Adsorpcija polielektrolita na nanočestice cerijeva oksida

Bertović, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:273239

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Katarina Bertović

ADSORPCIJA POLIELEKTROLITA NA NANOČESTICE CERIJEVA OKSIDA

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistra edukacije fizike i kemije

Zagreb, 2018. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju i u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Davora Kovačevića, izv. prof. dr. sc. Draginje Mrvoš-Sermek i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Zlatka Brkljače.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Električko nabijanje međupovršina na granici čvrsta faza/vodena otopina elektrolita, voditelj prof. dr. sc. T. Preočanin (IP-2014-09-6972).

Zahvale

Diplomski rad napisan je pod mentorstvom prof. dr. sc. Davora Kovečevića i izv. prof. dr. sc Draginje Mrvoš-Sermek. Oba mentora svojim stručnim znanjem pomogla su mi da vlastito znanje i vještine pretočim u koherentan skup rečenica koje čine ovaj diplomski rad. Posebno sam zahvalna na prilici da istražujem koju mi je pružio mentor Kovačević. Tijekom izrade diplomskog rada uvijek je imao vremena i strpljenja za moja pitanja i pogreške.

Zahvalna sam i Zlatku Brkljači na dobrom društvu i matematici potrebnoj za proračun parametara. Da zaobiđem sve početničke greške u laboratorijskom radu pomogla mi je kolegica Nikolina Lešić, dok mi je Anja Sadžak odgovorila na stručna pitanja koja student ne pita mentora.

Ovim putem bih se zahvalila i docentu ddr. Klemenu Bohincu na pomoći i gostoprimstvu za vrijeme međunarodne studentske razmjene na *Zdravstvena fakulteta* u Ljubljani gdje je napravljen dio eksperimenata unutar ovog diplomskog rada.

Ne smijem zaboraviti zahvaliti svojoj majci koja me je školovala i uzdržavala ovaj dugi niz godina. Moj uspjeh rezultat je njenog odricanja. Osim njene potpore, za brisanje suza tijekom pisanja diplomskog rada bio je odgovoran moj zaručnik. Ovim putem, ljubavi, hvala.

Sadržaj

SAŽETAK ..... **VI**
ABSTRACT ..... **VIII**
§ 1. UVOD **1**
§ 2. LITERATURNI PREGLED **2**
2.1. Cerijev(IV) oksid i nanočestice cerijeva(IV) oksida **2**
2.2. Polielektroliti **2**
2.3. Adsorpcijske ravnoteže **3**
2.4. Električni međupovršinski sloj **4**
2.4.1. Opći model električnog međupovršinskog sloja *8*
2.5. Elektroneutralnost površine **9**
2.6. Eksperimentalne metode **10**
2.6.1. Dinamičko raspršenje svjetlosti *10*
2.6.2. Elektroforeza i elektrokinetički potencijal *11*
2.6.3. Detekcija naboja čestica i potencijal strujanja *14*
2.7. Ohshimin model **15**
2.8. Nanočestice cerijeva oksida i uporaba polielektrolita za stabilizaciju suspenzije **18**
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO **20**
3.1. Materijali **20**
3.2. Metode **20**
3.2.1. Sinteza nanočestica cerijeva oksida *20*
3.2.2. Karakterizacija čestica cerijeva oksida *21*
3.2.2.1. Određivanje promjera kristalita *21*
3.2.2.2. Određivanje hidrodinamičkog promjera pri pH = 2 ..... *21*
3.2.2.3. Određivanje izoelektrične točke *21*
3.2.2.4. Određivanje točke nul-naboja *22*
3.2.3. Određivanje hidrodinamičkog promjera nanočestica cerijeva oksida prekrivenih poli(natrij 4-stirensulfonatom) *22*
3.2.4. Elektrokinetička mjerenja prilikom adsorpcije poli(natrij 4-stirensulfonata) *22*
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA **24**
4.1. Sinteza nanočestica cerijeva oksida **24**
4.2. Karakterizacija nanočestica cerijeva oksida **26**
4.2.1. Određivanje promjera kristalita *26*

4.2.2. Određivanje promjera i oblika čestica na temelju transmisijske elektronske mikroskopije 27
4.2.3. Određivanje hidrodinamičkog promjera.....28
4.2.4. Određivanje izoelektrične točke.....29
4.2.5. Određivanje točke nul-naboja.....30
4.3. Karakterizacija nanočestica cerijeva oksida prekrivenih polielektrolitom **32**
4.3.1. Adsorpcija poli(natrijeva 4-stirensulfonata).....32
4.3.2. Elektrokinetička mjerenja 32
4.3.3. Određivanje hidrodinamičkog promjera.....39
4.4. Interpretacija primjenom Ohshiminog modela **40**
4.4.1. Adsorpcijska gustoća 41
§ 5. ZAKLJUČAK **43**
§ 6. POPIS KRATICA..... **45**
§ 7. LITERATURNI IZVORI..... **46**
§ 8. METODIČKI DIO..... **48**
8.1. Uvod **48**
8.2. Kemija kao nastavni predmet.....**49**
8.2.1. Organizacija i glavni ciljevi nastave kemije 49
8.2.2. Strategije, metode i postupci u poučavanju kemije 49
8.2.2.1. Elementi metode istraživanja u nastavi kemije.....50
8.2.2.2. Sociološki oblici nastave 51
8.3. Priprema za nastavnike.....**51**
8.3.1. Teorijska podloga 51
8.3.2. Galvanski članci u nastavnom programu kemije 53
8.3.3. Kratki osvrt na udžbeničku literaturu 55
8.3.4. Učenička kriva shvaćanja u nastavnoj cjelini Elektrokemija i mogući uzroci.....57
8.3.5. Učenička predznanja.....58
8.4. Priprema nastavnog sata.....**60**
8.4.1. Priprema pokusa.....62
8.4.2. Nastavna priprema.....65
8.4.3. Slike, sheme i tablice kojima nastavnik nadopunjuje sadržaj:.....75
8.5. Zaključak.....**78**
8.6. Literaturni izvori.....**79**
§ 9. ŽIVOTOPIS ..... **LXXXI**

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

ADSORPCIJA POLIELEKTROLITA NA NANOČESTICE CERIJEVA OKSIDA

Katarina Bertović

U istraživačkom dijelu nanočestice cerijeva oksida su sintetizirane i karakterizirane XRD-om, transmisijskom elektronskom mikroskopijom, dinamičkim raspršenjem svjetlosti, detekcijom naboja čestica i mjerenjem elektrokinetičkog potencijala. Elektrokinetičkim mjerenjima i dinamičkim raspršenjem svjetlosti karakterizirane su i nanočestice cerijeva oksida nakon adsorpcije jakog polielektrolita, poli(natrijeva 4-stirensulfonata). Za interpretaciju adsorpcije polielektrolita na nanočestice u vodenoj otopini primijenjen je modificirani Ohshimin model. Konačno, određeni su adsorpcijski parametri i to gustoća naboja sloja polielektrolita, elektroforetska mekoća i adsorpcijska gustoća za navedeni sustav.
U metodičkom dijelu rada pod naslovom *„Galvanski članak – primjer dobre nastavne prakse“* izrađena je metodičko-didaktička priprema za učenike trećeg razreda gimnazije. Metodička priprema je temeljena na obrazovnim ishodima, najčešćim učeničkim krivim shvaćanjima, te na uvidu u relevantnu literaturu. Pripremljeni materijal namijenjen je za obrazovnu strategiju učenja otkrivanjem.

