας [174] το *μοντέλο των τριών επιπέδων (Three Plane Model)*. Σύμφωνα με αυτό, τα φορτία εντοπίζονται σε τρία διακριτά επίπεδα: στην επιφάνεια (επίπεδο 0), στο επίπεδο των φορτισμένων υποκαταστατών του συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας, που βρίσκονται προς την πλευρά του διαλύματος, για

παράδειγμα H_2O ή O, (επίπεδο 1) και στο OHP (επίπεδο 2) όπου συγκεντρώνονται τα ιόντα του φέροντος ηλεκτρολύτη. Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου των τριών επιπέδων για διδοντικά και μονοδοντικά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας μπορείτε να δείτε στο σχήμα 42.



Σχήμα 42. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης των ιόντων στη διεπιφανειακή περιοχή την οποία προκαλεί θετικά φορτισμένη επιφάνεια και σχηματισμός μονοδοντικού (α) ή και διδοντικού (β) συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας, με αρνητικά φορτισμένα επιφανειακά οξυγόνα. Επιπλέον φαίνεται και η διάταξη των ιόντων του αδρανούς ηλεκτρολύτη, τα οποία είναι μη ειδικώς προσροφημένα. Η παραπάνω εικόνα αντιστοιχεί στο μοντέλο των τριών επιπέδων (TPM), αναφορικά με τα ιόντα του στοιχείου μετάπτωσης που σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας και στο μοντέλο BS ή SGC για τα ιόντα του αδρανούς ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 43. Απεικόνιση του μηχανισμού σχηματισμού επιφανειακού (α) μονοδοντικού και (β) διδοντικού συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας. Τα σύμπλοκα σχηματίζονται μεταξύ του ιόντος MoO_4^{2-} και μίας ή δύο αντίστοιχα επιφανειακών ομάδων τιτανίου ($TiOH_2$). Στο σχήμα φαίνεται επιπλέον και πως το κεντρικό μέταλλο κατανέμει το φορτίο στους υποκαταστάτες του.

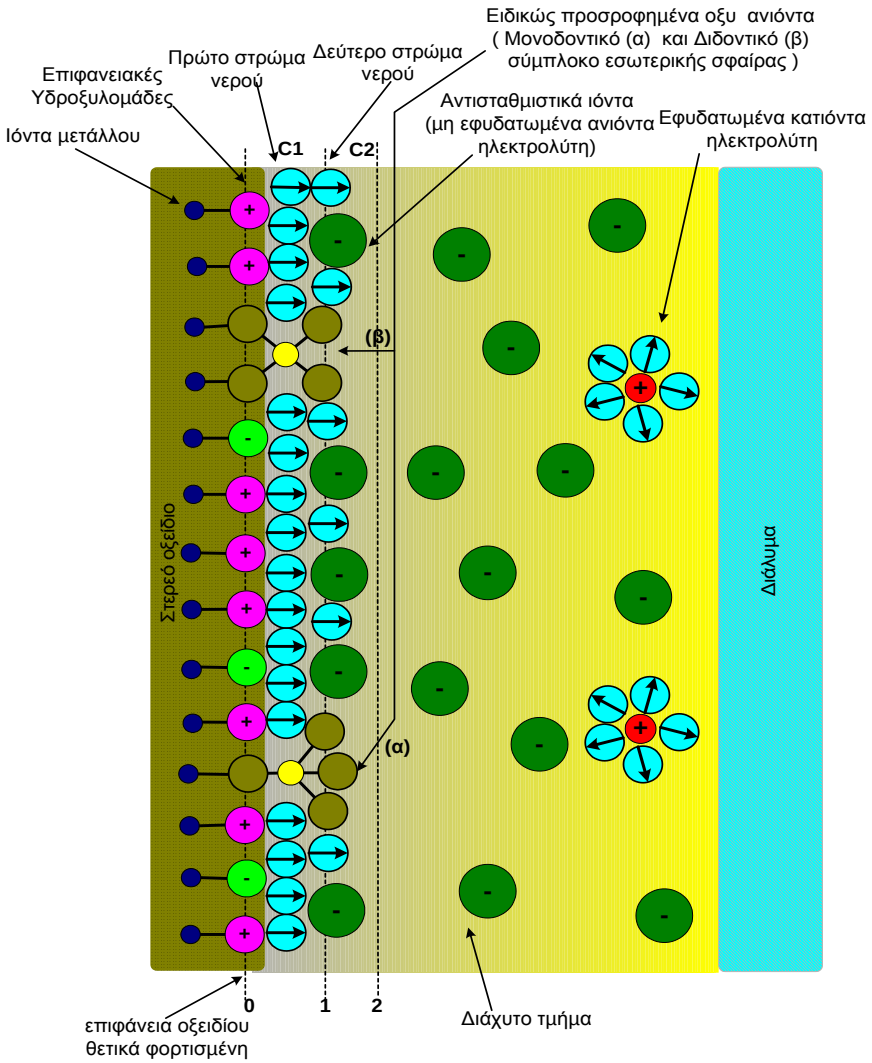
Πρόσφατα οι Bourikas, Hiemstra και Riemsdijk, υιοθετώντας τις παραπάνω ιδέες, μελέτησαν τη ρόφηση ιόντων μολυβδαινίου στην επιφάνεια πολυκρυσταλλικού ανατάση [175]. Διαπίστωσαν πως το μολυβδαίνιο σχηματίζει επιφανειακά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας τα οποία προκύπτουν με αντίδραση μεταξύ των ιόντων MoO_4^{2-} και των απλά συνδεόμενων, αλλά διπλά πρωτονιωμένων επιφανειακών ομάδων τιτανίου ($TiOH_2$). Σε σχετικά υψηλές τιμές pH όπου η συγκέντρωση των ομάδων αυτών είναι χαμηλή σχηματίζονται μονοδοντικά σύμπλοκα, ενώ καθώς το pH κατεβαίνει και αρχίζει να αυξάνεται η συγκέντρωση τους σχηματίζονται περισσότερο διδοντικά σύμπλοκα. Σε κάθε περίπτωση πάντως ο μηχανισμός συνοδεύεται από την αποβολή και των δύο επιφανειακών πρωτονίων καθώς και προς οξυγόνου με φορτίο O^{2-}, δηλαδή τελικά από την αποβολή ενός

μορίου ύδατος. Στο σχήμα 43 που ακολουθεί απεικονίζεται ο μηχανισμός σχηματισμού μονοδοντικού και διδοντικού συμπλόκου, καθώς και η κατανομή του φορτίου του μεταλλικού ιόντος στους υποκαταστάτες του.

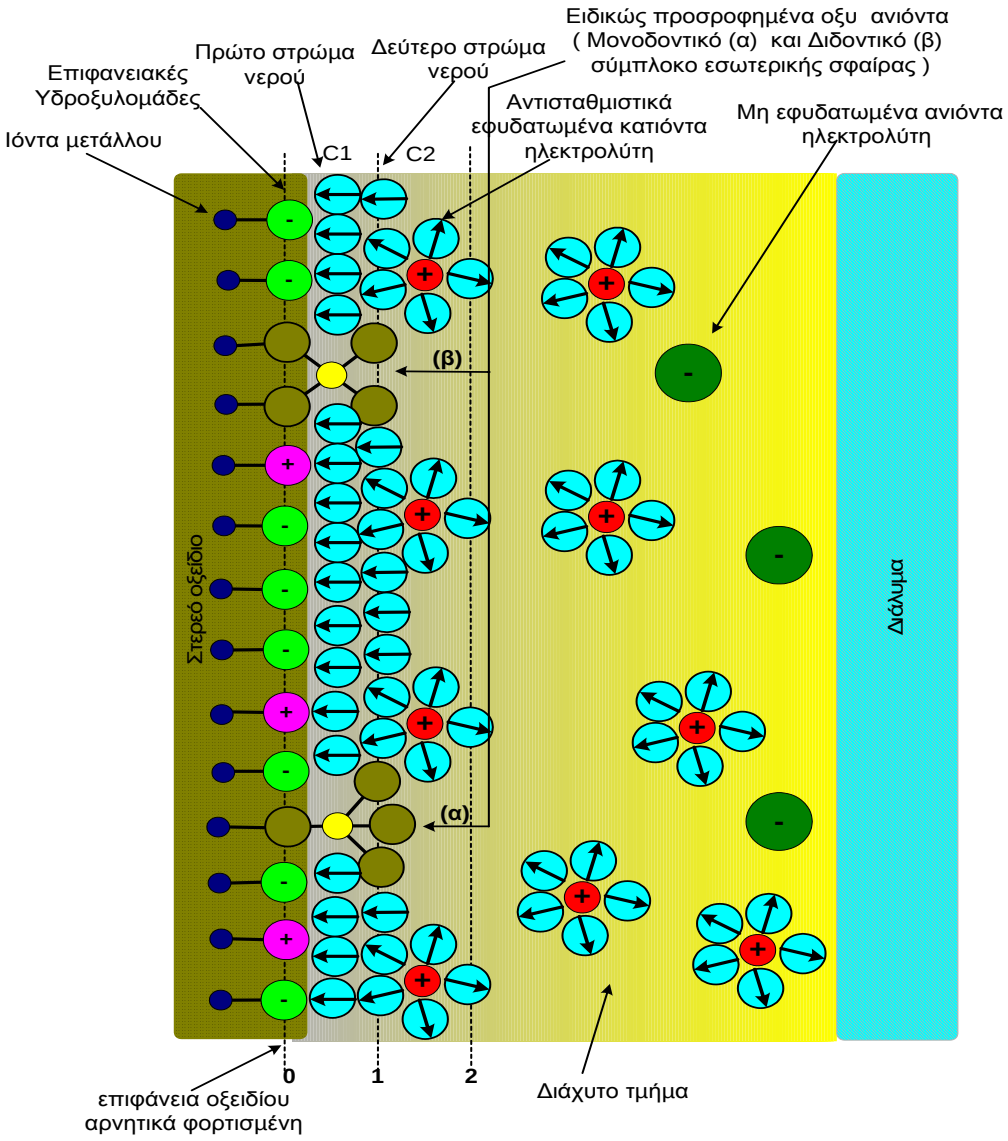
Στο παραπάνω σχήμα πάνω από τους δεσμούς των μορίων αναγράφεται το φορτίο που στέλνει το μεταλλικό ιόν στο οξυγόνο. Χρησιμοποιείται το σθένος δεσμού κατά Pauling και όχι το πραγματικό σθένος δεσμού καθώς δεν ενδιαφέρει εδώ ο προσδιορισμός του logK. Δίπλα από τα οξυγόνα αναγράφονται τα φορτία. Αυτό το φορτίο σε κάθε περίπτωση προκύπτει αν προσθέσουμε στο -2 το φορτίο που του στέλνει το μεταλλικό ιόν καθώς και το φορτίο των πρωτονίων που υπάρχουν. Τα παραπάνω μοντέλα επιφανειακών αντιδράσεων, τα οποία είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα, δείχνουν πως το Mo αποστέλλει στο επιφανειακό οξυγόνο όσο φορτίο είναι απαραίτητο για να γίνει το φορτίο του «μηδέν», κάτι το οποίο για τους ερευνητές θεωρήθηκε ως η ενεργειακά σταθερότερη κατάσταση. Το γεγονός ότι το MO_4^{2-} δεν προσροφάται στις ομάδες Ti_2O αποδόθηκε στο ότι αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόλυτης τιμής του φορτίου των επιφανειακών οξυγόνων [175].

4.6.10 Εξέλιξη του μοντέλου των τριών επιπέδων

Πολύ πρόσφατα οι θεμελιωτές του μοντέλου των τριών επιπέδων (Three Plane Model), αναθεώρησαν το μοντέλο, επεκτείνοντας την ιδέα της κατανομής του φορτίου όχι μόνο στα ειδικώς προσροφημένα ιόντα του μετάλλου μετάπτωσης αλλά και στα ιόντα του φέροντος ηλεκτρολύτη. Τα τελευταία, στην πρώτη εκδοχή του μοντέλου των τριών επιπέδων, θεωρούνταν ως σημειακά φορτία. Η καινούργια εκδοχή του μοντέλου εφαρμόσθηκε στο οξείδιο γοεθίτη (α - FeOOH), σε επαφή με διάφορα ηλεκτρολυτικά διαλύματα [176]. Οι παραπάνω ερευνητές κατόρθωσαν με την περιγραφή λεπτομερών αποτελεσμάτων ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων να δείξουν ότι το φορτίο των ιόντων του φέροντος ηλεκτρολύτη μπορεί να κατανέμεται μεταξύ δύο επιπέδων, ανάλογα με τη φύση του ιόντος. Πιο συγκεκριμένα βρήκαν ότι τα κατιόντα μοιράζουν περισσότερο τμήμα του φορτίου προς στο επίπεδο 1 παρά στο 2, σε σχέση με τα ανιόντα. Στα σχήματα 44 και 45 παριστάνεται η διάταξη των ιόντων στη διεπιφανειακή περιοχή η οποία δημιουργεί αντίστοιχα μια θετικά και μια αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια ενός υδρ(οξειδίου).



Σχήμα 44. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης των ιόντων στη διεπιφανειακή περιοχή την οποία προκαλεί θετικά φορτισμένη επιφάνεια και σχηματισμός μονοδοντικού (α) ή και διδοντικού (β) συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας με επιφανειακά οξυγόνα. Επιπλέον φαίνεται και η διάταξη των ιόντων του αδρανούς ηλεκτρολύτη, τα οποία είναι μη ειδικώς προσροφημένα. Η παραπάνω εικόνα αντιστοιχεί στο μοντέλο των τριών επιπέδων (TPM), τόσο για τα ιόντα του στοιχείου μετάπτωσης, τα οποία σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας, όσο και για τα ιόντα του αδρανούς ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 45. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης των ιόντων στη διεπιφανειακή περιοχή την οποία προκαλεί αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια και σχηματισμός μονοδοντικού (α) ή και διδοντικού (β) συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας με επιφανειακά οξυγόνα. Επιπλέον φαίνεται και η διάταξη των ιόντων του αδρανούς ηλεκτρολύτη τα οποία είναι μη ειδικώς προσροφημένα. Η παραπάνω εικόνα αντιστοιχεί στο μοντέλο των τριών επιπέδων (TPM), τόσο για τα ιόντα του στοιχείου μετάπτωσης, τα οποία σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας, όσο και για τα ιόντα του αδρανούς ηλεκτρολύτη.

4.7 Μελέτη της επιφάνειας της τιτάνιας σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα

4.7.1 Συγκριτική μελέτη των μοντέλων ιονισμού A, B, C και D

Έχοντας ολοκληρώσει την παρουσίαση των μοντέλων για τη διεπιφάνεια, μπορούμε στη συνέχεια να δούμε πώς αυτά συνδυάστηκαν με τα μοντέλα επιφανειακής φόρτισης (μοντέλα A, B, C και D) ώστε να επιτευχθεί μια σύγκριση των τελευταίων. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν καμπύλες ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων σε μια ευρεία περιοχή τιμών pH και σε διάφορες τιμές ιονικής ισχύος για δύο διαφορετικούς ηλεκτρολύτες ($NaNO_3$ και KNO_3), καθώς επίσης και δεδομένα μικροηλεκτροφόρησης και δυναμικού ροής [155].

Λαμβάνοντας υπόψη τις περιγραφές των διεπιφανειακών μοντέλων όπως αυτά παρουσιάστηκαν στις ενότητες 4.6.1 έως και 4.6.10, δεν υπάρχει αμφιβολία πως το καλύτερο μοντέλο για την περιγραφή της διευθέτησης των ιόντων στη διεπιφάνεια δεν είναι άλλο από το μοντέλο των τριών επιπέδων (TPM). Επιπρόσθετα, ο αριθμός των ρυθμιζόμενων παραμέτρων στο μοντέλο αυτό είναι υψηλότερος, καθιστώντας το πιο προσαρμόσιμο σε πειραματικά δεδομένα. Για αυτό ακριβώς το λόγο και τα μοντέλα επιφανειακής φόρτισης A, B, C και D δοκιμάστηκαν πρώτα σε συνδυασμό με τα μοντέλα Stern – Gouy - Chapman (SGC) και Basic Stern (BSM). Στη συνέχεια το πιο πετυχημένο από τα τέσσερα συνδυάστηκε με το μοντέλο των τριών επιπέδων ώστε να διερευνηθεί η διεπιφάνεια τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

Προκειμένου να συγκριθούν τα μοντέλα επιφανειακής φόρτισης A, B, C και D σε συνδυασμό με τα ηλεκτροστατικά μοντέλα SGC και BSM, εισήχθη στους υπολογισμούς μια σειρά σταθερών παραμέτρων οι οποίες έχουν να κάνουν με την τιτάνια που χρησιμοποιήθηκε, τα αιωρήματα τα οποία μελετήθηκαν, καθώς και με τα χρησιμοποιούμενα μοντέλα. Παράλληλα ελήφθησαν υπόψη οι ισορροπίες πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης και οι ισορροπίες οι οποίες σχετίζονται με το σχηματισμό ιοντικών ζευγών. Τα δεδομένα αυτά συνοψίζονται στους πίνακες 5 και 8.

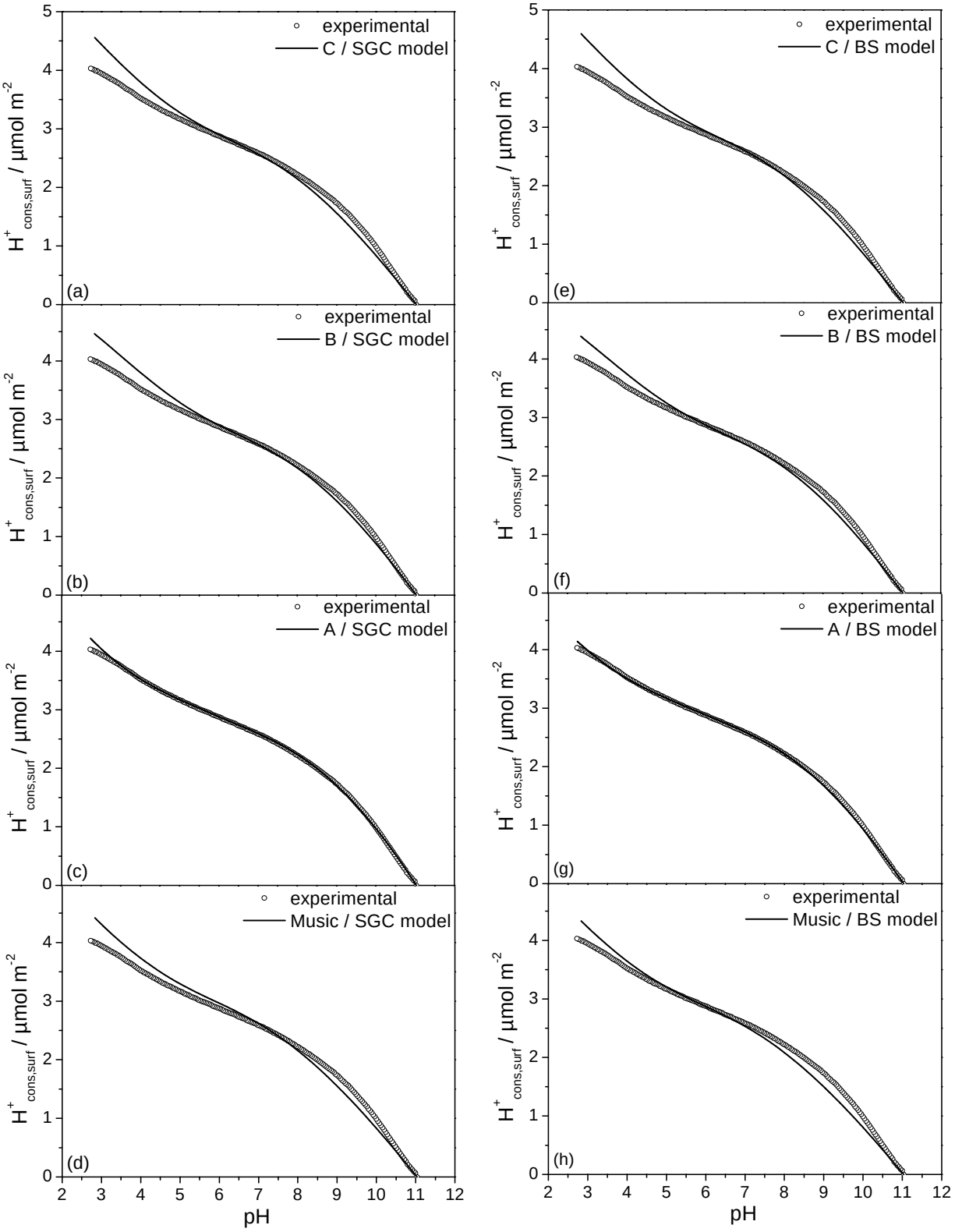
Οι πειραματικές και οι αντίστοιχες υπολογισμένες καμπύλες $H^+_{cons,surf}$ έναντι του pH για τα μοντέλα επιφανειακής φόρτισης A, B, C και D απεικονίζονται στο σχήμα 46. Δείχνουν τη μεταβολή της επιφανειακής συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου τα οποία καταναλώνονται, $H^+_{cons,surf}$, λόγω πρωτονίωσης της επιφάνειας συναρτήσει του pH των αιωρημάτων τα οποία περιέχουν ιόντα νατρίου και νιτρικά ιόντα. Οι πειραματικές καμπύλες προέκυψαν από τις αντίστοιχες καμπύλες ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων. Εύκολα

παρατηρείται πως οι πειραματικές καμπύλες δεν συμπίπτουν με τις αντίστοιχες υπολογισμένες για ολόκληρο το εύρος της περιοχής pH για το μοντέλο «μίας θέσης» C, το μοντέλο «δύο θέσεων» B και το μοντέλο D (Music). Η απόκλιση γίνεται ακόμα πιο εμφανής εφαρμόζοντας το μοντέλο SGC για τη διεπιφάνεια. Η ίδια διαφωνία παρατηρείται και σε άλλες τιμές ιονικής ισχύος. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως το μοντέλο Music περιγράφει ικανοποιητικά καλά τα πειραματικά δεδομένα για μια περιοχή pH από 5 έως 8, σε συμφωνία με προηγούμενα αποτελέσματα [121], αλλά αποτυγχάνει να περιγράψει τις πειραματικές καμπύλες έξω από αυτή την περιοχή.

Πίνακας 8. Ισορροπίες και παράμετροι ηλεκτροστατικών μοντέλων.

Ηλεκτροστατικό μοντέλο	**Παράμετροι**[a]	**Τιμές**
Μοντέλο Stern – Gouy - Chapman (SGC)		
	I	0.017, 0.1 και 0.3 M
	C	ρυθμιζόμενη
Μοντέλο Basic Stern (BS		
$\mathrm{Ti_xOH_y^z + C^+ \xleftrightarrow{K_C} Ti_xOH_y^z - C^+}$ (14)	$\log K_C$	ρυθμιζόμενο
$\mathrm{Ti_xOH_{y+1}^{z+1} + A^- \xleftrightarrow{K_A} Ti_xOH_{y+1}^{z+1} - A^-}$ (15)	$\log K_A$	ρυθμιζόμενο
	I, C	ως ανωτέρω
Μοντέλο Three Plane (TP)		
$\mathrm{Ti_xOH_y^z + C^+ \xleftrightarrow{K_C} Ti_xOH_y^z - C^+}$ (16)	$\log K_C$	ως ανωτέρω
$\mathrm{Ti_xOH_{y+1}^{z+1} + A^- \xleftrightarrow{K_A} Ti_xOH_{y+1}^{z+1} - A^-}$ (17)	$\log K_A$	ως ανωτέρω
	I, C_1, C_2	ως ανωτέρω
	Δz_1, Δz_2	ρυθμιζόμενο

[a]*I: ιονική ισχύς, C: χωρητικότητα του επιπέδου Stern στο μοντέλο BS, C_1,C_2: χωρητικότητες του πρώτου και δευτέρου επιπέδου, αντίστοιχα, της διεπιφάνειας στο μοντέλο TPM, K_C, K_A: σταθερές ισορροπίας ιοντικών ζευγών των υδροξυλίων με κατιόντα (C^+: Na^+ ή K^+) και ανιόντα (A^-: NO_3^-) του ηλεκτρολύτη αντίστοιχα, Δz_1,Δz_2: κατανομή φορτίου των ιόντων του ηλεκτρολύτη ανάμεσα στα επίπεδα 1 και 2 της διεπιφάνειας.*



Σχήμα 46. Οι πειραματικές και οι αντίστοιχες αυτών υπολογισμένες καμπύλες $H^+_{cons,surf}$ συναρτήσει του pH οι οποίες ελήφθησαν για τα μοντέλα επιφανειακής φόρτισης A, B, C και D (Music) σε συνδυασμό με τα ηλεκτροστατικά μοντέλα SGC και BSM.

Σε αντίθεση με τα παραπάνω, το μοντέλο ιονισμού Α εμφανίζει σε μεγάλο βαθμό συμφωνία ανάμεσα στις υπολογισμένες και τις πειραματικές καμπύλες για ολόκληρη την περιοχή των τιμών pH και σε τρεις διαφορετικές τιμές ιονικής ισχύος. Άξιο αναφοράς είναι πως η προσαρμογή επετεύχθη για τις ίδιες σταθερές πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης, ιονικών ζευγών και χωρητικότητας σε αυτές τις τρεις διαφορετικές τιμές. Το γεγονός αυτό αποτελεί ισχυρή ένδειξη πως το μοντέλο επιφανειακού ιονισμού Α συμπίπτει με τον πραγματικό μηχανισμό πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης, οπότε αποτελεί και το μοντέλο το οποίο πρέπει τελικά να επιλεγεί. Τα ίδια συμπεράσματα προκύπτουν στην περίπτωση που αντί για ιόντα νατρίου το υδατικό αιώρημα περιέχει ιόντα καλίου.

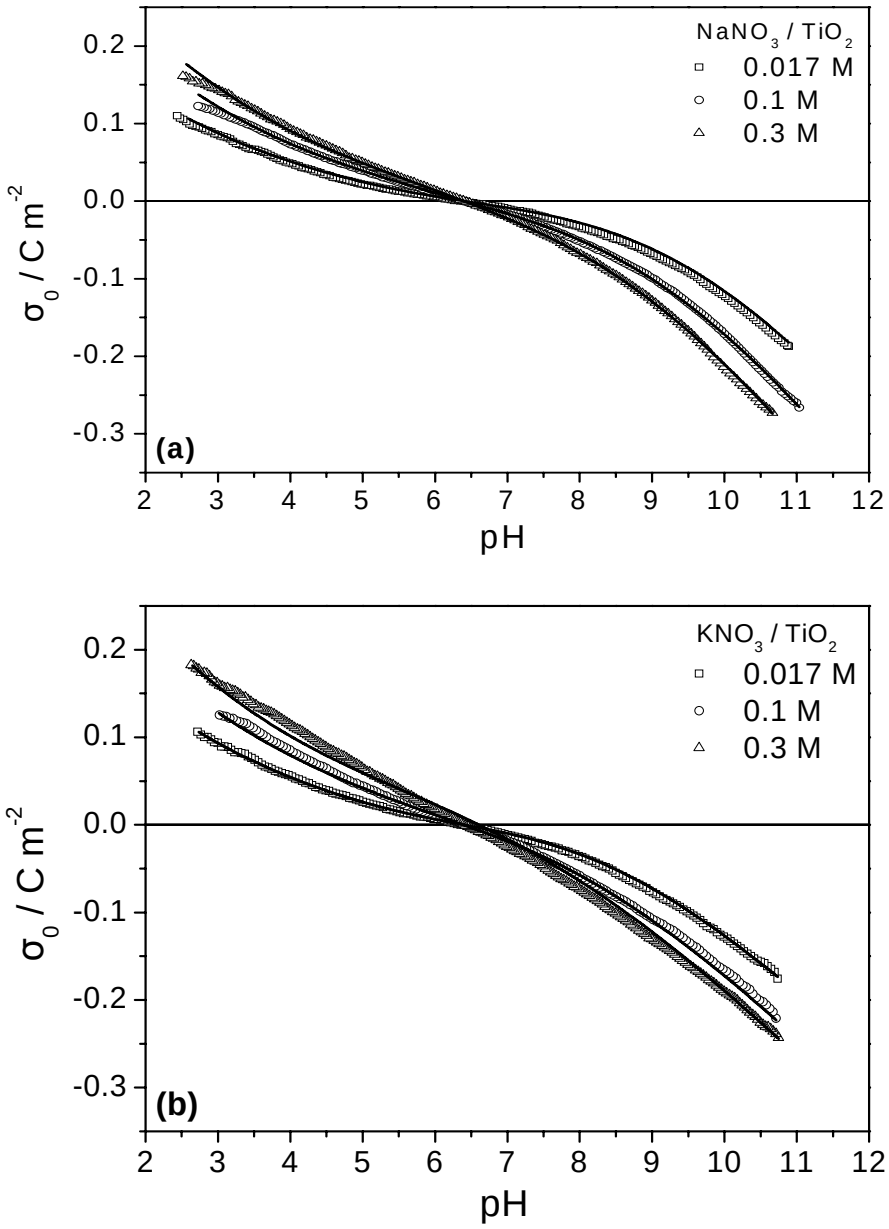
Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί πως η επιλογή του μοντέλου Α εν συγκρίσει με τα άλλα τρία μοντέλα, στηρίχθηκε αποκλειστικά σε αποτελέσματα ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων όπως αυτά παρουσιάζονται στο σχήμα 46. Είναι όμως και ευρέως γνωστό πως η πραγματοποίηση ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων είναι και ο μόνος τρόπος, αυτή τη στιγμή, να δοκιμαστεί πειραματικά ένα μοντέλο επιφανειακής φόρτισης για πολυκρυσταλλικά υλικά. Συνεπώς υπάρχουν και περιθώρια για την περαιτέρω βελτίωσή του στο μέλλον.

4.7.2 Το μοντέλο επιφανειακής φόρτισης Α σε συνδυασμό με το διεπιφανειακό μοντέλο των τριών επιπέδων

Έχοντας πλέον επιλεγεί το πιο κατάλληλο μοντέλο επιφανειακής φόρτισης, ακολούθησε ο συνδυασμός του με το σύγχρονο μοντέλο των τριών επιπέδων για τη διεπιφάνεια. Στο σχήμα 47 παρουσιάζονται οι πειραματικές καμπύλες οι οποίες καταγράφηκαν για υδατικά αιωρήματα που περιέχουν ιόντα νατρίου και καλίου (ως κατιόντα), καθώς και οι αντίστοιχες καμπύλες οι οποίες υπολογίστηκαν με βάση το μοντέλο των τριών επιπέδων.

Όπως προκύπτει και από τη μελέτη του σχήματος επετεύχθη εξαιρετική ταύτιση ανάμεσα στις πειραματικές και τις αντίστοιχες υπολογισμένες καμπύλες για ολόκληρη την κλίμακα pH και για τρεις διαφορετικές τιμές ιονικής ισχύος. Η τιμή του pzc καθορίστηκε σε 6.4, κάτι το οποίο είναι σε συμφωνία με εκείνη που καθορίστηκε με τεχνικές τιτλοδότησης από τον κ. Λυκουργιώτη και τους συνεργάτες του [177, 178]. Οι καλύτερες τιμές για τις ρυθμιζόμενες παραμέτρους συγκεντρώνονται στον πίνακα 9. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως η προσαρμογή ανάμεσα στις πειραματικές και τις θεωρητικές καμπύλες

επιτεύχθηκε για τις ίδιες σταθερές πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης, ιονικών ζευγών και χωρητικότητας για τις τρεις τιμές ιονικής ισχύος.



Σχήμα 47. Πειραματικές (σημεία) και οι αντίστοιχες υπολογισμένες (συνεχείς γραμμές) καμπύλες $H^{+}_{cons,surf}$ συναρτήσει του pH οι οποίες ελήφθησαν για το μοντέλο επιφανειακής φόρτισης Α σε συνδυασμό με το διεπιφανειακό μοντέλο των τριών επιπέδων σε τρεις διαφορετικές τιμές ιονικής ισχύος για τα συστήματα (α) $NaNO_3$ / TiO_2 και (β) KNO_3 / TiO_2.

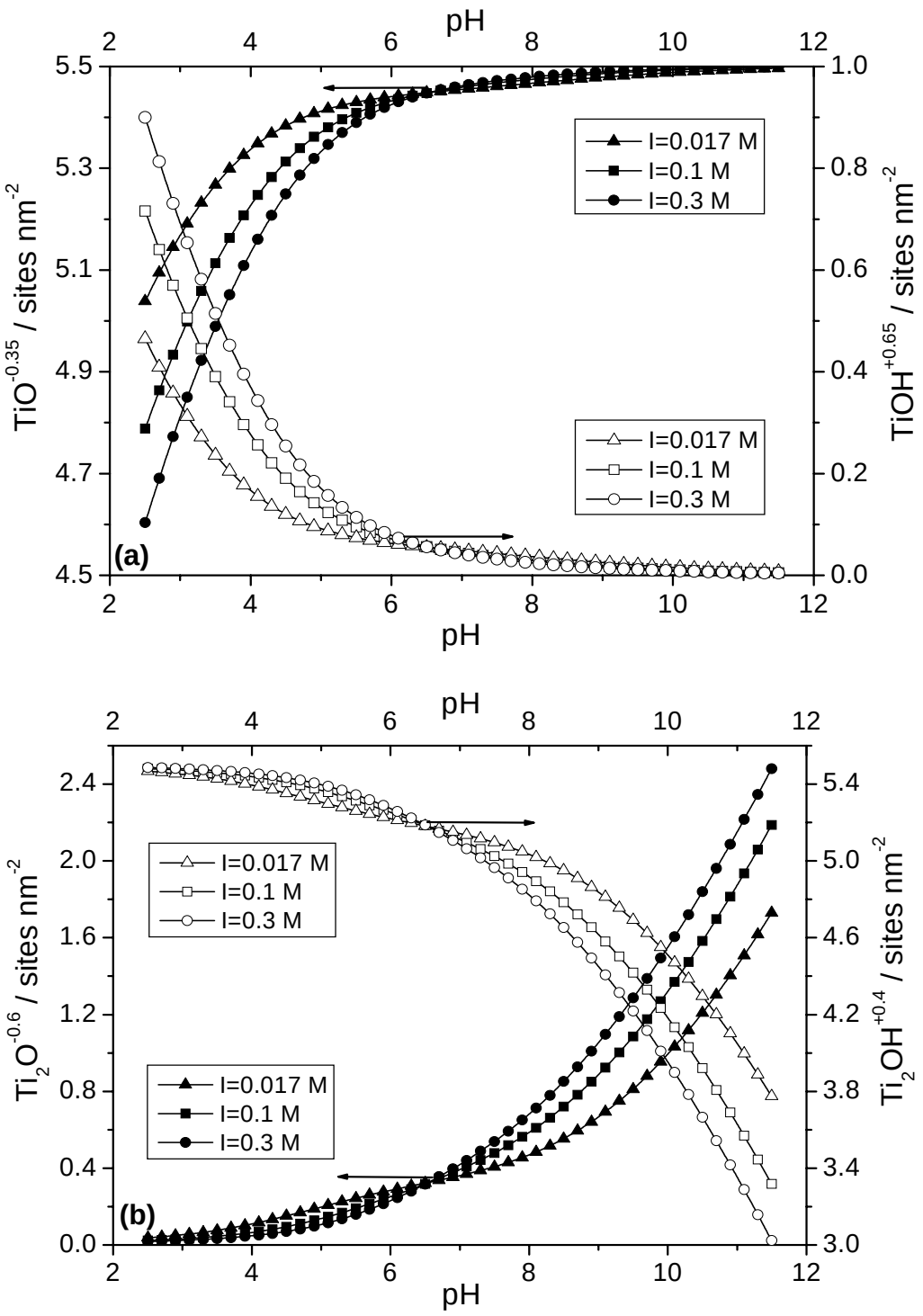
Πίνακας 9. Παράμετροι για την επιφάνεια και τη διαφασική περιοχή οι οποίες εξήχθησαν από την περιγραφή των ποτενσιομετρικών καμπυλών τιτλοδότησης για το συνδυασμό των μοντέλων Α και TPM.

Παράμετρος	**Τιμή**
$\mathrm{Log}K_1$	7.8
$\mathrm{Log}K_2$	4.6
$\mathrm{Log}K_{Na^+(K^+)}$	–1.7 (–1.1)
$\mathrm{Log}K_{NO_3^-}$	–2.3
$\Delta z_{1\ Na^+(K^+)}$	0.7 (0)
$\Delta z_{2\ Na^+(K^+)}$	0.3 (1)
$\Delta z_{1\ NO_3^-}$	–0.7
$\Delta z_{2\ NO_3^-}$	–0.3
C_1 (F m^{-2})	3.2
C_2 (F m^{-2})	4.2

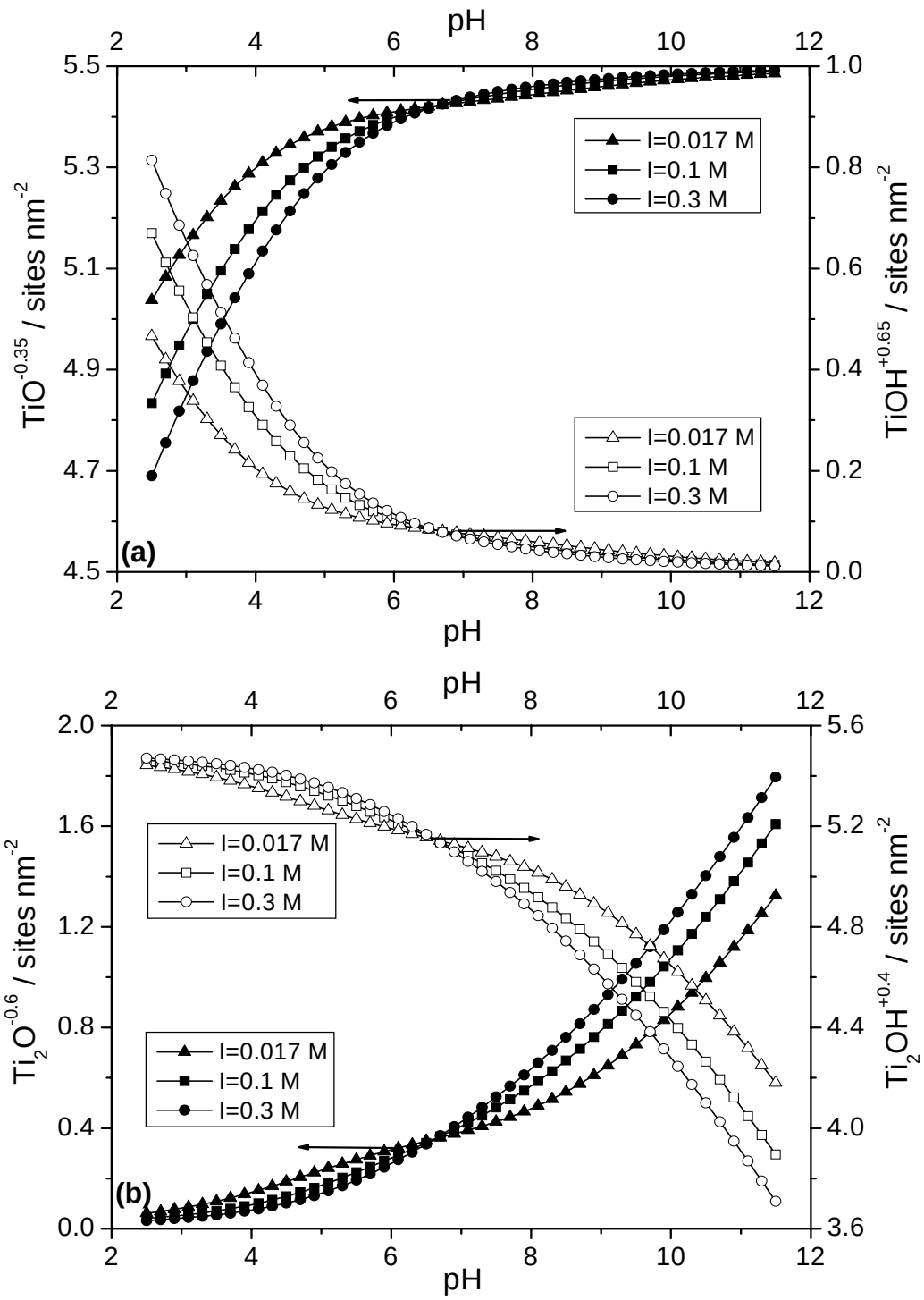
4.7.3 Χαρτογράφηση των επιφανειακών θέσεων πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης της τιτάνιας

Η επιτυχημένη εφαρμογή του συνδυασμού «μοντέλο επιφανειακής φόρτισης Α / μοντέλο τριών επιπέδων» επέτρεψε τον καθορισμό της συγκέντρωσης των πρωτονιωμένων / μη πρωτονιωμένων επιφανειακών οξυγόνων συναρτήσει του pH και της ιονικής ισχύος [155]. Η μεταβολή των τιμών για τα ακραία και τα γεφυρωμένα οξυγόνα απεικονίζεται στο σχήμα 48 για αιωρήματα $NaNO_3$ / TiO_2 και στο σχήμα 49 για αιωρήματα KNO_3 / TiO_2.

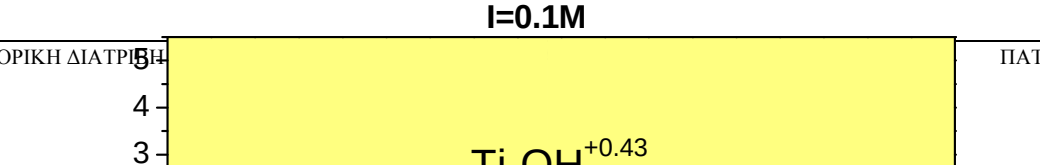
Θα πρέπει να τονίσουμε ιδιαίτερα πως αυτή ήταν η πρώτη φορά που περιγράφηκαν καμπύλες τιτλοδότησης από μοντέλο επιφανειακής φόρτισης το οποίο ενσωμάτωσε τιμές φορτίων για τις επιφανειακές υδροξυλομάδες που προήλθαν από ab - initio κβαντομηχανικούς υπολογισμούς



Σχήμα 48. Μεταβολή της συγκέντρωσης των επιφανειακών πρωτονιωμένων / μη πρωτονιωμένων (α) ακραίων και (β) γεφυρωμένων οξυγόνων συναρτήσει του pH, για το σύστημα $NaNO_3$ / TiO_2 σε τρεις διαφορετικές τιμές ιονικής ισχύος.



