

Povzetek

Raziskovali smo interakcijo nanodelcev TiO_2 in CeO_2 z različnimi nabitimi zvrstmi v suspenziji, pri čemer smo uporabili kombinacijo eksperimentalnih, računalniških in teoretičnih metod. Prvenstveno nas je zanimal vpliv stereokemije in velikosti hidrofobne skupine v monomerni enoti poli(α -alkil karboksilnih kislin) na lastnosti suspenzij nanodelcev. Meritve zeta potenciala in dinamičnega sipanja laserske svetlobe (DLS) so pokazale, da dodatek polikislin znižuje zeta potencial disperzije nanodelcev v območju pH, kjer so te delno ali popolnoma deprotonirane, ter vpliva na velikost agregatov nanodelcev. Uporabili smo poli(metakrilno kislino) v ataktični (aPMA) in izotaktični (iPMA) obliki ter primerjali njun vpliv na agregacijo nanodelcev in njihov zeta potencial. Razlike med obema oblikama so bile majhne, iPMA pa je povzročila nekoliko večji premik izoelektrične točke ($\Delta\text{pH}_{\text{IEP}}$) tako pri interakciji s TiO_2 kot CeO_2 . Vpliv hidrofobnosti smo preverili s poli(akrilno kislino) (PAA), PMA in poli(etakrilno kislino) (PEA). Dodatek PAA je povzročil največji premik pH_{IEP} nanodelcev TiO_2 ($\Delta\text{pH}_{\text{IEP}} \approx 3,5$), sledila je PMA ($\Delta\text{pH}_{\text{IEP}} \approx 2,8$) in PEA ($\Delta\text{pH}_{\text{IEP}} \approx 1$). DLS meritve so potrdile večjo agregacijo v bližini pH_{IEP} in s tem zmanjšano stabilnost suspenzij. Podobni trendi so bili opaženi tudi pri interakciji polikislin s CeO_2 . Računalniške simulacije molekulske dinamike (MD) in simulacije Monte Carlo so pokazale, kako se polimeri vežejo na površino nanodelcev glede na naboj površine in stopnjo nevtralizacije polikislina. Simulacije z metodo vzorčenja z umetnim potencialom (angl. *umbrella sampling*) so omogočile oceno prostih energij adsorpcije. Bolj hidrofobne polikislina, ki imajo višje vrednosti pK_a , so pri določenem pH manj nabite in tvorijo manj vodikovih vezi s površino, kar vodi do šibkejšje adsorpcije in manjšega vpliva na lastnosti suspenzij nanodelcev.

Preučevali smo tudi interakcije dvovalentnih kationov z nanodelci TiO_2 in CeO_2 . Nanodelce različnih geometrij (nanosfere, nanoploščice, nanožice) smo sintetizirali in okarakterizirali s transmissijsko/vrstično elektronsko mikroskopijo (TEM, SEM), praškovno rentgensko difrakcijo (XRD) in metodo Brunauer–Emmett–Teller (BET). Meritve TEM in simulacije MD so pokazale, da se kationi prednostno vežejo na robove nanoploščic TiO_2 , kar je verjetno posledica višje koncentracije površinskih defektov in koncentriranja naboja na robovih. Manjši sferični nanodelci so zaradi večje specifične površine pokazali višjo kapaciteto adsorpcije kationov kot večji sferični nanodelci. Adsorpcijo težkih kovin na nanoploščice TiO_2 smo analizirali na primeru ionov Pb^{2+} . Kljub enakemu predznaku naboja nanodelcev in ionov pri pH 3–5, je prišlo do adsorpcije ionov Pb^{2+} na nanodelcih, zanimiv pojav pa je bila tvorba nanoklastrov PbO pod elektronskim snopom TEM, ki so z daljšim obsevanjem rasli in migrirali na ogljikovo mrežico mikroskopa.

Zaradi omejene topnosti večvalentnih ionov težkih kovin v širokem območju pH smo nato preučili interakcijo nanodelcev s kationi zemljoalkalijskih kovin (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} in Ba^{2+}). Meritve TEM, rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) in zeta potenciala ter računalniške simulacije (MD, *ab initio* MD (AIMD)) so pokazale, da se kationi z večjo molsko maso bolj ugodno adsorbirajo na nanodelce TiO_2 in močneje vplivajo na njihov zeta potencial oziroma naboj. Prisotnost monovalentnih ionov zmanjša adsorpcijo dvovalentnih kationov, kar so potrdile meritve XPS in simulacije MD. S pomočjo simulacij AIMD smo preučili tudi interakcijo kationov zemljoalkalijskih kovin z nanodelci CeO_2 , ki podobno kažejo, da se bolj močno hidratirani in manjši kationi vežejo dlje od površine ter so koordinirani z manjšim številom površinskih kisikovih atomov. Pripravili smo tudi teoretični model za opis površine nanodelcev v stiku z raztopino ionov na podlagi teorije gostotnega funkcionala.