(80 stranica, 31 slika, 10 tablica, 44 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Ključne riječi: adsorpcija, nanočestice cerijeva oksida, poli(natrijev 4-stirensulfonat), Ohshimin model, galvanski članak, učenje otkrivanjem.

Mentor: prof. dr. sc. Davor Kovačević, dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
Neposredni voditelj: dr. sc. Zlatko Brkljača

Ocjenitelji:
1. prof. dr. sc. Davor Kovačević
2. izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
3. prof. dr. sc. Damir Veža
4. doc. dr. sc. Maja Planinić

Zamjena:
1. prof. dr. sc. Tajana Preočanin
2. izv. prof. dr. sc. Nenad Pavin

Datum diplomskog ispita: 22. veljače, 2018.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

ADSORPTION OF POLYELECTROLYTES ON CERIUM NANOPARTICLES

Katarina Bertović

In the research section cerium oxide nanoparticles were synthesized and characterized by means of XRD, transmission electron microscopy, dynamic light scattering, particle charge and electrokinetic potential measurements. Electrokinetic and dynamic light scattering measurements have been used also to characterize cerium oxide nanoparticles after adsorption of a strong polyelectrolyte, poly(sodium 4-styrenesulfonate). For the interpretation of polyelectrolyte adsorption on nanoparticles in aqueous solution the modified Ohshima model was used. Finally, the adsorption parameters such as charge density of the polyelectrolyte layer, electrophoretic softness and adsorption density were determined.
In the methodological part under the title "*Galvanic cell – an example of good teaching practice*" a didactic-methodological preparation was made for third year high school students. The methodological preparation is based on the educational outcomes, the most common student misconceptions and with the insight into relevant literature. The prepared material is intended for educational strategy of learning by discovery.

(80 pages, 31 figures, 10 tables, 44 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb.

Keywords: adsorption, cerium nanoparticles, poly(sodium 4-styrensulfonate), Ohshima model, galvanic cell, learning by discovery.

Mentor: Dr. Davor Kovačević, Dr. Draginja Mrvoš-Sermek
Assistant mentor: Dr. Zlatko Brkljača

Reviewers:
1. Dr. Davor Kovačević
2. Dr. Draginja Mrvoš-Sermek
3. Dr. Damir Veža

4. Dr. Maja Planinić

Substitute:
1. Dr. Tajana Preočanin
2. Dr. Nenad Pavin

Date of exam: 22nd of February 2018.

§ 1. UVOD

U znanosti o materijalima intenzivno se istražuju magnetska i katalitička svojstva različitih nanomaterijala zbog njihove potencijalne primjene u tehnologiji, medicini, biologiji, itd. Posebno zanimljive anorganske nanočestice su metalni oksidi, kao što je cerijev oksid. Primjerice, istraživanja pokazuju da katalitička svojstva cerijevih nanočestica omogućuju oponašanje enzimskog djelovanja, kao što je djelovanje superoksid dismutaze[1] i katalaze.[2]

Najveća zapreka korištenja nanočestica u suspenzijama je njihova koloidna nestabilnost na koju utječe mnoštvo faktora kao što su ionska jakost, pH otopine ili koncentracija nanočestica. Istraživanja[3] su pokazala da je suspenzija cerijeva oksida stabilna u uskom pH području do pH = 3,5. Kako bi se poželjna katalitička svojstva nanočestica cerijeva oksida mogla iskoristi u terapeutske ili bilo koje druge svrhe, potrebno je osigurati stabilnu suspenziju u širem pH području. Stabilnost koloidne suspenzije moguće je ostvariti adsorpcijom disperznih sredstva koje mijenjaju nepovoljne interakcije između nanočestica. Jedna vrsta disperznog sredstva su polielektroliti. Polielektroliti[4] su polimerni spojevi čije su monomerne jedinice u otopinama električki nabijene. Prilikom adsorpcije polielektrolita dolazi do interakcija nabijenih skupina polielektrolita sa suprotno nabijenom površinom. Istraživanja[5] pokazuju da je adsorpcija polielektrolita na nanočestice cerijeva oksida učinkovita metoda stabilizacije suspenzije, pri čemu su katalitička svojstva očuvana.

Cilj rada je istražiti adsorpciju polielektrolita na nanočestice cerijeva oksida na primjeru poli(natrijevog 4-stirensulfonata). Kako bi se kvantificirala adsorpcija, pokušati će se odrediti adsorpcijska gustoća koristeći adsorpcijske parametre koje predviđa modificirani Ohshimin[6] model. Parametri se dobivaju metodom prilagodbe krivulje elektroforetske pokretljivosti nanočestica prekrivenih polielektrolitom u ovisnosti o ionskoj jakosti suspenzije.[5] Usporedbom izoelektrične točke nanočestica i nanočestica prekrivenih polielektrolitom, dobivene elektrokinetičkim mjerenjem, moguće je odrediti dolazi li do specifične adsorpcije polielektrolita. Stabilnost suspenzije nanočestica cerijeva oksida prilikom adsorpcije polielektrolita može se indirektno procijeniti mjerenjem elektrokinetičkog potencijala.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Cerijev(IV) oksid i nanočestice cerijeva(IV) oksida

Cerijev(IV) oksid je prah, kemijske formule CeO_2. Cerij osim oksida u ovom oksidacijskom stanju dolazi i u obliku cerijeva(III) oksida (Ce_2O_3). Cerijev(IV) oksid može se pripraviti zagrijavanjem cerijeva(III) nitrata ili oksalata. Struktura cerijeva(IV) oksida je fluoritna i stabilna do tališta oko 2000 °C. U vodenom mediju cerijev oksid je gotovo netopljiv.

Cerijev(IV) oksid je poluvodički keramički materijal s jedinstvenim električnim svojstvima, a zbog svoje termičke i kemijske stabilnosti dobar je kandidat za katalitičku primjenu u različitim granama tehnologije. Kao katalizator koristi se u automobilskoj industriji[7] za oksidaciju ugljikovog monoksida i ugljikovodika u odsustvu kisika. Nanočestice cerijeva oksida (eng. *cerium nanoparticles*, CNP) koriste se u emulzijama za poliranje materijala,[8] za katalizu,[1,2] u poluvodičkoj tehnologiji u senzorima, itd.

2.2. Polielektroliti

Polielektroliti[4] su polimerni spojevi čije su monomerne jedinice u otopinama, odnosno taljevinama, električki nabijene. Polielektrolit može biti građen od samo jedne vrste ili različitih monomernih jedinica s funkcionalnim skupinama koje nose električni naboj. Prema tome se klasificiraju u homopolielektrolite ili heteropolielektolite. Poliion homopolielektrolita sadrži funkcijske skupine istoimenog naboja, dok poliion heteropolielektolita može nositi obje vrste naboja. Najjednostavniji polielektrolit je linearni homopolielektrolit, odnosno linearni lanac sastavljen od električki nabijenog poliiona i jednostavnih protuiona.

Polielektroliti mogu biti sintetski, modificirani prirodni (derivati celuloze) ili prirodni (DNA). Sintetski polielektroliti, kao što su poli(natrijev 4-stirensulfonat) (eng. *poly(sodium 4-styrenesulfonate*, PSS) i poli(dialildimetilamonijev klorid) (eng. *poly(diallyldimethylammonium chloride*), PDADMAC) koriste se za adsorpciju na okside metala kao što je cerijev oksid.