Σχήμα 49. Μεταβολή της συγκέντρωσης των επιφανειακών πρωτονιωμένων / μη πρωτονιωμένων (α) ακραίων και (β) γεφυρωμένων οξυγόνων συναρτήσει του pH, για το σύστημα KNO_3 / TiO_2 σε τρεις διαφορετικές τιμές ιονικής ισχύος.



Σχήμα 50. Χάρτης των επιφανειακών θέσεων πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης της τιτάνιας, σε δύο τιμές ιονικής ισχύος του αιωρήματος.

Μελετώντας τα σχήματα 48α και 49α προκύπτει πως για τιμές pH μεγαλύτερες του pzc (δηλαδή μεγαλύτερες από 6.4), το σύνολο σχεδόν των ακραίων οξυγόνων είναι μη πρωτονιωμένα ανεξάρτητα από την ιονική ισχύ. Το ποσοστό των πρωτονιωμένων ακραίων οξυγόνων είναι μικρότερο του 1 %. Σε pH όμως χαμηλότερο από 6.5, η πρωτονίωση των

ακραίων οξυγόνων είναι σημαντική και μάλιστα για μια δεδομένη τιμή pH η έκταση της πρωτονίωσης αυξάνεται με την ιονική ισχύ. Παρόλα αυτά όμως, ακόμα και σε χαμηλά pH τα μη πρωτονιωμένα ακραία οξυγόνα κυριαρχούν. Για παράδειγμα σε αιωρήματα τα οποία περιέχουν ιόντα νατρίου, για pH ίσο με 3 το ποσοστό των πρωτονιωμένων ακραίων οξυγόνων είναι ίσο με 6, 10 και 13 % σε τιμές ιονικής ισχύος ίσες με 0.017, 0.1 και 0.3 M αντίστοιχα. Η παραπάνω συμπεριφορά είναι σε συμφωνία με την σχετικά χαμηλή τιμή η οποία υπολογίστηκε για τη σταθερά πρωτονίωσης των ακραίων οξυγόνων ($\mathrm{Log}K_2 = 4.6$). Η αύξηση της έκτασης της πρωτονίωσης λόγω της ιονικής ισχύος που συνήθως παρατηρείται στη διεπιφάνεια οξειδίου / ηλεκτρολυτικού διαλύματος, μπορεί να ερμηνευτεί ως εξής: σε τιμές pH χαμηλότερες του pzc, όπου η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη, νιτρικά ιόντα συγκεντρώνονται στη διεπιφάνεια για να αντισταθμίσουν το θετικό φορτίο της. Αυτή η συσσώρευση αρνητικών ιόντων στη διαφασική περιοχή διευκολύνει την πρωτονίωση της επιφάνειας.

Παρατήρηση των σχημάτων 48β και 49β οδηγεί στο συμπέρασμα πως η οξεοβασική συμπεριφορά των γεφυρωμένων οξυγόνων είναι αρκετά διαφορετική εκείνης των ακραίων. Όπως προκύπτει και από τα σχήματα, ακόμα και σε pH 10 το μεγαλύτερο ποσοστό των γεφυρωμένων οξυγόνων είναι πρωτονιωμένα. Το ποσοστό αυτό αυξάνεται όσο περισσότερο μειώνεται το pH. Σε τιμές pH μικρότερες του pzc, το ποσοστό των θετικά φορτισμένων γεφυρωμένων οξυγόνων είναι μεγαλύτερο του 95 %. Η συμπεριφορά αυτή αντικατοπτρίζει τη σχετικά μεγάλη τιμή της σταθεράς πρωτονίωσης αυτού του είδους των οξυγόνων ($\mathrm{Log}K_1 = 7.8$). Για τιμές pH μεγαλύτερες του pzc, η επίδραση της ιονικής ισχύος στην ισορροπία πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης είναι ξεκάθαρη. Για μια δεδομένη τιμή pH ο βαθμός πρωτονίωσης μειώνεται όσο αυξάνεται η ιονική ισχύς. Για παράδειγμα σε αιωρήματα τα οποία περιέχουν ιόντα νατρίου, για pH ίσο με 10, το ποσοστό των πρωτονιωμένων γεφυρωμένων οξυγόνων είναι ίσο με 82, 76 και 72 % σε τιμές ιονικής ισχύος ίσες με 0.017, 0.1 και 0.3 M αντίστοιχα. Η μείωση της έκτασης της πρωτονίωσης συναρτήσει της ιονικής ισχύος συνήθως παρατηρείται σε pH μεγαλύτερα από το pzc. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι σε αυτή την περιοχή pH η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη. Συνεπώς ιόντα νατρίου συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια προκαλώντας την ανάπτυξη ενός τοπικού θετικού φορτίου, το οποίο απωθεί τα πρωτόνια και εμποδίζει την πρωτονίωση.

Τέλος, θα πρέπει να τονίσουμε ότι η χαρτογράφηση του σχήματος 50, στο οποίο απεικονίζονται οι θέσεις πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης της τιτάνιας είναι ένα σημαντικό επίτευγμα. Μέσω αυτού είναι δυνατός ο καθορισμός του τρόπου διεπιφανειακής εναπόθεσης και της τοπικής δομής των ιονικών ειδών των μετάλλων μετάπτωσης (τα οποία περιέχουν το

καταλυτικά ενεργό στοιχείο) που εναποτίθενται στη διεπιφάνεια «τιτάνιας / διαλύματος εμποτισμού» για δεδομένες τιμές pH και ιονικής ισχύος. Συνεπώς είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για το λεπτομερή σχεδιασμό της παρασκευής ενός στηριγμένου καταλύτη [17, 179, 180].

4.7.4 Εντοπισμός της θέσης των αντισταθμιστικών και ομόσημων ιόντων στη διεπιφάνεια

Η εφαρμογή του μοντέλου των τριών επιπέδων καθιστά δυνατή τη διερεύνηση της θέσης των αντισταθμιστικών και ομόσημων ιόντων μέσα στη διεπιφάνεια. Ξεκινώντας με τη μελέτη της συμπαγούς περιοχής της διεπιφάνειας και ακολουθώντας το μοντέλο των τριών επιπέδων, προκύπτει πως το φορτίο στην περιοχή αυτή βρίσκεται σε τρία διαφορετικά επίπεδα. Στην επιφάνεια (επίπεδο 0), στο επίπεδο 1 και στο επίπεδο 2 (σχήμα 42). Τα αντισταθμιστικά ιόντα σχηματίζουν ζεύγη με αντίθετα φορτισμένες επιφανειακές θέσεις (εξισώσεις 13 και 14) και το φορτίο τους μοιράζεται στα επίπεδα 1 και 2. Τα εναπομείναντα αντισταθμιστικά και τα ομόσημα φορτισμένα ιόντα βρίσκονται στο διάχυτο τμήμα της διεπιφάνειας. Ο πίνακας 9 παρουσιάζει συγκεντρωτικά το ποσοστό του φορτίου κάθε είδους ιόντος το οποίο βρίσκεται στα επίπεδα 1 και 2. Αναφορικά με τα ιόντα νατρίου και τα νιτρικά , προκύπτει πως ένα ποσοστό 70 % του φορτίου τους βρίσκεται στο επίπεδο 1 και το υπόλοιπο 30 % στο επίπεδο 2. Συνεπώς αντλείται το συμπέρασμα πως τα ιόντα αυτά βρίσκονται ανάμεσα στα επίπεδα 1 και 2 και πλησιέστερα στο επίπεδο 1. Σε αντιδιαστολή με τα παραπάνω, το σύνολο σχεδόν του φορτίου των ιόντων καλίου βρίσκεται στο επίπεδο 2 οπότε και τα ιόντα αυτά βρίσκονται στο επίπεδο αυτό. Η διευθέτηση των ιόντων όπως περιγράφηκε ως τώρα απεικονίζεται στο σχήμα 51. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως σχεδόν παρόμοια αποτελέσματα δημοσιεύτηκαν από τον Rahnemaie και τους συνεργάτες του σε μια πρόσφατη μελέτη [176] με θέμα τις θέσεις ενός αριθμού μονοσθενών ηλεκτρολυτικών ιόντων στη διεπιφάνεια «γοεθίτη / ηλεκτρολυτικού διαλύματος».

Προκειμένου να υπολογιστεί η απόσταση των προαναφερθέντων ιόντων από την επιφάνεια, πρέπει πρώτα να εκτιμηθεί η απόσταση ανάμεσα στην επιφάνεια και το επίπεδο 1 και εκείνη ανάμεσα στα επίπεδα 1 και 2. Οι αποστάσεις αυτές είναι δυνατόν να προσεγγιστούν με τη χρήση της παρακάτω σχέσης η οποία συσχετίζει τις χωρητικότητες C_1 και C_2 με τις αντίστοιχες αποστάσεις d_1 και d_2.

$$C_{1(2)} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,1(2)}}{d_{1(2)}} \quad (18)$$

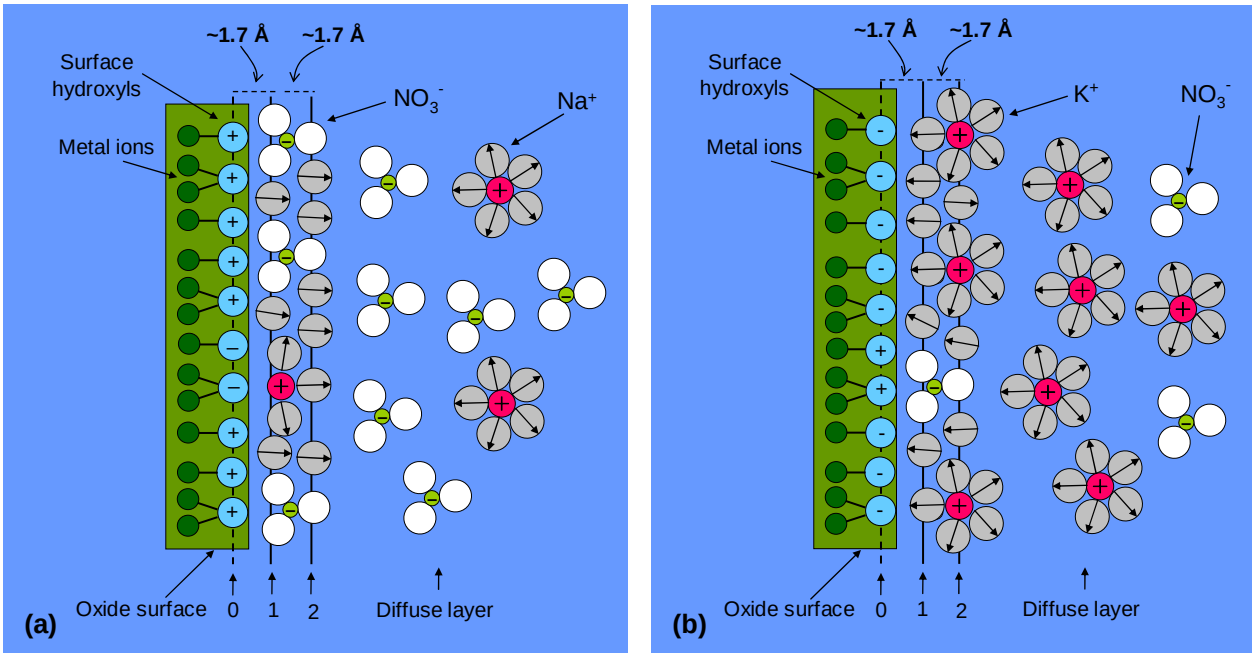
Στην εξίσωση 18 ε_0 και $\varepsilon_{r,1}$, $\varepsilon_{r,2}$ είναι αντίστοιχα η απόλυτη διηλεκτρική σταθερά (8.85×10^{-12} C V^{-1} m^{-1}) και οι μέσες σχετικές διηλεκτρικές σταθερές ανάμεσα στα επίπεδα 0, 1 και 1, 2. Όπως είναι και προφανές για τη συνολική απόσταση (ή χωρητικότητα) ισχύει ότι:

$$d = d_1 + d_2 \text{ or } 1 / C = 1 / C_1 + 1 / C_2 \quad (19)$$

Η τιμή της $\varepsilon_{r,2}$ θεωρείται ίση με εκείνης του νερού στον κύριο όγκο του διαλύματος ($\varepsilon_{r,2}$ = 80) τη στιγμή που πρόσφατες μελέτες [145] φαίνεται να υποστηρίζουν πως δεν υπάρχουν στοιχεία για οργανωμένα επίπεδα μορίων ύδατος πέρα από το πρώτο υδατικό επίπεδο στη διεπιφάνεια «TiO_2 / υδατικό διάλυμα». Αντιθέτως για τη σταθερά $\varepsilon_{r,1}$ υιοθετείται μια πιο χαμηλή τιμή ($\varepsilon_{r,1}$ = 60) [181] λόγω της διευθέτησης των μορίων ύδατος στο πρώτο υδατικό επίπεδο. Χρησιμοποιώντας αυτές τις τιμές καθώς και τις τιμές χωρητικότητας του πίνακα 9, υπολογίζονται με τη βοήθεια της εξίσωσης (18) οι εξής αποστάσεις: d_1 = 1.7 Å και d_2 = 1.7 Å. Συνεπώς το πλάτος ολόκληρης της συμπαγούς περιοχής της διεπιφάνειας ισούται περίπου με 3.4 Å και η αντίστοιχη συνολική χωρητικότητα ίση με 1.8 F m^{-2}. Η σχετικά μικρή τιμή η οποία βρέθηκε για την d_1, αποτελεί ένδειξη πως τα αντισταθμιστικά ιόντα που σχηματίζουν ιοντικά ζεύγη πιθανότατα πλησιάζουν πολύ κοντά στην επιφάνεια (σχήμα 51). Όσον αφορά τα ιόντα νατρίου ειδικότερα, τα οποία βρέθηκαν κυρίως στο επίπεδο 1 της διεπιφάνειας, η προσέγγισή τους στην επιφάνεια μπορεί να συνοδεύεται από μερική αφυδάτωση (σχήμα 51(α)).

Πρόσφατα ο Predota και οι συνεργάτες του διεξήγαγαν μια σειρά μοριακών δυναμικών προσομοιώσεων της διαφασικής δομής της επιφάνειας (1 1 0) του ρουτηλίου σε επαφή με νερό [141, 144, 148, 149]. Υπολόγισαν μια απόσταση ανάμεσα στα ακραία επιφανειακά οξυγόνα και τα οξυγόνα του πρώτου υδατικού επιπέδου ίση με 1.8 Å. Επιπρόσθετα η απόσταση ανάμεσα στα τελευταία οξυγόνα και σε εκείνα του δεύτερου υδατικού επιπέδου βρέθηκε να ισούται με 1.0–2.4 Å. Οι τιμές αυτές είναι εξαιρετικά κοντά στις αντίστοιχες που υπολογίστηκαν παραπάνω (1.7 Å και 1.7 Å). Παράλληλα υπολογίστηκε η θέση διαφόρων ιόντων τα οποία ήταν προσροφημένα στην προαναφερθείσα επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, η θέση των ιόντων νατρίου προσδιορίστηκε κοντά στην επιφάνεια, σε μια απόσταση περίπου ίση με 1.0–1.8 Å από τα επιφανειακά οξυγόνα (αναλόγως με την τοπική δομή), ενώ βρέθηκε

πως ήταν και μερικώς αφυδατωμένα. Το μεγαλύτερο ποσοστό τους σχηματίζει διδοντικά σύμπλοκα σε απόσταση 1.25–1.75 Å από τα επιφανειακά οξυγόνα. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με την εικόνα η οποία σχηματίστηκε. όσον αφορά τις θέσεις των αντισταθμιστικών ιόντων νατρίου στη διεπιφάνεια «TiO_2 / ηλεκτρολυτικού διαλύματος» όπως απεικονίζεται στο σχήμα 51(α).



Σχήμα 51. Σχηματική απεικόνιση της διευθέτησης των ιόντων στη διεπιφάνεια (α) «$NaNO_3$ / TiO_2» στην περίπτωση θετικά φορτισμένης επιφάνειας και (β) «KNO_3 / TiO_2» στην περίπτωση αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας.

Οι Tilocca και Selloni [127, 128] μελέτησαν συστηματικά τη δομή και την δραστικότητα λεπτών υδατικών στρωμάτων στην (1 0 1) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση διεξάγοντας θεωρητικούς υπολογισμούς. Βρήκαν πως το πρώτο υδατικό επίπεδο είναι σε απόσταση 1–2 Å από την επιφάνεια και το δεύτερο 1.5–4.5 Å από αυτή. Οι αποστάσεις αυτές συμφωνούν επίσης σε μεγάλο βαθμό με τις τιμές οι οποίες υπολογίστηκαν παραπάνω αναφορικά με την απόσταση από την επιφάνεια του πρώτου (περίπου 1.7 Å) και του δεύτερου υδατικού επιπέδου (περίπου 3.4 Å).

Αξίζει να σημειωθεί πως οι προαναφερθείσες τιμές οι οποίες προέκυψαν θεωρητικά από μοριακές δυναμικές προσομοιώσεις επιβεβαιώθηκαν περαιτέρω από πειραματικά αποτελέσματα. Θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση (TPD) και πειράματα στερεάς φάσης ^{1}H NMR αποδείχτηκαν εξαιρετικά χρήσιμα προς αυτή την κατεύθυνση. Πιο συγκεκριμένα, οι

καμπύλες TPD των υδατικών μορίων παρείχαν μια εικόνα σε γενικές γραμμές συμβατή με τους DFT υπολογισμούς για τα υδατικά είδη τα οποία σχηματίζονται στα επίπεδα πάνω από την (1 0 1) επιφάνεια του ανατάση, καθώς επίσης και με τις αποστάσεις αυτών των επιπέδων από την επιφάνειά του. Μια παρόμοια εικόνα προκύπτει από τα πειράματα στερεάς φάσης ^{1}H NMR τα οποία πραγματοποιήθηκαν στον αέρα και σε θερμοκρασία δωματίου σε τιτάνια πλούσια σε ανατάση [136]. Τα πειράματα αυτά μάλιστα έδειξαν την παρουσία τριών διαφορετικών επιπέδων μορίων ύδατος, με συνεχώς μειούμενη σταθερότητα και αυξανόμενη κινητικότητα πηγαίνοντας από το εσώτερο στο εξώτερο επίπεδο. Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, συμπεραίνει κανείς πως τόσο οι υπολογισμοί DFT όσο και τα συναφή πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με την εικόνα η οποία παρουσιάζεται στο σχήμα 51, όσον αφορά τη θέση των δύο πρώτων υδατικών επιπέδων όπως επίσης και των ιόντων νατρίου. Παρόμοια θεωρητικά και πειραματικά αποτελέσματα για τη θέση νιτρικών ιόντων είτε ιόντων καλίου δεν έχουν δημοσιευθεί ως τώρα. Επομένως δεν είναι ακόμα δυνατή η πραγματοποίηση συγκρίσεων για τα ιόντα αυτά.

5. Προσδιορισμός φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των οξειδίων - φορέων

Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των οξειδίων – φορέων είναι εξαιρετικά σημαντικός γιατί καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την φύση της διεπιφανειακής περιοχής η οποία αναπτύσσεται μεταξύ αυτών και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Τα χαρακτηριστικά αυτά διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Στα φυσικά χαρακτηριστικά των οξειδίων – φορέων, στα οποία περιλαμβάνονται η ειδική επιφάνεια, η κατανομή του μεγέθους και του όγκου των πόρων, η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων και το μέγεθος των κρυσταλλιτών των οξειδίων – φορέων.
- Στα χημικά χαρακτηριστικά των οξειδίων στα οποία συγκαταλέγονται το σημείο μηδενικού φορτίου, το ισοηλεκτρικό σημείο και η οξεοβασική συμπεριφορά του οξειδίου – φορέα.

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετηθούν τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθώς και οι εφαρμοζόμενες μέθοδοι προσδιορισμού τους.

5.1 Προσδιορισμός φυσικών χαρακτηριστικών των οξειδίων - φορέων

Η ειδική επιφάνεια των στηριγμένων καταλυτών καθορίζεται από εκείνη των φορέων τους. Συνεπώς έχει πολύ μεγάλη σημασία για την καταλυτική τους συμπεριφορά, ορίζοντας των αριθμό των δραστικών θέσεων των καταλυτών και επηρεάζοντας την ταχύτητα μεταφοράς των αντιδρώντων προς την εσωτερική καταλυτική επιφάνεια.

5.1.1 Προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας

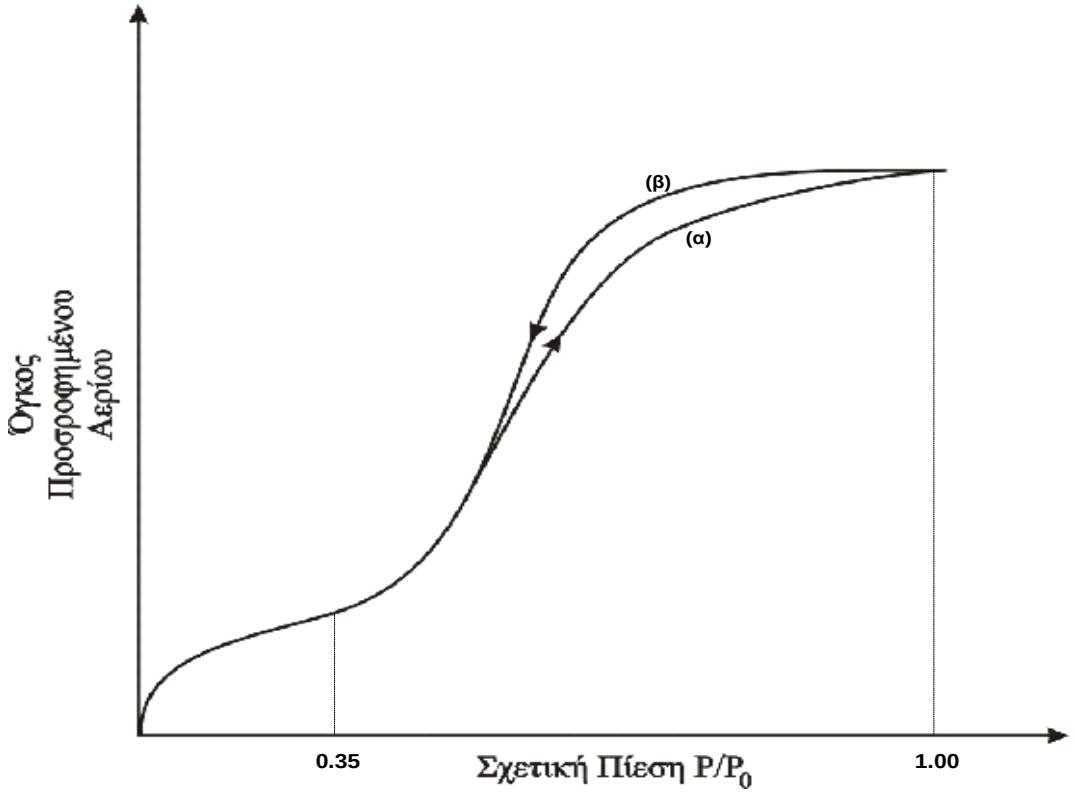
Το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας των στερεών καταλυτών οφείλεται στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων τους. Αυτή με τη σειρά της εξαρτάται από τον αριθμό και το μέγεθος των πόρων τους οποίους διαθέτει ένας στερεός καταλύτης. Όσο αυξάνεται ο αριθμός και μειώνεται το μέγεθος των πόρων του, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ειδική επιφάνειά του. Η ειδική επιφάνεια (Specific Surface Area, SSA), ορίζεται ως η επιφάνεια του καταλύτη ανά μονάδα μάζας και εκφράζεται συνήθως σε τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο ($m^2\ g^{-1}$).

Μια μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmett και Teller (μέθοδος B.E.T.) [182] και βασίζεται στη φυσική προσρόφηση κάποιου αδρανούς αερίου σε χαμηλή και σταθερή θερμοκρασία για την μέτρηση της επιφάνειας του πορώδους υλικού. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η επιφάνεια του πορώδους υλικού προσδιορίζεται από την ποσότητα ενός αδρανούς αερίου η οποία προσροφάται σε ατμοσφαιρική πίεση. Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιείται είναι συνήθως το άζωτο. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η προσρόφηση είναι συνήθως η θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K). Κατά την προσρόφηση χρησιμοποιείται συνήθως μείγμα αζώτου με ήλιο.

Αν επομένως μια επιφάνεια σε θερμοκρασία υγρού αζώτου έρθει σε επαφή με ένα μείγμα He - N_2, τότε μόρια αζώτου θα προσροφηθούν στην επιφάνεια αυτή. Το ποσό το αζώτου το οποίο θα προσροφηθεί εξαρτάται από το μέγεθος της επιφάνειας και από την μερική πίεση του αζώτου στο μείγμα. Η εξάρτηση του όγκου V του αζώτου που προσροφάται σε δεδομένη μάζα στερεού καταλύτη και σταθερή θερμοκρασία, από τον λόγο P / Po, όπου P η πίεση του αζώτου και Po η τάση των ατμών του υγρού αζώτου, απεικονίζεται στο σχήμα 52.

Με αύξηση της μερικής πίεσης η ποσότητα του αζώτου η οποία προσροφάται αυξάνεται. Αρχικά, όταν δηλαδή η πίεση του αζώτου στο μείγμα είναι χαμηλή, με την αύξησή της αυξάνει η κάλυψη της επιφάνειας του υλικού από τα μόρια του αζώτου. Η αύξηση της κάλυψης συνεχίζεται έως ότου καλυφθεί όλη η επιφάνεια από ένα στρώμα

αζώτου (μονοστρωματική κάλυψη). Επιπλέον αύξηση της μερικής πίεσης του αζώτου οδηγεί στο σχηματισμό πολυστρωμάτων. Η πολυστρωματική αυτή προσρόφηση εξηγεί και την απότομη αύξηση του προσροφημένου όγκου στην περιοχή τιμών P / Po από 0.35 έως 1. Όταν η πίεση του αζώτου στο μείγμα φτάσει κοντά στη τάση ατμών του υγρού αζώτου (P / Po = 1) τότε συμβαίνει υγροποίηση του αζώτου στους πόρους της επιφάνειας. Η περιεκτικότητα του μείγματος ηλίου - αζώτου σε άζωτο το οποίο χρησιμοποιούμε για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας του υλικού, βρίσκεται στη περιοχή μερικών πιέσεων αζώτου 0.05 - 0.35. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η δημιουργία πολυστρωμάτων αλλά και η πιθανή υγροποίηση του αζώτου μέσα στους πόρους του υλικού.



Σχήμα 52. Πειραματική ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης (α) και εκρόφησης (β) αζώτου στην επιφάνεια ενός στερεού καταλύτη σε θερμοκρασία 77,4 K.

Η αρχή της μεθόδου είναι ο προσδιορισμός της απαιτούμενης για μονοστρωματική κάλυψη, ποσότητας αζώτου. Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται με τη χρήση της εξίσωσης (20).

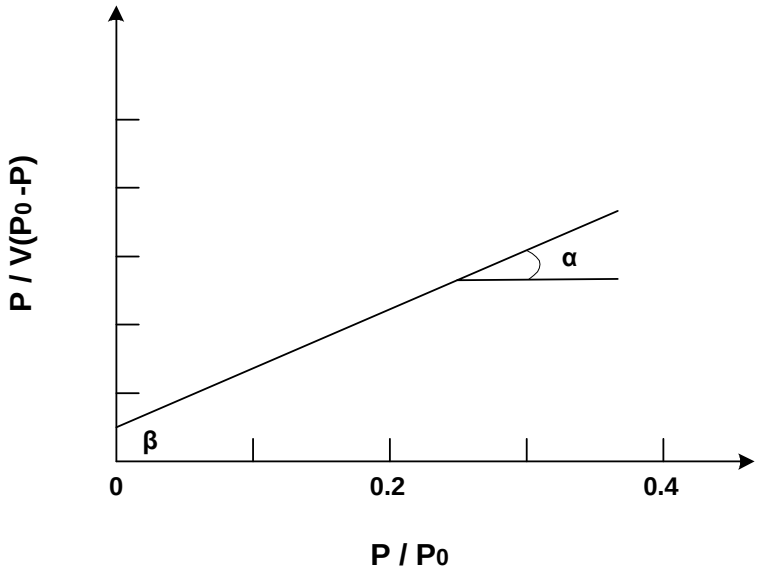
$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \qquad (20)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, P είναι η μερική πίεση του N_2, P_0 είναι η τάση ατμών του στη θερμοκρασία του πειράματος, V είναι ο όγκος του N_2 ο οποίος προσροφάται σε πίεση P, V_m είναι ο όγκος του N_2 που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητή και C μια σταθερά. Η σταθερά C ισούται με:

$$C = e^{\frac{Q_1 - Q_2}{R \cdot T}} \qquad (21)$$

όπου με Q_1 και Q_2 συμβολίζονται η θερμότητα προσρόφησης και η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αζώτου, αντίστοιχα. Τα R και T συμβολίζουν την παγκόσμια σταθερά των αερίων και την απόλυτη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος, αντίστοιχα.

Η σχέση (20) περιγράφει το πρώτο τμήμα προς ισόθερμης καμπύλης του σχήματος 52 και προβλέπει γραμμική εξάρτηση του αριστερού μέλους της από την σχετική πίεση P / Po. Αυτό επιβεβαιώνεται πειραματικά για τιμές P / Po στην περιοχή 0.05 - 0.35 όπως προκύπτει και από το σχήμα 53.



Σχήμα 53. Γραφική παράσταση της ισόθερμης η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση B.E.T.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (20), είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η παράμετρος V_m. Ο προσδιορισμός γίνεται με την χάραξη ευθείας $\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)}$ έναντι του $\frac{P}{P_0}$. Πράγματι, η ποσότητα V_m ισούται με $V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$ όπου α και β είναι η κλίση και η τεταγμένη αυτής της ευθείας αντίστοιχα.

Η ειδική επιφάνεια (S.S.A.) του δείγματος προσδιορίζεται τελικά από τη εξίσωση (22).

$$S.S.A. = \frac{\sigma \cdot \frac{V_m}{V_M} \cdot N_A}{w} \qquad (22)$$

όπου σ είναι η επιφάνεια προβολής του μορίου αζώτου στους 77 K (σ = 16.2 $Å^2$), V_M ο μοριακός όγκος του αζώτου (V_M = 22400 cm^3 στους 0^0C και 1 bar), N_A ο αριθμός Avogadro και w το βάρος του στερεού.

Η θεωρία B.E.T. είναι μια προέκταση της θεωρίας Langmuir που αφορά την πολυστρωματική κάλυψη σε πορώδεις στερεές επιφάνειες. Η εξίσωση της ισοθέρμου προσρόφησης B.E.T. βασίζεται στις παρακάτω παραδοχές:

- Η ενέργεια της προσρόφησης / εκρόφησης είναι ίδια για όλα τα στρώματα εκτός από το πρώτο.
- Ο αριθμός των προσροφημένων στρωμάτων τείνει στο άπειρο καθώς η πίεση P τείνει να εξισωθεί με την τάση ατμών P_0.
- Οι θερμότητες προσρόφησης για όλα τα στρώματα με την εξαίρεση του πρώτου, είναι ίσες με τη θερμότητα υγροποίησης του προσροφημένου αερίου.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί πως η πειραματική διαδικασία προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας ενός καταλύτη απαιτεί ακριβή ζύγιση ενός δείγματος αυτού και προσδιορισμό του όγκου του αζώτου ο οποίος προσροφάται στην επιφάνεια του δείγματος σε διάφορες πιέσεις. Το τελευταίο μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη βοήθεια είτε μιας στατικής είτε μιας δυναμικής μεθόδου.

5.1.2 Κατανομή του μεγέθους και του όγκου των πόρων

Ο μεγαλύτερος αριθμός των στερεών καταλυτών ανήκει στην κατηγορία των μεσοπορώδων και μακροπορώδων υλικών. Προκειμένου να προσδιοριστεί η κατανομή του μεγέθους και του όγκου των πόρων αυτών των υλικών ως συνάρτηση της ακτίνας ή της διαμέτρου τους, χρησιμοποιούνται κυρίως δύο μέθοδοι. Η μέθοδος της *προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου* και η μέθοδος της *διείσδυσης υδραργύρου*. Η πρώτη είναι κατάλληλη για υλικά με πόρους που έχουν διαμέτρους στην περιοχή 2– 50 nm, ενώ η δεύτερη είναι κατάλληλη για υλικά με πόρους διαμέτρου στην περιοχή $3–10^5$ nm. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι βασικές αρχές οι οποίες διέπουν τη μέθοδο προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου.

Όπως προαναφέρθηκε όταν ένα στερεό εκτεθεί σε ορισμένη πίεση ενός αερίου, παρατηρείται προσρόφηση του αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Στην περίπτωση που οι τιμές σχετικής πίεσης αζώτου (P / P_0) προσεγγίζουν τη μονάδα, οι πόροι του υλικού γεμίζουν με υγροποιημένο άζωτο (σχήμα 52). Αρχικά γεμίζουν οι μικρότεροι πόροι και καθώς η σχετική πίεση του N_2 αυξάνει, γεμίζουν πόροι όλο και μεγαλύτερης ακτίνας. Χρησιμοποιώντας το γεγονός αυτό είναι δυνατή η μέτρηση του όγκου του N_2 ο οποίος γεμίζει τους πόρους του υλικού σε κάθε σχετική πίεση. Για το σκοπό αυτό εφαρμόζεται η εξίσωση Kelvin (εξίσωση (23)), η οποία ισχύει για πόρους κυκλικής διατομής και προσδιορίζεται η ακτίνα των πόρων, r, που γεμίζουν σε κάθε τιμή σχετικής πίεσης.

$$\frac{P_\alpha}{P_0} = \exp\left[-\frac{\gamma \cdot V_M}{R \cdot T \cdot (r - t)} \right] \qquad (23)$$

όπου με P_α συμβολίζεται η πίεση συμπύκνωσης του αζώτου μέσα στους πόρους και καθώς αυξάνεται η πίεση ισορροπίας. Με γ συμβολίζεται η επιφανειακή τάση του υγρού αζώτου στους 77.4 K η οποία είναι ίση με 8.72 J cm^{-2}, με V_M ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού αζώτου στην ίδια θερμοκρασία που είναι ίσος με 34.68 cm^3 mol^{-1}, με t το στατιστικό πάχος των προσροφημένων στρωμάτων του οποίου η τιμή για κάθε τιμή P_α / P_0 υπολογίζεται σε nm από την εξίσωση (24), με R η σταθερά των αερίων (8.314 J mol^{-1} K^{-1}) και τέλος με T η απόλυτη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος (77.4 K). Με αυτό τον τρόπο η εξίσωση (23) καθιστά δυνατό τον υπολογισμό της ακτίνας των πόρων οι οποίοι γεμίζουν με υγροποιημένο άζωτο σε κάθε τιμή P_α / P_0. Έχοντας φτάσει σε $P_\alpha / P_0 = 1$, μειώνοντας στη συνέχεια την πίεση του N_2, το N_2 το οποίο είχε υγροποιηθεί στους μεγαλύτερους πόρους θα αρχίσει να εξατμίζεται.

$$t(nm) = 0.1\left(\frac{13.99}{-\log\left(\frac{P}{P_0}\right)+0.034}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

Η εξίσωση (25) περιγράφει τη σχέση μεταξύ της ακτίνας των πόρων οι οποίοι αδειάζουν σε κάθε τιμή σχετικής πίεσης P_μ / P_0 καθώς η τελευταία μειώνεται:

$$\frac{P_\mu}{P_0} = \exp\left[-\frac{2\cdot\gamma\cdot V_M}{R\cdot T\cdot(r-t)}\right] \quad (25)$$

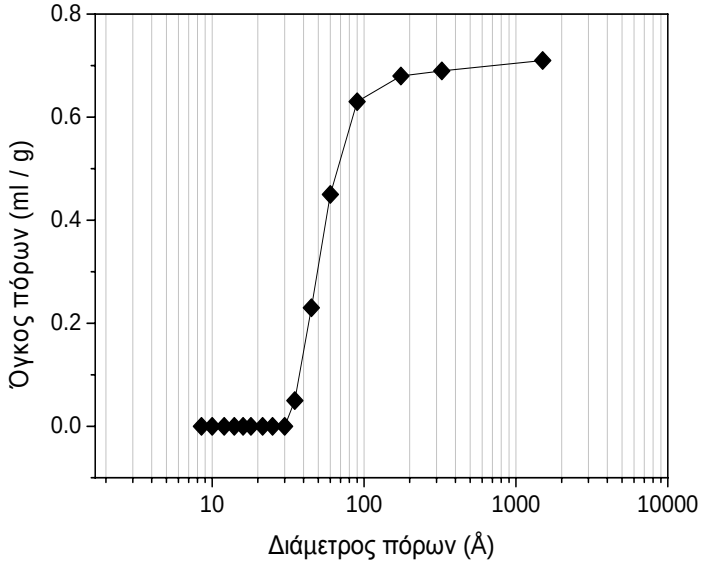
Στην παραπάνω εξίσωση με P_μ συμβολίζεται η πίεση του αζώτου σε ένα πείραμα στο οποίο μελετάται η εξάτμιση του N_2 από τους πόρους ενός υλικού καθώς μειώνεται η πίεση. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (23) και (25) προκύπτει πως:

$$\frac{P_\mu}{P_0} = \left(\frac{P_\alpha}{P_0}\right)^2 \quad (26)$$

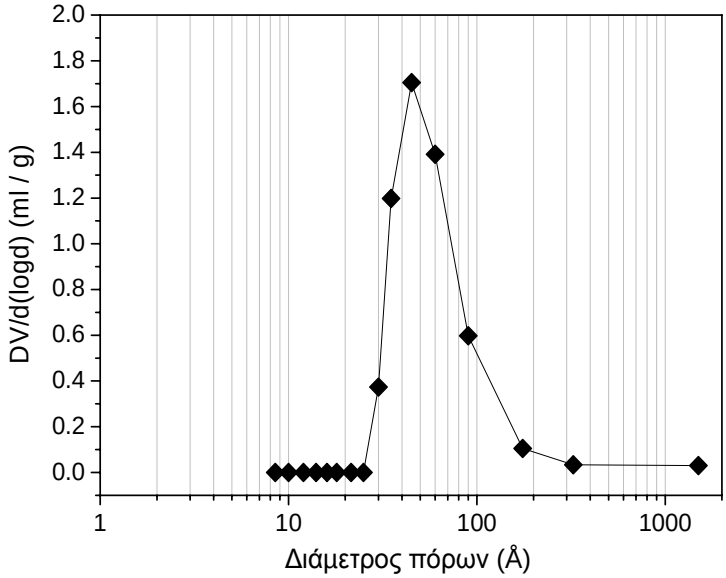
Από την εξίσωση (26) προκύπτει ότι καθώς αυξάνεται η πίεση για να γεμίσει ένας πόρος του υλικού (καταλύτη) ακτίνας r με υγρό N_2, απαιτείται υψηλότερη πίεση από εκείνη στην οποία το N_2 του ίδιου πόρου θα εξατμιστεί, όταν μειώνεται σταδιακά η πίεσή του. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο η καμπύλη του σχήματος 52 εμφανίζει βρόγχο υστέρησης. Το σχήμα των βρόγχων υστέρησης μπορεί να διαφέρει από υλικό σε υλικό και είναι ενδεικτικό του τύπου των πόρων του υλικού το οποίο μελετάται. Η φυσική εξήγηση που μπορεί να δοθεί για την εμφάνιση του βρόγχου υστέρησης στηρίζεται στο διαφορετικό μηχανισμό πλήρωσης και εκκένωσης των πόρων:

- Όταν αυξάνεται η πίεση του προσροφούμενου αερίου, αυτό προσροφάται αρχικά στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων και το πάχος του προσροφημένου στρώματος μεγαλώνει γεμίζοντας τους πόρους (μειώνοντας συνεχώς την ακτίνα τους).
- Όταν μειώνεται η πίεση, οι γεμάτοι πόροι αδειάζουν με εξάτμιση του συμπυκνωμένου αερίου γεγονός το οποίο ξεκινά από τα στόμιά τους και προχωρεί κατά μήκος του άξονά προς το εσωτερικό τους.

Πρακτικά χρησιμοποιείται συνήθως η ισόθερμος εκρόφησης από την οποία με τη βοήθεια της εξίσωσης (25) χαράσσεται η καμπύλη του όγκου V (cm^3 g^{-1}) έναντι της διαμέτρου d (Å) (σχήμα 54) και στη συνέχεια η διαφορική της καμπύλη, $\frac{dV}{d\log d}$ έναντι του logd, η οποία παρέχει και την κατανομή του μεγέθους των πόρων (σχήμα 55).



Σχήμα 54. Καμπύλη του όγκου υγροποιημένου αζώτου στους πόρους ενός δείγματος γ - Al_2O_3 συναρτήσει της διαμέτρου των πόρων της, όπως αυτή προσδιορίστηκε από πείραμα εκρόφησης.



Σχήμα 55. Κατανομή του μεγέθους των πόρων ενός δείγματος γ - Al_2O_3 όπως αυτή προσδιορίστηκε από πείραμα εκρόφησης με παραγώγιση της καμπύλης του σχήματος 54.

5.2 Προσδιορισμός χημικών χαρακτηριστικών των οξειδίων - φορέων

5.2.1 Προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, ως σημείο μηδενικού φορτίου (pzc) ορίζεται η τιμή pH ενός αιωρήματος για την οποία το αλγεβρικό άθροισμα των επιφανειακών φορτίων του οξειδίου ισούται με το μηδέν. Σε τιμές pH μάλιστα μικρότερες από το pzc η επιφάνεια φορτίζεται θετικά, ενώ για τιμές pH μεγαλύτερες του pzc φορτίζεται αρνητικά. Ανάμεσα στις μεθόδους προσδιορισμού του pzc συγκαταλέγονται η μέθοδος ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων, η μέθοδος προσθήκης, οι τιτλοδοτήσεις μάζας, οι ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μάζας και οι διαφορικές ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά και οι σημαντικότερες διαφορές τους.

5.2.1.1 Μέθοδος Ποτενσιομετρικών Τιτλοδοτήσεων

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο προσδιορισμό των ισοθέρμων προσρόφησης των ιόντων H^+ στην επιφάνεια κάποιου οξειδίου, όταν αυτό εμβαπτίζεται μέσα σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα αδρανούς ηλεκτρολύτη [183]. Η παρουσία του αδρανούς ηλεκτρολύτη είναι σημαντική, γιατί τυχόν προσρόφηση των ιόντων του στην επιφάνεια του οξειδίου μεταβάλλει το σημείο μηδενικού φορτίου του οξειδίου. Οι κυριότεροι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό είναι τα άλατα του καλίου και του νατρίου (για παράδειγμα KNO_3, $NaNO_3$, NaBr, KCl). Μετά την προσθήκη γνωστής ποσότητας βάσης (οξέος) και την εξισορρόπηση του pH για αρκετά λεπτά, το αιώρημα τιτλοδοτείται με οξύ γνωστού τίτλου (ή βάση), με ταυτόχρονη καταγραφή του pH ως συνάρτηση του όγκου του προστιθέμενου οξέος (βάσης). Η ποσότητα των ιόντων H^+ τα οποία καταναλώνονται στην επιφάνεια του οξειδίου, υπολογίζεται από τη διαφορά των ιόντων H^+ που χρειάζεται να προστεθούν ώστε να επιτευχθεί η ίδια μεταβολή του pH στο αιώρημα και σε ένα «τυφλό διάλυμα». Το τελευταίο είναι ένα διάλυμα αδρανούς ηλεκτρολύτη, ίδιας συγκέντρωσης, ιονικής ισχύος και όγκου με αυτό που χρησιμοποιείται για τη παρασκευή του αιωρήματος.

Η ποσότητα των ιόντων H^+ η οποία πρέπει να προστεθεί ώστε να υπάρξει η ίδια μεταβολή του pH στο αιώρημα και το τυφλό διάλυμα, πηγαίνοντας από μια τιμή pH_1 σε μια τιμή pH_2, υπολογίζεται ως εξής:

$$molH^+_{αιώρημα} = molH^+_{επιφ.} + \left[molH^+_{διάλ.(pH_1 \rightarrow pH_2)} + molH^+_{H_2O} \right] \quad (27)$$

$$molH^{+}_{τυφλό} = \left[molH^{+}_{διάλ.(pH_1 \rightarrow pH_2)} + molH^{+}_{H_2O} \right] \quad (28)$$

Στις εξισώσεις (27) και (28), $molH^{+}_{αιώρημα}$ και $molH^{+}_{τυφλό}$ είναι αντίστοιχα τα συνολικά mol των ιόντων H^+ τα οποία απαιτούνται για να προκαλέσουν την ίδια μεταβολή pH (από pH_1 σε pH_2) στο αιώρημα και στο τυφλό διάλυμα, $molH^{+}_{επιφ.}$ είναι τα mol των ιόντων H^+ που καταναλώνονται στην επιφάνεια, $molH^{+}_{διάλ.(pH_1 \rightarrow pH_2)}$ είναι τα mol των ιόντων H^+ τα οποία προκαλούν την μεταβολή του pH και τέλος $molH^{+}_{H_2O}$ είναι τα mol των ιόντων H^+ που καταναλώνονται από τα υδροξύλια του διαλύματος.

Από τις εξισώσεις (27) και (28) προκύπτει η εξίσωση (29).

$$molH^{+}_{επιφ.} = \left(molH^{+}_{αιώρημα} - molH^{+}_{τυφλό} \right) / W \cdot SSA \quad (29)$$

Η εξίσωση (29) υπολογίζει τα mol των ιόντων H^+ τα οποία καταναλώνονται ανά τετραγωνικό μέτρο της επιφάνειας του οξειδίου (W είναι η μάζα του στερεού οξειδίου και SSA η ειδική του επιφάνεια).

Κάνοντας χρήση της εξίσωσης 29, προκύπτει η εξίσωση 30.

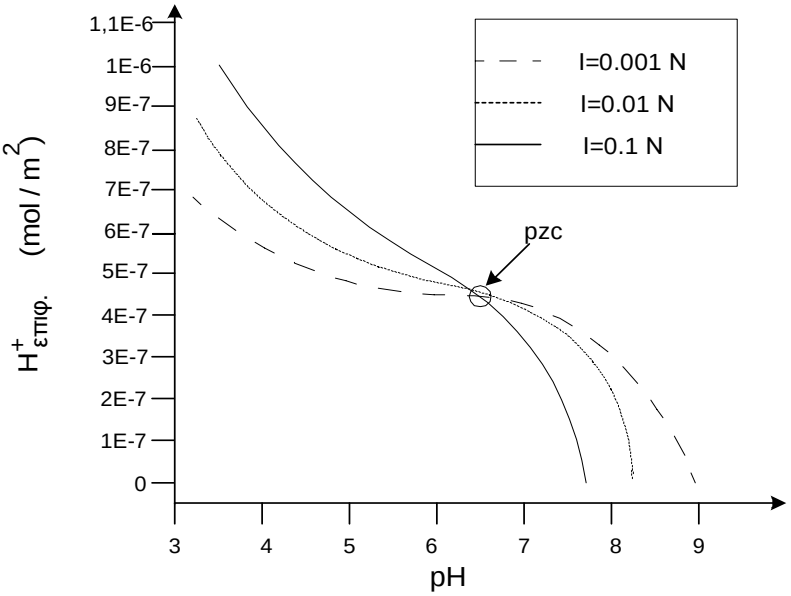
$$molH^{+}_{επιφ.} = \left[\left(C_{οξέος,αιώρ.} \cdot V_{οξέος,αιωρ.} \right) - \left(C_{οξέος,τυφλό} \cdot V_{οξέος,τυφλό} \right) \right] / W \cdot SSA \quad (30)$$

όπου $C_{οξέος,αιώρ.}, V_{οξέος,αιωρ.}$ και $C_{οξέος,τυφλό}, V_{οξέος,τυφλό}$ είναι οι συγκεντρώσεις και οι όγκοι του οξέος το οποίο προστίθεται στο αιώρημα και στο τυφλό διάλυμα αντίστοιχα, μεταβάλλοντας την τιμή του pH από μια τιμή pH_1 σε μια τιμή pH_2.

Έχοντας λάβει την ποτενσιομετρική καμπύλη του αιωρήματος, χρησιμοποιώντας τις παραπάνω εξισώσεις, αυτή είναι δυνατόν να εκφραστεί ως τα mol των ιόντων H^+ τα οποία προσροφώνται ανά τετραγωνικό μέτρο επιφάνειας του οξειδίου σε συνάρτηση με το pH του αιωρήματος.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται για συνολικά τρία αιωρήματα διαφορετικής ιονικής ισχύος, στα οποία όμως η ποσότητα του στερεού οξειδίου είναι η ίδια. Το σημείο μηδενικού φορτίου ορίζεται ως το σημείο τομής των ποτενσιομετρικών καμπυλών των τριών

αιωρημάτων (σχήμα 56). Μόνο στο σημείο μηδενικού φορτίου η ποσότητα των ιόντων υδρογόνου τα οποία καταναλώνονται στην επιφάνεια, κατά συνέπεια και το επιφανειακό φορτίο, είναι ανεξάρτητα της ιονικής ισχύος.

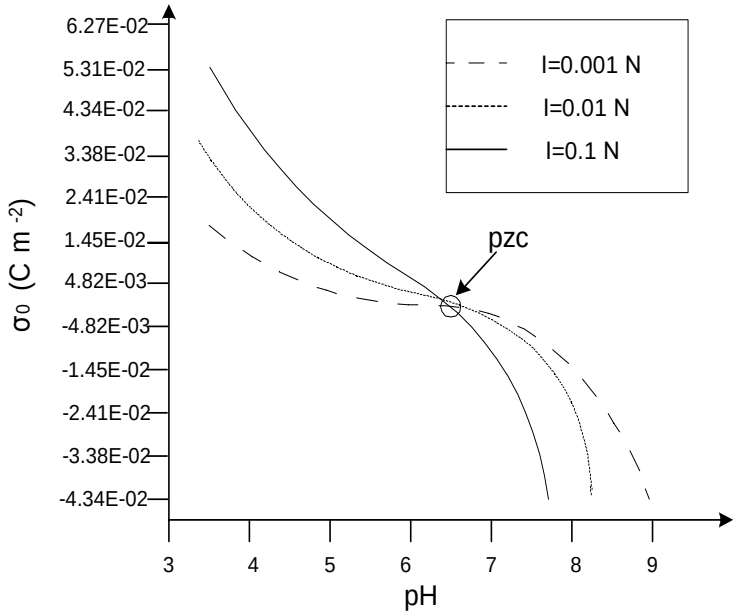


Σχήμα 56. Καμπύλες προσρόφησης ιόντων H^+ στην επιφάνεια οξειδίου έναντι του pH, για τρία αιωρήματα τα οποία περιέχουν την ίδια μάζα οξειδίου αλλά διαφορετική τιμή ιονικής ισχύος. Το σημείο τομής των τριών καμπυλών προσδιορίζει το σημείο μηδενικού φορτίου του οξειδίου.

Ο προσδιορισμός της απόλυτης τιμής του επιφανειακού φορτίου γίνεται αν από τις τιμές των ιόντων H^+ τα οποία καταναλώνονται στην επιφάνεια για κάθε αιώρημα, αφαιρεθεί η τιμή των ιόντων H^+ που αντιστοιχεί στο σημείο μηδενικού φορτίου ($molH^+_{pzc}$), οπότε και προκύπτει η εξίσωση (31):

$$\sigma_0 = F\left(molH^+_{επιφ.} - molH^+_{pzc}\right) \qquad (31)$$

Στην παραπάνω εξίσωση με F συμβολίζεται η σταθερά Faraday (96487 C mol^{-1}). Με αυτό τον τρόπο οι καμπύλες «$\left(molH^+_{επιφ.}\right)$ έναντι pH» του σχήματος 56, στις αντίστοιχες «σ_0 έναντι pH», του σχήματος 57.



Σχήμα 57. Καμπύλες επιφανειακού φορτίου σ_0 έναντι του pH, για τρία αιωρήματα με ίδια μάζα οξειδίου αλλά με διαφορετική τιμή ιονικής ισχύος.

Μελετώντας και το σχήμα 57 αντλούνται κάποια συμπεράσματα αναφορικά με την επίδραση της ιονικής ισχύος στο επιφανειακό φορτίο του οξειδίου. Πιο συγκεκριμένα, για τιμές pH μεγαλύτερες του pzc, η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη και τα αντισταθμιστικά ιόντα θετικά. Όσο μεγαλύτερη όμως είναι η ιονική ισχύς τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των θετικών αντισταθμιστικών ιόντων του ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα τη στιγμή που είναι ομόσημα με τα ιόντα υδρογόνου, να εμποδίζουν περισσότερο τα τελευταία να διαπεράσουν τη διεπιφάνεια και να προσροφηθούν στην επιφάνεια του οξειδίου. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα, το επιφανειακό φορτίο για μια συγκεκριμένη τιμή pH να είναι αλγεβρικά μικρότερο, καθώς η ιονική ισχύς αυξάνεται. Το αντίθετο αποτέλεσμα αναμένεται σε περιπτώσεις όπου το pH είναι μικρότερο του pzc, καθώς τα αντισταθμιστικά ιόντα είναι αρνητικώς φορτισμένα, οπότε και ευνοείται η προσρόφηση των ιόντων υδρογόνου και κατ' επέκταση και η αύξηση του επιφανειακού φορτίου.

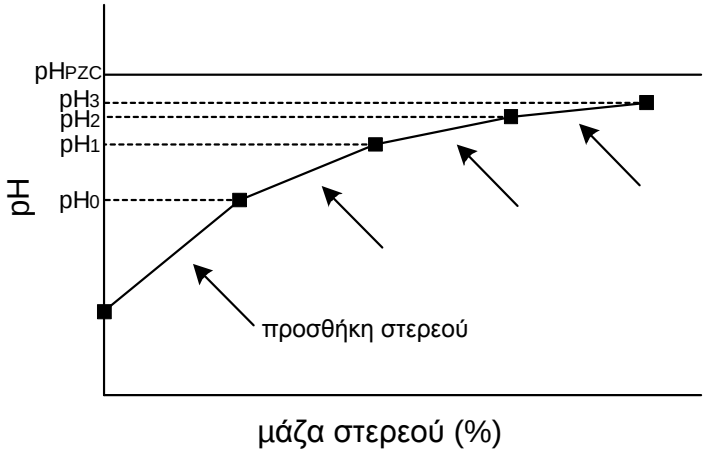
5.2.1.2 Μέθοδος Προσθήκης

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αρχή ότι το pH του διαλύματος ενός αδρανούς ηλεκτρολύτη, τα ιόντα του οποίου δεν προσροφώνται στην επιφάνεια του οξειδίου,

μεταβάλλεται κατά την προσθήκη μικρής ποσότητας κάποιου οξειδίου, εκτός εάν το pH του διαλύματος είναι ίσο με το pzc του οξειδίου [183]. Η μεταβολή αυτή οφείλεται στην απομάκρυνση ή προσθήκη ιόντων H^+ στην επιφάνεια του οξειδίου. Έτσι σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, το pzc προσδιορίζεται ως εκείνη η τιμή του pH του διαλύματος, η οποία δεν μεταβάλλεται όταν προστεθεί το στερεό οξείδιο στο διάλυμα του αδρανούς ηλεκτρολύτη. Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η απλότητα της, ενώ το μειονέκτημα της είναι το πιθανώς μεγάλο σφάλμα (± 1 μονάδα pH), στον υπολογισμό του pzc.

5.2.1.3 Τιτλοδότηση Μάζας

Η μέθοδος τιτλοδότησης μάζας [184], έχει άμεση σχέση με την προηγούμενη, καθώς στηρίζεται στην ίδια αρχή. Στη μη μεταβολή του pH ενός διαλύματος δηλαδή, αν η τιμή του pH είναι ίδια με το pzc ενός οξειδίου το οποίο προστίθεται στο παραπάνω διάλυμα. Σε αντίθετη περίπτωση παρατηρείται μεταβολή του pH του αρχικού διαλύματος, η οποία είναι προς την κατεύθυνση της προσέγγισης του pzc.



Σχήμα 58. Αρχή της τιτλοδότησης μάζας.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, αν χρησιμοποιηθεί ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα και προστεθεί σε αυτό σταδιακά αυξανόμενη ποσότητα οξειδίου, παρατηρείται ταυτόχρονη μεταβολή του pH. Όταν η ποσότητα αυτή μάλιστα γίνει αρκετά μεγάλη, το pH του διαλύματος θα τείνει να γίνει ίσο με το pzc του οξειδίου. Περαιτέρω προσθήκη στερεού δεν προκαλεί μεταβολή στο pH του διαλύματος. Πρακτικά έχει διαπιστωθεί πως μία αναλογία «μάζα στερεού / μάζα υγρού» ίση με 0.1 - 0.2 είναι αρκετή ώστε το αιώρημα να ισορροπήσει σε τιμή pH ίση με το pzc του οξειδίου. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι μετά από κάθε

προσθήκη ποσότητας οξειδίου, να αφήνεται το αιώρημα να ισορροπήσει για αρκετές ώρες σε ατμόσφαιρα αζώτου για την αποφυγή προσρόφησης CO_2 από την ατμόσφαιρα. Στο σχήμα 58 απεικονίζεται απλά η αρχή της μεθόδου:

Η ακρίβεια των μετρήσεων του pzc με την τιτλοδότηση μάζας εξαρτάται από ορισμένους παράγοντες όπως ο συνολικός αριθμός των επιφανειακών θέσεων του οξειδίου, η ισχύς αυτών των θέσεων, το ποσοστό των προσμίξεων, η διαλυτότητα του οξειδίου και η αλληλεπίδραση του οξειδίου με το ηλεκτροδίου μέτρησης του pH σε πολύ πυκνά αιωρήματα. Παρόλα αυτά όμως η μέθοδος παραμένει απλή και αρκετά αξιόπιστη για μετρήσεις του pzc σε μια περιοχή τιμών pH μεταξύ 3 και 11.

5.2.1.4 Ποτενσιομετρικές Τιτλοδοτήσεις Μάζας

Κάθε μια από τις παραπάνω δύο μεθόδους παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα στην προσπάθεια προσδιορισμού του σημείου μηδενικού φορτίου. Η εφαρμογή της τεχνικής των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων για παράδειγμα, καθιστά απαραίτητη την διεξαγωγή τιτλοδοτήσεων αιωρημάτων του οξειδίου προς μελέτη σε τρεις διαφορετικές τιμές ιονικής ισχύος του αδρανούς ηλεκτρολύτη. Η αλλαγή όμως της ιονικής ισχύος σε μερικές περιπτώσεις επηρεάζει την επιφανειακή σταθερότητα των τεμαχιδίων του οξειδίου και επομένως και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του.

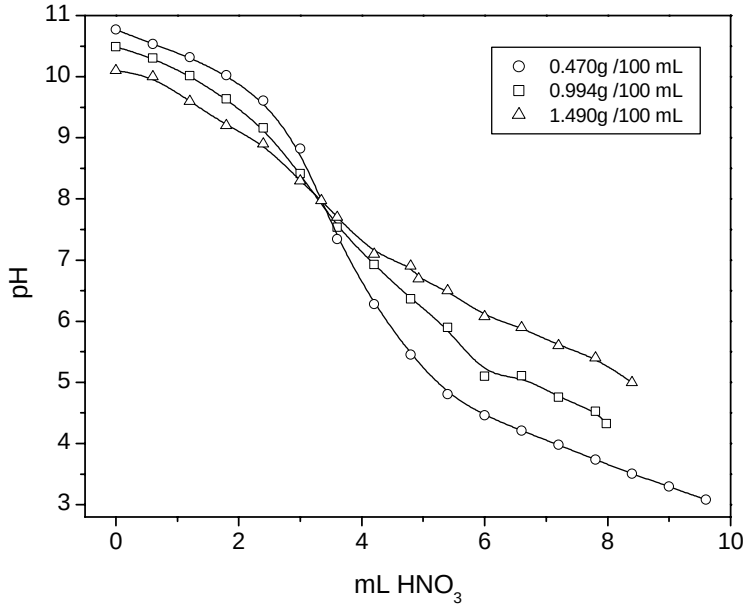
Στην περίπτωση της τιτλοδότησης μάζας είναι αναγκαία η χρήση αρκετά μεγάλων ποσοτήτων οξειδίου, οι οποίες δεν είναι πάντοτε διαθέσιμες, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις οδηγούν σε πολυμερισμό των τεμαχιδίων του στερεού, καθιστώντας τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου αρκετά δύσκολο.

Μια νέα τεχνική για τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου η οποία παρουσιάστηκε σχετικά πρόσφατα και ονομάζεται «ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μάζας» [177, 185], ξεπερνά όλες τις παραπάνω δυσκολίες. Μοιάζει πολύ με την κλασική τεχνική των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων. Η κύρια διαφορά τους είναι πως στη νέα τεχνική προσδιορίζονται ποτενσιομετρικές καμπύλες τιτλοδότησης χρησιμοποιώντας αιωρήματα του οξειδίου τα οποία περιέχουν διαφορετική μάζα οξειδίου αλλά, σε αντίθεση με την κλασική τεχνική, έχουν την ίδια ιονική ισχύ. Αξίζει να αναφερθεί πως υπάρχουν δύο εκδοχές της νέας αυτής τεχνικής οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου. Η πρώτη εκδοχή περιλαμβάνει την καταγραφή των ποτενσιομετρικών καμπυλών τριών αιωρημάτων του οξειδίου, σε κάποιο αδρανές ηλεκτρολύτη. Τα τρία αυτά αιωρήματα έχουν την ίδια ιονική ισχύ αλλά διαφορετική ποσότητα οξειδίου. Το σημείο μηδενικού

φορτίου προκύπτει από το σημείο τομής των τριών ποτενσιομετρικών καμπυλών. Η δεύτερη εκδοχή περιλαμβάνει την καταγραφή δύο ποτενσιομετρικών καμπυλών. Μία για ένα αιώρημα του οξειδίου σε κάποιο αδρανές ηλεκτρολύτη και μία για το τυφλό διάλυμα. Το σημείο μηδενικού φορτίου προσδιορίζεται από το σημείο τομής των δύο αυτών καμπυλών. Στο σημείο αυτό να τονιστεί πως αν και η δεύτερη εκδοχή είναι πιο γρήγορη και απλούστερη από την πρώτη, παρόλα αυτά δεν παρέχει μεγάλη ακρίβεια στον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου.

Ένα επιπρόσθετο σημαντικό πλεονέκτημα των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων μάζας είναι πως οι ποτενσιομετρικές καμπύλες οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του pzc εκφράζονται ως ml του προστιθέμενου οξέος συναρτήσει του pH. Γίνεται σαφές επομένως πως δεν χρειάζεται να προσδιοριστεί η ποσότητα των ιόντων H^+ τα οποία καταναλώνονται στην επιφάνεια, όπως συμβαίνει στις κλασικές ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις, αλλά αρκεί η ποσότητα των ιόντων H^+ που απλά προστίθενται στο αιώρημα κατά τη διάρκεια της τιτλοδότησης.

Στο σχήμα 59 απεικονίζονται οι καμπύλες ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων μάζας για τρία αιωρήματα με διαφορετική μάζα οξειδίου (πρώτη εκδοχή ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων μάζας). Το σημείο τομής των τριών αυτών καμπυλών προσδιορίζει το σημείο μηδενικού φορτίου του οξειδίου.



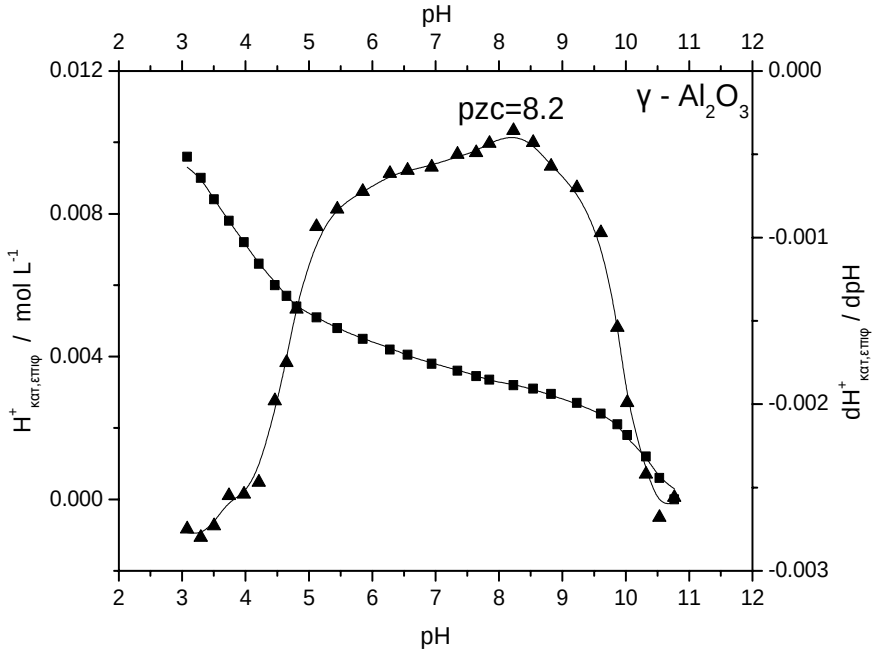
Σχήμα 59. Καμπύλες ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων μάζας, για τρεις διαφορετικές ποσότητες οξειδίου στο αιώρημα. (I = 0.03M).

5.2.1.5 Διαφορική Ποτενσιομετρική Τιτλοδότηση

Μια νέα και πολύ πρόσφατη τεχνική προσδιορισμού του σημείου μηδενικού φορτίου των (υδρ)οξειδίων των μετάλλων χρησιμοποιώντας μόνο μια ποτενσιομετρική καμπύλη αιωρήματος [178], αποτελεί και η διαφορική ποτενσιομετρική τιτλοδότηση.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται, όπως και οι κλασικές ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις, στον προσδιορισμό των ιόντων H^+ που καταναλώνονται στην επιφάνεια κάποιου οξειδίου όταν αυτό εμβαπτίζεται μέσα σε ένα διάλυμα αδρανούς ηλεκτρολύτη.

Όπως και στις κλασικές ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις, μετά την προσθήκη γνωστής ποσότητας βάσης και την εξισορρόπηση του pH για αρκετά λεπτά, το αιώρημα τιτλοδοτείται με οξύ γνωστού τίτλου, με ταυτόχρονη καταγραφή του pH ως συνάρτηση του προστιθέμενου όγκου οξέος. Η προσρόφηση των ιόντων H^+ υπολογίζεται από την διαφορά των ισοδυνάμων των ιόντων που απαιτούνται για να επιτευχθεί η ίδια μεταβολή του pH στο αιώρημα και στο «τυφλό διάλυμα». Το τελευταίο είναι ένα διάλυμα του αδρανούς ηλεκτρολύτη ίδιας συγκέντρωσης και όγκου με αυτό που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του αιωρήματος.



Σχήμα 60. Πειραματική καμπύλη ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης για το οξείδιο γ - Al_2O_3 και η αντίστοιχη διαφορική ποτενσιομετρική καμπύλη. Η τιμή pH στην οποία η διαφορική καμπύλη παρουσιάζει μέγιστο και η κλασική ποτενσιομετρική καμπύλη σημείο καμπής αντιστοιχεί στο σημείο μηδενικού φορτίου.

Έχοντας προσδιορίσει τα ιόντα H^+ τα οποία καταναλώνονται στην επιφάνεια του οξειδίου, $H^+_{\text{κατ. επιφ.}}$, στη συνέχεια προσδιορίζονται και παριστάνεται γραφικά η παράγωγος $dH^+_{\text{κατ. επιφ.}}$ / dpH έναντι του pH (σχήμα 60). Το pH στο οποίο η παραπάνω διαφορική

καμπύλη παρουσιάζει μέγιστο αντιστοιχεί στο pH όπου η κλασική καμπύλη εμφανίζει σημείο καμπής. Η τιμή pH αυτή αντιστοιχεί στο σημείο μηδενικού φορτίου του οξειδίου.

Όπως προαναφέρθηκε στις προηγούμενες παραγράφους, ο προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου στις κλασικές τιτλοδοτήσεις γίνεται από το σημείο τομής τριών καμπυλών. Εδώ αν και απαιτείται μόνο μια ποτενσιομετρική καμπύλη, θα πρέπει αυτή η καμπύλη να είναι πολύ λεπτομερής. Απαιτείται δηλαδή ο προσδιορισμός πολλών πειραματικών σημείων ώστε η διαφορική που θα προκύψει στην συνέχεια να είναι πολύ λεπτομερής. Ο προσδιορισμός όμως μιας ποτενσιομετρικής καμπύλης με όσο το δυνατόν περισσότερα σημεία και για όσο το δυνατόν μεγαλύτερο εύρος pH, εκτός από τον προσδιορισμό του pzc, πρόσφατα αποδείχθηκε πολύ σημαντικός για τη μελέτη και αποσαφήνιση της οξεοβασικής συμπεριφοράς της επιφάνειας του (υδρ)οξειδίου [186, 187].

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως η ιονική ισχύς του διαλύματος δεν επηρεάζει την θέση του μέγιστου των διαφορικών καμπυλών και επομένως το σημείο μηδενικού φορτίου. Αυτό συνεπάγεται ότι η ιονική ισχύς του διαλύματος, στην περίπτωση της διαφορικής τιτλοδότησης, δεν χρειάζεται να ρυθμιστεί σε κάποια συγκεκριμένη τιμή. Ένα ακόμα εξαιρετικά σημαντικό πλεονέκτημα της διαφορικής ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης είναι πως το σημείο μηδενικού φορτίου, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στις κλασικές ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις, δεν επηρεάζεται και από την ύπαρξη τυχόν επιφανειακής ετερογένειας.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω μπορεί κανείς να αντλήσει το συμπέρασμα πως η μέθοδος της διαφορικής ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης είναι γενικά μια πολύ απλή μέθοδος για τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου, ενώ δίνει και σημαντικές πληροφορίες για τα επιφανειακά χαρακτηριστικά κάποιου οξειδίου. Το σημαντικότερό της μειονέκτημα είναι ότι σε ορισμένες περιπτώσεις οξειδίων δεν μπορεί να δώσει πολύ ακριβές σημείο μηδενικού φορτίου. Αυτό οφείλεται κυρίως στην μορφή της διαφορικής ποτενσιομετρικής καμπύλης (εμφάνιση ευρέων μεγίστων).

5.2.2 Προσδιορισμός του ισοηλεκτρικού σημείου

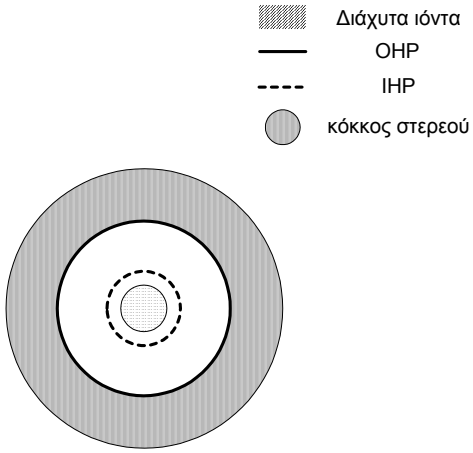
Το ισοηλεκτρικό σημείο ενός οξειδίου ορίζεται ως η τιμή pH στην οποία το δυναμικό στο διατμητικό επίπεδο ή επίπεδο ολίσθησης (shear plane) που βρίσκεται λίγο πιο έξω από το OHP, παίρνει την τιμή μηδέν.

Η τεχνική η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον προσδιορισμό του ισοηλεκτρικού σημείου, είναι η τεχνική της μικροηλεκτροφόρησης. Δεν είναι όμως και η μοναδική. Πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί και άλλες πιο σύγχρονες τεχνικές για τον προσδιορισμό του

ισοηλεκτρικού σημείου, όπως η ηλεκτροακουστοφόρηση ή το δυναμικό ροής. Το βασικό πλεονέκτημα αυτών είναι ότι μπορούν και μετρούν το δυναμικό σε μεγαλύτερες τιμές ιονικής ισχύος, σε σχέση με την τεχνική της μικροηλεκτροφόρησης, στην οποία η τιμή της ιονικής ισχύος δεν πρέπει να υπερβαίνει συνήθως το 0.01N. Παρόλα αυτά οι τεχνικές αυτές δεν χρησιμοποιούνται ευρέως καθώς απαιτούν σύνθετες διατάξεις. Στην παρούσα διατριβή ο προσδιορισμός του ισοηλεκτρικού σημείου πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της μικροηλεκτροφόρησης, η οποία και περιγράφεται στη συνέχεια.

5.2.2.1 Μικροηλεκτροφόρηση

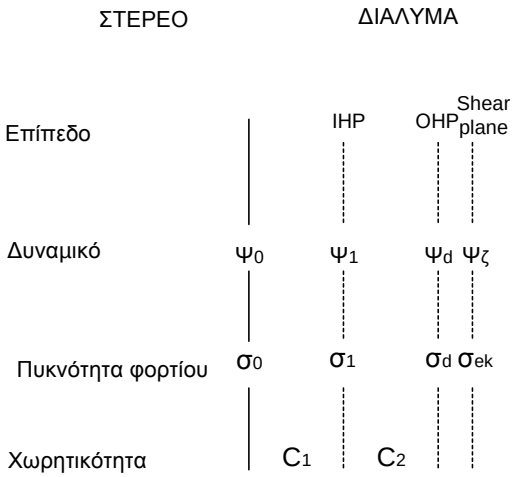
Με βάση το μοντέλο της τριπλοστοιβάδας (Triple Layer Model, TLM) το οποίο περιγράφτηκε στο κεφάλαιο 4.6.2, ένας κόκκος στερεού μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιβάλλεται από ιόντα σύμφωνα με το σχήμα 61. Έχει διαπιστωθεί πως κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου σε ένα αιώρημα αποτελούμενο από κόκκους όπως αυτός του σχήματος 61, ένα σημαντικό τμήμα της διπλοστοιβάδας, το οποίο εκτείνεται μέχρι λίγο πιο έξω από το OHP, αποκολλάται από το υπόλοιπο τμήμα της που μοιάζει με κέλυφος. Το εσωτερικό τμήμα κινείται με το σωματίδιο, κατ' αντίθετη φορά από αυτήν του «κελύφους», το οποίο αποτελείται βασικά από τα διάχυτα ιόντα [188, 189]. Το επίπεδο στο οποίο γίνεται αυτός ο διαχωρισμός ονομάζεται *διατμητικό επίπεδο ή επίπεδο διολίσθησης (shear plane).* Το φορτίο σε αυτό το επίπεδο (ανά μονάδα επιφάνειας) ονομάζεται *ηλεκτροκινητικό φορτίο και συμβολίζεται με* σ_{ek}, ενώ το δυναμικό συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα *ζ* και ονομάζεται *δυναμικό ζήτα (zeta potential)* (σχήμα 62).



Σχήμα 61. Κόκκος στερεού σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα με βάση το μοντέλο της τριπλοστοιβάδας.

Η αντίθετη αυτή κίνηση των δύο τμημάτων της διπλοστοιβάδας, κατά την εφαρμογή του πεδίου, οφείλεται στο διαφορετικό πρόσημο του φορτίου τους. Όπως προαναφέρθηκε το επίπεδο διολίσθησης βρίσκεται λίγο έξω από το OHP. Όμως για λόγους ευκολίας θεωρείται πως το επίπεδο αυτό ταυτίζεται με το OHP.

Η μέθοδος της μικροηλεκτροφόρησης, η οποία βασίζεται στο παραπάνω φαινόμενο, χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική μελέτη της κίνησης των μικροτεμαχιδίων του στερεού. Η μελέτη αυτή μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά συμπεράσματα για τους μηχανισμούς προσρόφησης των ιόντων.



Σχήμα 62. Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα. Μοντέλο της τριπλοστοιβάδας

Πειραματικά η ηλεκτροφορητική κινητικότητα των μικροτεμαχιδίων σκόνης ενός οξειδικού φορέα, προσδιορίζεται σε ειδικές συσκευές [190, 191, 192]. Παρασκευάζονται αραιά αιωρήματα του στερεού, σταθερής ιονικής ισχύος, η οποία ρυθμίζεται με την προσθήκη αδρανούς ηλεκτρολύτη. Το pH των αιωρημάτων ρυθμίζεται με την προσθήκη οξέος ή βάσεως. Η ταχύτητα των σωματιδίων, u, προσδιορίζεται με μέτρηση του χρόνου κίνησής τους, t, για δοσμένη απόσταση S, μέσα σε κατάλληλη κυψελίδα κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα *u* ($cm^2V^{-1}S^{-1}$) προσδιορίζεται με βάση την εξίσωση (32).

$$u = \frac{\upsilon}{\mathrm{E}} \qquad (32)$$

όπου E η ένταση του εφαρμοζόμενου εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στην κυψελίδα, η οποία υπολογίζεται από την σχέση (33).

$$E = \frac{V}{l} \tag{33}$$

Στην παραπάνω σχέση με V συμβολίζεται η εφαρμοζόμενη τάση σε Volt και l το μήκος της κυψελίδας σε cm.

Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα σχετίζεται με το δυναμικό ζ του επιπέδου διολίσθησης (διατμητικό επίπεδο). Η σχέση αυτή δίνεται από την εξίσωση του Henry [189]:

$$u = (\varepsilon\zeta/6\pi\eta)[1 + f(\kappa R)] \tag{34}$$

όπου ε, η, R και κ παριστάνουν την διηλεκτρική σταθερά, το ιξώδες του διαλύματος, την ακτίνα (cm) των σωματιδίων τα οποία θεωρούνται σφαιρικά, και το αντίστροφο μήκος Debye - Huckel.

Για τα συστήματα που συνήθως μελετώνται η τιμή της ποσότητας κR είναι της τάξης του 10^3 με 10^4. Έτσι, χρησιμοποιείται η εξίσωση (35) για τον υπολογισμό του δυναμικού ζ.

$$\zeta = 4\pi\eta u/\varepsilon \tag{35}$$

Επειδή η τιμή της ποσότητας κR είναι μεγάλη, είναι δυνατόν η επιφάνεια του σωματιδίου να θεωρηθεί ως επίπεδη. Συνεπώς, ο υπολογισμός του φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας (μCb / cm^2) του διατμητικού επιπέδου, σ_{ek} , θα γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση, (36) με βάση την θεωρία των Gouy - Chapman.

$$\sigma_{ek} = \pm\left[(\varepsilon kT/2\pi)\cdot\sum_i n_i\left(\exp(-z_i e\zeta/kT)-1\right)\right]^{1/2} \tag{36}$$

όπου το πρόσημο της τετραγωνικής ρίζας είναι το ίδιο με εκείνο του δυναμικού ζ. Για την περίπτωση απλού συμμετρικού ηλεκτρολύτη, η εξίσωση (36) μετατρέπεται σε μια απλούστερη μορφή:

$$\sigma_{ek} = \left(2\varepsilon ckT/\pi\right)^{1/2} \sinh\left(ze\zeta/2kT\right) \quad (37)$$

όπου *c* και *z*, είναι αντίστοιχα η συγκέντρωση σε mol dm^{-3} και η απόλυτη τιμή του σθένους των ιόντων του ηλεκτρολύτη.

Η τιμή του pH στην οποία το δυναμικό ζ (εξίσωση 37) παίρνει την τιμή μηδέν, ονομάζεται όπως ήδη αναφέρθηκε ισοηλεκτρικό σημείο (isoelectric point, iep). Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί πως στην περίπτωση κατά την οποία δεν λαμβάνει χώρα προσρόφηση των ιόντων του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια των σωματιδίων του φορέα, τα σημεία pzc και iep ταυτίζονται [188].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

ΜΕΡΟΣ

6. Υλικά και χημικές ουσίες

Στη συνέχεια περιγράφονται αναλυτικά τα υλικά και οι ουσίες τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή:

Οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) της εταιρίας Degussa με κωδικό όνομα P25, ως υπόστρωμα για την παρασκευή των στηριγμένων καταλυτών νικελίου. Το οξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιήθηκε επίσης στις ηλεκτροχημικές τεχνικές (για παράδειγμα ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις, ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μάζας, μικροηλεκτροφόρηση) καθώς και στα πειράματα προσρόφησης (για παράδειγμα μέτρηση μεταβολής pH, ισόθερμες προσρόφησης, μεταβολή ποσότητας ιόντων H^+ τα οποία εκλύονται έναντι ποσότητας ιόντων νικελίου τα οποία προσροφώνται). Η σύσταση της συγκεκριμένης τιτάνιας αποτελείται από 80% ανατάση και 20% ρουτήλιο, ενώ η δομή της επιφάνειας της από 90% ανατάση και 10% ρουτήλιο. Η ειδική επιφάνεια του συγκεκριμένου φορέα είναι περίπου 50 m^2 / g.

Νιτρικό νάτριο ($NaNO_3$) της εταιρίας Merck (MB: 84.99 g / mol) χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων του αδρανούς ηλεκτρολύτη, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στις ηλεκτροχημικές τεχνικές, καθώς και στα πειράματα προσρόφησης τα οποία αναφέρθηκαν παραπάνω. Ο ρόλος των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων του $NaNO_3$ ήταν να ρυθμίζουν την ιονική ισχύ των διαλυμάτων του νικελίου και γενικά της πλειοψηφίας των διαλυμάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα προαναφερθέντα πειράματα.

Νιτρικό νικέλιο ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) της εταιρίας Merck (MB: 290.81 g / mol) χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των διαλυμάτων του νικελίου. Τα διαλύματα του νικελίου χρησιμοποιήθηκαν στις ηλεκτροχημικές τεχνικές και στα πειράματα προσρόφησης τα οποία αναφέρθηκαν παραπάνω, όπως επίσης και στη σύνθεση των δειγμάτων Ni^{2+} / TiO_2.

Κιτρικό οξύ ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) της εταιρίας Merck (MB: 210.14 g / mol) χρησιμοποιήθηκε στη φασματοφωτομετρική μέθοδο προσδιορισμού της συγκέντρωσης του νικελίου στα αντίστοιχα διαλύματά του.

Πυκνό διάλυμα αμμωνίας (NH_4OH) της εταιρίας Carlo Erba (MB: 35.046 g / mol) με περιεκτικότητα 30% χρησιμοποιήθηκε στη φασματοφωτομετρική μέθοδο προσδιορισμού της συγκέντρωσης του νικελίου στα αντίστοιχα διαλύματά του.

Διμεθυλογλυοξίμη ($C_4H_8N_2O_2$) της εταιρίας RIEDEL DE HAEN (MB: 116.12 g / mol) χρησιμοποιήθηκε στη φασματοφωτομετρική μέθοδο προσδιορισμού της συγκέντρωσης του νικελίου στα αντίστοιχα διαλύματά του.

Βρώμιο (Br_2) της εταιρίας Merck (MB: 159.82 g / mol) χρησιμοποιήθηκε στη φασματοφωτομετρική μέθοδο προσδιορισμού της συγκέντρωσης του νικελίου στα αντίστοιχα διαλύματά του.

Πρότυπα διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) της εταιρίας Merck (MB: 40 g / mol) χρησιμοποιήθηκαν σε ογκομετρήσεις για την προτυποποίηση διαλυμάτων νιτρικού οξέος, αλλά και στις ηλεκτροχημικές τεχνικές και στα πειράματα προσρόφησης για την κατάλληλη ρύθμιση του pH.

Πρότυπα διαλύματα νιτρικού οξέος (HNO_3) (MB: 63.02 g / mol) χρησιμοποιήθηκαν στις ηλεκτροχημικές τεχνικές και στα πειράματα προσρόφησης τα οποία αναφέρθηκαν παραπάνω.