Polielektroliti se dijele i na polikiseline, polibaze i soli polielektrolita. U vodenoj otopini, polielektroliti disociraju na električki nabijene poliione i jednostavne protuione suprotnog naboja. Ovisno o kiselinsko-baznoj ravnoteži funkcionalne skupine na monomernim jedinicama čine polielektrolit jakom ili slabom kiselinom, odnosno bazom. Primjerice, jaka polikiselina je polielektrolit izgrađen od monomernih jedinica koje u otopinama pokazuju svojstva jake kiseline. Topljivost polielektrolita ovisi o vrsti disocirajuće skupine, odnosno o elektrostatskim interakcijama između molekula vode i nabijenih monomera polielektrolita u vodenim otopinama. Tako je sulfonirani polistiren daleko topljiviji od polistirena bez sulfonatne skupine.[9]

2.3. Adsorpcijske ravnoteže

Adsorpcija je proces u kojem se adsorbend veže na površinu adsorbensa. Na čvrstu tvar u vodenoj otopini moguća je adsorpcija plinovite ili tekuće faze. Osim čvrste faze i tekuća faza može biti adsorbens na koju se adsorbira čvrsta ili plinovita faza.

Langmuirova adsorpcijska izoterma opisuje slučaj adsorpcije kada se molekule adsorbiraju na dio površine adsorbensa i pritom se međusobno ne vežu, ne disociraju i međusobno ne interagiraju. Adsorbend na adsorbensu čini monosloj, a njegova koncentracija na površini adsorbensa je veća nego u unutrašnjosti susjedne faze. Sastav površine opisuje se površinskom koncentracijom:

$$\Gamma = \frac{n_s}{S}, \tag{1}$$

gdje je n_s množina adsorbirane tvari, a S ukupna površina adsorbensa. Ako je adsorpcija reverzibilna, Langmuirova konstanta ravnoteže adsorpcije, K, dana je jednadžbom:

$$K = \frac{\Gamma_{eq}}{c_{eq}\left(\Gamma_{max} - \Gamma_{eq}\right)}, \tag{2}$$

gdje su Γ_{eq} i Γ_{max} ravnotežna i maksimalna površinska koncentracija adsorbenta, a c_{eq} ravnotežna koncentracija adsorbenta u otopini.

Ukoliko adsorbend asocira ili disocira na površini, proces adsorpcije može se opisati empirijskom Freundlichovom izotermom:

$$\log\left[\Gamma_{\mathrm{eq}}/\mathrm{mol\ m^{-2}}\right] = \log[\alpha/\mathrm{mol\ m^{-2}}] + \frac{1}{\beta}\log\left[c_{\mathrm{eq}}/\mathrm{mol\ m^{-3}}\right] . \qquad (3)$$

Koeficijent α povezan je s konstantom adsorpcijske ravnoteže, a β ukazuje na asocijaciju, odnosno disocijaciju adsorbiranih molekula. Izraz (3) vrijedi za male površinske pokrivenosti, odnosno kad je omjer površinske koncentracije i maksimalne površinske koncentracije puno manji od jedan.[10]

Za opisivanje adsorpcije polielektrolita na nanočestice nije moguće koristiti niti jednu od navedenih izotermi. Obje izoterme, Freundlichova i Langmuirova, opisuju adsorpcije adsorbanda koji međusobno ne interagiraju, što nije slučaj za polielektrolite. Polielektroliti zbog svoje veličine, strukture i naboja međusobno se odbijaju u sloju oko nanočestice. Umjesto teorijskih izotermi, u istraživanju adsorpcije polielektrolita koriste se semiempirijski modeli. Adsorpcijske izoterme moguće je odrediti preko parametara dobivenih elektrokinetičkim metodama, pri čemu se elektroforetska pokretljivost povezuje s adsorpcijom polielektrolita na nanočestice.[5]

2.4. Električni međupovršinski sloj

Uranjanjem koloidne čestice u vodenu otopinu elektrolita dolazi do nakupljanja ionskih naboja na njenu površinu putem tri moguća procesa: ionizacijom, adsorpcijom stranih iona ili disocijacijom (otapanjem) – adsorpcijom iona čvrste faze. Površina metalnih oksida u vodenom mediju nabijena je putem adsorpcije hidroksidnog ili oksonijevog iona na amfoterne skupine nastale hidratizacijom. Kako bi se nabijena površina neutralizirala, mora doći do distribucije naboja suprotnog predznaka iz tekuće faze zbog čega se ti ioni (protuioni) približavaju površini, a istoimeni naboji (prateći ioni) se odmiču od površine. Uz elektrostatsku interakciju, ioni osjećaju i interakciju povezanu s termalnim gibanjem, pa se statistički distribuiraju oko površine. Takva raspodjela naboja naziva se električni međupovršinski sloj (eng. *electric interfacial layer*, EIL), a udaljenost od nabijene površine do mjesta u otopini gdje se postiže elektroneutralnost, debljinom međupovršinskog sloja. Nabijenu površinu koja može sadržavati adsorbirane ione nazivamo unutrašnjim slojem, a difuznim slojem područje oko površine nastalo pod utjecajem električne sile i nasumičnog termalnog gibanja.

Već sad se naslućuje da će električni međupovršinski sloj i distribucija naboja biti opisana pridijeljenim potencijalima. Prvi pokušaj opisa međupovršinskog sloja dao je Hermann von Helmholtz 1853 godine. U tom modelu električni dvosloj ponaša se kao kondenzator, kapaciteta *C* kojem je jedna ploča nabijena površina potencijala Ψ_0, a druga sloj protuiona potencijala Ψ. Između ploča kondenzatora nalazi se molekularni dielektrik, permitivnosti ε. Potencijal unutar kondenzatora linearno pada s udaljenosti *x*:

$$\Psi(x) = \Psi_0 - \frac{\sigma x}{\varepsilon}, \tag{4}$$

gdje je σ površinska gustoća naboja.

Ovaj model može se smatrati primitivnim jer pretpostavlja da su protuioni paralelno poravnani s beskonačnom nabijenom površinom kovine i ne uzima u obzir termalno gibanje iona u difuznom sloju. Ipak, daje temelj za razmatranje dvosloja naboja na međupovršini.

Da ioni nisu paralelno poravnani i koncentrirani uz površinu kovine uočili su neovisno Louis Georges Gouy i David Leonard Chapman. Pretpostavili su da su ioni u difuznom dijelu dvosloja točkasti naboji raspodijeljeni prema Boltzmannovoj raspodjeli:

$$n_{\pm} = n_0 e^{\frac{\mp ze\Psi}{k_B T}}, \tag{5}$$

pod pretpostavkom da je površina pozitivno nabijena gdje je n_0 ukupna koncentracija pojedine ionske vrste, *z* valentni broj, a Ψ potencijal na nekoj udaljenosti. Udaljenost od međupovršine mjeri se prema konvenciji od potencijala Ψ_0 na površini krute faze prema vodenoj fazi. Rezultat Boltzmannove raspodjele je smanjenje koncentracije protuiona eksponencijalno s udaljenošću od međupovršine, dok se koncentracija pratećih iona povećava.

Iz Boltzmannove raspodjele (5) moguće je odrediti volumnu gustoću naboja u prostoru gdje je potencijal jednak Ψ:

$$\rho = ze(n_+ - n_-) = -2zen_0 \sinh\left(\frac{ze\Psi}{k_\mathrm{B}T}\right), \tag{6}$$

koja je povezana s Poissonovom jednadžbom:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon}, \tag{7}$$

gdje je ε permitivnost, odnosno umnožak permitivnosti vakuuma i dielektrične konstante. Rješenje ove diferencijalne jednadžbe mora zadovoljavati rubne uvjete: $\Psi = \Psi_0$ u točki $x = x_0 = 0$ i $\Psi = 0$, $\mathrm{d}\Psi / \mathrm{d}x = 0$ kad $x = \infty$ i oblika je:

$$\Psi = \frac{2k_\mathrm{B}T}{z\varepsilon} \ln\left(\frac{1 + \gamma e^{-\kappa x}}{1 - \gamma e^{-\kappa x}}\right), \tag{8}$$

gdje je

$$\gamma = \frac{e^{\left(\frac{ze\Psi_0}{2k_\mathrm{B}T}\right)} - 1}{e^{\left(\frac{ze\Psi_0}{2k_\mathrm{B}T}\right)} + 1} \tag{9}$$

i

$$\kappa = \left(\frac{2F^2 I_\mathrm{c}}{\varepsilon RT}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{10}$$

gdje je I_c ionska jakost otopine, R opća plinska konstanta i F Faradayeva konstanta. Za jako male potencijale, kad je eksponencijalni faktor u jednadžbi (8) $ze\Psi_0/2k_BT \ll 1$, Taylorovim razvojem u red dobiva se Debye-Hückelova aproksimacija:

$$\Psi_0 = \Psi e^{-\kappa x} \tag{11}$$

Prema tome, potencijal se eksponencijalno smanjuje od nabijene plohe prema otapalu. Kako je eksponencijalni faktor κx u jednadžbi (11) bez dimenzije, slijedi da parametar κ mora biti iskazan u jedinici recipročnoj duljini, a difuzni sloj se može promatrati kao kondenzator s pločama udaljenim $1/\kappa$. Udaljenosti $1/\kappa$ naziva se Debyeva duljina. S potencijalom, povezana

je i površinska gustoća naboja. Upotrebom Poisson-Boltzmannove raspodjele i izjednačavanjem površinskog naboja s ukupnim nabojem u difuznom dijelu međusloja dobiva se izraz:

$$\sigma_0 = (8n_0\varepsilon k_\mathrm{B}T)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{ze\Psi_0}{2k_\mathrm{B}T}\right), \tag{12}$$

koji se Taylorovim razvojem, za male potencijale i uvrštavanjem κ iz jednadžbe (10) reducira na:

$$\sigma_0 = \varepsilon\kappa\Psi_0 . \tag{13}$$

Kao što se i očekivalo, potencijal na plohi ovisi o površinskom naboju plohe i ionskom sastavu difuznog sloja. Treba ponovo naglasiti da se jednadžba (11) dobiva aproksimirajući male potencijale.

Nedostatak Gouy-Chapmanovog modela je u pretpostavci da su ioni u difuznom dijelu točkasti naboji koji se mogu približiti na beskonačno male udaljenosti od nabijene površine. U realnosti, najmanja udaljenost na koju se ioni mogu približiti nabijenoj površini je određena radijusom iona, u suprotnom bi se adsorbirali na površinu.

1924. godine Otto Stern predložio je model u kojem se dvosloj sastoji od dva dijela, odvojenih ravninom koja se nalazi na udaljenosti približnoj radijusu hidratiziranog iona. U svom modelu također je pretpostavio da je moguća adsorpcija dijela protuiona na adsorpcijski aktivna mjesta. Centri adsorbiranih iona nalaze se na Sternovoj ravnini, djelomično zasjenjujući potencijal površine. Nabijena površina zajedno s Sternovom plohom čini kondenzator, s pločama udaljenim za δ. Ioni van Sternove ravnine nalaze se u difuznom dijelu dvosloja i na njih djeluje potencijal kao i u Gouy-Chapmanovom modelu pri čemu se potencijal plohe Ψ_0 zamjenjuje s Ψ_d. Gouy-Chapman-Sternov model pretpostavlja linearnu ovisnost potencijala s udaljenosti unutar kompaktnog dijela, dok u difuznom dijelu potencijal pada nelinearno i kontinuirano.[11,12]

2.4.1. Opći model električnog međupovršinskog sloja

Opći model električnog međupovršinskog sloja razlikuje se od Gouy-Chapman-Sternovog modela po broju ploha koje uključuje u razmatranje. Unutarnji sloj sadrži tri plohe koje tvore dva kondenzatora, kao što je prikazano na slici 1. Prva ploha, 0-ploha, okarakterizirana je potencijalom na površini Ψ_0 na kojoj se nalaze naboji nastali interakcijom s potencijal-odredbenim ionima i odgovarajućom površinskom gustoćom naboja σ_0. Asocirani protuioni nalaze se na plohi β gdje je potencijal Ψ_β. Kondenzator unutar tog prostora ima kapacitet:

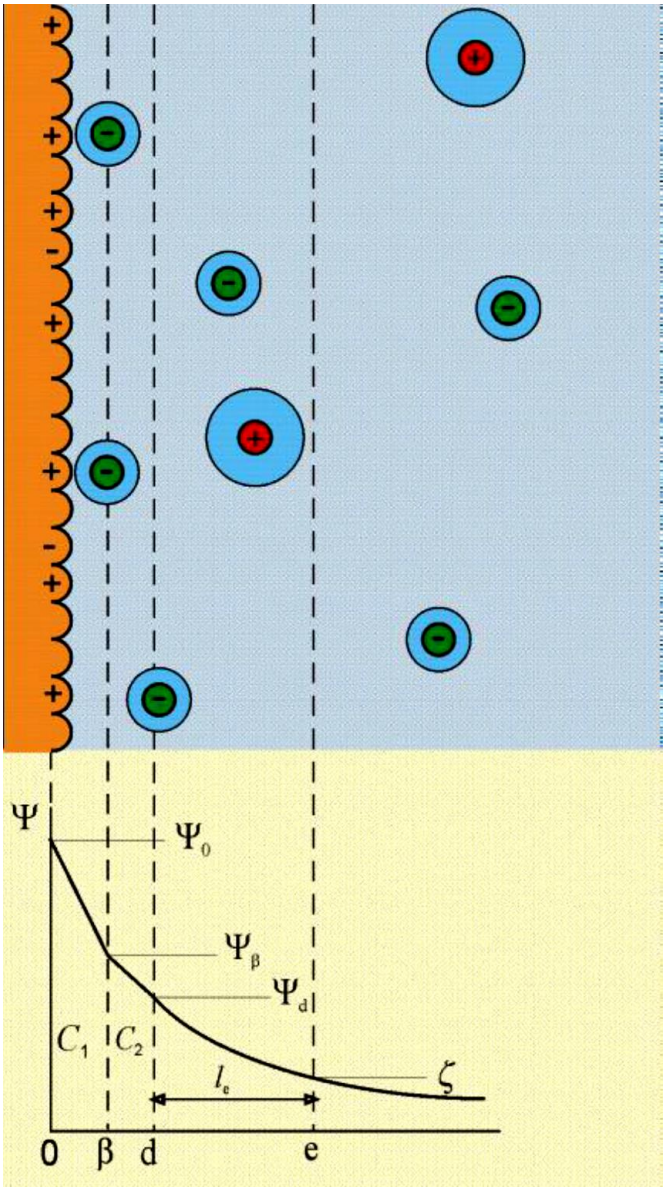
$$C_1 = \frac{\sigma_0}{\Psi_0 - \Psi_\beta}\,. \tag{14}$$