Πυκνό διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO_3) της εταιρίας Carlo Erba (MB: 63.02 g / mol, $d_{4^0}^{20^0} = 1400 \pm 0.010$) με περιεκτικότητα 65% χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή των αντίστοιχων πρότυπων διαλυμάτων, αλλά και στις ηλεκτροχημικές τεχνικές και στα πειράματα προσρόφησης για την κατάλληλη ρύθμιση του pH.

Δις όξινο φωσφορικό κάλιο (KH_2PO_4) της εταιρίας Merck (MB: 136.09 g / mol) χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 7.413 στους 25 ^{0}C.

Όξινο φωσφορικό νάτριο (Na_2HPO_4) της εταιρίας Merck (MB: 141.96 g / mol) χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 7.413 στους 25 ^{0}C.

Όξινο φθαλικό κάλιο ($KHC_8O_4H_4$) της εταιρίας Merck (MB: 204.22 g / mol) χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 4.008 στους 25 ^{0}C.

Τριπλά απεσταγμένο νερό (H_2O 3D) χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις παρασκευές των διαλυμάτων, στις αραιώσεις και στις πλύσεις.

7. Προσδιορισμός των χημικών χαρακτηριστικών της επιφάνειας του οξειδίου του τιτανίου με ηλεκτροχημικές τεχνικές

Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές περιλαμβάνουν τα πειράματα ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων, τις ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μάζας, και τα πειράματα μικροηλεκτροφόρησης παρουσία και απουσία ιόντων νικελίου. Με τη συνδρομή των ηλεκτροχημικών τεχνικών καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός των οξεοβασικών χαρακτηριστικών της επιφάνειας της τιτάνιας (σημείο μηδενικού φορτίου, ισοηλεκτρικό σημείο, οξεοβασική συμπεριφορά) παρουσία και απουσία των ιόντων νικελίου.

7.1 Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις

Σε διπλότοιχο θερμοστατούμενο δοχείο Pyrex, τοποθετούνται 100 ml διαλύματος αδρανούς ηλεκτρολύτη $NaNO_3$ και 0.5 g τιτάνιας (degussa P25). Με κατάλληλη επιλογή της συγκέντρωσης του αδρανούς ηλεκτρολύτη, ρυθμίζεται η ιονική ισχύς του αιωρήματος. Στο διπλότοιχο δοχείο προσαρμόζεται καπάκι Perspex, το οποίο είναι κατάλληλα διαμορφωμένο ώστε να υπάρχουν θέσεις για την τοποθέτηση συνδυασμένου ηλεκτροδίου μέτρησης pH, της αυτόματης μικροπροχοΐδας τιτλοδότησης και για το ακροφύσιο παροχής N_2, ώστε να επιτυγχάνεται αδρανής ατμόσφαιρα (σχήμα 63). Στη συνέχεια το αιώρημα αφήνεται για εξισορρόπηση περίπου είκοσι ώρες υπό συνεχή ανάδευση και παροχή N_2, ενώ η θερμοκρασία κατά την διάρκεια εξισορρόπησης και εκτέλεσης των πειραμάτων τιτλοδότησης, διατηρείται σταθερή στους 25 ± 0.1 ^{0}C.

Μετά τη πάροδο των είκοσι ωρών, στο αιώρημα τοποθετείται το ηλεκτρόδιο μέτρησης pH και καταγράφεται το pH του αιωρήματος αμέσως μετά το στάδιο της εξισορρόπησης. Το ηλεκτρόδιο πριν τη χρήση του είχε βαθμολογηθεί με δύο πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα, NBS, τα οποία παρασκευάστηκαν ως εξής. Για το ρυθμιστικό με pH_1 = 7.413 (25 ^{0}C), 1.17 g KH_2PO_4 και 4.3 g Na_2HPO_4 προστίθενται σε ογκομετρική φιάλη 1000 ml και διαλύονται με προσθήκη τρις απεσταγμένου νερού, μέχρι την χαραγή. Για το ρυθμιστικό με pH_2 = 4.008 (25 ^{0}C), 10.12 g $KHC_8O_4H_4$

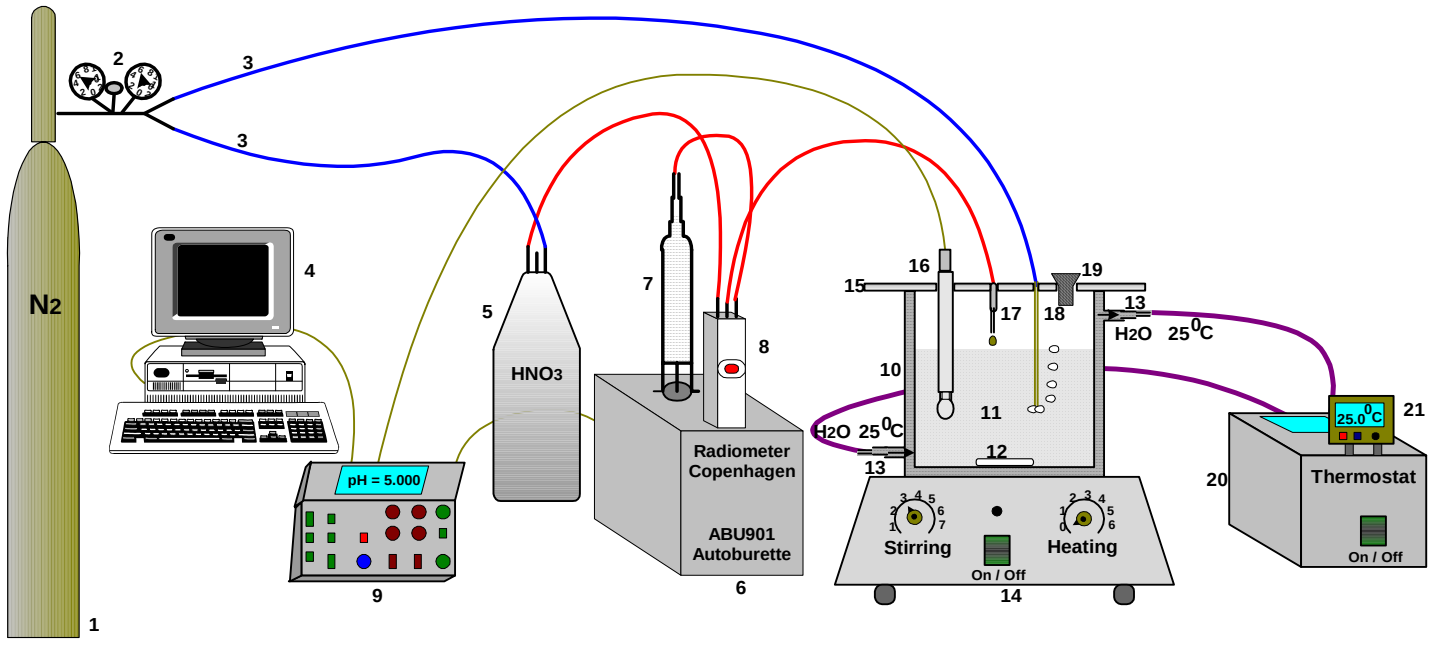
προστίθενται σε ογκομετρική φιάλη 1000 ml και διαλυόνται με προσθήκη τρις απεσταγμένου νερού, μέχρι την χαραγή.

Μετά την μέτρηση του pH, στο αιώρημα προστίθεται μικρή ποσότητα από πυκνό διάλυμα NaOH (γνωστής συγκέντρωσης), ώστε το pH του αιωρήματος να είναι πάνω από 9 (9 <pH< 10) και το αιώρημα αφήνεται για εξισορρόπηση στο νέο pH για περίπου 1 ακόμη ώρα. Στη συνέχεια ξεκινά η τιτλοδότηση του με προσθήκη μικρών ποσοτήτων, από προτυποποιημένο διάλυμα HNO_3 του οποίου ο τίτλος ήταν ακριβώς γνωστός και περίπου ίσος με 0.1 N.

Η τιτλοδότηση γίνεται με την βοήθεια αυτόματης μικροπροχοΐδας (Radiometer Copenhagen ABU901 Autoburette) (σχήμα 63), εφοδιασμένης με κατάλληλο υπολογιστικό πρόγραμμα και σταματά όταν το pH του αιωρήματος γίνεται περίπου μικρότερο του 3. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως το υπολογιστικό πρόγραμμα της αυτόματης μικροπροχοΐδας είναι κατάλληλο, ώστε οι προστιθέμενοι όγκοι HNO_3 καθώς και οι αντίστοιχες τιμές pH του αιωρήματος να καταγράφονται αυτόματα. Η καταγραφή γίνεται πριν από κάθε επόμενη προσθήκη βάσης.

Η παραπάνω διαδικασία ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης πραγματοποιήθηκε για τρία αιωρήματα TiO_2 με διαφορετική τιμή ιονικής ισχύος (0.017 N, 0.1 N, και 0.3 N) καθώς επίσης και για τα αντίστοιχα τυφλά τους διαλύματα (ο ηλεκτρολύτης με την αντίστοιχη συγκέντρωση χωρίς την ποσότητα τιτάνιας). Θα πρέπει να τονιστεί πως στα τρία αιωρήματα και στα αντίστοιχα τυφλά τους, προστίθεται ακριβώς η ίδια ποσότητα από το πυκνό διάλυμα NaOH, προκειμένου το pH τους να γίνει αλκαλικό.

Η τεχνική των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων καθιστά δυνατό τον προσδιορισμό της ποσότητας των ιόντων H^+ τα οποία καταναλώνονται στην επιφάνεια της τιτάνιας και συνεπώς και το επιφανειακό φορτίο αυτής. Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται με τον τρόπο που περιγράφηκε νωρίτερα στο θεωρητικό μέρος, κατά τον προσδιορισμό του pzc με την τεχνική των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων. Με τον τρόπο αυτό κατασκευάζονται τρεις καμπύλες (για τρεις τιμές ιονικής ισχύος) κατανάλωσης ιόντων H^+ στην επιφάνεια της τιτάνιας έναντι του pH του αιωρήματος, απουσία ιόντων νικελίου, από το σημείο τομής των οποίων προσδιορίζεται το pzc της τιτάνιας.



Σχήμα 63. Διάταξη για την εκτέλεση των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων, των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων μάζας και των ισόθερμων προσρόφησης. Πιο αναλυτικά περιλαμβάνει: (1) φιάλη για παροχή N_2, (2) ρυθμιστή ροής αζώτου, (3) σωληνάκια παροχής αζώτου, (4), (6), (9), σύστημα αυτόματης μικροπροχοΐδας εφοδιασμένη με κατάλληλο υπολογιστικό πρόγραμμα, (5) φιάλη προτυποποιημένου διαλύματος HNO_3, (7) προχοΐδα, (8) ρυθμιστής κατεύθυνσης ροής, (10) διπλότοιχο δοχείο, (11) αιώρημα TiO_2 σε ηλεκτρολύτη, (12), (14) σύστημα μαγνητικής ανάδευσης, (15) καπάκι δοχείου με θέσεις για συνδυασμένο ηλεκτρόδιο (16), για την προσθήκη του HNO_3 (17), για παροχή N_2 (18) και για δειγματοληψία ή προσθήκη διαλυμάτων (19). Το διπλότοιχο δοχείο θερμοστατείται στους 25 ^{0}C με κατάλληλο σύστημα θερμοστάτησης (13), (20), (21).

7.2 Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μάζας

Σε διπλότοιχο θερμοστατούμενο δοχείο τοποθετούνται 100 ml αδρανούς ηλεκτρολύτη $NaNO_3$ 0.1 N και ποσότητα 0.5 g (m_1) τιτάνιας. Στο δοχείο προσαρμόζεται κατάλληλο καπάκι, με θέσεις για ηλεκτρόδιο, ακροφύσιο αζώτου και για αυτόματη μικροπροχοΐδα (σχήμα 63). Το αιώρημα αφήνεται για εξισορρόπηση για περίπου είκοσι ώρες, υπό συνεχή ανάδευση και υπό συνεχή ροή N_2 για την επίτευξη αδρανούς ατμόσφαιρας. Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της εξισορρόπησης και εκτέλεσης της τιτλοδότηση διατηρείται σταθερή στους 25 ± 0.1 ^{0}C.

Μετά την πάροδο των είκοσι ωρών, καταγράφεται το pH του αιωρήματος με τη τοποθέτηση σε αυτό, του συνδυασμένου ηλεκτροδίου μέτρησης pH. Το ηλεκτρόδιο πριν τη χρήση του είχε βαθμολογηθεί στους 25 ^{0}C, με δύο πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα NBS (pH_1 = 7.413 και pH_2 = 4.008), τα οποία παρασκευάστηκαν με τον τρόπο ο οποίος αναφέρθηκε στη προηγούμενη παράγραφο.

Στη συνέχεια προστίθεται στο αιώρημα μια μικρή ποσότητα από ένα πυκνό διάλυμα HNO_3 γνωστής συγκέντρωσης ώστε το pH του αιωρήματος να γίνει μικρότερο του 3 (2 <pH< 3). Το αιώρημα αφήνεται για εξισορρόπηση στο νέο pH για περίπου άλλη μια ώρα και κατόπιν ξεκινά η τιτλοδότηση του με προτυποποιημένο διάλυμα NaOH του οποίου ο τίτλος είναι ακριβώς γνωστός και περίπου ίσος με 0.01 N. Η τιτλοδότηση γινόταν με τη βοήθεια αυτόματης μικροπροχοΐδας (Radiometer Copenhagen ABU901 Autoburette) εφοδιασμένη με κατάλληλο υπολογιστικό πρόγραμμα και σταματά όταν το pH του αιωρήματος γινόταν περίπου ίσο με 8. Η συγκεκριμένη προχοΐδα έχει τη δυνατότητα να προσθέτει ακριβώς καθορισμένους όγκους βάσης, σε ίσα και ακριβή χρονικά διαστήματα, ενώ είναι επίσης σε θέση να καταγράφει τους προστιθέμενους όγκους βάσης και τα αντίστοιχα pH του αιωρήματος. Η καταγραφή γίνεται ακριβώς πριν από κάθε επόμενη προσθήκη βάσης.

Η παραπάνω διαδικασία επιτελέσθηκε για άλλα δύο αιωρήματα τιτάνιας τα οποία περιείχαν την ίδια ποσότητα αδρανούς ηλεκτρολύτη και την ίδια ιονική ισχύ, αλλά διαφορετική ποσότητα οξειδίου του τιτανίου (m_2 = 1.0 g και m_3 = 2.0 g), καθώς επίσης και για το τυφλό τους διάλυμα (ο ηλεκτρολύτης με την ίδια συγκέντρωση αλλά χωρίς την ποσότητα της τιτάνιας). Στα αιωρήματα αυτά προστίθεται η ίδια ποσότητα πυκνού διαλύματος HNO_3 που είχε προστεθεί και στο πρώτο αιώρημα.

Μετά το τέλος των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων μάζας, κατασκευάζονται οι γραφικές παραστάσεις (ποτενσιομετρικές καμπύλες) της μεταβολής του pH σε συνάρτηση με τον όγκο του προστιθέμενου NaOH και για τα τρία αιωρήματα. Το σημείο τομής των παραπάνω καμπυλών προσδιορίζει το σημείο μηδενικού φορτίου της τιτάνιας.

7.3 Πειράματα μικροηλεκτροφόρησης

Τα πειράματα μικροηλεκροφόρησης πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή μέτρησης μικροηλεκτροφορητικής κινητικότητας. Το μοντέλο της συσκευής αυτής ήταν Zetasizer 5000, Malvern Instruments Ltd, εφοδιασμένη με κατάλληλο υπολογιστικό πρόγραμμα.

- ***Μικροηλεκτροφόρηση αιωρημάτων τιτάνιας***

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml τοποθετούνται 100 ml αδρανούς ηλεκτρολύτη $NaNO_3$ συγκέντρωσης 0.01 N και 0.005 g τιτάνιας. Τα αιωρήματα που παρασκευάζονται πρέπει να είναι πολύ αραιά ώστε να αποφεύγονται τυχόν συσσωματώσεις, οι οποίες θα μπορούσαν να δημιουργήσουν προβλήματα κατά την μέτρηση της μικροηλεκτροφορητικής κινητικότητας. Το παρασκευασμένο αιώρημα αφήνεται για εξισορρόπηση περίπου μία ώρα και στη συνέχεια καταγράφεται το pH του με τη βοήθεια ενός συνδυασμένου ηλεκτροδίου. Στη συνέχεια με τη προσθήκη μικρών όγκων διαλυμάτων NaOH ή HNO_3 των οποίων η συγκέντρωση είναι γνωστή, το pH του αιωρήματος ρυθμίζεται σε διάφορες τιμές. Σε κάθε τιμή pH, το αιώρημα αφηνόταν αρκετά λεπτά για εξισορρόπηση και στη συνέχεια λαμβάνεται δείγμα μερικών ml, για τη μέτρηση της μικροηλεκτροφορητικής κινητικότητας, με τη βοήθεια της παραπάνω συσκευής. Κάνοντας χρήση των σχέσεων οι οποίες δίνονται στο θεωρητικό μέρος καθίσταται δυνατή και η μέτρηση του δυναμικού ζ στο διατμητικό επίπεδο (shear plane). Με τον τρόπο αυτό μετράται το δυναμικό ζ του αιωρήματος της τιτάνιας για μια περιοχή τιμών pH μεταξύ 3.0 και 9.0 και κατασκευάζεται η αντίστοιχη γραφική παράσταση (δυναμικό ζ έναντι pH αιωρήματος).

- ***Μικροηλεκτροφόρηση αιωρημάτων τιτάνιας παρουσία ιόντων νικελίου***

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml τοποθετούνται 100 ml αδρανούς ηλεκτρολύτη $NaNO_3$ συγκέντρωσης 0.01 N και 0.005 g τιτάνιας. Παρασκευάζονται αραιά αιωρήματα, για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω. Στη συνέχεια στο αιώρημα

προστίθεται ποσότητα από ένα πυκνότερο διάλυμα $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, τέτοια ώστε η συγκέντρωση του νικελίου στο διάλυμα να ήταν $3\ 10^{-5}$ M (C_1). Έχοντας αφήσει το αιώρημα, παρουσία των νικελικών ιόντων, αρκετά λεπτά για εξισορρόπηση, ακολουθείται η διαδικασία η οποία παρουσιάστηκε παραπάνω για τη μέτρηση του δυναμικού ζ του αιωρήματος σε διάφορες τιμές pH. Το παραπάνω πείραμα πραγματοποιείται για τρεις επιπλέον διαφορετικές συγκεντρώσεις νικελίου, $C_2 = 6\ 10^{-5}$ M, $C_3 = 10^{-4}$ M, $C_4 = 10^{-3}$ M και εν συνεχεία κατασκευάζονται οι αντίστοιχες τέσσερις καμπύλες μεταβολής του δυναμικού ζ έναντι του pH του αιωρήματος.

Σύγκριση των παραπάνω καμπυλών αιωρημάτων τιτάνιας παρουσία και απουσία ιόντων νικελίου επιτρέπει την εξαγωγή πολύ χρήσιμων συμπερασμάτων για τον τρόπο διεπιφανειακής εναπόθεσης των ιόντων νικελίου στην επιφάνεια της τιτάνιας.

8. Πειράματα Προσρόφησης

Στα πειράματα προσρόφησης περιλαμβάνονται τα πειράματα μέτρησης της μεταβολής του pH λόγω της προσρόφησης των νικελικών ειδών, οι ισόθερμες προσρόφησης και τέλος τα πειράματα υπολογισμού του λόγου της ποσότητας των ιόντων H^+ τα οποία απελευθερώνονται από την επιφάνεια της τιτάνιας έναντι της προσροφούμενης ποσότητας ιόντων νικελίου.

8.1 Πειράματα μέτρησης της μεταβολής του pH

Σε διπλότοιχο θερμοστατούμενο δοχείο τοποθετούνται 100 ml αδρανούς ηλεκτρολύτη $NaNO_3$ συγκέντρωσης 0.1 N και 1 g TiO_2. Στο διπλότοιχο δοχείο προσαρμόζεται κατάλληλο καπάκι με θέσεις για την τοποθέτηση συνδυασμένου ηλεκτροδίου μέτρησης του pH, ακροφύσιου παροχής N_2 και θέση για την προσθήκη διαλυμάτων στο αιώρημα. Το αιώρημα αφήνεται για εξισορρόπηση για περίπου 2 - 3 ώρες υπό συνεχή ανάδευση και υπό συνεχή παροχή αζώτου, για την επίτευξη αδρανούς ατμόσφαιρας. Η θερμοκρασία του αιωρήματος διατηρείται σταθερή στους $25 \pm 0.1\ ^0C$. Στη συνέχεια στο αιώρημα τοποθετείται ηλεκτρόδιο το οποίο έχει βαθμολογηθεί με τη βοήθεια πρότυπων ρυθμιστικών διαλυμάτων ($pH_1 = 7.413$ και $pH_2 = 4.008$). Με τη προσθήκη μικρών όγκων διαλυμάτων NaOH ή HNO_3 γνωστής

συγκέντρωσης, το pH του αιωρήματος ρυθμιζόταν στη τιμή 7 (pH_1) και το αιώρημα αφηνόταν για εξισορρόπηση για άλλη μία ώρα. Το επόμενο βήμα περιλαμβάνει την προσθήκη όγκου 1 ml από διάλυμα $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ με συγκέντρωση 10^{-2} M σε νικέλιο, του οποίου το pH έχει επίσης ρυθμιστεί στη τιμή 7. Με τον τρόπο αυτό η αρχική συγκέντρωση του νικελίου στο αιώρημα γίνεται περίπου 10^{-4} M (C_1). Η μεταβολή η οποία παρατηρείται στο pH του αιωρήματος καταγράφεται.

Η παραπάνω διαδικασία για pH = 7, επαναλαμβάνεται στο ίδιο αρχικό pH για άλλα δύο αιωρήματα, τα οποία διαφέρουν ως προς τη αρχική συγκέντρωση του νικελίου. Οι τιμές αρχικής συγκέντρωσης του νικελίου στα δύο αυτά αιωρήματα είναι: $C_2 = 10^{-3}$ M, $C_3 = 10^{-2}$ M.

Η πειραματική διαδικασία η οποία περιγράφεται παραπάνω, επαναλαμβάνεται για επιπλέον μία αρχική τιμή pH ($pH_2 = 6$). Έχοντας καταγράψει τις μεταβολές του pH, οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την προσρόφηση των ιόντων νικελίου στην επιφάνεια της τιτάνιας, καθίσταται δυνατή η κατασκευή των γραφικών παραστάσεων του pH ισορροπίας των αιωρημάτων μετά τη προσθήκη του διαλύματος νικελίου, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης νικελίου στο αιώρημα. Η γραφική παράσταση έγινε και για τις δύο αρχικές τιμές pH (pH_1, pH_2).

Το μέγεθος της μεταβολής του pH του αιωρήματος κατά τη προσθήκη ιόντων νικελίου σε ένα αιώρημα προσδίδει μια πρώτη εικόνα για το είδος της διεπιφανειακής εναπόθεσης των ιόντων αυτών.

8.2 Ισόθερμες προσρόφησης

Για την διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων 100 ml διαλύματος αδρανούς ηλεκτρολύτη $NaNO_3$ συγκέντρωσης 0.1 N τοποθετούνται σε διπλότοιχο θερμοστατούμενο δοχείο στο οποίο προσαρμόζεται κατάλληλο καπάκι. Το καπάκι αυτό περιλαμβάνει θέσεις για την τοποθέτηση του συνδυασμένου ηλεκτροδίου μέτρησης του pH, για την προσθήκη διαλυμάτων και την παραλαβή δειγμάτων, για την τοποθέτηση της αυτόματης μικροπροχοΐδας (Radiometer Copenhagen) καθώς και για την τοποθέτηση του ακροφύσιου παροχής N_2 (σχήμα 63). Στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη προστίθενται 2 g τιτάνιας και το αιώρημα αφήνεται προς εξισορρόπηση για περίπου είκοσι ώρες, υπό συνεχή ανάδευση και παροχή αζώτου. Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια εξισορρόπησης και διεξαγωγής του πειράματος, διατηρείται σταθερή στους 25 ± 0.1 ^{0}C.

Με την πάροδο των είκοσι ωρών, στο αιώρημα τοποθετείται το συνδυασμένο ηλεκτρόδιο και στη συνέχεια μετράται και καταγράφεται το pH του. Το ηλεκτρόδιο πριν τη χρησιμοποίησή του είχε βαθμολογηθεί στους 25 ^{0}C, όπως και στα προηγούμενα πειράματα, με τη βοήθεια πρότυπων ρυθμιστικών διαλυμάτων (pH_1 = 7.413 και pH_2 = 4.008). Το pH του αιωρήματος ρυθμίζεται κατόπιν στην επιθυμητή τιμή διεξαγωγής του πειράματος, με την προσθήκη μικρής ποσότητας από πυκνά διαλύματα NaOH ή HNO_3 γνωστής συγκέντρωσης. Ο προστιθέμενος όγκος καταγράφεται και το αιώρημα αφήνεται για εξισορρόπηση στο νέο pH.

Μετά από περίπου μία ώρα, ξεκινούν διαδοχικές προσθήκες από διάλυμα $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, συγκέντρωσης περίπου 0.1 M. Το pH του διαλύματος αυτού έχει επίσης ρυθμιστεί στην ίδια τιμή με το pH του αιωρήματος. Οι μεταβολές οι οποίες παρατηρούνται στο pH του αιωρήματος κατά την προσθήκη του διαλύματος νικελίου (πτώση στο pH λόγω προσρόφησης θετικών ειδών), αντισταθμίζεται με την προσθήκη προτυποποιημένου διαλύματος NaOH, του οποίου ο τίτλος ήταν περίπου 0.1 N. Η προσθήκη της βάσης γίνεται με τη βοήθεια της αυτόματης μικροπροχοΐδας (Radiometer Copenhagen ABU901 Autoburette) η οποία έχει τη δυνατότητα να καταγράφει όλους τους προστιθέμενους όγκους βάσης. Με τον τρόπο αυτό το pH του αιωρήματος διατηρείται σταθερό στην επιθυμητή τιμή. Μετά από κάθε προσθήκη διαλύματος νικελίου και της ενδεχόμενης διόρθωσης του pH, το αιώρημα αφήνεται εκ νέου για εξισορρόπηση. Η διάρκεια της εξισορρόπησης εξαρτάται από το χρόνο που απαιτείται ώστε να προσροφηθεί στην επιφάνεια της τιτάνιας όλη η δυνατή ποσότητα νικελίου και επομένως το pH του αιωρήματος να παραμένει πρακτικά σταθερό. Μετά από αυτόν τον απαιτούμενο χρόνο εξισορρόπησης ακολουθεί η επόμενη προσθήκη νικελίου. Οι διαδοχικές προσθήκες νικελίου συνεχίζονται έως ότου η συνολική συγκέντρωση του νικελίου στο αιώρημα γίνει περίπου ίση με 3 10^{-2} M με 3.5 10^{-2} M. Σε ορισμένες περιπτώσεις, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή συγκέντρωσης χωρίς να προστεθούν μεγάλες ποσότητες από το διάλυμα νικελίου συγκέντρωσης 0.1 M, πραγματοποιούνται προσθήκες και από διαλύματα $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ μεγαλύτερης συγκέντρωσης (για παράδειγμα 1 M).

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι σε ορισμένα σημεία κατά την διεξαγωγή του πειράματος και μάλιστα ακριβώς πριν από μία καινούργια προσθήκη, λαμβάνονται δείγματα από το αιώρημα. Ο όγκος των δειγμάτων αυτών είναι 5 mL και αμέσως μετά την λήψη τους, φιλτράρονται και τα συλλεγόμενα διηθήματα

φυλάσσονται προκειμένου να αναλυθούν φασματοφωτομετρικά. Ο αριθμός των δειγμάτων τα οποία συλλέγονται για κάθε πείραμα ήταν το πολύ επτά.

Μετά την επιτυχή ολοκλήρωση του πειράματος, τα συλλεγόμενα διηθήματα καθώς και δείγματα από τα προστιθέμενα διαλύματα $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, αναλύονται φασματοφωτομετρικά, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ισορροπίας (C_{eq}) του νικελίου στα διηθήματα, καθώς επίσης και της ακριβούς αρχικής συγκέντρωσης νικελίου των διαλυμάτων προσθήκης. Αξιοσημείωτο είναι πως η ολική συγκέντρωση του νικελίου (C_{tot}) στο αιώρημα ισούται με το άθροισμα της συγκέντρωσης του νικελίου στο διάλυμα (C_{eq}) και της συγκέντρωσης του νικελίου το οποίο έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια της τιτάνιας (C_{surf}).

Όλες οι προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις, οι προστιθέμενοι όγκοι των διαλυμάτων νικελίου, οι όγκοι των δειγμάτων οι οποίοι αφαιρέθηκαν καθώς και οι προστιθέμενοι όγκοι διαλύματος NaOH εισάγονται εν συνεχεία σε κατάλληλο υπολογιστικό πρόγραμμα (σε μορφή excel) για τον προσδιορισμό των επιφανειακών συγκεντρώσεων νικελίου Γ_{Ni} ($\mu mol / m^2$).

Έχοντας πλέον προσδιορίσει τις επιφανειακές συγκεντρώσεις, σειρά έχει η κατασκευή των γραφικών παραστάσεων της επιφανειακής συγκέντρωσης νικελίου Γ_{Ni} έναντι της αρχικής συγκέντρωσης του νικελίου (ισόθερμες προσρόφησης). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ο μέγιστος αριθμός δειγμάτων για κάθε πείραμα ήταν επτά και επομένως τόσα ήταν και τα πειραματικά σημεία των παραπάνω καμπυλών. Για την προσθήκη περισσότερων σημείων στις καμπύλες αυτές, το παραπάνω πείραμα επαναλαμβανόταν και γινόταν συλλογή δειγμάτων σε διαφορετικές ολικές συγκεντρώσεις νικελίου.

Τα πειράματα ισόθερμων προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε τέσσερις τιμές pH ($pH_1 = 7.5$, $pH_2 = 7$, $pH_3 = 6.5$ και $pH_4 = 6$) και κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης.

8.3 Προσδιορισμός του λόγου "ποσότητα ιόντων H^+ τα οποία απελευθερώνονται από την επιφάνεια της τιτάνιας / ποσότητα νικελίου το οποίο προσροφάται"

Όσον αφορά τα πειράματα υπολογισμού της ποσότητας των ιόντων H^+ τα οποία απελευθερώνονται από την επιφάνεια της τιτάνιας, έναντι της ποσότητας των ιόντων νικελίου τα οποία προσροφώνται, η προετοιμασία των αιωρημάτων είναι ακριβώς

ίδια με εκείνη στα πειράματα ισόθερμων προσρόφησης. Η κύρια διαφορά στα πειράματα αυτά εντοπίζεται στο ότι πραγματοποιούνται προσθήκες από διαλύματα $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ μικρότερης συγκέντρωσης (C<0.1 M). Η συγκέντρωση του προστιθέμενου διαλύματος νικελίου στα πειράματα αυτά είναι περίπου 0.01 M, ενώ το pH αυτού του διαλύματος ρυθμίζεται στην ίδια τιμή με το pH του αιωρήματος.

Συνολικά γίνονται δέκα προσθήκες από το διάλυμα νικελίου συγκέντρωσης περίπου 0.01 M. Η μεταβολή του pH του αιωρήματος μετά από κάθε προσθήκη διορθώνεται με την προσθήκη προτυποποιημένου διαλύματος NaOH του οποίου ο τίτλος είναι γνωστός με ακρίβεια και περίπου ίσος με 0.01 N. Η προσθήκη της βάσης γίνεται με τη βοήθεια μικροπροχοΐδας τύπου Gilmont (με ακρίβεια 0.001 mL) (σχήμα 64), ενώ οι προστιθέμενοι όγκοι καταγράφονται. Ο χρόνος εξισορρόπησης του αιωρήματος μεταξύ δύο διαδοχικών προσθηκών είναι περίπου ίσος με τριάντα λεπτά. Μετά από κάθε προσθήκη και αμέσως πριν την επόμενη, καταγράφονται ο προστιθέμενος όγκος διαλύματος νικελίου και ο αντίστοιχος όγκος βάσης (NaOH) τα οποία απαιτούνται προκειμένου να διατηρηθεί το pH στην αρχική του τιμή.

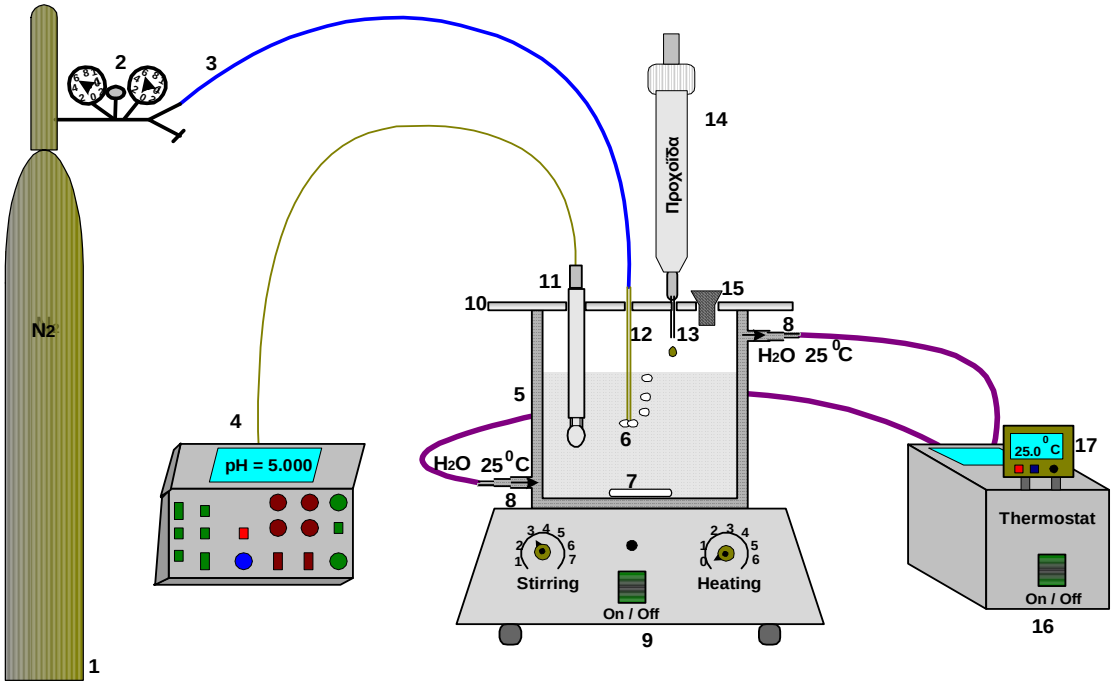
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί πως στα πειράματα αυτά οι συνθήκες ήταν τέτοιες, ώστε όλη η ποσότητα νικελίου η οποία προστίθεται να προσροφάται ποσοτικά πάνω στην επιφάνεια της τιτάνιας. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο, οι προσθήκες οι οποίες πραγματοποιήθηκαν είναι από πολύ αραιά διαλύματα νικελίου.

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων, δείγμα από το προστιθέμενο διάλυμα νικελίου αναλύεται φασματοφωτομετρικά για τον ακριβή προσδιορισμό της συγκέντρωσης του νικελίου. Η ακριβής τιμή αυτής της συγκέντρωσης και οι καταγεγραμμένοι όγκοι διαλύματος νικελίου και βάσης εισάγονται εν συνεχεία σε κατάλληλο υπολογιστικό πρόγραμμα (σε μορφή excel), με τη βοήθεια του οποίου προσδιοριζόταν η επιφανειακή συγκέντρωση του νικελίου Γ_{Ni} (μmol / m^2), καθώς και η συγκέντρωση των ιόντων H^+, Γ_{H^+} (μmol / m^2), τα οποία απελευθερώνονται από την επιφάνεια του TiO_2. Ακολουθεί η κατασκευή των γραφικών παραστάσεων της συγκέντρωσης των ιόντων H^+, Γ_{H^+} (μmol / m^2), έναντι της συγκέντρωσης του προσροφημένου νικελίου Γ_{Ni} (μmol / m^2).

Τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιούνται, όπως και οι ισόθερμες προσρόφησης, σε τέσσερις τιμές pH (pH_1 = 7.5, pH_2 = 7, pH_3 = 6.5 και pH_4 = 6) και από τα αποτελέσματα αυτών κατασκευάζονται οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις.

Από τις προσδιοριζόμενες τιμές του λόγου Γ_{H^+} / Γ_{Ni}, μπορούν να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα τόσο για τον τρόπο της διεπιφανειακής εναπόθεσης των

νικελικών ειδών, όσο και για την τοπική δομή των σχηματιζόμενων επιφανειακών ειδών.



Σχήμα 64. Διάταξη για την εκτέλεση των πειραμάτων προσδιορισμού του λόγου "ποσότητα ιόντων H^+ τα οποία απελευθερώνονται" προς "ποσότητα ιόντων νικελίου τα οποία προσροφώνται". Πιο αναλυτικά η διάταξη περιλαμβάνει: σύστημα διανομής N_2 (1), (2), (3), πεχάμετρο (4), διπλότοιχο δοχείο (5), αιώρημα TiO_2 σε ηλεκτρολύτη (6), σύστημα μαγνητικής ανάδευσης (7) και (9), καπάκι δοχείου (10) με θέσεις για συνδυασμένο ηλεκτρόδιο (11), για παροχή N_2 (12), για την προσθήκη του NaOH (13) η οποία γίνεται με μικροπροχοΐδα τύπου Gilmont (14) και για δειγματοληψία ή προσθήκη διαλυμάτων (15). Το διπλότοιχο δοχείο θερμοστατείται στους 25 ^{0}C με κατάλληλο σύστημα θερμοστάτησης (8), (16) και (17).

9. Φασματοφωτομετρική μέθοδος για τον ποσοτικό προσδιορισμό του νικελίου

Προκειμένου να μετρηθεί η ποσότητα του νικελίου η οποία παραμένει στα αιωρήματα και κατ' επέκταση και εκείνη που εναποτίθεται στην επιφάνεια της τιτάνιας, πραγματοποιείται φασματοφωτομετρική ανάλυση στα δείγματα τα οποία

ελήφθησαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων προσρόφησης που περιγράφτηκαν παραπάνω. Η διαδικασία η οποία ακολουθείται παρουσιάζεται πιο αναλυτικά στη συνέχεια.

Αρχικά παρασκευάζονται έξι πρότυπα διαλύματα νικελίου στην περιοχή συγκεντρώσεων από 10^{-4} M έως 2.5 10^{-3} M, περιοχή στην οποία είναι σε ισχύ η γραμμικότητα της μεθόδου. Πιο συγκεκριμένα παρασκευάζονται έξι πρότυπα διαλύματα Ni(II) συγκεντρώσεων $C_1 = 10^{-4}$ M, $C_2 = 5\ 10^{-4}$ M, $C_3 = 10^{-3}$ M, $C_4 = 1.5\ 10^{-3}$ M, $C_5 = 2\ 10^{-3}$ M, $C_6 = 2.5\ 10^{-3}$ M αντίστοιχα. Στη συνέχεια λαμβάνεται με τη βοήθεια μικροπιπέτας 0.5 mL από το πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-4} M και μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL. Στη φιάλη προστίθενται κατόπιν 5 mL τρις απεσταγμένου νερού (3D H_2O) και 2 mL κιτρικού οξέος. Ακολουθεί προσθήκη 2 mL βρωμιούχου διαλύματος η οποία προσδίδει κίτρινο χρώμα στο διάλυμα και 3 mL διαλύματος πυκνής αμμωνίας οπότε και παρατηρείται αποχρωματισμός του διαλύματος. Τέλος προστίθενται και 2 mL διαλύματος διμεθυλογλυοξίμης οπότε και το διάλυμα αποκτά ένα τελικό κόκκινο χρώμα.

Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται και για τα άλλα πέντε πρότυπα διαλύματα, καθώς επίσης και για τα δείγματα των οποίων η συγκέντρωση αναμένεται μέσα στο εύρος συγκεντρώσεων το οποίο καθορίζουν τα πρότυπα. Σε διαφορετική περίπτωση κρίνεται απαραίτητη η αραίωσή τους με τρις απεσταγμένο νερό (3D H_2O), ώστε η νέα συγκέντρωση των αραιωμένων δειγμάτων να βρίσκεται στην περιοχή συγκεντρώσεων των πρότυπων διαλυμάτων. Τα βήματα τα οποία περιγράφτηκαν παραπάνω ακολουθούνται κατόπιν και για τα δείγματα αυτά. Τέλος παρασκευάζεται και ένα διάλυμα το οποίο περιέχει όλα τα παραπάνω αντιδραστήρια εκτός από το διάλυμα νικελίου, στη θέση του οποίου προστίθενται 0.5 mL τρις απεσταγμένου νερού (3D H_2O). Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται ως τυφλό διάλυμα (διάλυμα αναφοράς) κατά τη διεξαγωγή της φωτομέτρησης.

Η φασματοφωτομετρική ανάλυση πραγματοποιείται σε φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης ορατού - υπεριώδους (Varian, Cary3) σε μήκος κύματος ίσο με 455 nm. Για την ανάλυση χρησιμοποιούνται κυψελίδες υάλου, πάχους 1 cm, οι οποίες γεμίζονται αρχικά με το τυφλό διάλυμα και τοποθετούνται στον υποδοχέα κυψελίδων του οργάνου. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ο μηδενισμός του οργάνου. Στη συνέχεια η μία από τις δύο κυψελίδες γεμίζεται με το πρότυπο διάλυμα που έχει τη μικρότερη συγκέντρωση και μετράται η απορρόφησή του στα 455 nm. Μετά την πρώτη μέτρηση η κυψελίδα ξεπλένεται με τρις απεσταγμένο νερό (3D H_2O) και

ακολουθεί η μέτρηση της απορρόφησης του αμέσως πυκνότερου πρότυπου διαλύματος. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να καταγραφεί και η απορρόφηση του πρότυπου διαλύματος με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση, οπότε και κατασκευάζεται η πρότυπη ευθεία απορρόφησης έναντι συγκέντρωσης.