Slijedeća ploha naziva se d-plohom i karakterizirana je potencijalom Ψ_d. d-ploha se smatra početkom difuznog dijela međupovršinskog sloja. Budući da su difuzni dio i unutarnji dio jednakih, ali raznoimenih naboja, slijedi da je površinska gustoća naboja u difuznom sloju, σ_d, iznosom jednaka, ali suprotnog predznaka, površinskoj gustoći naboja koja se označava sa σ_s. Između β-plohe i d-plohe kondenzator ima kapacitet:

$$C_2 = \frac{-\sigma_\mathrm{d}}{\Psi_\beta - \Psi_\mathrm{d}} = \frac{\sigma_s}{\Psi_\beta - \Psi_\mathrm{d}}. \tag{15}$$

Unutar difuznog sloja, preciznije na granici stacionarnog i pokretnog dijela difuznog sloja, nalazi se e-ploha s pripadajućim potencijalom koji se naziva zeta potencijalom, ζ. Postojanje takve plohe posljedica je elektrokinetičkog ponašanja sustava u vanjskom električnom polju. Nabijena površina u vanjskom električnom polju, zajedno sa stacionarnim dijelom (elektrokinetička jedinica) će se gibati u smjeru nižeg potencijala, dok će pokretni dio migrirati u suprotnom smjeru, noseći sa sobom dio otopine. Iz tog razloga elektrokinetičku plohu ponekad se naziva i kliznom ili plohom smicanja.[13]

Metoda određivanja elektrokinetičkog potencijala, karakteristične vrijednosti za pojedini sustav, naziva se elektroforeza.



Slika 1. Shematski prikaz električnog međupovršinskog sloja prema općem modelu.[14]

2.5. Elektroneutralnost površine

Kao što je već bilo rečeno, površina metalnih oksida u vodenom mediju nabijena je putem adsorpcije hidroksidnog ili oksonijevog iona na amfotermne skupine nastale hidratizacijom. Time nastaju nabijena mjesta na površini, a ukupni naboj površine ovisi o omjeru pozitivnih i negativnih površinskih mjesta. Kako bi se omogućila karakterizacija i uporaba nanomaterijala kao što su metalni oksidi u vodenom mediju, potrebno je poznavati naboj i potencijal površine,

kao i potencijal na kliznoj plohi, odnosno uvjete pri kojima dolazi do elektroneutralnosti površine. Elektroneutralnost površine opisuje se pomoću tri karakteristične točke, točkom nul-naboja, nul-potencijala i izoelektričnom točkom.

Točka nul-naboja (eng. *point of zero charge,* $pH_{p.z.c.}$) određuje se u odnosu na pH elektrolitne otopine. Pri toj pH vrijednosti koloidna čestica u otopini ima ukupnu površinsku gustoću naboja jednaku nula, $\sigma_0 = 0$. Točka nul-naboja je općenito određena aktivitetom potencijal-odredbenih iona. Promjeni li se pH otopine tako da bude manji od $pH_{p.z.c.}$, $pH < pH_{p.z.c}$, površinska gustoća naboja biti će veća od nule, $\sigma_0 > 0$ C m^{-2} i obrnuto.
Točka nul-potencijala (eng. *point of zero potential,* $pH_{p.z.p.}$) odgovara stanju kad je potencijal na površini nula, $\Psi_0 = 0$.

Izoelektrična točka (eng. *isoelectric point* $pH_{i.e.p.}$) je ona pH-vrijednost pri kojoj je elektrokinetički potencijal jednak nuli. Pri tom pH koloidna čestica je stacionarna u vanjskom električnom polju. Izoelektrična točka se u slučaju metalnih oksida može smatrati jednakom točki nul-naboja samo kad dolazi do adsorpcije hidroksidnih i oksonijevih iona.[15] Usporedbom eksperimentalno dobivene izoelektrične točke s literaturnim podatcima moguće je procijeniti čistoću uzorka budući da se izoelektrična točka smjese metalnih oksida razlikuje od izoelektrične točke čistog uzorka.

2.6. Eksperimentalne metode

2.6.1. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Dinamičko raspršenje svjetlosti (engl. *Dynamic Light Scattering*, DLS) ili kvazielastično raspršenje svjetlosti je metoda za određivanje veličine čestica, raspodjele veličina čestica (polimera, proteina, koloida, itd.) u suspenziji, te stabilnosti molekula u suspenziji ili otopini. Temelji se na raspršenju svjetlosti na česticama u otopini koje podliježu nasumičnom Brownovom gibanju. Izvor monokromatske svjetlosti je laser. Upadna zraka svjetlosti raspršit će se, na čestici veličine valne duljine svjetlosti, Rayleighovim raspršenjem, u svim smjerovima s različitim valnim duljinama i intenzitetom u vremenu. Matematičkom analizom raspršenog zračenja na detektoru se dobiva distribucija veličine čestica.

Za sferne čestice u suspenziji, Rayleighovim raspršenjem omogućava se određivanje intenziteta svjetlosti na detektoru:

$$I_S = I_0 \frac{1+\cos^2\theta}{2R^2}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4\left(\frac{n-1}{n+2}\right)^2 r^6 , \tag{16}$$

gdje je I_0 intenzitet upadnog zračenja, λ valna duljina svjetlosti, R udaljenost od čestice, θ kut raspršenja, r radijus čestice i n indeks loma svjetlosti čestice. Fluktuacija u intenzitetu oko srednje vrijednosti je posljedica gibanja čestica uslijed sudara s manjim česticama. Srednja vrijednost kvadrata pomaka čestice dana je s:

$$\overline{\Delta x^2} = D\Delta t , \tag{17}$$

gdje je t vrijeme, a D difuzijski koeficijent, povezan s hidrodinamičkim radijusom čestice R_H, Stokes-Einsteinovom relacijom:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} , \tag{18}$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta, T termodinamička temperatura, te η viskoznost. Iz ovog slijedi da će intenzitet za manje čestice fluktuirati u vremenu više nego za veće čestice.

2.6.2. Elektroforeza i elektrokinetički potencijal

Nabijena površina čestica metalnih oksida u vodenom mediju omogućava gibanje uslijed vanjskog električnog polja. Čestice se gibaju relativno na fazu koja ih okružuje. Taj fenomen nazivamo elektroforezom. Elektroforezom je moguće odrediti naboj, veličinu ili elektrokinetička svojstva metalnih oksida i makromolekula ovisno o korištenoj metodi. Princip određivanja nabrojanih svojstava temelji se na promatranju gibanja nabijene čestica u električnom polju.