Τέλος μετράται η απορρόφηση των δειγμάτων από τα πειράματα προσρόφησης στα 455 nm και με παρεμβολή στην πρότυπη ευθεία υπολογίζεται η συγκέντρωση του Ni(II) στα δείγματα.

10. Φασματοσκοπικές μέθοδοι

Η φασματοσκοπική μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν η Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Ορατού - Υπεριώδους (UV - Vis DRS). Η πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθείται περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια.

10.1 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Ορατού - Υπεριώδους (UV - Vis DRS)

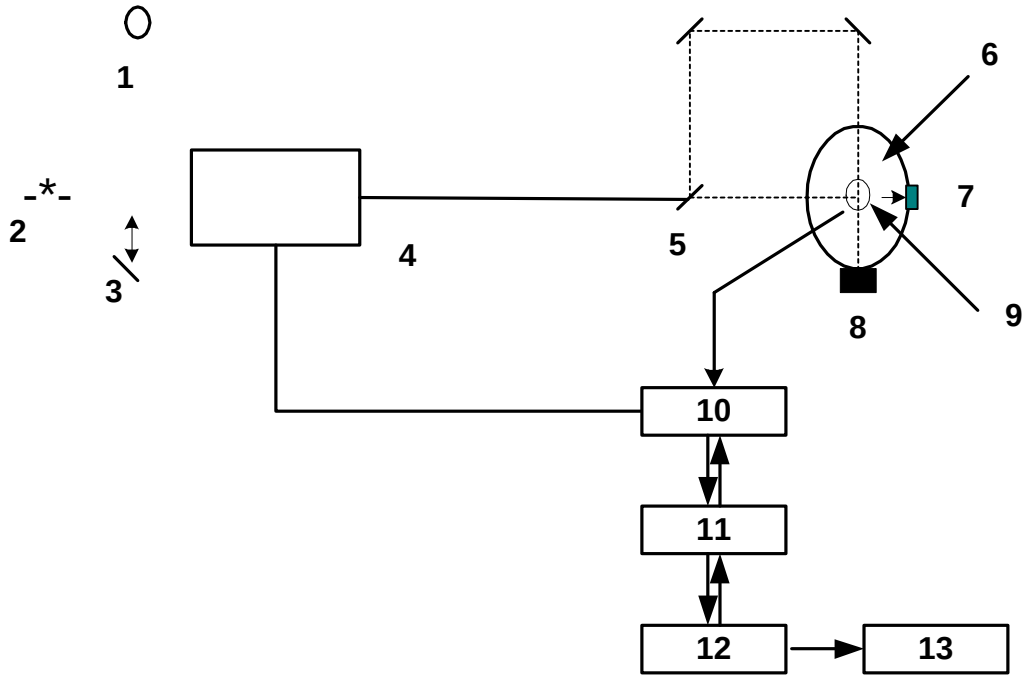
Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης ορατού - υπεριώδους των δειγμάτων λαμβάνονται στην περιοχή μηκών κύματος 200 - 800 nm, σε θερμοκρασία δωματίου, σε ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο ορατού - υπεριώδους (Varian, Cary 3), εφοδιασμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης και συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Η σφαίρα ολοκλήρωσης καλύπτει την περιοχή μηκών κύματος από 200 έως 800 nm. Η διάμετρός της ήταν 73 mm και η εσωτερική της επίστρωση αποτελείται από $BaSO_4$ ανακλαστικότητας >98% για την ορατή και την υπεριώδη περιοχή. Η γωνία πρόσκρουσης της ακτινοβολίας είναι μηδέν μοίρες.

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης λαμβάνονται με αναφορά το φορέα TiO_2 (Degussa P25). Τα δείγματα πακτώνονται προσεκτικά σε κυψελίδες χαλαζία έτσι ώστε το πάχος του δείγματος να είναι πάντοτε μεγαλύτερο από 3 mm και να εξασφαλίζεται με αυτό τον τρόπο σταθερός συντελεστής σκέδασης και καταγραφόμενη ανακλαστικότητα η οποία να αντιστοιχεί σε αυτή δείγματος απείρου πάχους. Στη συνέχεια λαμβάνεται η γραμμή βάσης. Η ταχύτητα σάρωσης είναι περίπου 100 nm / min. Μετά την αποθήκευση της γραμμής βάσης, τοποθετείται στην κυψελίδα του δείγματος, αντί του φορέα το υλικό του οποίου το φάσμα απαιτείται η

καταγραφή. Η επεξεργασία του φάσματος σε όλες τις δυνατές μορφές πραγματοποιείται από το λογισμικό του υπολογιστή.

Στο σχήμα 64 απεικονίζονται τα κυριότερα μέρη τα οποία απαρτίζουν ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης .



Σχήμα 64. Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτομέτρου διάχυτης ανάκλασης. 1. Ανιχνευτής για αντίστροφη οπτική διαδρομή, 2. Πηγή, 3. Κινητό κάτοπτρο, 4. Μονοχρωμάτορας, 5. Εκτροπέας / Διακόπτης δέσμης, 6. Σφαίρα ολοκλήρωσης, 7. Δείγμα, 8. Αναφορά, 9. Ανιχνευτής, 10. Ψηφιακή διασύνδεση, 11. Υπολογιστής, 12. Αποθήκευση δεδομένων, 13. Καταγραφέας.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως το σημαντικότερο εξάρτημα τέτοιων διατάξεων είναι η σφαίρα(ες) ολοκλήρωσης, η οποία συλλέγει τη διάχυτη ακτινοβολία από το δείγμα ή την αναφορά, ούτως ώστε να μπορεί εν συνεχεία να μετρηθεί από ένα κατάλληλο ανιχνευτή. Εκτός από τις θέσεις για το δείγμα, την αναφορά και τον ανιχνευτή οι οποίες υπάρχουν σε κάθε σφαίρα ολοκλήρωσης, υπάρχουν επιπλέον και δύο οπές που καθιστούν δυνατή τη διέλευση είτε μονοχρωματικής ευθύγραμμης είτε διάχυτης πολυχρωματικής ακτινοβολίας.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

&

ΣΥΖΗΤΗΣΗ

11. Διερεύνηση του τρόπου της διεπιφανειακής εναπόθεσης του υδατικού συμπλόκου $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στη διεπιφάνεια "τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος" και της τοπικής δομής των σχηματιζόμενων συμπλόκων

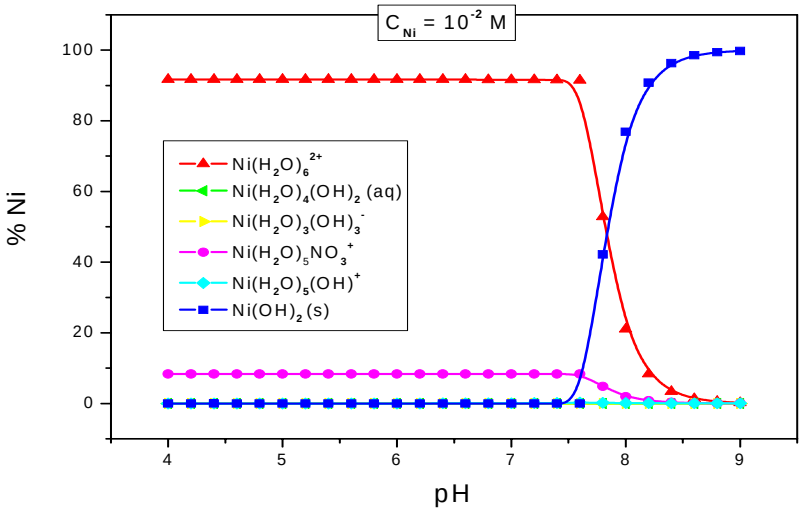
Ξεκινώντας την παράθεση των αποτελεσμάτων, αρχικά παρουσιάζονται και συζητούνται εκείνα που προέκυψαν από προσομοιώσεις αναφορικά με τη χημεία του υδατικού διαλύματος του Ni(II) καθώς επίσης και τα πρόσφατα ευρήματα τα οποία σχετίζονται με τη διεπιφάνεια "τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος" απουσία των ειδών Ni(II) [155]. Κάτι τέτοιο κρίνεται απαραίτητο προκειμένου να αναλυθούν στη συνέχεια τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσης διατριβής. Τα αποτελέσματα αυτά αφορούν την εφαρμογή διαφόρων μεθοδολογιών βασισμένων σε δεδομένα που προέρχονται από πειράματα εναπόθεσης, ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων μάζας, μικροηλεκτροφόρησης και φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης ορατού - υπεριώδους. Έχοντας ως βάση τα αποτελέσματα αυτά διερευνάται ο τρόπος της διεπιφανειακής εναπόθεσης του υδατικού συμπλόκου $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στη διεπιφάνεια "τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος" και επιχειρείται μία προσέγγιση της επιφανειακής δομής των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ τα οποία εναποτίθενται.

11.1 Χημεία υδατικού διαλύματος του Ni(II)

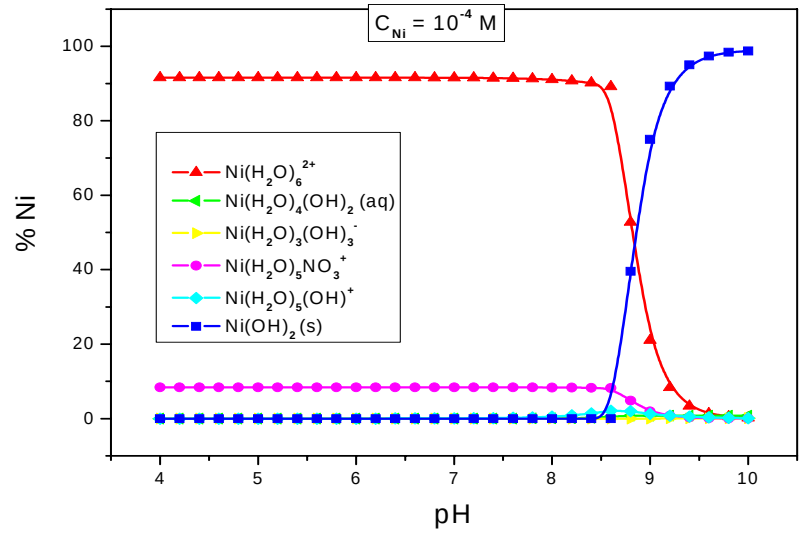
Στα διαλύματα νιτρικού νικελίου εντοπίζονται αρκετά είδη Ni(II), τα οποία παρουσιάζονται στα σχήματα 66 και 67. Προηγούμενες μελέτες παρέχουν τις σταθερές ισορροπίας για αυτά τα είδη [193]. Το γεγονός αυτό επιτρέπει τον προσδιορισμό της υδατικής χημείας του Ni(II) κάτω από συνθήκες παρόμοιες με εκείνες των πειραμάτων εναπόθεσης κάνοντας χρήση ενός υπολογιστικού προγράμματος επίλυσης ισορροπιών υδατικών διαλυμάτων [194]. Το σύνολο των εξισώσεων που επιλύονται από το παραπάνω πρόγραμμα δίνεται αναλυτικά στο Προσάρτημα . Τα αποτελέσματα από τη χρήση του προγράμματος παρουσιάζονται στα σχήματα 66 και 67.

Παρατήρηση του σχήματος 66 δείχνει πως για συγκέντρωση Ni(II) ίση με 10^{-2} M, το σύμπλοκο $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ κυριαρχεί στο διάλυμα σε ένα εύρος τιμών pH από 4 έως 7.5. Ανάμεσα στα άλλα είδη Ni(II), τα ιόντα $NiNO_3^+$ είναι επίσης παρόντα σε

αυτές τις τιμές pH. Το ποσοστό όμως του Ni(II) σε αυτό το είδος είναι ίσο με 8%. Για pH ίσο ή υψηλότερο από 7.5 και τα δύο είδη μετατρέπονται στο στερεό υδροξείδιο του νικελίου [$Ni(OH)_{2(s)}$]. Παρόμοια είναι και η εικόνα που παρατηρούμε για χαμηλότερη τιμή συγκέντρωσης Ni (II) [10^{-4} M] (Σχήμα 67). Η μόνη διαφορά η οποία παρατηρείται είναι πως η καταβύθιση ξεκινά σε pH ίσο με 8.5.



Σχήμα 66. Μεταβολή της συγκέντρωσης των ειδών Ni(II) με το pH του διαλύματος, για συνολική συγκέντρωση Ni(II) ίση με 10^{-2} M και ιονική ισχύ ίση με 0,1 M $NaNO_3$.



Σχήμα 67. Μεταβολή της συγκέντρωσης των ειδών Ni(II) με το pH του διαλύματος, για συνολική συγκέντρωση Ni(II) ίση με 10^{-4} M και ιονική ισχύ ίση με 0,1 M $NaNO_3$.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω δεδομένα, τα ηλεκτροχημικά, φασματοσκοπικά και πειράματα εναπόθεσης τα οποία πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, εκτελέστηκαν σε τιμές pH χαμηλότερες από 7.5, προκειμένου να αποφευχθεί η καταβύθιση του Ni(II) με τη μορφή του στερεού $[Ni(OH)_{2(s)}]$. Επιπρόσθετα, η σχετικά χαμηλή συγκέντρωση στο διάλυμα των ιόντων $NiNO_3^+$ σε συνδυασμό με το χαμηλό τους φορτίο (1+), συγκριτικά με εκείνο του συμπλόκου $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (2+), έχει ως συνέπεια να θεωρείται αμελητέα και η διεπιφανειακή συγκέντρωσή τους. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο στην παρούσα διατριβή τα πειραματικά αποτελέσματα και το αναπτυχθέν μοντέλο εναπόθεσης έγιναν έχοντας ως βάση μόνο το σύμπλοκο $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Ειδικά στην περίπτωση του μοντέλου εναπόθεσης το γεγονός αυτό καθιστά δυνατή τη μείωση του αριθμού των ρυθμιζόμενων παραμέτρων και κατ' επέκταση την αύξηση της αξιοπιστίας του.

11.2 Η διεπιφάνεια "τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος" πριν την εναπόθεση του υδατικού συμπλόκου $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

Σύμφωνα με ένα μοντέλο επιφανειακής φόρτισης, το οποίο δημοσιεύτηκε πρόσφατα, [155] με θέμα την επιφάνεια της τιτάνιας σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα, σ' αυτήν αναπτύσσονται δύο ειδών φορτισμένες ομάδες, οι ακραίες [TiO] και οι γεφυρωμένες $[Ti_2O]$. Και οι δύο ομάδες μπορούν να πρωτονιωθούν μία φορά (εξισώσεις 38 και 39).

$$TiO^{0.35-} + H^+ \xleftrightarrow{K_2} TiOH^{0.65+} \quad (38)$$

$$Ti_2O^{0.57-} + H^+ \xleftrightarrow{K_1} Ti_2OH^{0.43+} \quad (39)$$

Συνεπώς, στην επιφάνεια της τιτάνιας αναπτύσσονται τέσσερα είδη (υδρ)όξυ ομάδων με διαφορετική τιμή φορτίου η καθεμία. Οι ομάδες αυτές θεωρούνται οι θέσεις υποδοχής για την εναπόθεση των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Σε τιμές pH υψηλότερες από το σημείο μηδενικού φορτίου (pzc), η συντριπτική πλειοψηφία των ακραίων οξυγόνων [TiO] είναι μη πρωτονιωμένα, ενώ ακόμα και σε χαμηλές τιμές pH τα μη πρωτονιωμένα ακραία οξυγόνα κυριαρχούν. Από την άλλη μεριά η οξεοβασική συμπεριφορά των γεφυρωμένων οξυγόνων $[Ti_2O]$ είναι εντελώς διαφορετική. Ακόμα και σε υψηλές τιμές pH ένα μεγάλο μέρος των γεφυρωμένων οξυγόνων είναι

πρωτονιωμένο. Το ποσοστό αυτό αυξάνεται περαιτέρω καθώς μειώνεται η τιμή του pH. Απουσία των ειδών νικελίου, οι τέσσερις (υδρ)όξυ ομάδες συμμετέχουν στο σχηματισμό ιονικών ζευγών με τα ιόντα του αδρανή ηλεκτρολύτη (ιόντα Na^+ και NO_3^-). Τα ιόντα αυτά είναι παρόντα λόγω των ηλεκτρολυτών και των διαλυμάτων βάσης και οξέος οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση της ιονικής ισχύος και του pH των διαλυμάτων εμποτισμού ($NaNO_3$, NaOH και HNO_3). Παρακάτω παρατίθενται οι σχετικές ισορροπίες:

$$Ti_2O^{0.57-} + Na^+ \xleftrightarrow{K_{Na^+}} Ti_2O^{0.57-} - Na^+ \quad (40)$$

$$Ti_2OH^{0.43+} + NO_3^- \xleftrightarrow{K_{NO_3^-}} Ti_2OH^{0.43+} - NO_3^- \quad (41)$$

$$TiO^{0.35-} + Na^+ \xleftrightarrow{K_{Na^+}} TiO^{0.35-} - Na^+ \quad (42)$$

$$TiOH^{0.65+} + NO_3^- \xleftrightarrow{K_{NO_3^-}} TiOH^{0.65+} - NO_3^- \quad (43)$$

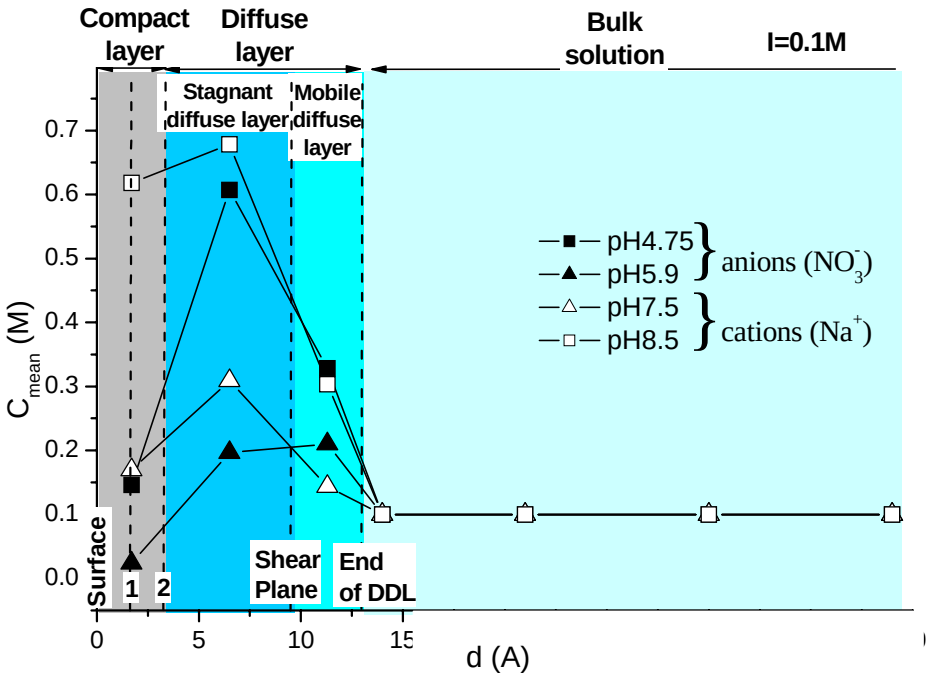
Επιπρόσθετα, έχει διασαφηνιστεί το μέγεθος και η δομή της διεπιφάνειας “τιτάνια / ηλεκτρολυτικό διάλυμα” [155]. Το γεγονός αυτό επιτεύχθηκε εφαρμόζοντας το προαναφερθέν μοντέλο επιφανειακής φόρτισης σε συνδυασμό με το επονομαζόμενο μοντέλο των τριών επιπέδων (Three Plane Model, TPM) [174], για την θεωρητική περιγραφή πειραματικών δεδομένων που προέρχονταν από ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις, καθώς επίσης και μετρήσεις μικροηλεκτροφορητικής κινητικότητας και δυναμικού ροής. Η δομή αυτή απεικονίζεται στο σχήμα 68.

Σύμφωνα με αυτή τη δομή, η διεπιφάνεια διαιρείται σε τρεις στοιβάδες από τρία φορτισμένα επίπεδα. Το επιφανειακό ή επίπεδο μηδέν εντοπίζεται στα οξυγόνα των (υδρ)όξυ ομάδων. Το επίπεδο 1 βρίσκεται συνήθως στα άτομα οξυγόνου της πρώτης στοιβάδας των μορίων ύδατος τα οποία περιβάλλουν την επιφάνεια του οξειδίου - φορέα. Τα μόρια αυτά παραμένουν στις θέσεις τους σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου με τις επιφανειακές (υδρ)όξυ ομάδες καθώς επίσης και δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα σε γειτονικά μόρια ύδατος. Η απόσταση του πρώτου επιπέδου από το επιφανειακό επίπεδο είναι ίση με 1.7 Å. Το επίπεδο 2 συνήθως εντοπίζεται στο κέντρο της δεύτερης στοιβάδας μορίων ύδατος. Η απόσταση του δεύτερου επιπέδου από το πρώτο είναι επίσης 1.7 Å. Οι δύο πρώτες περιοχές συγκροτούν μαζί το επονομαζόμενο *συμπαγές τμήμα* της διεπιφάνειας, το οποίο προφανώς θα έχει

μέγεθος ίσο με 3.4 Å. Η τρίτη περιοχή ονομάζεται *διάχυτο τμήμα* της διεπιφάνειας. Η περιοχή αυτή είναι φορτισμένη επειδή μέσα της συγκεντρώνονται τα αντισταθμιστικά ιόντα του αδρανή ηλεκτρολύτη. Η έκταση του διάχυτου τμήματος μειώνεται με την ιονική ισχύ του διαλύματος εμποτισμού και γίνεται ίση με 3, 10 και 30 Å για τιμές ιονικής ισχύος ίσες με 1, 0.1 και 0.01 M αντίστοιχα [17, 192]. Όπως προκύπτει και από την παρατήρηση του σχήματος 68, το διατμητικό επίπεδο χωρίζει τη διεπιφάνεια σε δύο τμήματα: το γνωστό και ως στάσιμο τμήμα, το οποίο "συνοδεύει" τα συσσωματώματα του φορέα όταν αυτά μετακινούνται υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου κατά την εφαρμογή μίας ηλεκτροκινητικής τεχνικής και το εξωτερικό τμήμα το οποίο αποχωρίζεται από τα κινούμενα συσσωματώματα. Καθώς το διατμητικό επίπεδο βρίσκεται έξω από το συμπαγές τμήμα και μέσα στο διάχυτο τμήμα της διαφασικής περιοχής το τελευταίο χωρίζεται στο *στάσιμο - διάχυτο τμήμα* και στο *κινούμενο - διάχυτο τμήμα*. Το στάσιμο τμήμα της διεπιφάνειας αποτελείται από το συμπαγές τμήμα και περίπου 1/3 έως 2/3 του διάχυτου τμήματος [17, 155].

Όσον αφορά τη μέση συγκέντρωση των αντισταθμιστικών ιόντων, παρατήρηση του σχήματος 68 δείχνει ξεκάθαρα πως είναι υψηλότερη στη στάσιμη παρά στην κινούμενη περιοχή του διάχυτου τμήματος. Η διαφορά γίνεται πιο εμφανής σε τιμές pH οι οποίες διαφέρουν πολύ από το pzc. Αντιθέτως, η μέση συγκέντρωση των αντισταθμιστικών ιόντων στο συμπαγές τμήμα της διαφασικής περιοχής είναι σε γενικές γραμμές χαμηλότερη από την αντίστοιχη στο στάσιμο και στο κινούμενο διάχυτο τμήμα. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως μέσα στο συμπαγές τμήμα τα αντισταθμιστικά ιόντα εντοπίζονται ανάμεσα στα επίπεδα 1 και 2 και μάλιστα πλησιέστερα στο 1. Πιο συγκεκριμένα έχει βρεθεί πως ποσοστό ίσο με το 70% του φορτίου τους εντοπίζεται στο επίπεδο 1 και το υπόλοιπο 30% στο επίπεδο 2 [155].

Προκειμένου να επιτευχθεί η ολοκληρωμένη εικόνα η οποία αναπτύχθηκε για τη διεπιφάνεια "τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος" πριν από την εναπόθεση των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ κρίνεται σκόπιμο να παρουσιαστούν οι σχετικές παράμετροι. Αυτές συγκεντρώνονται στον πίνακα 10 [155]. Οι παράμετροι αυτοί βρίσκουν εφαρμογή παρακάτω στην μοντελοποίηση της εναπόθεσης των ειδών νικελίου στην επιφάνεια της τιτάνιας.



Σχήμα 68. Σχηματική απεικόνιση της διεπιφάνειας "τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος" και οι μέσες τιμές συγκέντρωσης των ιόντων του αδρανή ηλεκτρολύτη (ιόντα Na^+ και NO_3^-) στις διάφορες στοιβάδες της διεπιφάνειας.

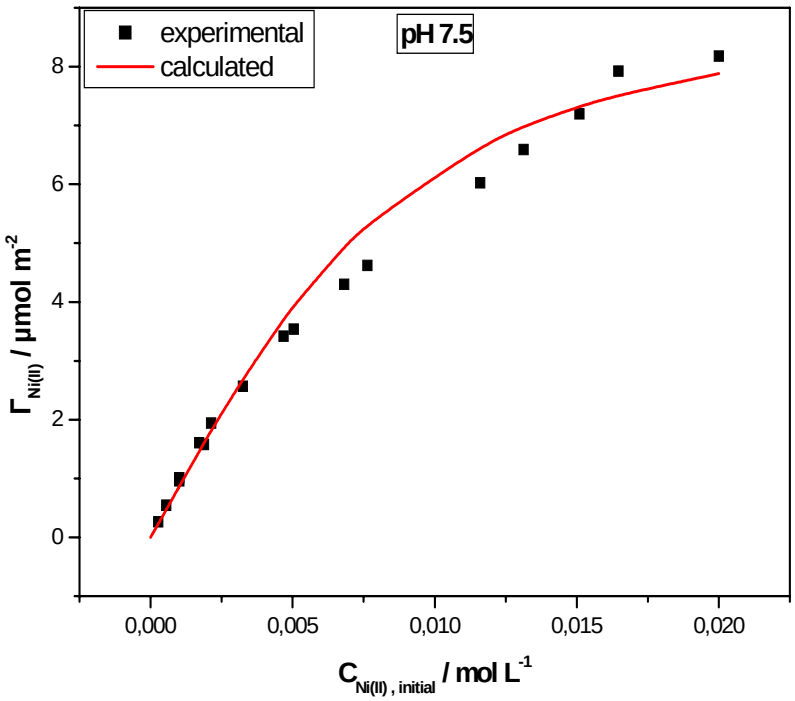
Πίνακας 10. Επιφανειακές και διεπιφανειακές παράμετροι οι οποίες προκύπτουν από την περιγραφή των ποτενσιομετρικών καμπυλών τιτλοδότησης απουσία των ειδών του Ni(II) στο αιώρημα [155].

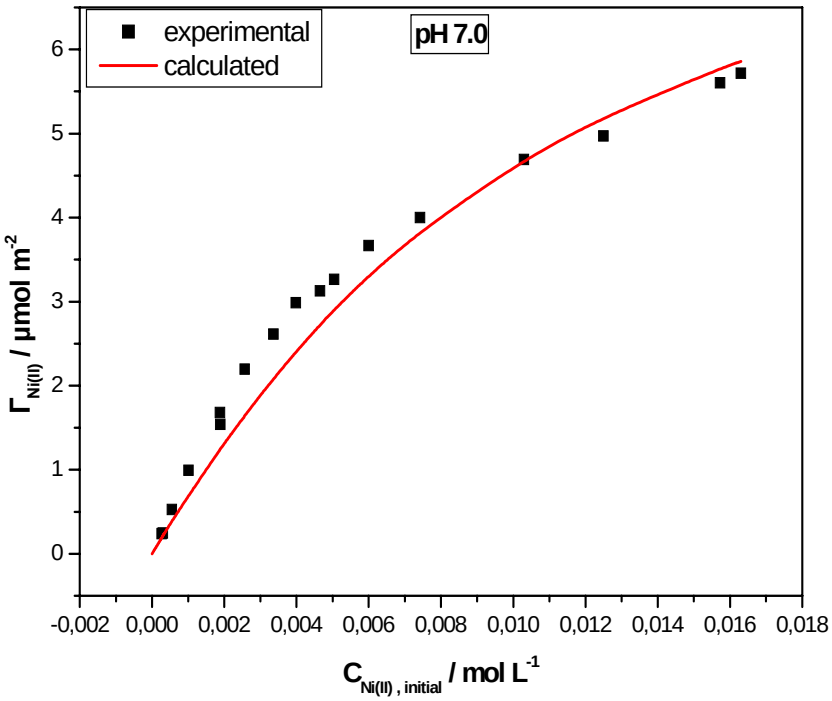
Παράμετρος	Τιμή	Παράμετρος	Τιμή
SC (g L^{-1})	20	logK_1	7.8
SSA (m^2 g^{-1})	50	logK_2	4.6
Ns_1 (θέσεις nm^{-2})	5.6	logK_{Na^+}	-1.7
z_1	-0.57	log$K_{NO_3^-}$	-2.3
Ns_2 (θέσεις nm^{-2})	5.6	$\Delta z_{1\ Na^+}$	0.7
z_2	-0.35	$\Delta z_{2\ Na^+}$	0.3
C_1 (F m^{-2})	3.2	$\Delta z_{1\ NO_3^-}$	-0.7
C_2 (F m^{-2})	4.2	$\Delta z_{2\ NO_3^-}$	-0.3

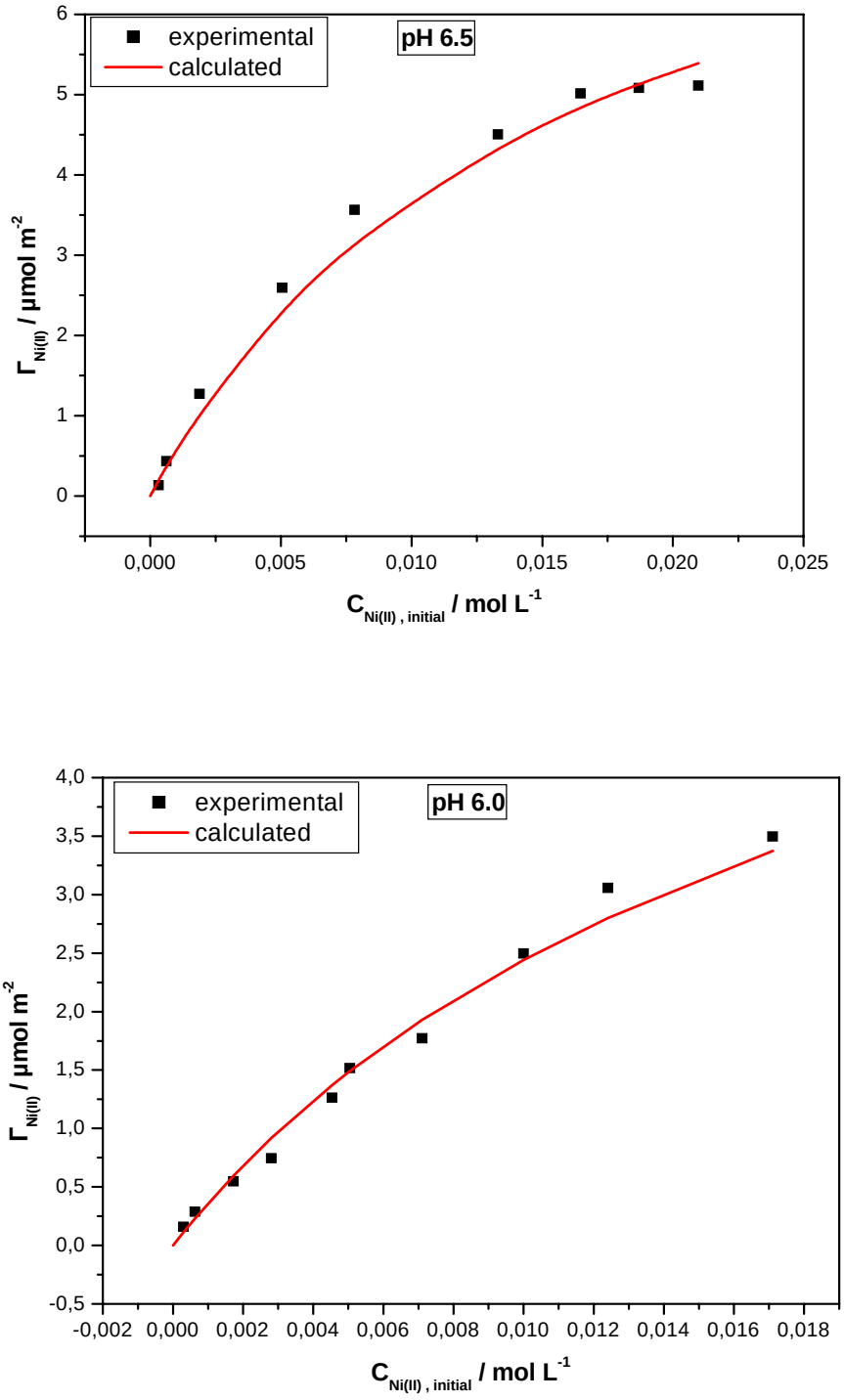
Στη συνέχεια εξηγούνται τα σύμβολα για τις παραμέτρους οι οποίες εμφανίζονται στον πίνακα 10. *SC*: συγκέντρωση στερεού (g l^{-1}). *SSA*: ειδική επιφάνεια (m^2 g^{-1}). N_{S1}, z_1 και K_1: πυκνότητα θέσεων, φορτίο και σταθερά πρωτονίωσης των γεφυρωμένων ομάδων [Ti_2O] αντίστοιχα. N_{S2}, z_2 and K_2: πυκνότητα θέσεων, φορτίο και σταθερά πρωτονίωσης των ακραίων ομάδων [TiO] αντίστοιχα. C_1: χωρητικότητα (F m^{-2}) της στοιβάδας ανάμεσα στα επίπεδα 0 και 1. C_2: χωρητικότητα (F m^{-2}) της στοιβάδας ανάμεσα στα επίπεδα 1 και 2. K_{Na^+} $K_{NO_3^-}$ σταθερές σχηματισμού ιονικών ζευγών. $\Delta z_{1\ Na^+}$, $\Delta z_{2\ Na^+}$, $\Delta z_{1\ NO_3^-}$, $\Delta z_{2\ NO_3^-}$ κατανομή φορτίου των ιόντων του ηλεκτρολύτη ανάμεσα στα επίπεδα 1 και 2 του συμπαγούς τμήματος της διεπιφάνειας (σχήμα 68).

11.3 Διερεύνηση του τρόπου της διεπιφανειακής εναπόθεσης με τη συνδρομή πειραμάτων εναπόθεσης

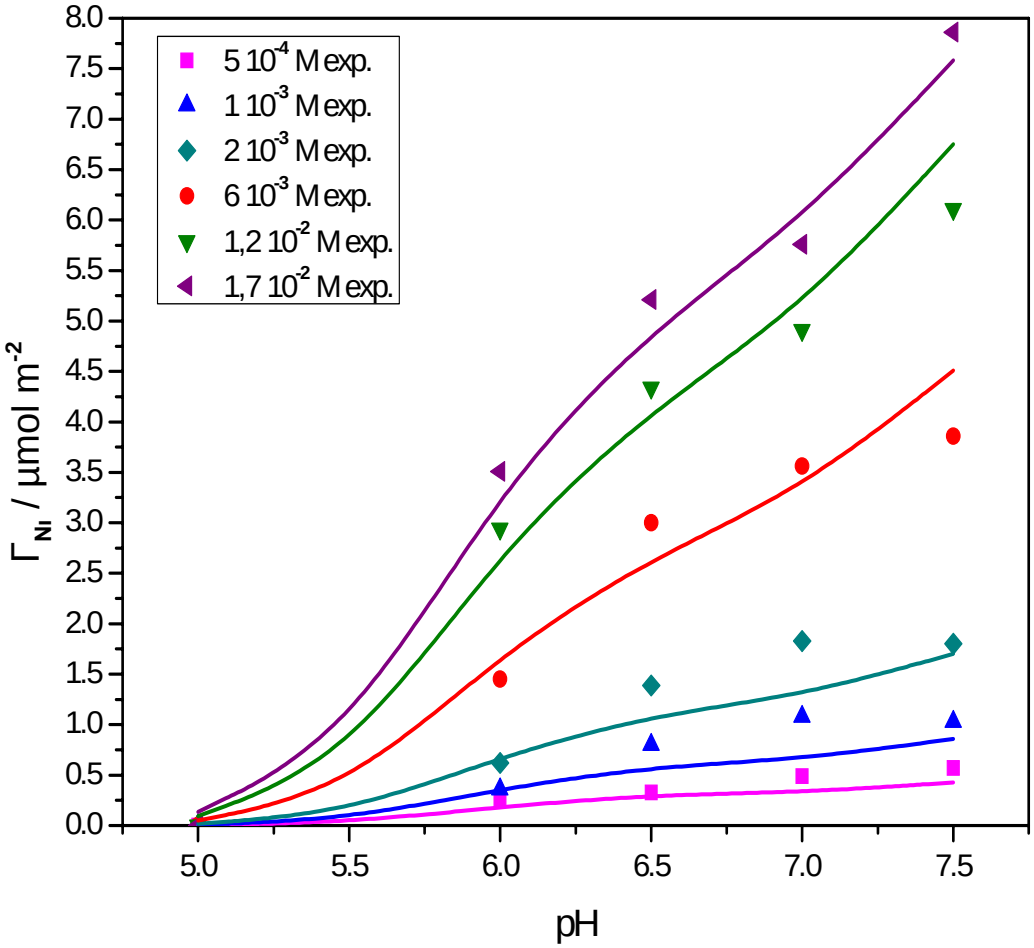
Ο τρόπος της διεπιφανειακής εναπόθεσης μπορεί να διερευνηθεί αρχικά μελετώντας τις ισόθερμες προσρόφησης οι οποίες ελήφθησαν για διάφορες τιμές pH σε ένα εύρος τιμών από 5.0 έως 7.5 (σχήμα 69). Επιπρόσθετα μπορούν να μελετηθούν οι adsorption edges οι οποίες ελήφθησαν για διάφορες τιμές αρχικής συγκέντρωσης διαλυμάτων Ni(II) για τιμές pH μέσα στα όρια της προαναφερθείσας περιοχής τιμών (σχήμα 70).


experimental
calculated
pH 7.5
Γ Ni(II) / μmol m-2
C Ni(II) , initial / mol L-1
0
2
4
6
8
0,000
0,005
0,010
0,015
0,020


experimental
calculated
pH 7.0
Γ Ni(II) / μmol m-2
C Ni(II) , initial / mol L-1
0
1
2
3
4
5
6
-0,002
0,000
0,002
0,004
0,006
0,008
0,010
0,012
0,014
0,016
0,018



Σχήμα 69. Ισόθερμες προσρόφησης οι οποίες ελήφθησαν για διάφορες τιμές αρχικής συγκέντρωσης Ni(II) σε ένα εύρος τιμών pH από 6.0 έως 7.5. Τα σημεία είναι πειραματικά δεδομένα ενώ οι συνεχείς καμπύλες είναι εκείνες οι οποίες προκύπτουν από την μοντελοποίηση (δείτε παρακάτω στο κείμενο).



Σχήμα 70. Adsorption edges οι οποίες ελήφθησαν για διάφορες τιμές αρχικής συγκέντρωσης Ni(II) σε ένα εύρος τιμών pH από 5.0 έως 7.5 και ιονική ισχύ ίση με 0.1 M. Παρατίθενται και οι τιμές των αρχικών συγκεντρώσεων Ni(II). Τα σημεία είναι πειραματικά δεδομένα ενώ οι συνεχείς καμπύλες είναι εκείνες οι οποίες προκύπτουν από την μοντελοποίηση (δείτε παρακάτω στο κείμενο).