Na izolirani ion, naboja q, u električnom polju E djeluje Coulombova sila koja ga ubrzava u smjeru suprotno nabijene elektrode:

$$F_{el} = qE . \tag{19}$$

Ipak, ubrzavanje čestice nije beskonačno. Zbog viskoznosti otapala javlja se sila otpora, F_{vis}, to većeg iznosa što je iznos brzine čestice veći:

$$F_{\text{vis}} = fv\,, \tag{20}$$

gdje je f faktor trenja, dan Stokesovom jednadžbom, $f = 6\pi\eta R$. Kad te dvije sile iznosom postanu jednake, čestica će se gibati stalnom brzinom:

$$v = \frac{qE}{f} = \frac{qE}{6\pi\eta r}\,. \tag{21}$$

Mjereći brzinu koloidne čestice, određuju se dvije važne veličine, elektrokinetički ili zeta potencijal i elektroforetska pokretljivost. Elektroforetska pokretljivost daje mjeru tromosti čestice uslijed djelovanja električnog polja i računa se kao omjer brzine čestice u suspenziji i iznosa vanjskog električnog polja:

$$\mu = \frac{v}{E}\,. \tag{22}$$

Elektroforetska pokretljivost nije jednoznačna veličina, odnosno moguće je izračunati istu vrijednost za dva različita uzorka u različitim otapalima. Nadalje, izračunati podatak nije mjera odbojne elektrostatske sile. Odbojnu silu lakše se može odrediti ako je poznat potencijal. Na granici stacionarnog i pokretnog dijela difuznog sloja definiran je elektrokinetički potencijal, kao posljedica naboja na elektrokinetičkoj jedinici i naboja na mobilnom dijelu dvosloja.

Eksperimentalno, zeta potencijal nije moguće direktno izmjeriti nego ga se računa iz izmjerene elektroforetske pokretljivosti, dok odnos elektroforetske pokretljivosti i zeta potencijala ovisi o modelu koji se koristi. Koji je model primjereno koristiti ovisiti će o umnošku parametra κ (10) i radijusa čestice (r), odnosno omjeru radijusa zakrivljenosti čestice i Debyeve duljine (κ^{-1}). Kako se ionska jakost povećava, Debyeva duljina postaje sve manja, a potencijal se smanjuje brže.

Hückelov model opisuje čestice kao vrlo mali sferni naboj, kad je *κr* puno manji od jedan. Počevši od pretpostavke da je naboj na elektrokinetičkoj jedinici pozitivan, a naboj na mobilnom dijelu negativan, zeta potencijal ima oblik:

$$\zeta = \frac{Q}{4\pi\varepsilon r} - \frac{Q}{4\pi\varepsilon\left(r + \frac{1}{\kappa}\right)} = \frac{Q}{4\pi\varepsilon r(1 + \kappa r)}\,, \tag{23}$$

gdje je *r* radijus kinetičke jedinice čestice i *ε* permitivnost elektrolitnog medija. Kako je *κr* zanemarivo mali, *κr* << 1, i uz (16) i (17) dobiva se odnos elektroforetske pokretljivosti i zeta potencijala:

$$\mu = \frac{2\zeta\varepsilon}{3\eta}\,. \tag{24}$$

Granica Hückelove jednadžbe je činjenica da zanemareni član (*κr*) nosi informaciju o ionskoj jakosti otapala i veličini čestica. Drugim riječima, Hückelova jednadžba vrijedi za čestice s debelim difuznim slojem.

S druge strane kad je *κr* značajno veći od jedan, odnosno kad je radijus čestice puno veći od debljine difuznog sloja, vrijedi aproksimacija Smoluchowskog. Veza zeta potencijala i elektroforetske pokretljivosti tada je dana izrazom:

$$\mu = \frac{\zeta\varepsilon}{\eta}\,. \tag{25}$$

Model se temelji na promatranju tankog mobilnog sloja kraj nevodljive plohe čestice što rezultira primjenjivosti na sustave bilo kojeg oblika, a ne samo sfere kao što je slučaj u Hückelovoj aproksimaciji. Prednost aproksimacije Smoluchowskog je i u primjenjivosti u realnim eksperimentima jer su tipične ionske jakosti (posljedično i debljine difuznog sloja) i dimenzije koloidnih čestica upravo takve da zadovoljavaju aproksimaciju.

Generalni izraz za elektroforetsku pokretljivost čestica koje dimenzijama (radijus zakrivljenosti sfere i debljina dvosloja) ne ulaze niti u Hückelovu niti u aproksimaciju Smoluchowskog, prvi je dao Henry:

$$\mu = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta} f(\kappa r)\,, \tag{26}$$

gdje je

$$f(\kappa r) = 1 + \frac{(\kappa r)^2}{16} - 5\frac{(\kappa r)^3}{48} + \cdots \tag{27}$$

Henryeva jednadžba omogućava računanje elektroforetske pokretljivosti i zeta potencijal za sve vrijednosti parametra *κr*, a ne samo granične slučajeve. Granica Henryevog modela je Debye-Hückelova aproksimacija, odnosno model vrijedi za male površinske potencijale. Također nije uzeta u obzir deformacija difuznog sloja koja utječe na gibanje čestice u električnom polju, odnosno odstupanje od sferne simetrije naboja. Primijenjeno električno polje odvaja nabijenu česticu od naboja u difuznom sloju, a centri pozitivnog i negativnog naboja ne nalaze se u istoj točki. Taj fenomen naziva se elektroforetska relaksacija.[11,12]

2.6.3. Detekcija naboja čestica i potencijal strujanja

Elektroforezom se istražuje smicanje klizne plohe relativno na električki nabijenu plohu primjenom vanjskog električnog polja. Smicanje klizne plohe moguće je postići i na drugi način, primjenom mehaničke sile odnosno tlaka. Tjera li se otopina elektrolita na gibanje duž nabijene površine tlakom, tekućina će pomaknuti protuione iz difuznog sloja. Pomicanjem naboja nastaje električno polje i rezultira potencijalom strujanja.

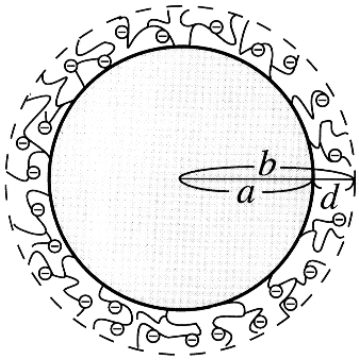
Da bi se odredila specifična gustoća naboja na nanočesticama potrebno je u suspenziju dodavati polielektrolit suprotnog naboja. Time se naboj nanočestica neutralizira nabojem polielektrolita. Titracija se provodi do točke nul-naboja (kad potencijal strujanja iznosi 0 mV), polielektrolitom čiji je naboj poznat. Utrošen volumen titranda *V* povezuje se s specifičnom gustoćom naboja *q* preko relacije:

$$q = \frac{VcF}{m}\,, \tag{28}$$

gdje je *m* masa krute faze u suspenziji, *c* koncentracija titranta i *F* Faradayeva konstanta.