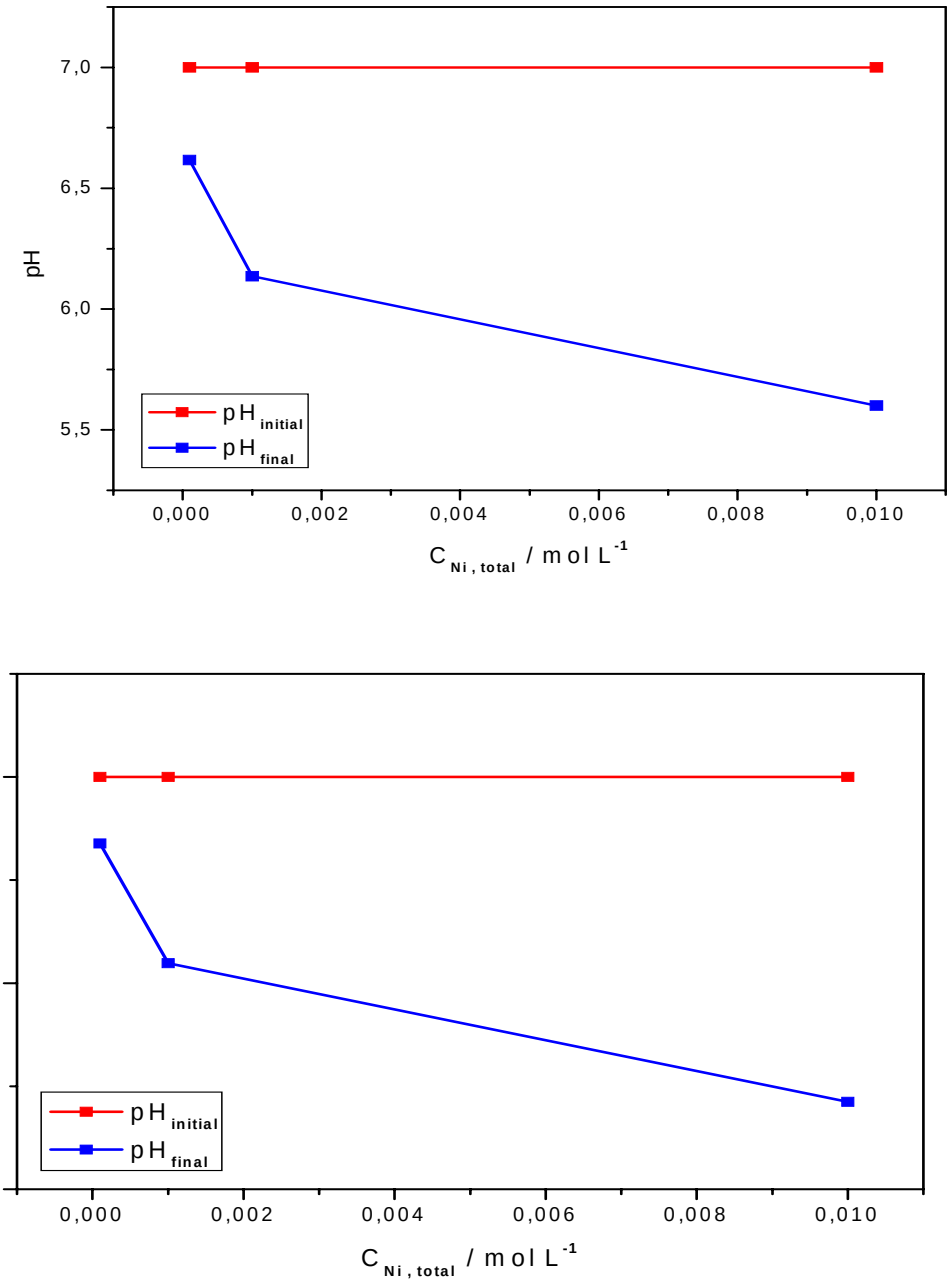
Παρατήρηση των σχημάτων 69 και 70 οδηγεί στο συμπέρασμα πως η επιφανειακή συγκέντρωση του Ni(II), η οποία συμβολίζεται με Γ_{Ni}, αυξάνεται με την αύξηση του pH. Αν ληφθεί υπόψη το θετικό φορτίο των εναποτιθέμενων ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ όπως επίσης και το γεγονός πως το επιφανειακό φορτίο του υποστρώματος αποκτά αρνητική τιμή σε τιμές pH μεγαλύτερες του pzc, ενώ γίνεται

όλο και πιο αρνητικό όσο το pH αυξάνεται, θα μπορούσε να υποτεθεί πως η εναπόθεση λαμβάνει χώρα μέσω απλής ηλεκτροστατικής συσσώρευσης των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στο διάχυτο τμήμα της διεπιφάνειας (σχήμα 68). Απλή ηλεκτροστατική συσσώρευση όμως δεν είναι σε θέση να εξηγήσει την παρατήρηση πως εναπόθεση σε σημαντικό βαθμό λαμβάνει χώρα και σε τιμές pH ίσες με ή και χαμηλότερες από το pzc του υποστρώματος του οποίου η επιφάνεια ήταν αρχικά ουδέτερα ή θετικά φορτισμένη. Απεναντίας, η παρατήρηση αυτή αποτελεί μια ισχυρή ένδειξη για την *ύπαρξη κάποιας ειδικής μορφής αλληλεπίδρασης με τις θέσεις υποδοχής* και ενδεχομένως σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας με τις επιφανειακές (υδρ)όξυ ομάδες ανταλλάσσοντας έναν ή και περισσότερους του ενός από τους υδατικούς υποκαταστάτες των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ με τα επιφανειακά άτομα οξυγόνου.

11.4 Διερεύνηση του τρόπου της διεπιφανειακής εναπόθεσης μελετώντας τη μεταβολή του pH κατά την εναπόθεση

Ο τρόπος της διεπιφανειακής εναπόθεσης είναι δυνατόν να διερευνηθεί επίσης μελετώντας τη μεταβολή του pH κατά την εναπόθεση των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Η μεταβολή αυτή απεικονίζεται στο σχήμα 71. Παρατήρηση του σχήματος δείχνει ξεκάθαρα πως σε κάθε περίπτωση η εναπόθεση αυτών των ειδών προκαλεί μια *μείωση* της τιμής του pH. Το φαινόμενο αυτό γίνεται πιο έντονο όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος Ni(II) και συνεπώς και η επιφανειακή συγκέντρωση του Ni(II), ενώ δικαιολογείται μόνο όταν λαμβάνει χώρα ο προαναφερθείς τρόπος εναπόθεσης. Ακολουθώντας αυτό τον τρόπο εναπόθεσης τα είδη $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ εντοπίζονται *μέσα* στο συμπαγές τμήμα της διεπιφάνειας (σχήμα 68) και συνεπώς συσσωρεύεται θετικό φορτίο κοντά στην επιφάνεια. Για αυτό ακριβώς το λόγο είναι αναμενόμενη και η απομάκρυνση ιόντων υδρογόνου από ένα ή και περισσότερα του ενός φορτισμένα επίπεδα του συμπαγούς τμήματος της διεπιφάνειας (επιφανειακό επίπεδο, επίπεδο 1, επίπεδο 2, σχήμα 68). Η απομάκρυνση αυτή είναι απαραίτητη προκειμένου να αντισταθμιστεί η αύξηση σε θετικό φορτίο η οποία σημειώνεται στο συμπαγές τμήμα της διεπιφάνειας. Συνεπώς, το pH του διαλύματος εμποτισμού αναμένεται να μειωθεί. Συμπερασματικά, η μείωση του pH

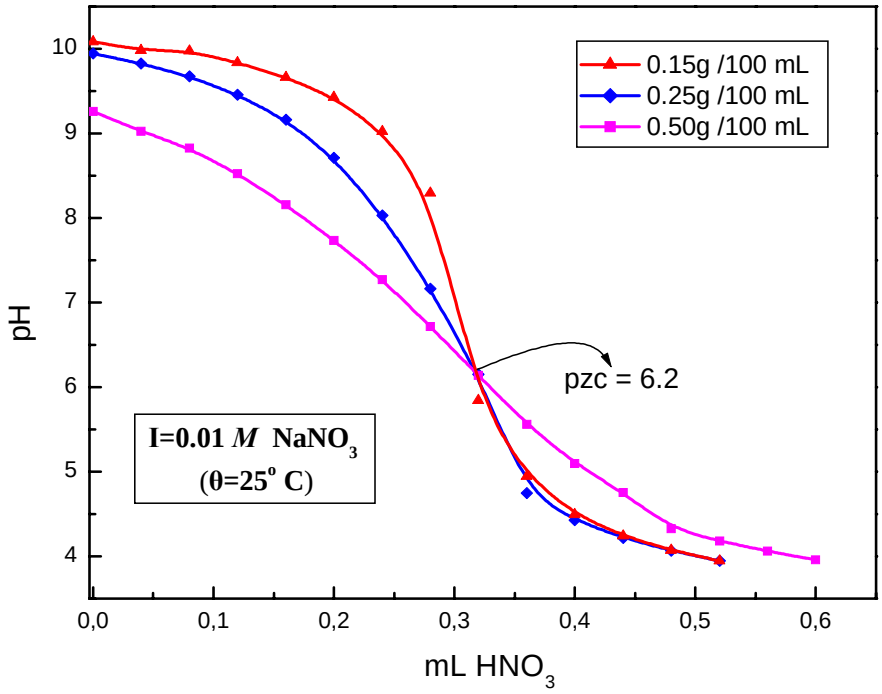
κατά την εναπόθεση των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στη διεπιφάνεια "τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος" επιβεβαιώνει τον προαναφερθέντα τρόπο εναπόθεσης.



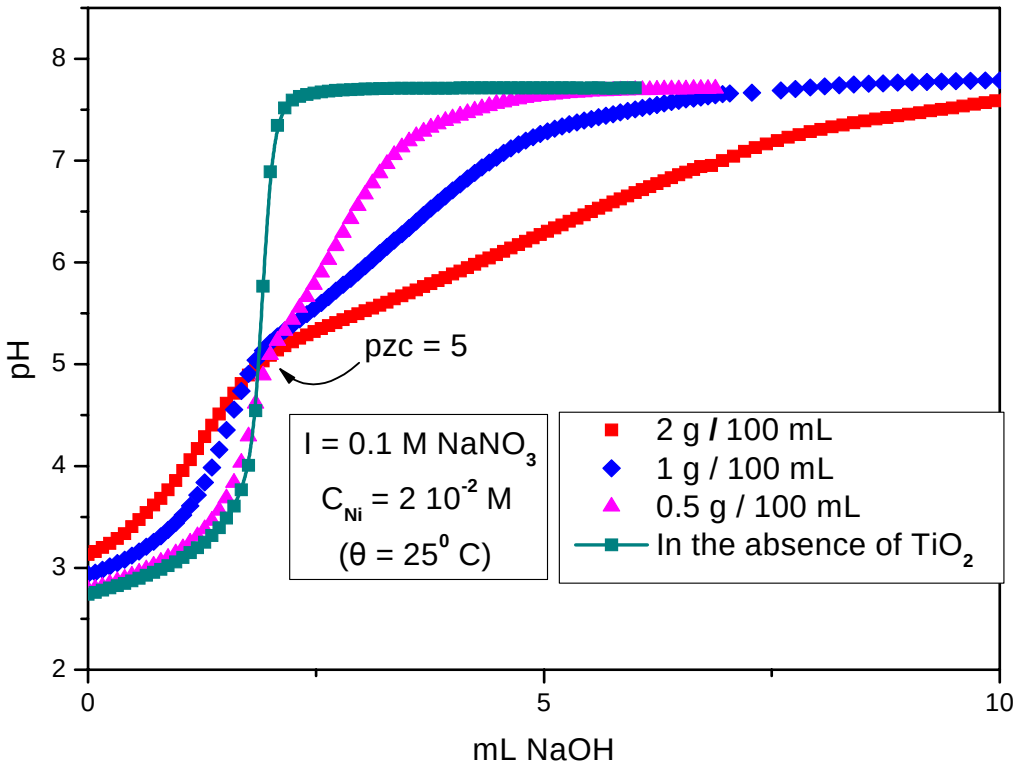
Σχήμα 71. Σχηματική απεικόνιση της μείωσης του pH κατά την εναπόθεση των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στη διεπιφάνεια "τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος" για δύο αρχικές τιμές pH και τρεις αρχικές τιμές συγκέντρωσης Ni(II) στο διάλυμα εμποτισμού. Παρατίθενται οι τιμές pH πριν και μετά την εναπόθεση.

11.5 Διερεύνηση της διεπιφανειακής εναπόθεσης μέσω της χρήσης ποτενσιομετρικών καμπυλών τιτλοδότησης μάζας

Τα σχήματα 72 και 73 απεικονίζουν τις καμπύλες ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων μάζας απουσία και παρουσία των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στο διάλυμα εμποτισμού αντίστοιχα. Είναι γνωστό πως το σημείο τομής αυτών των καμπυλών προσδιορίζει το pzc [177, 185].



Σχήμα 72. Καμπύλες ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων μάζας οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του pzc απουσία ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στο διάλυμα εμποτισμού. Παρατίθενται η ποσότητα του φορέα, η θερμοκρασία και η ιονική ισχύς.



Σχήμα 73. Καμπύλες ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων μάζας οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του pzc παρουσία ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στο διάλυμα εμποτισμού. Παρατίθενται οι ποσότητες του φορέα σε τρία διαφορετικά αιωρήματα, η αρχική συγκέντρωση του Ni(II) στο διάλυμα, η θερμοκρασία και η ιονική ισχύς.

Μια γρήγορη παρατήρηση των σχημάτων 72 και 73 υποδεικνύει μια μείωση στην τιμή του pzc από 6.2 σε 5.0. Η μείωση αυτή επιβεβαιώνει τον τρόπο εναπόθεσης ο οποίος προτάθηκε προηγουμένως. Πιο συγκεκριμένα, στην προηγούμενη ενότητα παρατηρήθηκε πως τα ιόντα υδρογόνου απομακρύνονται από ένα ή και περισσότερα του ενός φορτισμένα επίπεδα του συμπαγούς τμήματος της διεπιφάνειας (επιφανειακό επίπεδο, επίπεδο 1, επίπεδο 2, σχήμα 68) κατά την εναπόθεση κάποιων από τα είδη $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ μέσα σε αυτό. Η διαδικασία αυτή θα πρέπει να λαμβάνει χώρα σε όλες τις τιμές pH συμπεριλαμβανόμενης και της pH = pzc, στην οποία η επιφάνεια ήταν ηλεκτρικά ουδέτερη πριν από την εναπόθεση. Συνεπώς παρουσία των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ τα οποία εναποτίθενται κατά αυτό τον τρόπο, απαιτούνται περισσότερα

ιόντα υδρογόνου στο διάλυμα προκειμένου να πρωτονιωθούν οι επιφανειακές όξο - ομάδες και να αποκατασταθεί το μηδενικό φορτίο στην επιφάνεια. Αντλείται επομένως και το συμπέρασμα πως *η παρατηρούμενη μεταβολή στο pzc αποτελεί ένδειξη ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ των ειδών* $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ *και της επιφάνειας της τιτάνιας και πιθανώς σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας*.

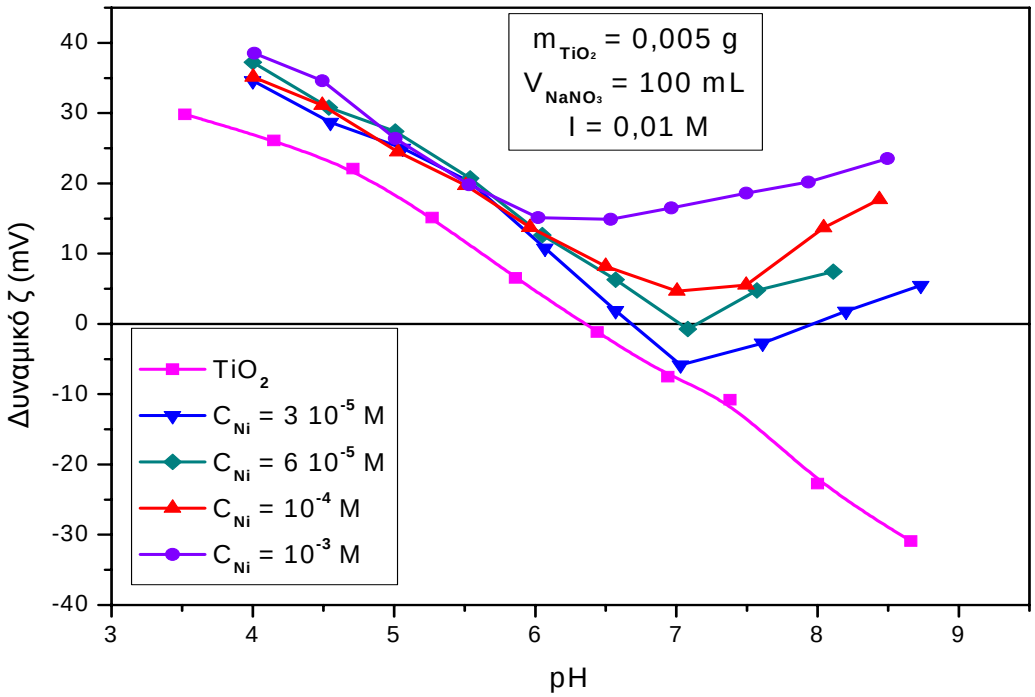
11.6 Διερεύνηση της διεπιφανειακής εναπόθεσης μέσω της χρήσης καμπυλών μικροηλεκτροφορητικής κινητικότητας

Το σχήμα 74 απεικονίζει τη μεταβολή, συναρτήσει του pH, του δυναμικού ζ στο διατμητικό επίπεδο της διεπιφάνειας, τόσο απουσία όσο και παρουσία των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στο διάλυμα εμποτισμού. Είναι ευρέως γνωστό πως το ισοηλεκτρικό σημείο, το οποίο συμβολίζεται ως iep, είναι η τιμή pH στην οποία το δυναμικό ζ μηδενίζεται.

Η πρώτη παρατήρηση την οποία μπορούμε να κάνουμε συγκρίνοντας το σχήμα 74 με το σχήμα 72 είναι πως το iep της TiO_2 είναι ίσο με 6,4 , πολύ κοντά στην τιμή του pzc το οποίο είναι ίσο με 6,2. Η συμφωνία αυτή μεταξύ των δύο σημείων είναι ιδιαίτερα σημαντική και μαε υποδεικνύει πως ο ηλεκτρολύτης ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ήταν αδρανής, δηλαδή τα ιόντα του δεν προσροφώνται στην επιφάνεια της TiO_2. Θα πρέπει να αναφερθεί πως πολλές φορές στη βιβλιογραφία έχει παρατηρηθεί διαφορά μεταξύ αυτών των δύο σημείων η οποία μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες όπως: η ειδική προσρόφηση των ιόντων του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη, η ύπαρξη προσμίξεων στο υλικό, η επιφανειακή διάλυσή του και άλλα.

Η δεύτερη σημαντική παρατήρηση η οποία μπορεί να εξαχθεί από την παρατήρηση του σχήματος 74 είναι πως εξαιτίας της παρουσίας των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, το δυναμικό ζ αυξάνεται για μία δεδομένη τιμή pH ενώ το iep μετακινείται προς μεγαλύτερες τιμές. Με βάση και τα δύο παραπάνω φαινόμενα γίνεται φανερό πως θετικά φορτισμένα ιόντα $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ συγκεντρώνονται μέσα στο συμπαγές και / ή στο στάσιμο - διάχυτο τμήμα της διεπιφάνειας (σχήμα 68), γεγονός το οποίο αποτελεί ισχυρή ένδειξη για την ανάπτυξη ειδικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ και επιφάνειας TiO_2 και πιθανώς σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας τα οποία εντοπίζονται

μέσα στο συμπαγές τμήμα της διεπιφάνειας. Σε τέτοια περίπτωση μάλιστα οι τιμές του δυναμικού ζ αναμένεται να αυξάνονται σε όλο το εύρος της κλίμακας τιμών pH η οποία μελετήθηκε. Από την άλλη μεριά, το iep θα πρέπει να μετακινείται προς μια μεγαλύτερη τιμή καθώς απαιτείται μία αποπρωτονίωση της επιφάνειας για να αποκατασταθεί το ηλεκτροκινητικό φορτίο και επομένως και το δυναμικό ζ σε τιμή μηδέν. Η παρατηρούμενη αύξηση της έντασης αυτών των φαινομένων αυξανομένης της ποσότητας των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ τα οποία εναποτίθενται είναι μάλλον αναμενόμενη. Όταν η ποσότητα των εναποτιθέμενων ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ υπερβεί μια κρίσιμη τιμή μάλιστα, παρατηρείται αναστροφή του φορτίου κατά την οποία το δυναμικό ζ παίρνει θετικές τιμές ακόμα και για τιμές pH όπου η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη.



Σχήμα 74. Μεταβολή του δυναμικού ζ με το pH, απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στο αιώρημα εμποτισμού. Παρατίθενται οι αρχικές συγκεντρώσεις Ni(II), η μάζα του υποστρώματος, ο όγκος του διαλύματος και η ιονική ισχύς.

Στην υποθετική περίπτωση όπου τα είδη $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ συσσωρεύονταν απλά σε όλη τη διεπιφάνεια όπως τα ιόντα του αδρανή ηλεκτρολύτη, οι καμπύλες οι οποίες θα καταγράφονταν παρουσία των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ θα έπρεπε να είναι παρόμοιες με εκείνες οι οποίες παρατηρούνται απουσία των ειδών, για τις ίδιες τιμές ιονικής ισχύος. Συνεπώς, τα αποτελέσματα τα οποία εξάγονται από τη μικροηλεκτροφόρηση επιβεβαιώνουν εκείνα των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων μάζας καθώς και τα δεδομένα εναπόθεσης τα οποία υποστηρίζουν και πάλι ειδικές (ισχυρές) αλληλεπιδράσεις των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ με τις θέσεις υποδοχής και ενδεχόμενο σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας.

11.7 Φασματοσκοπική διερεύνηση του τρόπου της διεπιφανειακής εναπόθεσης

Διαπιστώθηκε πρόσφατα πως η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση του τρόπου της διεπιφανειακής εναπόθεσης των ιόντων $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ στην επιφάνεια της γ - αλούμινας [195] και της τιτάνιας [196]. Στην παρούσα διατριβή γίνεται προσπάθεια να εφαρμοστεί η τεχνική αυτή με σκοπό τη διερεύνηση του τρόπου της διεπιφανειακής εναπόθεσης των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ στην επιφάνεια της τιτάνιας καθώς επίσης και τη συμμετρία του Ni(II) στα είδη τα οποία εναποτίθενται. Το UV - Vis φάσμα απορρόφησης των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ σε υδατικό διάλυμα, το UV - Vis DR φάσμα ενός δείγματος το οποίο ελήφθη από ένα πείραμα εναπόθεσης των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ στην επιφάνεια της τιτάνιας πριν την ξήρανση (DE) καθώς και το UV - Vis DR φάσμα ενός δείγματος που παρασκευάστηκε με ξηρό εμποτισμό επίσης πριν από την πραγματοποίηση ξήρανσης (DI) δίνονται στο σχήμα 75. Τα φάσματα καταγράφηκαν μέχρι και τα 450 nm γιατί σε μικρότερα μήκη κύματος η τιτάνια εμφανίζει ισχυρή απορρόφηση.

Το φάσμα των $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ ειδών σε υδατικά διαλύματα παρουσιάζει τρεις ζώνες στα 1080, 720 και 655 nm περίπου. Η εικόνα αυτή είναι χαρακτηριστική του νικελίου (II) με οκταεδρική συμμετρία (O_h). Οι ζώνες στα 1080 και 720 nm αποδίδονται στις επιτρεπόμενες spin μεταπτώσεις από $^3A_{2g}$ σε $^3T_{2g}$ και $^3T_{1g}(F)$, αντίστοιχα [197]. Η ζώνη στα 655 nm οφείλεται στην απαγορευμένη spin μετάπτωση σε ^1E_g [197]. Όταν ο λόγος Dq / B είναι περίπου ίσος με τη μονάδα (B είναι η παράμετρος Racah), η ^1E_g στάθμη βρίσκεται τόσο κοντά στην $^3T_{1g}$ ώστε λαμβάνει

χώρα εκτεταμένης έκτασης μίξη οδηγώντας στην παρατήρηση μίας διπλής ζώνης όπου η απαγορευμένη spin μετάπτωση κλέβει ένταση από την επιτρεπόμενη spin μετάπτωση. Για το Ni(II) σε ένα οκταεδρικό πεδίο, οι ενέργειες των σταθμών σχετικές με το σφαιρικό πεδίο δίνονται από τις εξισώσεις 44 και 45 [198].

Για $^3T_{2g}$: E-2Dq (44)

Για $^3A_{2g}$: E-12Dq (45)

Από τις εξισώσεις (44) και (45) γίνεται φανερό πως οι ενέργειες των $^3T_{2g}$ και $^3A_{2g}$ είναι γραμμικές συναρτήσεις του Dq. Για κάθε υποκαταστάτη ο οποίος παράγει ένα οκταεδρικό σύμπλοκο, η διαφορά σε ενέργεια ανάμεσα στις καταστάσεις $^3T_{2g}$ και $^3A_{2g}$ στο σύμπλοκο είναι 10Dq. Συνεπώς η μετάπτωση $^3A_{2g}$ --->$^3T_{2g}$ αποτελεί μια άμεση μέτρηση της ενεργειακής διαφοράς των καταστάσεων αυτών και το Δ (ή 10Dq) είναι δυνατόν να εξισωθεί με την ενέργεια μετάπτωσης, δηλαδή τη συχνότητα αυτής της ζώνης. Στο $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$, 10Dq είναι ίσο με 9260 cm^{-1}.

Ένα παρόμοιο φάσμα καταγράφηκε για το δείγμα DI. Η εξέλιξη αυτή είναι μάλλον αναμενόμενη, καθώς είναι ευρέως γνωστό πως ακολουθώντας αυτή την τεχνική εμποτισμού, το μεγαλύτερο μέρος των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ παραμένει στην *υγρή φάση* μέσα στους πόρους κατά τον εμποτισμό. Εναποτίθεται στο υπόστρωμα (*μέσα στην υγρή φάση*) μέσω καθίζησης στο κυρίως διάλυμα κατά την ξήρανση [17].

Το DE φάσμα εμφανίζει επίσης τρεις ζώνες περίπου στα 1120, 766 και 680 nm. Οι ίδιες ζώνες εμφανίζονται για όλα τα DE δείγματα τα οποία μελετήθηκαν φασματοφωτομετρικά με επιφανειακές συγκεντρώσεις Ni(II) σε ένα εύρος τιμών 0.34 – 7.28 μmol m^{-2} και για τιμές pH 6 - 7.5. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, το σύνολο σχεδόν της ποσότητας των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια της τιτάνιας. Κατά συνέπεια, το φάσμα αυτό είναι αντιπροσωπευτικό των εναποτεθέντων ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στα πειράματα εναπόθεσης τα οποία διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Η πιο σημαντική παρατήρηση η οποία μπορεί να εξαχθεί είναι πως η εναπόθεση των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στην επιφάνεια της τιτάνιας επιφέρει μια μετατόπιση των ζωνών απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Μια τέτοια μετατόπιση είναι χαρακτηριστική της παρουσίας ορισμένων ασθενέστερων δοτών πεδίου υποκαταστατών στη σφαίρα σύνταξης του Ni(II) στα εναποτεθέντα οκταεδρικά είδη [195, 199, 200]. Λόγω των επιτρεπόμενων spin μεταπτώσεων οι

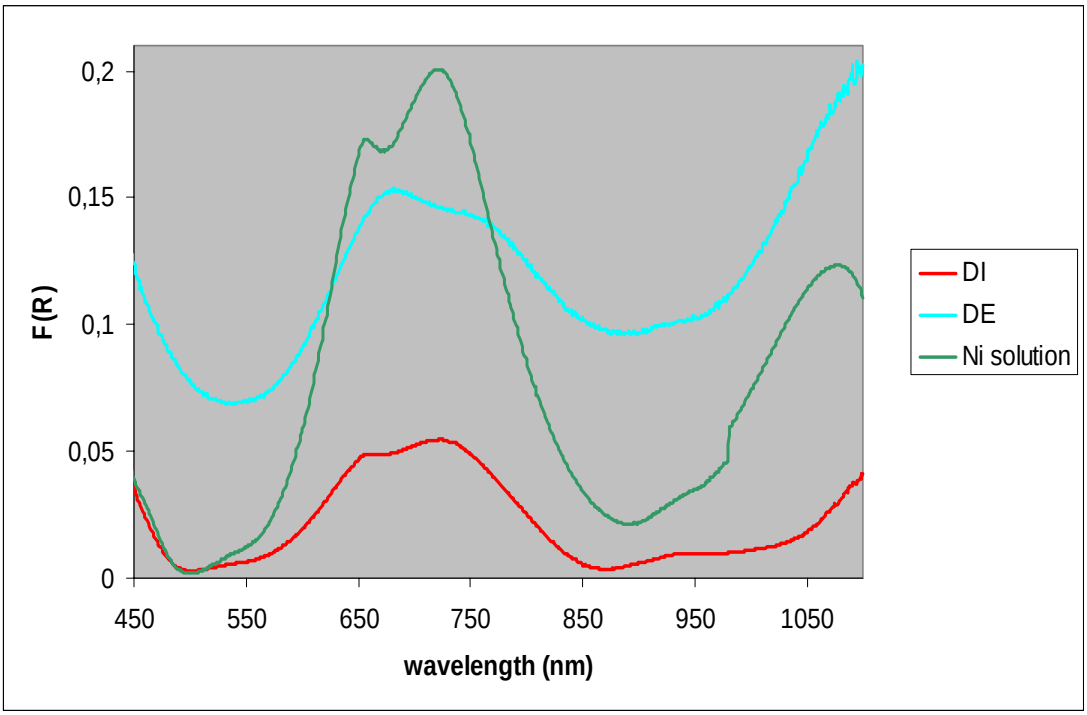
ζώνες μετακινούνται προς το υπέρυθρο καθώς το Dq ελαττώνεται [200, 201]. Η τιμή $10D_q$ των εναποτεθέντων ειδών (όπως αυτή υπολογίστηκε από την ενέργεια της μετάπτωσης $^3A_{2g}$ --->$^3T_{2g}$) είναι 8930 cm^{-1}, μικρότερη από εκείνη των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ σε υδατικό διάλυμα και του δείγματος DI. Υποδεικνύει την αντικατάσταση ενός ή περισσοτέρων υδατικών υποκαταστατών με επιφανειακά άτομα οξυγόνου και συνεπώς το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Μια παρόμοια μετατόπιση παρατηρήθηκε μετά την εναπόθεση των ειδών $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ στην επιφάνεια της γ - αλούμινας [195] και της τιτάνιας [196] και αποδόθηκε επίσης στο σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας.

Χρησιμοποιώντας τα πειραματικά ηλεκτρονικά φάσματα και τους λόγους ενεργειακής μετάπτωσης [202] για τα κυβικά (οκταεδρικά, τετραεδρικά και κυβικά) σύμπλοκα των d^8 ιόντων των μετάλλων μετάπτωσης, υπολογίστηκε η παράμετρος Racah, B, για το σύμπλοκο ιόν αναφοράς $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ καθώς και τα δείγματα DE. Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν παρουσιάζονται στη συνέχεια:

Αναφορά $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$: B = 890 cm^{-1}, β = 0.85

Στηριγμένο Ni^{II} σύμπλοκο στο δείγμα DE: B = 633 cm^{-1}, β = 0.61,

Όπου $\beta = \frac{\text{B στο σύμπλοκο}}{\text{B στο ελεύθερο ιόν}}$, με την παράμετρο B του ελεύθερου ιόντος = 1041 cm^{-1} [202].



Σχήμα 75. Φάσμα απορρόφησης UV - Vis των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ σε υδατικό διάλυμα (συγκέντρωση Ni(II): 0,1M, ιονική ισχύς 0,1 M) και φάσμα διάχυτης ανάκλασης UV - Vis δείγματος το οποίο ελήφθη από ένα πείραμα εναπόθεσης ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ στην επιφάνεια της τιτάνιας, πριν από την ξήρανση (DE) και ενός δείγματος το οποίο παρασκευάστηκε με ξηρό εμποτισμό, επίσης πριν από την ξήρανση (DI).

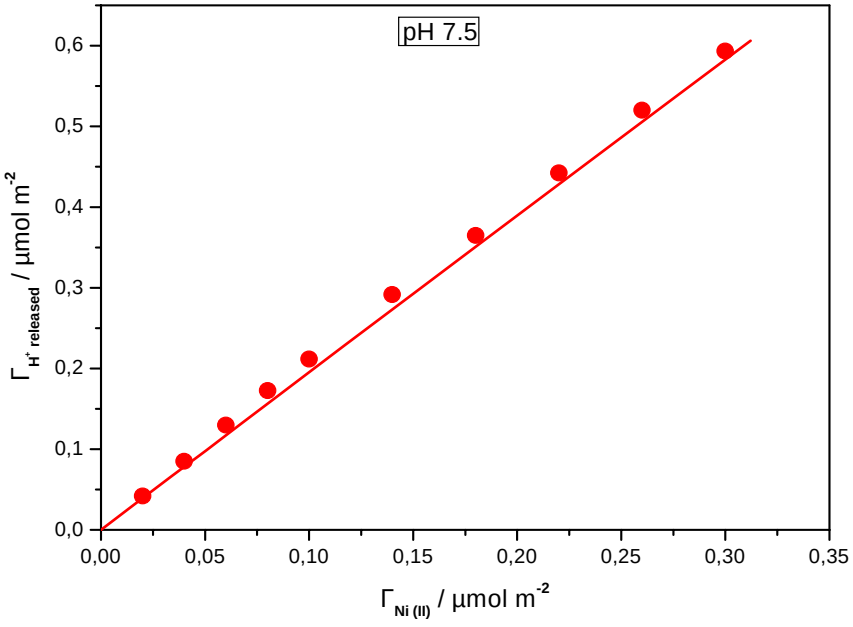
Οι τιμές αυτές δείχνουν ότι οι ασθενέστεροι επιφανειακοί υποκαταστάτες ενώνονται πιο ομοιοπολικά στο Ni^{II} ιόν [197]. Είναι άλλωστε γεγονός πως όσο μεγαλύτερη η μείωση της τιμής του B, όπως αυτή αντιπροσωπεύεται από την τιμή του λόγου β, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ομοιοπολικότητα στο δεσμό μετάλλου – υποκαταστάτη και τόσο μικρότερο το δραστικό φορτίο το οποίο εμφανίζουν τα d ηλεκτρόνια. Οι επιφανειακοί υποκαταστάτες (οξείδια ή / και υδροξείδια) είναι γνωστό πως παράγουν πεδία υποκαταστατών με χαμηλές τιμές στην παράμετρο κρυστάλλου - πεδίου, 10 Dq, και στο νεφελαυξητικό λόγο, β.

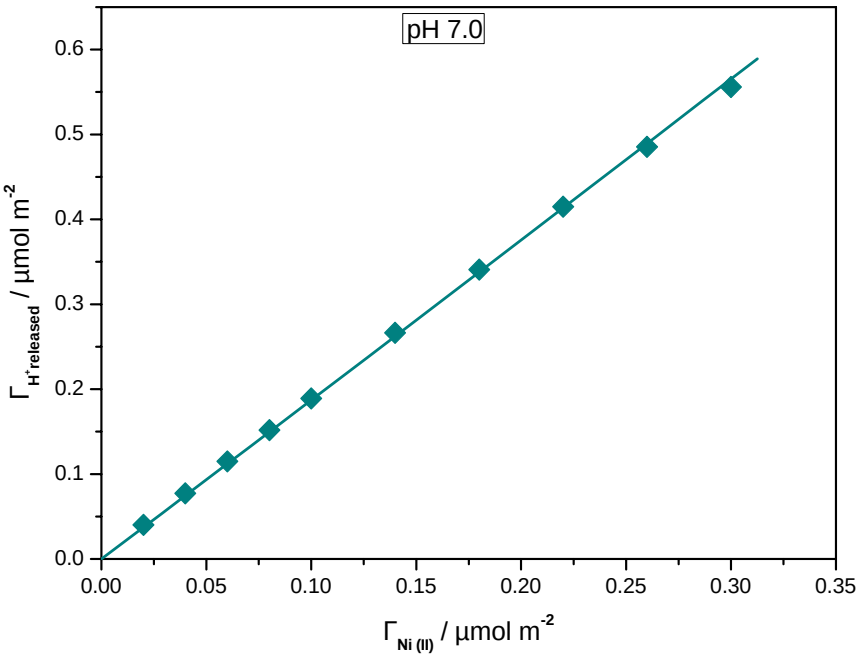
Το DE φάσμα αποκλείει την παρουσία εναποτεθέντων τετραεδρικών ειδών Ni(II). Σε γενικές γραμμές [203], τα τετραεδρικά σύμπλοκα του Ni(II) εμφανίζουν μια εξαιρετικά δυνατή (λόγω της απουσίας κέντρου συμμετρίας) πολλαπλή απορρόφηση στα 600nm εξαιτίας της ^3Ti (F) → $^3T_1$(P) μετάπτωσης, με μία

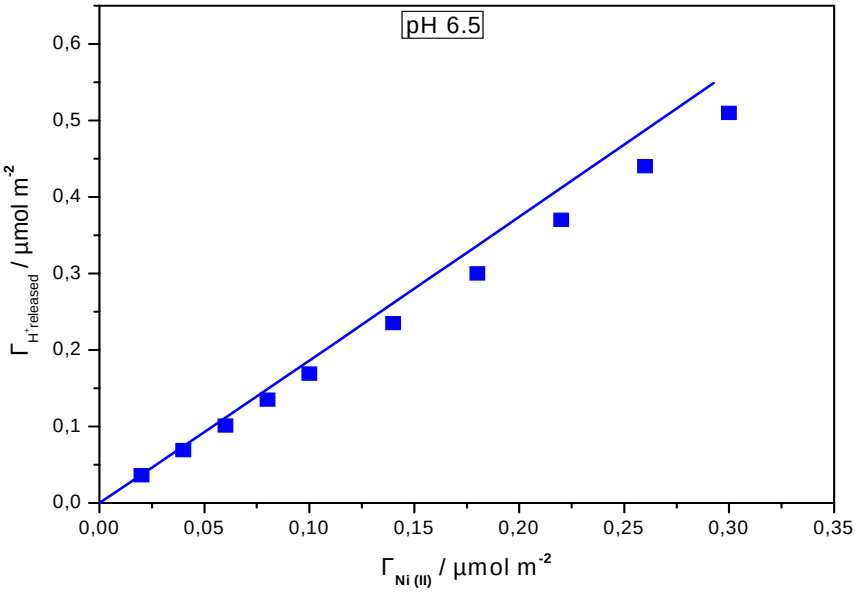
ασθενέστερη κορυφή να εμφανίζεται κοντά στα 1250nm. Ασθενείς κορυφές οι οποίες μερικές φορές κάνουν την εμφάνισή τους στις υψηλού και χαμηλού μήκους κύματος πλευρές της κορυφής στα 660nm, έχουν αποδοθεί σε απαγορευμένες λόγω spin κορυφές σε επίπεδα τα οποία προκύπτουν από ^{1}D και ^{1}G free - ion terms. Είναι προφανές πως η κορυφή στα 1120nm δεν θα ήταν δυνατό να παρατηρηθεί στο φάσμα DE αν το Ni(II) υπήρχε σαν τετραεδρικό είδος.

11.8 Διερεύνηση του τρόπου της διεπιφανειακής εναπόθεσης και της δομής των εναποτεθέντων ειδών μέσω τιτλοδοτήσεων "πρωτονίου - ιόντος"

Η εναπόθεση των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ και τα ιόντα υδρογόνου τα οποία απελευθερώνονται είναι δυνατόν να συνδυαστούν ποσοτικά στα πλαίσια μίας πρόσφατα αναπτυγμένης μεθοδολογίας [17, 179, 180, 204]. Η μεθοδολογία αυτή βασίζεται στις επονομαζόμενες *καμπύλες τιτλοδότησης πρωτονίου - ιόντος*, οι οποίες είναι γραφικές παραστάσεις της "ποσότητας των ιόντων H^+ τα οποία απελευθερώνονται συναρτήσει της ποσότητας του εναποτιθέμενου Ni(II)". Κάθε μία από τις προαναφερθείσες γραφικές παραστάσεις λαμβάνεται κάτω από μία καθορισμένη τιμή pH και συνθήκες οι οποίες ευνοούν την *πλήρη* εναπόθεση των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στη διεπιφάνεια. Από την κλίση κάθε ευθείας (συνήθως οι γραφικές αυτές παραστάσεις δίνουν μια ευθεία) προσδιορίζεται ο λόγος "ποσότητα των ιόντων H^+ τα οποία απελευθερώνονται συναρτήσει της ποσότητας του Ni(II) η οποία εναποτίθεται". Στο σχήμα 76, το οποίο ακολουθεί, απεικονίζονται αυτές οι γραφικές παραστάσεις, οι οποίες έχουν ληφθεί σε τιμές pH 7.5, 7.0 και 6.5.


pH 7.5
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
0,00
0,05
0,10
0,15
0,20
0,25
0,30
0,35
Γ H+ released / μmol m-2
Γ Ni (II) / μmol m-2


pH 7.0
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
0.35
Γ H+released / μmol m-2
Γ Ni (II) / μmol m-2



Σχήμα 76. "Ποσότητα των ιόντων τα οποία απελευθερώνονται συναρτήσει της ποσότητας των ειδών Ni(II) που εναποτίθενται". Κάθε ευθεία αντιστοιχεί σε μία δεδομένη τιμή pH, η οποία αναγράφεται. Σε κάθε περίπτωση οι γραμμικές γραφικές παραστάσεις αφορούν πολύ αραιά διαλύματα εμποτισμού (0 - 8 10^{-4} M) προκειμένου να εξασφαλιστεί η πλήρης εναπόθεση των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Οι συμπαγείς γραμμές έχουν υπολογιστεί με βάση το μοντέλο το οποίο επιλέχθηκε τελικά για την εναπόθεση των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (δείτε παρακάτω στο κείμενο).

Οι τιμές για τον προαναφερθέντα λόγο, οι οποίες προσδιορίστηκαν για τιμές pH 7.5, 7.0 και 6.5, είναι αντίστοιχα ίσες με 2.0, 1.9 και 1.8. Οι σχετικά μεγάλες αυτές τιμές αποτελούν ένδειξη για την παρουσία των εναποτεθέντων ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ πολύ κοντά στην επιφάνεια και για το σχηματισμό μονο - υποκατεστημένων και / ή δι - υποκατεστημένων επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας [17, 179, 180]. Η παρατηρούμενη ελαφρά αύξηση αυτού του λόγου όσο αυξάνεται το pH ενδεχομένως να αντικατοπτρίζει μία αύξηση στο σχηματισμό ενός δι - υποκατεστημένου σε βάρος ενός μονο - υποκατεστημένου συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας. Η ακριβής τοπική δομή των εναποτιθέμενων ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ σε χαμηλές επιφανειακές συγκεντρώσεις Ni(II) διερευνάται περαιτέρω παρακάτω, προσομοιώνοντας τις τιτλοδοτήσεις "πρωτονίου - ιόντος" με βάση ένα μοντέλο εναπόθεσης.

11.9 Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί για τον προσδιορισμό της κατανομής του φορτίου στο υδατικό σύμπλοκο $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

Προκειμένου να περιγραφεί η εναπόθεση του συμπλόκου $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στα πλαίσια του μοντέλου των τριών επιπέδων και της αρχής κατανομής του φορτίου [174], είναι πρώτα απαραίτητο να προσδιοριστεί η κατανομή φορτίου μέσα στο είδος.

Ένας παραδοσιακός τρόπος να προσδιοριστεί η κατανομή αυτή βασίζεται στο σθένος δεσμού κατά Pauling [121, 205, 206, 207]. Ακολουθώντας αυτή την εμπειρική μέθοδο το φορτίο του συμπλόκου (+2) κατανέμεται ισόποσα ανάμεσα στους υδατικούς υποκαταστάτες (+0.33) προσδίδοντας ένα φορτίο ίσο με το μηδέν πάνω από το νικέλιο. Έχοντας ως στόχο τη βελτίωση αυτής της εμπειρικής κατανομής φορτίου, εκτελέστηκαν Ab - initio υπολογισμοί στα πλαίσια της θεωρίας του συναρτησιακού της ηλεκτρονικής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT). Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν απεικονίζονται στον πίνακα 11.

Πίνακας 11. Κατανομή φορτίου για το σύμπλοκο $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ η οποία ελήφθη με την εκτέλεση Ab - initio υπολογισμών και διαφορετικές προσεγγίσεις στα πλαίσια της θεωρίας του συναρτησιακού της ηλεκτρονικής πυκνότητας.

Άτομο	**Μ έ θ ο δ ο ς**					
	Mulliken	**Lowdin**	**NPA**	**AIM**	**CHelp**	**CHelpG**
Ni	+0.97	+0.7	+1.59	+1.46	+1.28	+1.64
O	-0.55	-0.24	-0.98	-1.16	-0.79	-0.92
H	+0.36	+0.23	+0.52	+0.63	0.45	+0.49

Με μία γρήγορη ματιά στον παραπάνω πίνακα προκύπτει καταρχάς πως όλες οι προσεγγίσεις οι οποίες υιοθετήθηκαν υπολογίζουν πολύ διαφορετικές τιμές φορτίου πάνω από το άτομο νικελίου σε σύγκριση με το μηδενικό φορτίο που προβλέπει η προαναφερθείσα εμπειρική μέθοδος. Επιπρόσθετα, παρατηρείται πως η κατανομή φορτίου εξαρτάται, λίγο έως πολύ, από την προσέγγιση η οποία υιοθετείται κάθε

φορά. Η μέση τιμή για το φορτίο του νικελίου είναι ίση με 1.27, η οποία δεν απέχει και πολύ από την τιμή Mulliken (0.97). Λαμβάνοντας υπόψη την προαναφερθείσα μέση τιμή, καθώς και το γεγονός πως το μοντέλο επιφανειακής φόρτισης το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή για την περιγραφή της πρωτονίωσης / αποπρωτονίωσης των υδροξυλομάδων της τιτάνιας είναι βασισμένο σε DFT Ab - initio υπολογισμούς στα πλαίσια της προσέγγισης Mulliken [192], υιοθετήθηκε ένα φορτίο ίσο με + 1.0 πάνω από το νικέλιο και στη συνέχεια το υπόλοιπο μοιράστηκε ισόποσα ανάμεσα στους έξι υδατικούς υποκαταστάτες (+0.167). Αξίζει να σημειωθεί πως η ίδια κατανομή ελήφθη και χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να περιγραφεί η εναπόθεση του συμπλόκου $Co[(H_2O)_6]^{2+}$ στη διεπιφάνεια τιτάνιας ηλεκτρολυτικού διαλύματος [196].

11.10 Μοντελοποίηση της εναπόθεσης: η δομή των εναποτιθέμενων ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η μοντελοποίηση της διαδικασίας εναπόθεσης βασίζεται στην εικόνα η οποία έχει περιγραφεί σε προηγούμενη ενότητα (σχήμα 68). Επιπρόσθετα η μοντελοποίηση χρησιμοποιεί τις τιμές των παραμέτρων οι οποίες συγκεντρώνονται στον πίνακα 10. Από την άλλη μεριά, οι μεταβαλλόμενες παράμετροι της προσομοίωσης οι οποίες σχετίζονται με τη μοντελοποίηση της εναπόθεσης των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ είναι η τοπική δομή και οι σταθερές σχηματισμού των εναποτιθέμενων ειδών καθώς επίσης και η κατανομή φορτίου ανάμεσα στα επίπεδα 0, 1 και 2 (σχήμα 68) για κάθε ένα από αυτά τα είδη. Οι λεπτομέρειες οι οποίες αφορούν την προσομοίωση παρουσιάζονται στο Προσάρτημα.

Τα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες υποενότητες υποδεικνύουν το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας ως τον πιο πιθανό τρόπο εναπόθεσης. Το συμπέρασμα αυτό ελήφθη υπόψη στις προσομοιώσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Προκειμένου όμως να προκύψει ένα μοντέλο εναπόθεσης που να περιγράφει τα πειραματικά αποτελέσματα σε όλο το εύρος τιμών pH και συγκεντρώσεων νικελίου, η δοκιμή ενός μεγάλου αριθμού μοντέλων κρίθηκε απαραίτητη. Το μοντέλο εναπόθεσης το οποίο περιγράφεται από τις ισορροπίες 44 - 48 ήταν εκείνο το οποίο τελικά παρείχε τις καλύτερες προσαρμογές στις τιτλοδοτήσεις πρωτονίου - ιόντος, στις adsorption edges

και στις ισόθερμους προσρόφησης. Αξίζει να σημειωθεί πως η προσαρμογή σε όλες τις περιπτώσεις πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το ίδιο σύνολο τιμών για τις σταθερές και τις μεταβαλλόμενες παραμέτρους. Η τελική προσαρμογή η οποία επιτυγχάνεται είναι αρκετά ικανοποιητική (σχήματα 69, 70 και 75).

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + TiO^{0.35-} \xleftrightarrow{K_{T1}} [(TiO)Ni(H_2O)_3(OH)_2]^{0.35-} + 2H^+ + H_2O \quad (44)$$

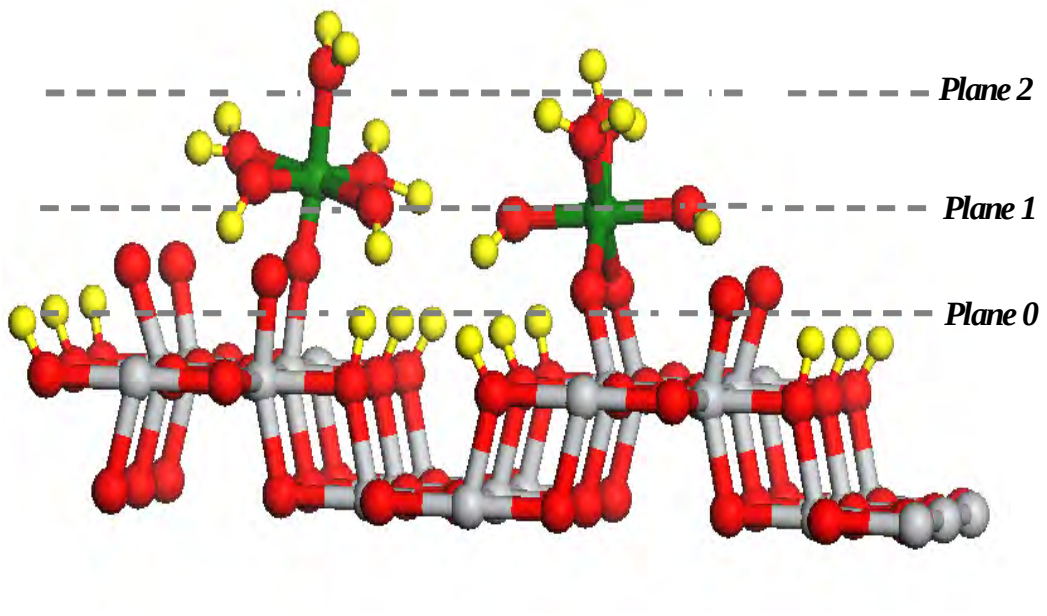
$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2TiO^{0.35-} \xleftrightarrow{K_{T2}} [2(TiO)Ni(H_2O)_2(OH)_2]^{0.7-} + 2H^+ + 2H_2O \quad (45)$$

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + Ti_2O^{0.57-} + TiO^{0.35-} \xleftrightarrow{K_{T3}} [(Ti_2O)(TiO)Ni(H_2O)_4]^{1.08} + 2H_2O \quad (46)$$

$$2[Ni(H_2O)_6]^{2+} + Ti_2O^{0.57-} + 2TiO^{0.35-} \xleftrightarrow{K_{T4}} [(Ti_2O)2(TiO)Ni_2(H_2O)_7(OH)_2]^{0.73} + 3H_2O + 2H^+ \quad (47)$$

$$3[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2Ti_2O^{0.57-} + 3TiO^{0.35-} \xleftrightarrow{K_{T5}} [2(Ti_2O)3(TiO)Ni_3(H_2O)_{10}(OH)_3]^{0.81} + 5H_2O + 3H^+ \quad (48)$$

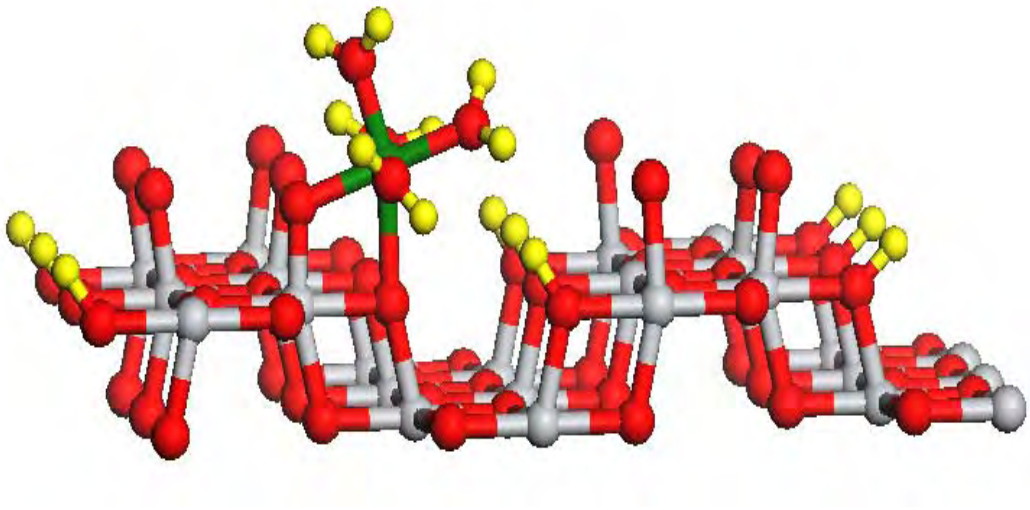
Σύμφωνα με τις παραπάνω ισορροπίες κατά την εναπόθεση των ειδών $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ σχηματίζονται πέντε σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας. Σχηματικές αναπαραστάσεις αυτών των διαμορφώσεων στην επιφάνεια (1 0 0) των νανοκρυστάλλων ανατάση, η οποία χρησιμοποιείται ως αντιπροσωπευτικό παράδειγμα, απεικονίζονται στα σχήματα 77, 78 και 79. Παρόμοιες εικόνες λαμβάνονται και για την άλλη κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση η οποία συναντάται σε μεγάλο ποσοστό, την (1 0 1).



Σχήμα 77. Σχηματικές αναπαραστάσεις των μονο - υποκατεστημένων (TiO) και δι - υποκατεστημένων (TiO - TiO) δι - υδρολυμένων διαμορφώσεων στην κρυσταλλική επιφάνεια (1 0 0) του ανατάση, οι οποίες σχηματίζονται κατά την εναπόθεση των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Άτομα Ti: γκρι σφαίρες, Άτομα H: κίτρινες σφαίρες, Άτομα O: κόκκινες σφαίρες, Άτομα Ni: πράσινες σφαίρες.

Ένα μονοπυρηνικό, μονο - υποκατεστημένο σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας σχηματίζεται πάνω από τις ακραίες οξο - ομάδες ανταλλάσοντας ένα υδατικό υποκαταστάτη με ένα επιφανειακό άτομο οξυγόνου (διαμόρφωση TiO). Σχηματική αναπαράσταση αυτής της δομής απεικονίζεται στο σχήμα 77 (αριστερά). Στη διαμόρφωση αυτή το άτομο νικελίου με τέσσερις από τους πέντε ελεύθερους υποκαταστάτες εντοπίζεται κοντά στο επίπεδο 1, ενώ ο τελευταίος υποκαταστάτης βρίσκεται κοντά στο επίπεδο 2. Επιπρόσθετα, σε αυτή τη διαμόρφωση δύο από τους πέντε ελεύθερους υποκαταστάτες έχουν υδρολυθεί. Ένα μονοπυρηνικό, δι - υποκατεστημένο σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας σχηματίζεται επίσης πάνω από δύο ακραίες γειτονικές οξο - ομάδες (διαμόρφωση TiO - TiO) ανταλλάσοντας δύο υδατικούς υποκαταστάτες με δύο επιφανειακά άτομα οξυγόνου. Σχηματική αναπαράσταση αυτής της δομής απεικονίζεται επίσης στο σχήμα 77 (δεξιά). Σε αυτή

τη διαμόρφωση το άτομο νικελίου με δύο από τους τέσσερις ελεύθερους υποκαταστάτες εντοπίζεται κοντά στο επίπεδο 1. Οι υδατικοί αυτοί υποκαταστάτες έχουν υδρολυθεί. Οι εναπομείναντες δύο υποκαταστάτες βρίσκονται κοντά στο επίπεδο 2.

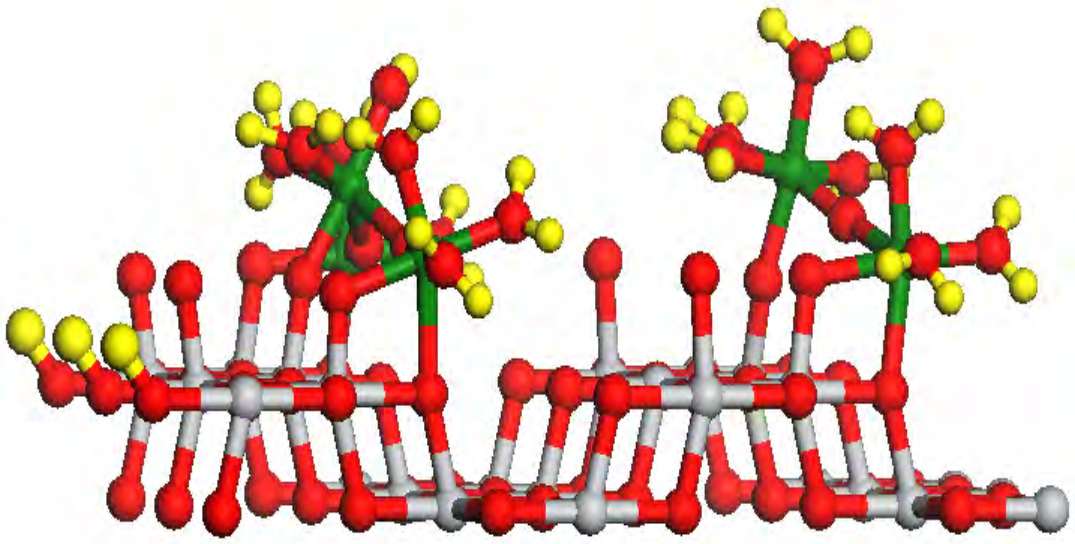


Σχήμα 78. Σχηματική αναπαράσταση της δι - υποκατεστημένης (TiO - Ti_2O) διαμόρφωσης στην κρυσταλλική επιφάνεια (1 0 0) του ανατάση κατά την εναπόθεση των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Άτομα Ti: γκρι σφαίρες, Άτομα H: κίτρινες σφαίρες, Άτομα O: κόκκινες σφαίρες, Άτομα Ni: πράσινες σφαίρες.

Ένα άλλο μονοπυρηνικό, δι - υποκατεστημένο σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας σχηματίζεται από δύο γειτονικές οξο - ομάδες, μία γεφυρωμένη και μία ακραία (διαμόρφωση Ti_2O - TiO). Σχηματική αναπαράσταση αυτής της διαμόρφωσης απεικονίζεται στο σχήμα 78. Στη διαμόρφωση αυτή το άτομο νικελίου και τρεις ελεύθεροι υδατικοί υποκαταστάτες βρίσκονται κοντά στο επίπεδο 1, ενώ οι εναπομείναντες υδατικοί υποκαταστάτες εντοπίζονται στο επίπεδο 2.

Τέλος, ένα διπυρηνικό και ένα τριπυρηνικό σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας σχηματίζονται κατά την εναπόθεση των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στη διεπιφάνεια “τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος”. Αυτά απεικονίζονται στο σχήμα 79. Στην πρώτη περίπτωση η θέση υποδοχής συμπεριλαμβάνει μία γεφυρωμένη και δύο

ακραίες οξο - ομάδες (διαμόρφωση Ti_2O-TiO--TiO) ενώ στη δεύτερη περίπτωση δύο γεφυρωμένες και τρεις ακραίες οξο - ομάδες (διαμόρφωση Ti_2O-TiO--TiO--TiO-Ti_2O).



Σχήμα 79. Σχηματική αναπαράσταση μίας διπυρηνικής (Ti_2O-TiO--TiO) (δεξιά) και μίας τριπυρηνικής (Ti_2O-TiO--TiO--TiO-Ti_2O) (αριστερά) οι οποίες σχηματίζονται στην κρυσταλλική επιφάνεια (1 0 0) του ανατάση κατά την εναπόθεση των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Άτομα Ti: γκρι σφαίρες, Άτομα H: κίτρινες σφαίρες, Άτομα O: κόκκινες σφαίρες, Άτομα Ni: πράσινες σφαίρες.

11.11 Μοντελοποίηση της διαδικασίας εναπόθεσης: είδη διεπιφανειακής εναπόθεσης

Η αρκετά καλή περιγραφή των πειραματικών δεδομένων από το αναπτυχθέν μοντέλο εναπόθεσης (οι συμπαγείς γραμμές στα σχήματα 69, 70 και 76) κατέστησε δυνατό τον υπολογισμό των τιμών για τις σταθερές σχηματισμού των ειδών νικελίου τα οποία εναποτίθενται. Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 12.

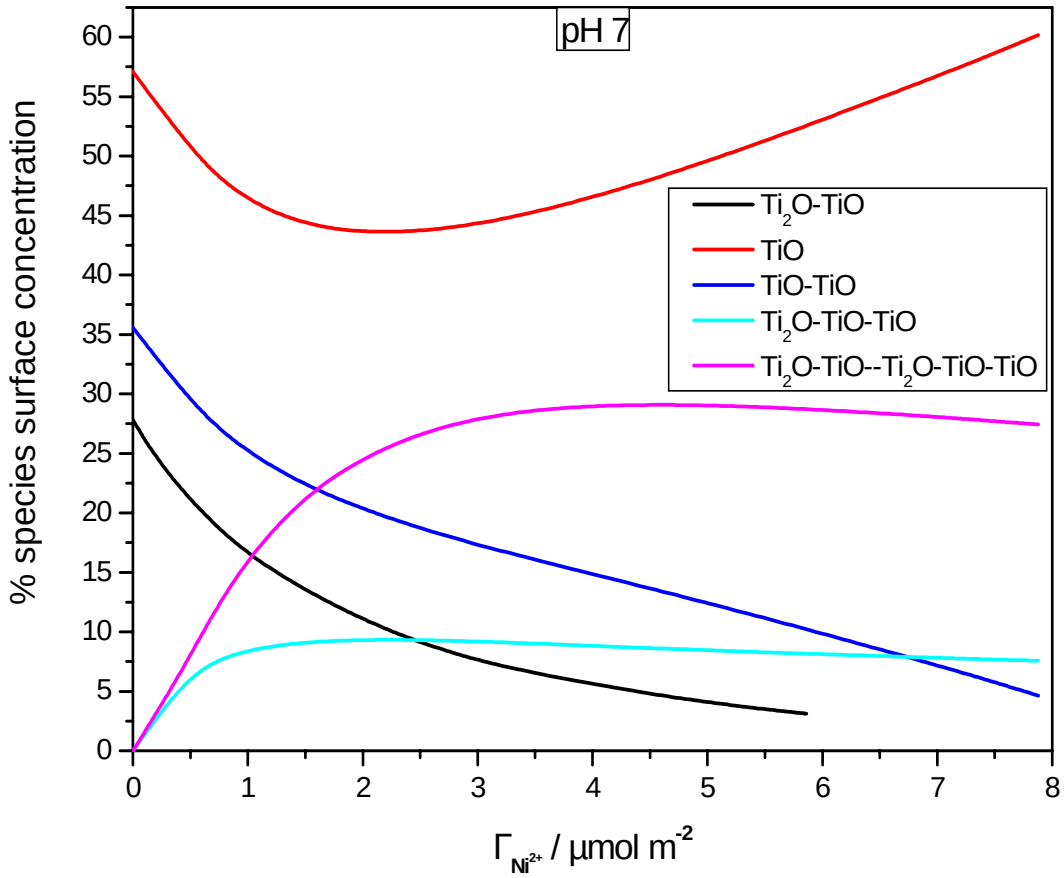
Πίνακας 12. Σταθερές σχηματισμού για τα εναποτιθέμενα είδη νικελίου.

Ισορροπία	Διαμόρφωση	Σταθερά σχηματισμού
(44)	Δι - υδρολυμένο TiO	logK = 11.0±0.8
(45)	Δι - υδρολυμένο TiO - TiO	logK = 11.2±0.9
(46)	μη υδρολυμένο Ti_2O - TiO	logK = 2.8±0.5
(47)	Δι - υδρολυμένο διπυρηνικό Ti_2O-TiO--TiO	logK = 8.1±0.7
(48)	Τρι - υδρολυμένο τριπυρηνικό Ti_2O-TiO--TiO--TiO-Ti_2O	logK = 10.5±0.8

Ο προσδιορισμός των τιμών των σταθερών σχηματισμού των εναποτιθέμενων ειδών νικελίου επιτρέπει και τον υπολογισμό της διεπιφανειακής συγκέντρωσής τους για οποιαδήποτε τιμή των κυρίων παραμέτρων εμποτισμού, ειδικά του pH και της συγκέντρωσης Ni(II) στο διάλυμα (Προσάρτημα). Όπως γίνεται άμεσα προφανές, η γνώση της διεπιφανειακής συγκέντρωσης των εναποτιθέμενων ειδών αποτελεί ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο για να εναποθέτουμε την επιθυμητή σχετική ποσότητα μίας συγκεκριμένης διαμόρφωσης στην επιφάνεια της τιτάνιας. Στο σχήμα 80 απεικονίζεται, ως παράδειγμα, η σχετική διεπιφανειακή συγκέντρωση για τιμή pH = 7.0 συναρτήσει της επιφανειακής συγκέντρωσης του Ni(II). Παρόμοια αποτελέσματα εξάγονται και για τιμές pH ίσες με 6.0, 6.5 και 7.5. Συνεπώς, το pH του διαλύματος εμποτισμού δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας προκειμένου να επιτευχθεί επιλεκτική εναπόθεση μίας επιθυμητής επιφανειακής διαμόρφωσης. Αντιθέτως, το pH και η αρχική συγκέντρωση Ni(II) μπορούν να ρυθμιστούν κατάλληλα προκειμένου να αποκτηθεί μια δεδομένη επιφανειακή συγκέντρωση Ni(II) και κατ΄ επέκταση μία λίγο έως πολύ επιθυμητή διεπιφανειακή συγκέντρωση των εναποτιθέμενων ειδών.

Όπως προκύπτει από τη μελέτη του σχήματος η μονοπυρηνική, μονο - υποκατεστημένη και δι - υδρολυμένη (TiO) διαμόρφωση κυριαρχεί σε όλο το εύρος της κλίμακας επιφανειακών συγκεντρώσεων το οποίο μελετήθηκε. Η συνεισφορά των

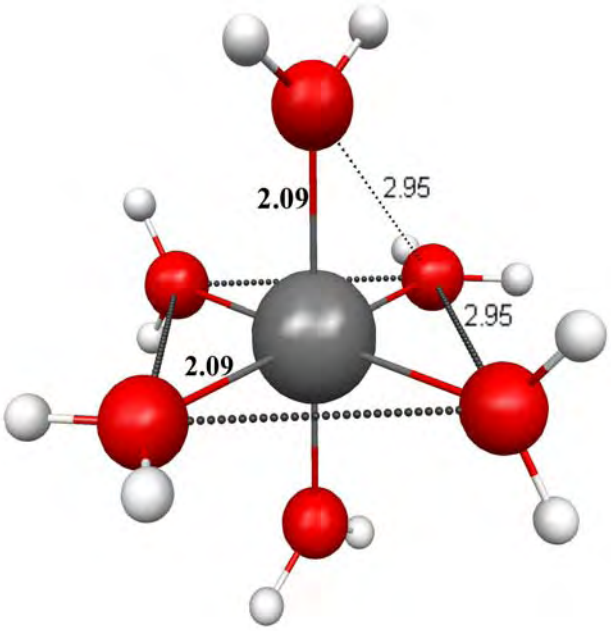
δι - υποκατεστημένων διαμορφώσεων είναι επίσης ιδιαίτερα σημαντική σε πολύ χαμηλές τιμές επιφανειακής συγκέντρωσης Ni(II), μειώνεται όμως δραματικά καθώς η επιφανειακή συγκέντρωση αυξάνεται. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ολοένα και μικρότερη πιθανότητα για την ύπαρξη διαθέσιμων ζευγών TiO - TiO και TiO - Ti_2O όσο αυξάνεται η επιφανειακή κάλυψη από τα είδη νικελίου. Ένας δεύτερος λόγος για την παρατηρούμενη ελάττωση της % επιφανειακής συγκέντρωσης των δι - υποκατεστημένων διαμορφώσεων στην περιοχή τιμών 0 - 2 μmol Ni / m^2 θα παρουσιαστεί αργότερα σε σχέση με τη μεταβολή της % επιφανειακής συγκέντρωσης των διπυρηνικών και τριπυρηνικών δομών.



Σχήμα 80. Μεταβολή της % επιφανειακής συγκέντρωσης μίας συγκεκριμένης διαμόρφωσης συναρτήσει της επιφανειακής συγκέντρωσης Ni(II). Απεικονίζονται τα διάφορα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας τα οποία σχηματίζονται και η τιμή του pH.

Το γεγονός ότι ευνοείται ο σχηματισμός της μονο - υποκατεστημένης (TiO) δομής σε σύγκριση με τις δι - υποκατεστημένες, σε συνδυασμό με την σχετικά

χαμηλή % επιφανειακή συγκέντρωση του Ti_2O - TiO συγκριτικά με τη διαμόρφωση TiO - TiO και κυρίως ο μη σχηματισμός μίας Ti_2O - Ti_2O δι - υποκατεστημένης διαμόρφωσης, μπορεί να αποδοθεί σε γεωμετρικούς λόγους σχετικούς με τις αποστάσεις O - O στα ιόντα $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ (σχήμα 81) και τις αποστάσεις O - O στην πλειοψηφία των κρυσταλλικών επιφανειών του ανατάση (πίνακας 13).



Σχήμα 81. Η δομή του ιόντος $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$.

Πίνακας 13. Αποστάσεις ανάμεσα στα άτομα οξυγόνου στις θέσεις Ti_2O - TiO, TiO - TiO και Ti_2O - Ti_2O για την πλειοψηφία των κρυσταλλικών επιφανειών των νανοκρυστάλλων ανατάση.

Κρυσταλλική επιφάνεια	**Ti_2O – TiO / Å**	**TiO – TiO / Å**	**Ti_2O – Ti_2O / Å**
(1 0 1)	3.029	3.776	3.776
(1 0 0)	3.080	3.776	3.776

Μελετώντας το σχήμα 81 και τον πίνακα 13 προκύπτει το συμπέρασμα πως οι αποστάσεις ανάμεσα σε δύο ισημερινά άτομα οξυγόνου είναι σημαντικά μικρότερες στα ιόντα $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ σε σχέση με τις επιφανειακές θέσεις του ανατάση. Συνεπώς

αναπτύσσεται ένα λίγο έως πολύ σημαντικό στερεοχημικό εμπόδιο το οποίο μειώνει την πιθανότητα, κατά περίπου 50%, για το σχηματισμό των δι - υποκατεστημένων δομών. Με αυτό τον τρόπο εξηγείται και ο προτιμώμενος σχηματισμός της ανεμπόδιστης μονο - υποκατεστημένης διαμόρφωσης. Επιπρόσθετα, ο μη σχηματισμός μίας Ti_2O - Ti_2O δομής μπορεί να αποδοθεί σε γεωμετρικούς λόγους. Πιο συγκεκριμένα, ενώ η απόσταση ανάμεσα σε δύο διαδοχικά οξυγόνα στα ιόντα $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ είναι 2.68 Å ή 3.11 Å (σχήμα 81), η απόσταση ανάμεσα στα οξυγόνα στις θέσεις Ti_2O - Ti_2O, στην πλειοψηφία των κρυσταλλικών επιφανειών του ανατάση, είναι ίση με 3.776 Å (πίνακας 13). Η δομή αυτή είναι πολύ άκαμπτη οπότε γίνεται και φανερό πως η μετατόπιση των επιφανειακών ατόμων οξυγόνου προκειμένου να μειωθεί η απόσταση O - O δεν ευνοείται ενεργειακά. Σε αντιδιαστολή με τα παραπάνω, αυτή η μετατόπιση είναι ευκολότερη στις εύκαμπτες TiO - Ti_2O θέσεις και ακόμα πιο εύκολη στην εξαιρετικά πιο εύκαμπτη TiO - TiO δομή. Η υψηλή ευκαμψία των θέσεων TiO - TiO μπορεί να ληφθεί υπόψη προκειμένου να εξηγηθεί η μεγαλύτερη συγκριτικά με τις θέσεις TiO - Ti_2O συμμετοχή τους στον σχηματισμό επιφανειακών ειδών Ni, αν και στην δεύτερη περίπτωση η αρχική απόσταση O - O είναι πρακτικά πιο ευνοϊκή.

Εστιάζοντας τώρα στη μεταβολή της % επιφανειακής συγκέντρωσης των διπυρηνικών Ti_2O-TiO—TiO και τριπυρηνικών Ti_2O-TiO—TiO—TiO-Ti_2O διαμορφώσεων συναρτήσει της επιφανειακής συγκέντρωσης Ni(II) προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα. Η παρατηρούμενη αρχική αύξηση της % επιφανειακής συγκέντρωσης των προαναφερθέντων δομών σε συνάρτηση με την επιφανειακή συγκέντρωση του Ni(II) μπορεί να αποδοθεί σε ένα μηχανισμό, σύμφωνα με τον οποίο μία θέση η οποία καλύπτεται από ένα ιόν $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ είναι πιο ενεργή από την αντίστοιχη ακάλυπτη. Συνεπώς, ένα δεύτερο ή και τρίτο ιόν $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ εναποτίθεται δίπλα σε ένα ήδη εναποτεθέν, σχηματίζοντας αντίστοιχα τη διπυρηνική και τριπυρηνική δομή. Ο μηχανισμός αυτός εξηγεί την μείωση στην % επιφανειακή συγκέντρωση των μονοπυρηνικών δομών και την ταυτόχρονη αύξηση στην % επιφανειακή συγκέντρωση των διπυρηνικών και τριπυρηνικών διαμορφώσεων στην περιοχή τιμών από 0 - 2 μmol Ni / m^2 (σχήμα 80). Όταν μάλιστα η επιφανειακή συγκέντρωση του Ni(II) ξεπεράσει μία κρίσιμη τιμή, ο αυξανόμενος σχηματισμός των διπυρηνικών και τριπυρηνικών δομών εξουδετερώνεται από την προαναφερθείσα μειούμενη πιθανότητα για την εξεύρεση ακάλυπτων διαμορφώσεων Ti_2O-TiO—TiO και Ti_2O-TiO—TiO—TiO-Ti_2O καθώς αυξάνεται η επιφανειακή κάλυψη από τα είδη

νικελίου. Ο προαναφερθείς μηχανισμός έχει αναφερθεί επίσης για την εναπόθεση ιόντων $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ σε διάφορα υποστρώματα [196, 201].

Η συνολική εικόνα των διαφόρων επιφανειακών ειδών νικελίου, η οποία παρουσιάστηκε παραπάνω, είναι παρόμοια αλλά όχι πανομοιότυπη με εκείνη η οποία βρέθηκε για τα εναποτιθέμενα είδη κοβαλτίου στο ίδιο υπόστρωμα. Και στις δύο περιπτώσεις σχηματίζονται οι δομές TiO - TiO, Ti_2O - TiO, Ti_2O-TiO--TiO και Ti_2O-TiO--TiO--TiO-Ti_2O. Υπάρχουν παρόλα αυτά δύο διαφορές. Η πρώτη διαφορά είναι ότι η επιφανειακή δομή Ti_2O - TiO είναι μονο - υδρολυμένη και μη υδρολυμένη, αντίστοιχα, στην περίπτωση εναπόθεσης του Co (II) και Ni(II). Η δεύτερη και σημαντικότερη διαφορά είναι ο εκτεταμένος σχηματισμός της μονο - υποκατεστημένης επιφανειακής διαμόρφωσης (TiO) στην περίπτωση της εναπόθεσης Ni(II) και η απουσία της διαμόρφωσης αυτής στην περίπτωση της εναπόθεσης του Co (II). Η διαφορά αυτή μπορεί εν μέρει να αποδοθεί στο γεγονός ότι τα εναποτιθέμενα ιόντα $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ είναι δυνατόν να σχηματίσουν δι - υποκατεστημένες δομές μέσω τόσο των αξονικών - ισημερινών ατόμων οξυγόνου (απόσταση O - O ίση με 2.98 Å [196]) όσο και των ισημερινών - ισημερινών (απόσταση O - O ίση με 2.81 Å [196]). Στην δεύτερη περίπτωση μάλιστα απαιτείται μία σχετικά μικρή μετατόπιση των επιφανειακών ατόμων οξυγόνου των εύκαμπτων ομάδων. Η μετατόπιση αυτή είναι πιο εκτεταμένη στην περίπτωση εναπόθεσης Ni(II) επειδή η απόσταση ανάμεσα στα ισημερινά άτομα οξυγόνου στο ιόν $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ είναι ίση με 2.68 Å. Το φαινόμενο αυτό, όπως έχει ήδη αναφερθεί, μειώνει την πιθανότητα για το σχηματισμό δι - υποκατεστημένων δομών ευνοώντας το σχηματισμό της μονο - υποκατεστημένης TiO διαμόρφωσης.

11.12 Ημιεμπειρικοί κβαντομηχανικοί υπολογισμοί με στόχο τη διερεύνηση της τοπικής δομής των μονοπυρηνικών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας του νικελίου

Εκτός από την προαναφερθείσα γεωμετρική ερμηνεία, ένα ενδιαφέρον θέμα αναφορικά με την κύρια διαφορά στην διαμόρφωση των ειδών τα οποία εναποτίθενται στη διεπιφάνεια ανάμεσα στα ιόντα νικελίου και κοβαλτίου, είναι η διερεύνηση της προοπτικής η διαφορά αυτή να είναι δυνατόν να προβλεφθεί θεωρητικά. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο στόχος εκτελέστηκαν ημιεμπειρικοί

κβαντομηχανικοί υπολογισμοί τα αποτελέσματα των οποίων συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα τα οποία έχουν αναφερθεί για την εναπόθεση του κοβαλτίου [196]. Η θεωρητική διερεύνηση η οποία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής περιορίστηκε σε μονοπυρηνικές, μονο - υποκατεστημένες και δι - υποκατεστημένες δομές. Είναι προφανές πως οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί αυτοί είναι πολύ διαφορετικές από τις πραγματικές πειραματικές συνθήκες. Η διαδικασία της εναπόθεσης για παράδειγμα θεωρήθηκε πως λαμβάνει χώρα υπό κενό και σε θερμοκρασία απόλυτου μηδενός.

Επιπρόσθετα, οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν υποχρεωτικά σε μία συγκεκριμένη κρυσταλλική επιφάνεια ενώ η πραγματική διαδικασία εναπόθεσης αφορά πολυκρυσταλλικούς νανοκρυστάλλους τιτάνιας. Μία από τις επικρατέστερες κρυσταλλικές επιφάνειες (η επιφάνεια (1 0 0) του ανατάση) επιλέχθηκε για την εκτέλεση των ημιεμπειρικών κβαντομηχανικών υπολογισμών. Υιοθετώντας τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν για τις (υδρ)όξυ ομάδες της τιτάνιας [155], υποτέθηκε πως τα γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου είναι πρωτονιωμένα (εκτός από τα συγκεκριμένα άτομα οξυγόνου τα οποία σχηματίζουν δεσμούς ένταξης με τα ιόντα $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$) ενώ τα ακραία δεν είναι. Τα σημαντικότερα αποτελέσματα τα οποία αφορούν την εναπόθεση των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ συνοψίζονται στον πίνακα 14. Προκειμένου να διευκολυνθεί η σύγκριση με την εναπόθεση των ιόντων $[Co(H_2O)_6]^{+2}$, στον πίνακα 15 παρατίθενται τα σχετικά αποτελέσματα για την εναπόθεσή τους [196]. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν τροποποιηθεί κατάλληλα ώστε να ληφθεί υπόψη πως στην παρούσα θεωρητική εργασία διερευνάται η εναπόθεση μονοπυρηνικών, μονο - υποκατεστημένων και δι - υποκατεστημένων διαμορφώσεων. Στο σημείο αυτό να σημειωθεί πως η "% σχετική σταθερότητα" (στήλη 6 στους πίνακες) υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την ισότητα

$$stability(\%)_i = 100 - \left(\frac{\Delta H_i - \Delta H_{best}}{\Delta H_{worst} - \Delta H_{best}} \right) \cdot 100$$

, όπου ΔH_{best} και ΔH_{worst} αντιπροσωπεύουν την ενέργεια σύνδεσης της πιο σταθερής και της λιγότερο σταθερής διαμόρφωσης, αντίστοιχα.

Πίνακας 14. Οι αρχικές και τελικές τοπικές δομές οι οποίες σχηματίζονται κατά την εναπόθεση των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ στην (1 0 0) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση, ο αριθμός των μορίων ύδατος τα οποία απομακρύνονται κατά την

εναπόθεση, ο αριθμός ένταξης του Ni, ο βαθμός υδρόλυσης και η σχετική σταθερότητα της δομής η οποία προκύπτει σε κάθε περίπτωση. Τα γεφυρωμένα οξυγόνα θεωρούνται πρωτονιωμένα ενώ τα ακραία μη πρωτονιωμένα.

Αρχική (θεωρητική) δομή	**Τελική δομή**	**Απομακρυνόμενοι υδατικοί υποκαταστάτες**	**Αριθμός ένταξης**	**Υδρολυόμενα μόρια ύδατος**	**% σχετική σταθερότητα**
TiO	**TiO**	**0**	**6**	**1**	**100.0**
TiO - TiO	**TiO - TiO**	**0**	**6**	**0**	52.6
Ti_2O - Ti_2O	**Ti_2O - TiO**	**1**	**5**	**2**	30.2
Ti_2O -TiO	**Ti_2O - TiO**	**1**	**5**	**0**	7.3
Ti_2O	**Ti_2O - TiO**	**0**	**6**	**1**	0.0

Σύγκριση των πινάκων 14 και 15 δείχνει ξεκάθαρα πως η προαναφερθείσα κύρια διαφορά ανάμεσα στην εναπόθεση νικελίου και κοβαλτίου στην επιφάνεια του TiO_2 είναι σε συμφωνία με τα κβαντομηχανικά αποτελέσματα. Ο εκτεταμένος σχηματισμός μάλιστα του μονοπυρηνικού, μονο - υποκατεστημένου συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας πάνω από τις ακραίες οξο - ομάδες, προβλέπεται θεωρητικά για την εναπόθεση των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ (πίνακας 14), όχι όμως και για την εναπόθεση των ιόντων $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ (πίνακας 15). Επιπρόσθετα, μελέτη του πίνακα 14 (στήλη 6), αποκαλύπτει πως η % σχετική σταθερότητα των μονο - υποκατεστημένων και δι - υποκατεστημένων διαμορφώσεων του νικελίου ακολουθεί την ίδια τάση με την % επιφανειακή συγκέντρωση για μία συγκεκριμένη διαμόρφωση η οποία προκύπτει από το μοντέλο εναπόθεσης που βασίστηκε στα πειραματικά αποτελέσματα. Συνεπώς φαίνεται να προκύπτει και μια αρκετά καλή συμφωνία ανάμεσα σε “θεωρία και πείραμα”.

Πίνακας 15. Οι αρχικές και τελικές τοπικές δομές οι οποίες σχηματίζονται κατά την εναπόθεση των ιόντων $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ στην (1 0 0) κρυσταλλική επιφάνεια του ανατάση, ο αριθμός των μορίων ύδατος τα οποία απομακρύνονται κατά την εναπόθεση, ο αριθμός ένταξης του Ni, ο βαθμός υδρόλυσης και η σχετική σταθερότητα της δομής η οποία προκύπτει σε κάθε περίπτωση. Τα γεφυρωμένα οξυγόνα θεωρούνται πρωτονιωμένα ενώ τα ακραία μη πρωτονιωμένα. Τα οξυγόνα τα οποία σχηματίζουν δεσμούς ένταξης με Ni(II) θεωρούνται μη πρωτονιωμένα.

Αρχική (θεωρητική) δομή	**Τελική δομή**	**Απομακρυνόμενοι υδατικοί υποκαταστάτες**	**Αριθμός ένταξης**	**Υδρολυόμενα μόρια ύδατος**	**% σχετική σταθερότητα**
Ti_2O - TiO	**Ti_2O - TiO**	**1**	**5**	**3**	100.0
Ti_2O	**Ti_2O - TiO**	**1**	**6**	**3**	89.2
TiO	**TiO- TiO**	**0**	**6**	**3**	72.0
TiO - TiO	**TiO- TiO**	**2**	**4**	**1**	1.52
Ti_2O - Ti_2O	**TiO - TiO***	**1**	**5**	**3**	0.00

*Κάθε Ti_2O μετατρέπεται σε TiO σπάζοντας ένα από τους δύο Ti_2O δεσμούς

Οι προαναφερθέντες περιορισμοί οι οποίοι αφορούν τους θεωρητικούς υπολογισμούς της παρούσας διατριβής και κυρίως το γεγονός πως οι υπολογισμοί αυτοί εκτελέστηκαν απουσία ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος το οποίο περιέχει πρωτόνια, δεν επιτρέπει τη σύγκριση του αριθμού των απομακρυνόμενων ή των υδρολυόμενων υδατικών υποκαταστατών (τρίτη ή πέμπτη στήλη του πίνακα 15) με τους αντίστοιχους οι οποίοι προκύπτουν από το μοντέλο εναπόθεσης. Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω αυτό το σημείο απαιτείται η πραγματοποίηση πιο προχωρημένων κβαντομηχανικών υπολογισμών.