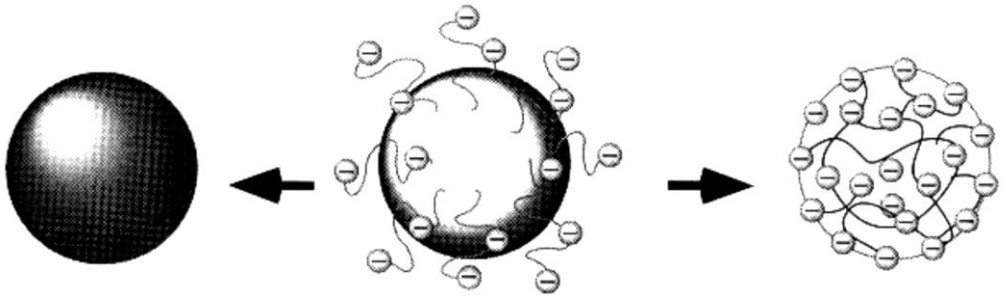
2.7. Ohshimin model

Nanočestice cerijeva oksida u otopini monovalentnih soli su primjer rigidnih čestica za koje vrijedi aproksimacija Smoluchowskog. Radijus rigidnih čestica je velik usporedbom s debljinom difuznog sloja koji ih okružuje. Utjecaj vanjskog električnog polja na ione u difuznom sloju je dovoljno mali da ne dolazi do značajne elektroforetske relaksacije. Adsorbira li se na rigidnu česticu polielektrolit potrebno je razmatrati raspodjelu potencijala i tok tekućine unutar nabijenog površinskog sloja. Takva sferna čestica, radijusa *b*, sastoji se od rigidne sfere, radijus *a*, obavijene slojem polielektrolita debljine *d*.



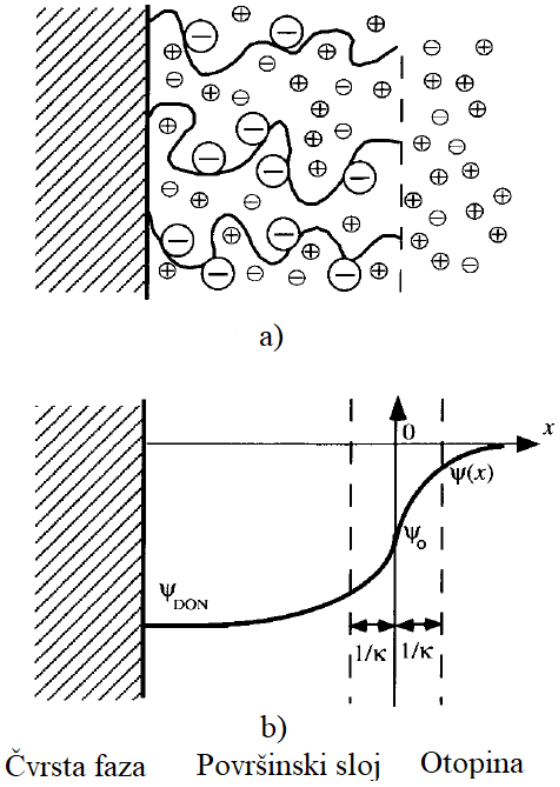
Slika 2. Rigidna čestica radijusa *a* prekrivena slojem polielektrolita debljine *d*.[6]

Zbog velike debljine nabijenog površinskog sloja naprema Debyevoj duljini, čestice nazivamo mekima. Model mekih čestica koji spaja dvije različite teorije elektroforeze, teoriju tvrdih i mekih čestica, osmislio je Ohshima.



Slika 3. Meka čestica u odsustvu polielektrolitnog sloja prelazi u rigidnu česticu (lijevo), dok u odsustvu rigidne čestice polielektrolit tvori sferu.[6]

Polielektrolit u površinskom sloju pruža otpor difuziji iona unutar sloja. Koeficijent trenja γ koji ulazi u jednadžbu gibanja ovisi o viskoznosti otopine, brojčanoj koncentraciji centara otpora i radijusu istih. Potencijal unutar sloja gotovo je jednak Donnanovom potencijalu. Unutar polielektrolitnog sloja distribucija gustoće naboja *N*, valencije disociranih skupina polielektrolita *Z*, je uniformna.



Slika 4 Raspodjela iona a) i potencijal b) meke čestice.[6]

Ohshima je za elektroforetsku pokretljivost takvih čestica dao izraz:

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \frac{\frac{\psi_0}{\kappa_m} + \frac{\psi_{DON}}{\lambda}}{\frac{1}{\kappa_m} + \frac{1}{\lambda}} f\left(\frac{d}{a}\right) + \frac{ZeN}{\eta\lambda^2}, \tag{29}$$

gdje funkcija $f\,(d/a)$ odgovara Henryevoj $f\,(\kappa a)$ za tvrde sfere:

$$f\left(\frac{d}{a}\right) = \frac{2}{3}\left[1 + \frac{1}{2(1 + {}^{d}/_{a})^3}\right], \tag{30}$$

pri čemu je ionski koeficient trenja protuiona u sloju,

$$\lambda = \left(\frac{\gamma}{\eta}\right)^{1/2}, \tag{31}$$

površinski potencijal,

$$\psi_0 = \frac{kT}{ze}\left(\ln\left[\frac{ZN}{2zn} + \left\{\frac{ZN}{2zn} + 1\right\}\right]^{1/2} + \frac{2zn}{ZN}\left[1 - \left\{\left(\frac{ZN}{2zn}\right)^2 + 1\right\}^{1/2}\right]\right), \tag{32}$$

Donnanov potencijal,

$$\psi_{DON} = \frac{kT}{ze}\ln\left[\frac{ZN}{2zn} + \left\{\left(\frac{ZN}{2zn}\right)^2 + 1\right\}^{1/2}\right] \tag{33}$$

i efektivni Debye-Hückelov parametar nabijenog površinskog sloja,

$$\kappa_m = \kappa\left[1 + \left(\frac{ZN}{2zn}\right)^2\right]^{1/4}, \tag{35}$$

koji uključuje doprinos fiksiranog naboja *ZeN*.

Funkcija $f(d/a)$ je analogna Henryevoj funkciji i varira od 2/3 do 1. U slučaju kad je radijus sfere koju okružuje polielektrolit puno manji od radijusa rigidne čestice, tj. $d<<a$ limes funkcije teži u 1 što odgovara aproksimaciji Smoluchowskog. S druge strane limesa dobiva se Hückelova aproksimacija. Može se zaključiti da debljina polielektrolitnog sloja *d* ima istu ulogu kao Debyeva duljina $1/\kappa$.

U Ohshiminom izrazu za elektroforetsku pokretljivost pojavljuje se ionski koeficijent trenja protuiona u sloju polielektrolita. Recipročna vrijednost parametra λ naziva se elektroforetska mekoća (eng. *electrophoretic softness)*. Ime je dobila jer u limesu kad $1/\lambda \rightarrow 0$, Ohshimin izraz (29) se svodi na izraz Smoluchowskog za rigidne čestice. Parametar $1/\lambda$ i parametar *ZeN* dobivaju se eksperimentalno, postupkom prilagodbe krivulje izmjerenih elektroforetskih pokretljivosti meke čestice kao funkcije ionske jakosti.[3,6,17]

2.8. Nanočestice cerijeva oksida i uporaba polielektrolita za stabilizaciju suspenzije

Kako bi se omogućila uporaba katalitičkih svojstava cerijevih nanočestica potrebno je istražiti stabilnost njihovih suspenzija u vodenom mediju. U pravilu su suspenzije stabilizirane elektrostatski, a promjena pH, ionske jakosti i koncentracije može uzrokovati trenutnu separaciju faza čime se gube željena svojstva. Nanočestice cerijeva oksida stabilne su u kiselom mediju pri pH = 3, a već pri malom porastu pH elektrostatsko odbijanje se smanjuje i nastupa makroskopsko odijeljivanje faza.[3] Jedna od metoda stabilizacije suspenzije CNP je prekrivanje površine nanočestica adsorpcijom polielektrolita. Posljedica adsorpcije polielektrolita na površinu nanokoloida je odsustvo takvih elektrostatskih interakcija, ali i steričkih smetnji.