ΓΕΝΙΚΑ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα γενικά συμπεράσματα τα οποία μπορούν να εξαχθούν από την παρούσα διδακτορική διατριβή είναι τα ακόλουθα:

(α) Ο σχηματισμός μονοπυρηνικών / ολιγοπυρηνικών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας κατά την εναπόθεση ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στη διεπιφάνεια "τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος" διαπιστώθηκε με την εφαρμογή μίας πληθώρας μεθοδολογιών οι οποίες βασίζονταν σε δεδομένα εναπόθεσης, μετρήσεις τιμών pH, ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μάζας και μικροηλεκτροφόρηση σε συνδυασμό με φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης, μοντελοποίηση και εκτέλεση ημιεμπειρικών κβαντομηχανικών υπολογισμών.

(β) Η μοντελοποίηση της διαδικασίας εναπόθεσης η οποία βασίστηκε στα προαναφερθέντα πειραματικά αποτελέσματα, αποκάλυψε την ακριβή δομή αυτών των επιφανειακών συμπλόκων και κατέστησε δυνατό τον προσδιορισμό της κατανομής των εναποτιθέμενων ειδών και ειδικότερα των σχετικών τους συγκεντρώσεων για διάφορες τιμές της επιφανειακής συγκέντρωσης Ni(II).

(γ) Στο συμπαγές τμήμα της διεπιφάνειας "τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος" σχηματίζονται τρία μονοπυρηνικά σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας: ένα μονο - υποκατεστημένο, δι - υδρολυμένο σύμπλοκο πάνω από τις ακραίες οξο - ομάδες ανταλλάσοντας ένα υδατικό υποκαταστάτη με ένα επιφανειακό άτομο οξυγόνου (διαμόρφωση TiO), ένα δι - υποκατεστημένο, δι - υδρολυμένο σύμπλοκο πάνω από δύο ακραίες γειτονικές οξο - ομάδες ανταλλάσοντας δύο υδατικούς υποκαταστάτες με δύο επιφανειακά άτομα οξυγόνου (διαμόρφωση TiO - TiO) και ένα δι - υποκατεστημένο μη υδρολυμένο σύμπλοκο πάνω από μία ακραία και μία γεφυρωμένη οξο - ομάδα (διαμόρφωση Ti_2O - TiO).

(δ) Επιπρόσθετα, σχηματίζονται ένα διπυρηνικό και ένα τριπυρηνικό σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας κατά την εναπόθεση των ιόντων $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ στο συμπαγές τμήμα της διεπιφάνειας "τιτάνιας / ηλεκτρολυτικού διαλύματος". Στην πρώτη περίπτωση η θέση υποδοχής συμπεριλαμβάνει μία γεφυρωμένη και δύο ακραίες οξο - ομάδες (διαμόρφωση Ti_2O-TiO—TiO), ενώ στη δεύτερη περίπτωση δύο γεφυρωμένες και τρεις ακραίες οξο - ομάδες (διαμόρφωση Ti_2O-TiO—TiO—TiO-Ti_2O).

(ε) Η διαμόρφωση TiO κυριαρχεί σε όλο το εύρος της περιοχής επιφανειακών συγκεντρώσεων το οποίο μελετήθηκε. Η συνεισφορά των διαμορφώσεων TiO - TiO

και Ti_2O - TiO είναι επίσης σημαντική σε πολύ χαμηλές τιμές επιφανειακής συγκέντρωσης Ni(II), μειώνεται όμως σε μεγάλο βαθμό καθώς αυτή αυξάνεται. Οι σχετικές επιφανειακές συγκεντρώσεις των διαμορφώσεων Ti_2O-TiO—TiO και Ti_2O-TiO—TiO—TiO-Ti_2O αρχικά αυξάνουν με την επιφανειακή συγκέντρωση Ni(II) και μετά μένουν πρακτικά σταθερές.

(στ) Το μοντέλο εναπόθεσης το οποίο αναπτύχθηκε περιέγραψε πολύ καλά τις adsorption edges, τις τιτλοδοτήσεις "πρωτονίου - ιόντος" και τις ισόθερμες εναπόθεσης.

(ζ) Η προαναφερθείσα κατανομή των εναποτιθέμενων ειδών στη διεπιφάνεια εξηγήθηκε με τη χρήση στερεοχημικών όρων. Επιπρόσθετα, η δομή των επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας και η κατανομή αυτή είναι σε γενική συμφωνία με εκείνες οι οποίες προβλέφθηκαν με την εκτέλεση ημιεμπειρικών κβαντομηχανικών υπολογισμών για την εναπόθεση του Ni στο TiO_2.

Βιβλιογραφια

1. Linsebigler A, Lu G, Yates JT. Chem Rev **1995**; 95: 735

2. Gratzel M. Nature **2001**; 414: 338

3. Diebold U. Surf Sci Rep **2002**; 293: 1

4. Schiavello M. Photoelectrochemistry, photocatalysis and photoreactors. Dordrecht: Reidel; **1985**

5. Brown Jr GE, Hennrich VE, Casey WH, Clark DL, Eggleston C, Felmy A, et al. Chem Rev **1999**; 99: 77

6. Vittadini A, Selloni A, Rotzinger FP, Gratzel M. Phys Rev Lett **1998**; 81: 2954

7. Kavan L, Gratzel M, Gilbert SE, Klemenz C, Scheel HJ. J Am Chem Soc **1996**; 118: 6716

8. O' Regan B, Gratzel M. Nature **1991**; 353: 737

9. Jones FH. Surf Sci Rep **2001**; 42: 75

10. Legrini O, Oliveros E, Braun AM. Chem Rev **1993**; 93: 671

11. Pirkanniemi K, Sillanpää M. Chemosphere **2002**; 48: 1047

12. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. J Photochem Photobiol C Photochem Rev **2000**; 1: 1

13. Malato S, Vidal A, Blanco J, Richler C. Appl Catal B **2002**; 37: 1

14. Kabra K, Chaudhary R, Sawhney RL. Ind Eng Chem Res **2004**; 43: 7683

15. Kamat PV. J Phys Chem C **2007**; 111: 2834

16. Khan Sum, Al-Shahry M, Ingler Jr WB. Science **2002**; 297: 2243

17. Bourikas K, Kordulis Ch, Lycourghiotis A. Catal Rev **2006**; 48: 363

18. Farrauto RJ, Bartholomew CH. Fundamentals of industrial catalytic processes. London: Blackie Academic and Professional; **1997**

19. Escobar J, Banera MC, de los Reyes JA, Toledo JA, Santes V, Colín JA. J Mol Catal A **2008**; 287: 32

20. Guevara-Lara A, Bacaud Robert, Vrinat M. Appl Catal A **2007**; 328: 99

21. Gutierrez- Alejandre Aída, Ramírez Jorge, Jimenez-del Val Ioscani, Penuelas-Galaz Mauricio, Sanchez-Neri Pedro, Tones-Mancera Pablo. Catal Today **2005**; 107-108: 879

22. Silva-Rodrigo R, Calderon-Salas C, Melo-Banda JA, Dominguez JM, Vazquez-Rodriguez A. Catal Today **2004**; 98: 123

23. Oliver Y. Gutierrez, Gustavo A. Fuentes, Cecilia Salcedo, Tatiana Klimova. Catal Today **2006**; 116: 485

24. Amezcua Juan Carlos, Lilia Lizama Cecilia Salcedo, Ivan Puente, Jose Manuel Dominguez, Tatiana Klimova. Catal Today **2005**; 107-108: 578

25. Andreea Catalina Gluhoi, Petru Marginean, Undina Stanescu. Appl Catal A **2005**; 294: 208

26. LIU Yingxin, CHEN Jixiang, ZHANG Jiyan. Chin J Chem Eng **2007**; 15(1): 63

27. Jun Xiong, Jixiang Chen, Jiyan Zhang. Catal Commun **2007**; 8: 345

28. Na Yao, Jixiang Chen, Jianxiang Zhang, Jiyan Zhang. Catal Commun **2008**; 9: 1510

29. Chen Rizhi, Du Yan, Xing Weihong, Xu Nanping. Chinese J Chem Eng **2006**; 253: 79

30. Saadi A, Merabti R, Rassoul Z, Bettahar MM. J mol Catal A **2006**; 253: 79

31. Xiaoxiang Han, Renxian Zhou, Guohua Lai, Xiaoming Zheng. Catal Today **2004**; 93-95: 433

32. Rynkowski Jacek, Rajski Dominik, Szyszka Ireneusz, Jolanta R Grzechowiak. Catal Today **2004**; 90: 159

33. Martinez LM T, Montes de Correa C, Odriozola JA, Centeno MA. J mol Catal **2006**; 253: 252

34. Tinghua Wu, Qiangu Yan, Huilin Wan. J Mol Catal **2005**; 226: 41

35. Kiyoharu Nakagawa, Na-oki Ikenaga, Tetsuhiko Kobayashi, Toshimitsu Suzuki. Catal Today **2001**; 64: 31

36. Tomohisa Miyazawa, Takeo Kimura, Jin Nishikawa, Shigeru Kado, Kimio Kinimori, Keiichi Tomishige. Catal Today **2006**; 115: 254

37. Yuan Zhang, Zengxi Li, Xuebing Wen, Yuan Liu. Chem Eng J **2006**; 121: 115

38. Beatriz Aristizabal, Carlos Andres Gonzalez, Izaskun Bairio, Mario Montes, Consuelo Montes de Correa. J Mol Catal A **2004**; 222: 189

39. Guang Yuan, Catherine Louis, Laurent Delannoy, Mark A Keane. J Catal **2007**; 247: 256

40. Shin EJ, Keane MA. Appl Catal B **1998**; 18: 241

41. USEPA, Needs for Eleven TRI Organic Chemical Groups, Pollution Prevention Research,

Washington DC, **1991**

42. Laniecki M, Malecka-Grycz M, Domka F. Appl Catal A **2000**; 196: 293

43. Laniecki M, Ignacik M. Catal Today **2006**; 116: 400

44. Zheng Xu, Yumin Li, Jiyan Zhang, Liu Chang, Rongqi Zhai, Zhanting Duan. Appl Catal A **2001**; 210: 45

45. Sanbing Zhang, Jiankang Wang, Haitao Liu, Xiaolai Wang. Catal Commun **2008**; 9: 995

46. Kazuhiro Takanabe, Katsutoshi Nagaoka, Kentaro Nariai, Ken-ichi Aika. J Catal **2005**; 232: 268

47. Sakae Takenaka, Hitoshi Ogihara, Ichiro Yamanaka, Kiyoshi Otsuka. Appl Catal A **2001**; 217: 101

48. Kiyoshi Otsuka, Sakae Takenaka, Hiroshi Ohtsuki. Appl Catal A **2004**; 273: 113

49. Sakae Takenaka, Emi Kato, Yo Tomikubo, Kiyoshi Otsuka. J Catal **2003**; 219: 176

50. Ishihara T, Miyashita Y, Iseda H, Takita Y. Chem Lett **1995**; 93

51. Choudhary TV, Sivadinarayana C, Chusuei CC, Klinghoffer A, Goodman DW. J Catal **2001**; 199: 9

52. Otsuka K, Kobayashi S, Takenaka S. Appl Catal A **2000**; 190: 261

53. Shiakhutdinov SK, Avdeeva LB, Goncharova OV, Kochubey DI, Novgorodov BN, Plyasova LM. Appl Catal A **1995**; 126: 125

54. Ermakova MA, Ermakov DYu, Kuvshinov GG, Plyasova LM. J Catal **1999**; 187: 77

55. Jae-Suk Choi, Jung-Sook Yun, Heock-Hoi Kwon, Tae-Hoon Lim, Seong-Ahn Hong, Ho-In Iee. J Power Sources **2005**; 145: 652

56. Jae-Suk Choi, Heock-Hoi Kwon, Tae-Hoon Lim, Seong-Ahn Hong, Ho-In Iee. Catal Today **2004**; 93-95: 553

57. Adhikari Sushil, Sandun D Fernando, Filip To SD, Bricka Mark R, Steele Philip H, Haryanto Agus. Energy & Fuels **2008**; 22: 1220

58. Hongtao Jiang, Huiquan Li, Hongbin Xu, Yi Zhang. Fuel Proc Tech **2007**; 88: 988

59. Garun Tanarungsun, Worapon Kiatkittipong, Piyasan Praserthdam, Hiroshi Yamada,

Tomohiko Tagawa, Suttichai Assabumrungrat. Catal Comm **2008**

60. Jong Rack Sohn, Jong Soo Han. Appl Catal A **2006**; 298: 168

61. Ying Wu, Yiming He, Tong Chen, Weizheng Weng, Huilin Wan. Appl Surf Sci **2006**; 252: 5220

62. Jih-Mirn Jehng, Chia-Ming Chen. Catal Letters **2001**; 77

63. Sunil Dutta Sharma, Davinder Singh, Saini KK, Chander Kant, Vikash Sharma, Jain SC, Sharma CP. Appl Catal A **2006**; 314: 40

64. Bourikas K, Vakros J, Fountzoula Ch, Kordulis Ch, Lycourghiotis A. Catal Today **2007**; 128: 138

65. Ataloglou Th, Vakros J, Bourikas K, Fountzoula Ch, Kordulis Ch, Lycourghiotis A. Appl Catal B **2005**; 57: 299

66. Lycourghiotis A, Kordulis Ch, Bourikas K. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Marcel Dekker, Inc.; **2002** p. 1366-78

67. Papadopoulou Ch, Karakonstantis L, Matralis H, Kordulis Ch, Lycourghiotis A. Bull Soc Chim Belg **1996**; 105: 247

68. Lycourghiotis A. In: Poncelet G, Martens J, Delmon B, Jacobs PA, Grange P, editors. Preparation of Catalysts VI, 91, Amsterdam: Elsevier; **1995** p. 95-159

69. Jiao L, Zha Y, Hao X, Regalbuto JR. Stud Surf Sci Catal **2006**; 162: 211

70. D' Souza L, Jiao L, Regalbuto JR, Miller JT, Kropf AJ. J Catal **2007**; 248: 165

71. Miller JT, Schreier M, Kropf AJ, Regalbuto JR. J Catal **2004**; 225: 203

72. Bergwerff JA, Jansen M, Leliveld BG, Visser T, de Jong KP, Weckhuysen BM. J Catal **2006**; 243: 292

73. Van de Water LGA, Bezemer GL, Bergwerff JA, Verskuijs-Helder M, Weckhuysen BM, de Jong KP. J Catal **2006**; 242: 287

74. Bezemer GL, Radstake PB, Koot V, van Dillen AJ, Geus JW, de Jong KP. J Catal **2006**; 237: 291

75. Dumond F, Marceau E, Che M. J Phys Chem C **2007**; 111: 4780

76. Sun Ke-Q, Marceau E, Che M. J Phys Chem **2006**; 8: 1731

77. Bergwerff JA, Visser T, Leliveld BRG, Rossenaar BD, deJong KP, Weckhuysen BM. J Am Chem Soc **2004**; 126: 14548

78. Van de Water LGA, Bergwerff JA, Alexander Nijhuis T, deJong KP, Weckhuysen BM. J Am Chem Soc **2005**; 127: 5024

79. Bergwerff JA, Lysova AA, Alonso LE, Koptyug IV, Weckhuysen BM. Angew Chem Int Ed **2007**; 46: 7224

80. Beale AM, Jacques SDM, Bergwerff JA, Barnes P, Weckhuysen BM. Angew Chem Int Ed **2007**; 46: 8832

81. M O' Keefe. Struct Bonding **1989**; 71: 162

82. Woodruff DP, Delchar TA. Modern Techniques of Surface Science 2nd Ed. Cambridge University Press, Cambridge (**1994**)

83. Liu P, Kendelewicz T, Brown Jr GE, Parks CA. Surf Sci **1998**; 412: 287

84. Liu P, Kendelewicz T, Brown Jr GE, Nelson EJ, Chambers SA. Surf Sci **1998**; 417: 53

85. Eng PJ, Trainor TP, Brown Jr GE, Waychunas GA, Newville M, Sutton SR, Rivers ML. Science **2000**; 288: 1029

86. Toofan J, Watson PR. Surf Sci **1998**; 401: 162

87. Ahn J, Rabalais JW. Surf Sci **1997**; 388: 121

88. Guenard P, Renaud G, Barbier A, Gautier-Soyer M. Surf Rev Lett 5 **1997**; 324

89. Van Riemsdijk WH, De Wit JCM, Koopal LK, Bolt GH. J Colloid Interface Sci **1987**; 116: 511

90. Hiemstra T, Van Riemsdijk WH, Bruggenwert MGM, Neth J. Agric Sci **1987**; 35: 281

91. Hiemstra T, Van Riemsdijk WH, Bolt GH. J Colloid Interface Sci **1989**; 133: 91

92. Hiemstra T, De Wit JCM, Van Riemsdijk WH. J Colloid Interface Sci **1989**; 133: 105

93. Hiemstra T, Venema P, Van Riemsdijk WH. J Colloid Interface Sci **1996**; 184: 680

94. Crower DT, Herrington K. J Am Chem Soc **1985**; 77: 4708

95. Contescu C, Hu J, Schwarz JA. J Chem Soc Faraday Trans **1993**; 89: 4091

96. Contescu C, Contescu A, Schwartz JA. J Phys Chem **1994**; 98: 4327

97. Contescu C, Contescu A, Schramm C, Sato R, Schwartz JA. J Colloid Interface Sci **1994**; 165: 66

98. Berube YG, De Bruyn PL. J Colloid Interface Sci **1968**; 28: 92

99. Sprycha R. J Colloid Interface Sci **1984**; 102: 173

100. Kosmulski M, Matijevic E. Colloids Surf **1992**; 64: 57

101. Spanos N, Georgiadou I, Lycourghiotis A. J Colloid Interface Sci **1995**; 172: 374

102. Janusz W, Kobal I, Sworska A, Szczypa J. J Colloid Interface Sci **1997**; 187: 381

103. Kasmulski M, Gustafsson J, Rosenholm JB. J Colloid Interface Sci **1999**; 209: 200

104. Janusz W, Sworska A, Szczypa J. Colloids Surf A **1999**; 152: 223

105. Foissy A, M'Pandou A, Lamarche JM, Jaffrezic-Renault N. Colloids Surf **1982**; 5: 363

106. Janssen MJG, Stein HN. J Colloid Interface Sci **1986**; 111: 112

107. Girod G, Lamarche JM, Foissy A. J Colloid Interface Sci **1988**; 121: 265

108. Akratopulu K, Kordulis Ch, Lycourghiotis A. J Chem Soc Faraday Trans **1990**; 86: 3437

109. Giacomelli C, Avena MJ, De Pauli CP. Langmuir **1995**; 11: 3483

110. Rodriguez R, Blesa MA, Regazzoni AE. J Colloid Interface Sci **1996**; 177: 122

111. Yates DE, Healy TW. J Chem Soc Faraday Trans 1 **1980**; 76: 9

112. Jang HM, Fuerstenau DW. Colloids Surf **1986**; 21: 235

113. Szczypa J, Wasowska L, Kosmulski M. J Colloid Interface Sci **1988**; 126: 592

114. Fokkink LGJ, De Keizer A, Lyklema J. J Colloid Interface Sci **1989**; 127: 116

115. Gibb AWM, Koopal L. J Colloid Interface Sci **1990**; 134: 122

116. Kallay N, Colic M, Fuerstenau DW, Jang HM, Matijevic E. Colloid Polym Sci **1994**; 272: 554

117. Machensky ML, Wesolowski DJ, Palmer DA, Ichiro-Hayashi K. J Colloid Interface Sci **1998**;

200: 298

118. Sahai N, Sverjensky DA. Geochim Cosmochim Acta **1997**; 61: 2801

119. Parks GA. Chem Rev **1965**; 65: 177

120. Bourikas K, Hiemstra T, Van Riemsdijk WH. Langmuir **2001**; 17: 749

121. Pauling L. J Am Chem Soc **1929**; 51: 1010

122. Lazzeri M, Vittadini A, Selloni A. Phys Rev B **2001**; 63: 155409

123. Lazzeri M, Vittadini A, Selloni A. Phys Rev B **2002**; 65: 119901

124. Diebold U, Ruzycki N, Herman GS, Selloni A. Catal Today **2003**; 85: 93

125. Selloni A, Vittadini A, Gratzel M. Surf Sci **1998**; 402-404: 219

126. Arravel C, Digne M, Breysse M, Toulhoat H, Raybaud P. J Catal **2004**; 222: 152

127. Tilocca A, Selloni A. J Phys Chem B **2004**; 108: 4743

128. Tilocca A, Seloni A. Langmuir **2004**; 20: 8379

129. Tilocca A, Selloni A. J Chem Phys **2003**; 119: 7445

130. Diebold U. Surf Sci Rep **2003**; 48: 53

131. Vittadini A, Casarin M, Selloni A. Theor Chem Acc **2007**; 117: 663

132. Barnard AS, Zapol P. Phys Rev B **2004**; 70: 235403

133. Barnard AS, Zapol P. J Phys Chem B **2004**; 108: 18435

134. Barnard AS, Zapol P, Curtiss LA. J Chem Theory Comput **2005**; 1: 107

135. Herman GS, Dohnalek Z, Ruzycki N, Diebold U. J Phys Chem B **2003**; 107: 2788

136. Nosaka AY, Fujiwara T, Yagi H, Akutsu H, Nosaka Y. J Phys Chem B **2004**; 108: 9121

137. Bredow T, Jug K. Surf Sci **1995**; 327: 398

138. Lazzeri M, Selloni A. Phys Rev Lett **2001**; 87: 266105

139. Henderson MA. Surf Sci Rep **2002**; 46: 1

140. Thiel PA, Madey TE. Surf Sci Rep **1987**; 7: 211

141. Predota M, Bandura AV, Cummings PT, Kubicki JD, Wesolowski DJ, Chialvo AA, et al. J Phys Chem B **2004**; 108: 12049

142. Bandura AV, Kubicki JD. J Phys Chem B **2003**; 107: 11072

143. Zhang C, Lindan PJD. J Chem Phys **2003**; 118: 4620

144. Predota M, Zhang Z, Fenter P, Wesolowski DJ, Cummings PT. J Phys Chem B **2004**; 108: 12061

145. Zhang Z, Fenter P, Cheng L, Sturchio NC, Bedzyk MJ, Predota M, et al. Langmuir **2004**; 20: 4954

146. Zhang Z, Fenter P, Cheng L, Sturchio NC, Bedzyk MJ, Machesky ML, et al. J Colloid Interface Sci **2006**; 295: 50

147. Zhang Z, Fenter P, Kelly SD, Catalano JG, Bandura AV, Kubicki JD, et al. Geochim Cosmochim Acta **2006**; 70: 4039

148. Predota M, Cummings PT, Wesolowski DJ. J Phys Chem C 2007; 111: 3071

149. Predota M, Vlcek L. J Phys Chem B **2007**; 111: 1245

150. Zhang Z, Fenter P, Sturchio NC, Bedzyk HJ, Machesky ML, Wesolowski DJ. Surf Sci **2007**; 601: 1129

151. Wulff G. Z Cristallogr **1901**; 34: 449

152. Dzwigaj S, Arrouvel C, Breysse M, Geantet C, Inoue S, Toulhoat H, et al. J Catal **2005**; 236: 245

153. Sung L-P, Scierka S, Baghai-Anaraki M, Ho DL. In: Berndt C, Fischer TE, Ovid'ko I, Skandan G, Tsakalakos T, editors. Mat Res Soc Symp Proc, Symposium I: Nanomaterials for Structural Applications, 740. Materials Research Society; **2003** p. 15.4.1-6

154. Lee MS, Cheon IC, Kim YI. Bull Korean Chem Soc **2003**; 24: 1155

155. Panagiotou GD, Petsi Th, Bourikas K, Garoufalis ChS, Tsevis A, Spanos N, Kordulis Ch, Lycourghiotis A. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, *142*, 20.

156. Zarzycki P. J Phys Chem C **2007**; 111: 7692

157. Bandura AV, Sykes DG, Shapovalov V, Troung TN, Kubicki JD, Evarestov RA. Phys Chem

B **2004**; 108: 7844

158. Stern O. Z Electrochem **1924**; 30: 508

159. Bowden JW, Posner AM, Quirk JP. Aust J Soil Res **1977**; 15: 121

160. (a) Yates DE, Levina S, Healy TW. J Chem Soc Faraday Trans I **1974**; 70: 1807 (b) Chan D, Perram JW, White LW, Healy TW. J Chem Soc Faraday Trans I **1975**; 71: 1046

161. Davis JA, James RO, Leckie JO. J Colloid Interface Sci **1978**; 65: 480

162. Davis JA, James RO, Leckie JO. J Colloid Interface Sci **1978**; 65: 331

163. Davis JA, Leckie JO. J Colloid Interface Sci **1978**; 67: 90

164. Bourikas K, PhD Thesis, University of Patras, Department of Chemistry **2000**

165. Bowden JW, Nagarajah S, Barrow NJ, Posner AM, Quirk JP. In Soil with Variable Charge, BKG Theng, Ed New Zealand Society of Soil Science: Lower Hutt **1980**; 147

166. Hiemstra T, Van Riemsdijk WH. Colloids Surf **1991**; 59: 7

167. Charmas R, Piasecki W, Rudzinski W. Langmuir **1995**; 11: 3199

168. Charmas R, Piasecki W. Langmuir **1996**; 12: 5458

169. Schindler PW, Gamsjäger H. Kolloid-z z Polym **1972**; 350: 759

170. Schindler PW, Kamber HR. Hel Chim Acta **1968**; 51: 1781

171. Gouy G. J Phys **1910**; 9: 457

172. Chapman DL. Phil Mag **1913**; 26: 475

173. Stumm W, Huang GP, Jenkins SR. Croat Chem Acta **1970**; 42: 223

174. Hiemstra T, Van Riemsdijk WH. J Colloid Interface Sci 1**996**; 179: 488

175. Bourikas K, Hiemstra T, Van Riemsdijk WH. J Phys Chem B **2001**; 105: 2393

176. Rahnemaie R, Hiemstra T, Van Riemsdijk WH. J Colloid Interface Sci **2006;** 293: 312

177. Bourikas K, Vakros J, Kordulis Ch, Lycourghiotis A. J Phys Chem B **2003**; 107: 9441

178. Bourikas K, Kordulis Ch, Lycourghiotis A. Environ Sci Technol **2005**; 39: 4100

179. Panagiotou GD, Petsi Th, Stavropoulos J, Bourikas K, Garoufalis ChS, Kordulis CH, et al.

Stud Surf Sci Catal **2006**; 162: 809

180. Bourikas K, Panagiotou GD, Petsi Th, Kordulis Ch, Lycourghiotis A. Stud Surf Sci Catal **2006**; 162: 251

181. Hiemstra T, Van Riemsdijk WH, J Colloid Interface Sci **2006**; 301: 1

182. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. J Am Chem Soc **1938**; 60: 309

183. Tewari P, Campbell A. J Colloid Interface Sci **1982**; 55: 531

184. Noh JS, Schwarz J. J Colloid Interface Sci **1989**; 130: 157

185. Vakros J, Kordulis Ch, Lycourghiotis A. Chem Comm **2002**; 17: 1980

186. Bourikas K, Kordulis Ch, Lycourghiotis A. J Colloid Interface Sci **2006**; 296: 389

187. Odenbrand CUI, Adersson SLT, Adersson LAH, Branding JGM, Busca G. J Catal **1990**; 125: 541

188. Lyklema J. In "Fundamentals of Interface and Colloid Science", vol II Solid-Liquid Interfaces, Academic Press, London (**1995**) ch 3

189. Hiemenz PC. In "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker Inc, New York (**1977**)

190. Σπανού Ν. "Μελέτη της προσρόφησης καταλυτικά ενεργών ιόντων σε φορτισμένες επιφάνειες βιομηχανικών φορέων", Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα (**1991**)

191. Sprycha R. J Colloid Interface Sci **1986**; 110

192. Overbeek J. Th. G. In "Colloid Science", HR Kruyt ed, vol 1, Elsevier, Amsterdam (**1952**) p 219

193. Smith RM, Martell AE in NIST 46, version 6.0, Critical Stability of Metals, **2001**.

194. Gustafsson JP, in *Visual MINTEQ ver. 2.40*, Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, **2005**.

195. Vakros J, Bourikas K, Perlepes S, Kordulis Ch, Lycourghiotis A. *Langmuir* **2004**, *20*, 10542.

196. Petsi Th, Garoufalis ChS, Panagiotou GD, Kordulis Ch, Stathi P, Deligiannakis Y, Lycourghiotis A, Bourikas K. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13090.

197. Lever ABP, in *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, **1984**, p. 507-

544.

198. Drago RS, in *Physical methods in Chemistry*, Saunders, Philadelphia, **1977**, p. 380-387.

199. Espinosa-Alonso L, de Jong KP, Weckhuysen BM. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7201.

200. Espinosa-Alonso L, Lysova AA, de Peinder P, de Jong KP, Koptyug IV, Weckhuysen BM. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6525.

201. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, in *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley, NY, **1999**, p. 817-819, 838-842.

202. Sutton D, in *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*, McGraw-Hill, London, New York, **1968**, p. 56-60, 147, 148, 151-154 and 186-189.

203. Nicholls D, in *Complexes and First – Row Transition Elements*, MacMillan Press Ltd, London, **1974**, p. 66-70, 89-95.

204. Rietra RPJJ, Hiemstra T, Van Riemsdijk WH. Geochim Cosmochim Acta 63 (**1999**) 3009

205. Brown ID. Acta Cryst B 33 (**1977**) 1305

206. Brown ID. Chem Soc Rev 7 (**1978**) 359

207. Brown ID, Altermatt D. Acta Cryst B 41 (**1985**) 244

ΠΡΟΣΑΡΤΗΜΑ

ΠΡΟΣΑΡΤΗΜΑ

A1: Χημεία υδατικού διαλύματος Ni(II)

Τα είδη του Ni που συναντώνται σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα $NaNO_3$ δίνονται στον πίνακα A1 - 1.

Πίνακας A1 - 1. Τα είδη Ni(II) σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα $NaNO_3$, τα «στοιχειώδη συστατικά» που εμφανίζονται στην αντίδραση σχηματισμού τους, οι τιμές των εκθετών των συγκεντρώσεων αυτών των συστατικών στην εξίσωση σχηματισμού και οι αντίστοιχες τιμές των σταθερών σχηματισμού τους.

Είδη Ni(II)	Στοιχειώδη συστατικά				log*K*
	H_2O	H^+	Ni^{2+}	NO_3^-	
$Ni(OH)_2(aq)$	2	-2	1	0	-18.99
$Ni(OH)_3^-$	3	-3	1	0	-29.99
$NiNO_3^+$	0	0	1	1	0.4
$NiOH^+$	1	-1	1	0	-9.90
$Ni(OH)_2(s)$	2	-2	1	0	12.96

Η συγκέντρωση, [*S*], κάθε είδους που εμφανίζεται στον παραπάνω πίνακα σχετίζεται με τη συγκέντρωση των ιόντων Ni^{2+}, H^+, NO_3^- και των μορίων νερού που εμπλέκονται στην αντίδραση σχηματισμού τους (στοιχειώδη συστατικά) μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$[S] = 10^{\log K} \prod_k [C_k]^{n_k} \qquad \text{(A1-1)}$$

όπου C_k είναι η συγκέντρωση του συστατικού (Ni^{2+}, H^+, NO_3^-, H_2O) που φαίνεται στην πρώτη σειρά του πίνακα. Η τιμή του εκθέτη n_k για κάθε συστατικό δίνεται επίσης στον παραπάνω πίνακα. Ας δούμε για παράδειγμα την αντίδραση σχηματισμού του είδους $NiOH^+$ (αντίδραση A1 - 2):

$$Ni^{2+} + H_2O \longleftrightarrow NiOH^+ + H^+ \qquad \text{(A1-2)}$$

Με βάση την αντίδραση, η εξίσωση του νόμου δράσεως της μάζας για αυτό το είδος θα είναι η εξής:

$$K = [Ni(OH)^+][H^+]/[Ni^{2+}][H_2O] \quad \text{(A1-3)}$$

Έτσι, η τιμή της $[Ni(OH)^+]$ θα δίνεται από την εξίσωση

$$[Ni(OH)^+] = K[Ni^{2+}][H_2O]/[H^+] \quad \text{(A1-4)}$$

Έτσι λοιπόν, η εξίσωση (A1 - 1) εκφράζει τους νόμους δράσεως της μάζας για τις αντιδράσεις σχηματισμού των ειδών που φαίνονται στον πίνακα A1 - 1.

Με σκοπό να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις όλων των ειδών Ni(II), σε κάθε τιμή των παραμέτρων του διαλύματος, εισάγουμε στο υπολογιστικό πρόγραμμα (Visual MINTEQ) τις τιμές του pH, της ολικής συγκέντρωσης Ni καθώς και της ιονικής ισχύος του διαλύματος. Το υπολογιστικό πρόγραμμα επιλύει τις εξισώσεις του πίνακα A1 - 1 έχοντας ενσωματωμένες τις τιμές των σταθερών σχηματισμού των ειδών (log*K*) από τη βιβλιογραφία καθώς και τις εξισώσεις ισοζυγίου μάζας για κάθε συστατικό που εμφανίζεται στον πίνακα A1 - 1.

A2: Χημεία της διεπιφάνειας «ηλεκτρολυτικό διάλυμα Ni(II) / επιφάνεια TiO_2»

Ο πίνακας A2 - 1 περιέχει όλα τα είδη που υπάρχουν στη διεπιφάνεια $Ni(NO_3)_2$, $NaNO_3$ / TiO_2. Πιο συγκεκριμένα, περιλαμβάνονται όλες οι εξισώσεις νόμου δράσεως της μάζας καθώς και οι εξισώσεις ισοζυγίου μάζας και φορτίου που ενσωματώνονται στο υπολογιστικό πρόγραμμα για την υλοποίηση της μοντελοποίησης της εναπόθεσης του Ni στην επιφάνεια του TiO_2. Ο σχηματισμός κάθε είδους ορίζεται με βάση τα "συστατικά" τα οποία περιλαμβάνονται στις τρεις κύριες στήλες (συστατικά στο διάλυμα, επιφανειακά συστατικά και ηλεκτροστατικά συστατικά ($\exp(-F\Psi_i/RT)$)). Με i = 0, 1 και 2 συμβολίζουμε το αντίστοιχο ηλεκτροστατικό επίπεδο της διεπιφάνειας. Η συγκέντρωση [S] (mol l^{-1}) ενός επιφανειακού είδους μπορεί να υπολογιστεί διαβάζοντας τον πίνακα οριζόντια και χρησιμοποιώντας την γενική εξίσωση (A1 - 1).

Με άλλα λόγια, κάθε γραμμή του πίνακα δίνει το νόμο δράσεως της μάζας για την αντίδραση σχηματισμού του συγκεκριμένου επιφανειακού είδους, λαμβάνοντας υπόψη ότι η συγκέντρωσή του επηρεάζεται από την παρουσία του διεπιφανειακού δυναμικού.

Ας δούμε για παράδειγμα την αντίδραση σχηματισμού του είδους $[(TiO)(Ti_2O)Ni(H_2O)_4]^{1.08+}$.

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + Ti_2O^{0.57-} + TiO^{0.35-} \xleftrightarrow{K_{T3}} [(Ti_2O)(TiO)Ni(H_2O)_4]^{1.08} + 2H_2O$$

Με βάση την αντίδραση η εξίσωση του νόμου δράσεως της μάζας για αυτό το είδος θα είναι η εξής:

$$[[(TiO)(Ti_2O)Ni(H_2O)_4]^{1.08+}] = K_{T_3} \cdot [Ni] \cdot [TiO] \cdot [Ti_2O] \cdot e^{(-F\Psi_0/RT)^{0.33}} \cdot e^{(-F\Psi_1/RT)^{1.34}} \cdot e^{(-F\Psi_2/RT)^{0.33}} \quad \text{(A2-1)}$$

Θεωρώντας ότι στο επίπεδο 1 τοποθετείται το φορτίο του ατόμου του Ni και το φορτίο δύο υποκαταστατών (2 * 0,17), στο επίπεδο 0 τοποθετείται το φορτίο δύο άλλων υποκαταστατών και στο επίπεδο 2 το φορτίο των δύο εναπομείναντων υποκαταστατών.

Πίνακας Α2 - 1. Επιφανειακά είδη που σχηματίζονται στη διεπιφάνεια «ηλεκτρολυτικό διάλυμα Ni(II) / επιφάνεια TiO_2».

Επιφανειακά είδη	Συστατικά διαλύματος				Επιφανειακά συστατικά		Ηλεκτροστατικά συστατικά			Εγγενής σταθερά σχηματισμού (log*K*)
	H^+	Na^+	NO_3^-	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$TiO^{0.35-}$	$Ti_2O^{0.57-}$	$e^{-F\Psi_0/RT}$	$e^{-F\Psi_1/RT}$	$e^{-F\Psi_2/RT}$	
$Ti_2O^{0.57-}$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	-
$TiO^{0.35-}$	0	0	0	0	1	0	0	0	0	-
$Ti_2OH^{0.43+}$	1	0	0	0	0	1	1	0	0	$\log K_1 = 7.8$
$TiOH^{0.65+}$	1	0	0	0	1	0	1	0	0	$\log K_2 = 4.6$
$Ti_2O^{0.57-}$-Na^+	0	1	0	0	0	1	0	0.7	0.3	$\log K_{Na^+} = -1.7$
$TiO^{0.35-}$-Na^+	0	1	0	0	1	0	0	0.7	0.3	$\log K_{Na} = -1.7$
$Ti_2OH^{0.43+}$-NO_3^-	1	0	1	0	0	1	1	-0.7	-0.3	$\log K_1 + \log K_{NO3} = 5.6$
$TiOH^{0.65+}$-NO_3^-	1	0	1	0	1	0	1	-0.7	-0.3	$\log K_2 + \log K_{NO3} = 2.4$
$[(TiO)Ni(H_2O)_3(OH)_2]^{0.35-}$	-2	0	0	1	1	0	0	0	0	$\log K_{T1} = 11.0\pm0.8$
$[2(TiO)Ni(H_2O)_2(OH)_2]^{0.7-}$	-2	0	0	1	2	0	0	0	0	$\log K_{T2} = 11.2\pm0.9$
$[(TiO)(Ti_2O)Ni(H_2O)_4]^{1.08+}$	0	0	0	1	1	1	0.33	1.34	0.33	$\log K_{T3} = 2.8\pm0.5$
$[2(TiO)(Ti_2O)Ni_2(H_2O)_7(OH)_2]^{0.73+}$	-2	0	0	2	2	1	0.83	0.34	0.83	$\log K_{T4} = 8.1\pm0.7$
$[3(TiO)2(Ti_2O)Ni_3(H_2O)_{10}(OH)_3]^{0.81+}$	-3	0	0	3	3	2	0.83	1.34	0.83	$\log K_{T5} = 10.5\pm0.8$
Άθροισμα	Σ_1	Σ_2	Σ_3	Σ_4	Σ_5	Σ_6	Σ_7	Σ_8	Σ_9	-

$$\Sigma_1 = H^+(t) - OH^-(t) \quad \text{(A2 - 2)}$$

$$\Sigma_2 = Na^+(t) \quad \text{(A2 - 3)}$$

$$\Sigma_3 = NO_3^-(t) \quad \text{(A2 - 4)}$$

$$\Sigma_4 = Ni^{2+}(t) \quad \text{(A2 - 5)}$$

$$\Sigma_5 = \rho A N_{S,1} \quad \text{(A2 - 6)}$$

$$\Sigma_6 = \rho A N_{S,2} \quad \text{(A2 - 7)}$$

$$\Sigma_7 = \rho A/F\ (\sigma_0 - \Sigma z_j F N_{S,j}) \quad \text{(A2 - 8)}$$

$$\Sigma_8 = \rho A/F\ \sigma_1 \quad \text{(A2 - 9)}$$

$$\Sigma_9 = \rho A/F\ \sigma_2 \quad \text{(A2 - 10)}$$

$$\sigma_0 = C_1(\Psi_0 - \Psi_1) \quad \text{(A2 - 11)}$$

$$\sigma_1 = C_2(\Psi_1 - \Psi_2) - C_1(\Psi_0 - \Psi_1) \quad \text{(A2 - 12)}$$

$$\sigma_2 = C_2(\Psi_2 - \Psi_1) \pm \frac{1}{2}\sqrt{8000\varepsilon_0\varepsilon_r RT}\sqrt{\sum_i C_i\left(e^{-z_i F\Psi_2/RT} - 1\right)} \quad \text{(A2 - 13)}$$

Οι παράμετροι που περιλαμβάνονται στα αθροίσματα (Σ) των παραπάνω εξισώσεων εκφράζουν τα εξής: ρ είναι η συγκέντρωση της τιτάνιας στο διάλυμα (kg l^{-1}), A η ειδική επιφάνεια της τιτάνιας (m^2 kg^{-1}), F η σταθερά Faraday (C mol^{-1}), σ_0, σ_1 και σ_2 το φορτίο (C m^{-2}) στα επίπεδα 0, 1 και 2 αντίστοιχα, z_j το φορτίο των επιφανειακών ομάδων $TiO^{-0.35}$ και $Ti_2O^{-0.57}$, $N_{S,j}$ οι πυκνότητες των θέσεων (mol m^{-2}) για τις αντίστοιχες επιφανειακές ομάδες, Ψ_0, Ψ_1 και Ψ_2 το ηλεκτροστατικό δυναμικό (V) στα επίπεδα 0, 1 και 2 αντίστοιχα, C_1 η χωρητικότητα (C V^{-1} m^{-2}) της περιοχής μεταξύ του επιπέδου 0 και 1, C_2 η χωρητικότητα (C V^{-1} m^{-2}) της περιοχής μεταξύ του επιπέδου 1 και 2, ε_0 η απόλυτη διηλεκτρική σταθερά (C V^{-1} m^{-1}), ε_r η σχετική διηλεκτρική σταθερά, R η σταθερά των αερίων (J mol^{-1} K^{-1}), T η απόλυτη θερμοκρασία (K) και C_i οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα ειδών, με σθένος z_i.