Sehgal[3] i suradnici pokazali su da je moguće ostvariti stabilnu suspenziju nanočestica cerijeva oksida, u širokom pH području, ireverzibilnom adsorpcijom polielektrolita na njihovu površinu. Istraživanje se temeljilo na adsorpciji poliakrilne kiseline, pri čemu su neki od dokaza adsorpcije bili povećanje hidrodinamičkog radijusa i promjena predznaka elektrokinetičkog potencijala.

Adsorpciju poliakrilne kiseline istražili su i Saraf[5] i suradnici, te su pokazali da pri adsorpciji na nanočestice cerijeva oksida ne dolazi do gubitka, već povećanja, njihove katalitičke sposobnosti. Promjena katalitičke sposobnosti ukazala je na utjecaj strukture

adsorbiranog sloja. Pristup su temeljili na primjeni elektroforetskih metoda kako bi zaobišli potencijalne probleme koji se javljaju u drugim metodama kao posljedica zaostatka nevezanog polielektrolita u uzorku. U svrhu određivanja adsorpcijske gustoće i izoterme, koristili su modificirani Ohshimin model.[6,17] Određena adsorpcijska gustoća daje indikaciju o količini adsorbiranog polielektrolita.

Osim poliakrilne kiseline, na pozitivno nabijenu površinu cerijeva oksida u kiselom mediju mora biti moguće adsorbirati i druge polianione, te pomoću Ohshiminog modela odrediti adsorpcijsku gustoću.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U izvedbi eksperimentalnog dijela korištene su slijedeće kemikalije bez dodatnog pročišćivanja:

- cerijev(III) nitrat heksahidrat, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, *p. a.* ≥ 99,0 %, Fluka,
- natrijeva lužina, NaOH, Fluka,
- klorovodična kiselina HCl, BDH PROLABO,
- natrijev klorid NaCl, *p. a.* Sigma Aldrich,
- poli(dialildimetilamonijev klorid), PDADMAC, $M < 100\ 000$ g mol^{-1}, $w = 35$ %, Sigma Aldrich,
- poli(natrijev 4-stirensulfnat), PSS, $M \approx 70\ 000$ g mol^{-1}, $f = 0{,}83$, Sigma Aldrich,
- standardni pufer pH = 3, Fluka,
- standardni pufer pH = 7, Fluka,
- standardni pufer pH = 10, Fluka,
- redestilirana voda.

3.2. Metode

3.2.1. Sinteza nanočestica cerijeva oksida

Sinteza nanočestica cerijeva oksida[18] provedena je hidrolizom cerijeva(III) nitrata heksahidrata ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Fluka *p.a.* ≥ 99%) u vodenoj otopini natrijeva hidroksida. 12,5 grama $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ otopljeno je u 5 litara redestilirane vode. Otopini je zatim dodana otopina natrijeva hidroksida ($c = 1$ mol dm^{-3}, $V = 125$ mL). Suspenzija je miješana 24 sata magnetskom miješalicom. Tokom sinteze mjeren je pH matičnice. Sintetizirane čestice cerijeva oksida ispirane su prvo destiliranom, a zatim i redestiliranom vodom dok provodnost otopine iznad čestica nije postigla vrijednost približnu vrijednosti redestilirane vode. Nakon svakog

dodavanja vode suspenzija je miješana 90 minuta, a zatim ostavljena da čestice sedimentiraju. Precipitat je tokom ispiranja odvajan od matičnice pomoću pipete Konačno, precipitat je odvojen od matičnice preko Büchnerovog lijevka. Čestice su sušene tokom dva dana po 4 sata pri 80 ˚C, zatim usitnjene u tarioniku i vagane.

3.2.2. Karakterizacija čestica cerijeva oksida

3.2.2.1. Određivanje promjera kristalita

Za rendgensku strukturnu analizu polikristalnog uzorka nanočestica CeO_2 korišten je *Philips X¨Change* difraktometar. Uzorak nanočestica je sniman pri temperaturi 25 °C. Izvor zračenja je rendgenska cijev s bakrenom anodom (λ = 0,1542 nm), pod naponom 40 kV i jakosti struje od 30 mV. Difrakcijski maksimumi bilježeni su u području 2θ kutova od 20 ° do 65 °, uz pomicanje brojača za 0,02 °.

3.2.2.2. Određivanje hidrodinamičkog promjera pri pH = 2

Pripravljena je suspenzija CeO_2 masene koncentracije 3 g dm^{-3} pri pH = 2, tako da je nakon odvage uzorak CeO_2 stavljen u otopinu klorovodične kiseline. Suspenzija je miješana električnom miješalicom 5 minuta, a potom homogenizirana ultrazvučnom sondom. Hidrodinamički promjer čestica mjeren je metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti, uređajem *90Plus Brookhaven,* svake dvije minute u 30 uzastopnih mjerenja.

3.2.2.3. Određivanje izoelektrične točke

Elektroforetska pokretljivost nanočestica cerijeva oksida izmjerena je pomoću uređaja *90Plus Brookhaven Zeta potential analyzer*, laser-Doppler elektroforezom. Zeta potencijal izračunat je prema aproksimaciji Smoluchowskog (20).

Ispitan je utjecaj pH otopine na elektroforetsku pokretljivost nanočestica cerijeva oksida. Pripremljene su suspenzije masene koncentracije 1 g dm^{-3}, pri dvije različite ionske jakosti I_c / mol dm^{-3} = $1 \cdot 10^{-2}$ i $1 \cdot 10^{-3}$ u klorovodičnoj kiselini kako je opisano u poglavlju 3.2.2.2. Elektroforetska pokretljivost čestica CeO_2 mjerena je tokom titracije otopinom natrijeva hidroksida c(NaOH) = 0,1 mol dm^{-3}.

Izoelektrična točka procijenjena je iz ovisnosti elektrokinetičkog potencijala o pH suspenzije.

3.2.2.4. Određivanje točke nul-naboja

Suspenzija CNP priređena je u otopini klorovodične kiseline (c = 0,001 mol dm^{-3}) i natrijeva klorida. Masena koncentracija CNP bila je γ = 0,1 g dm^{-3}. Mjerenje je provedeno pri ionskoj jakosti $I_c = 2 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}. Suspenzija je tretirana u ultrazvučnoj kupelji 30 minuta. Za vrijeme mjerenja, suspenzija je miješana magnetskom miješalicom. Promatrana je točka nul-naboja pri različitim pH suspenzije, u području od 2,5 do 9. Promjena pH dobivena je dodavanjem klorovodične kiseline (c = 0,1 mol dm^{-3}) ili natrijeva hidroksida (c = 0,1 mol dm^{-3}).

Potencijal strujanja mjeren je uređajem Mütek^{TM} Particle Charge Detector (PCD-05). Za titraciju je odabran titrant ovisno o početnom naboju nanočestica, ili otopina PSS ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}) za ili otopina PDADMAC ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}). Titrant je dodavan u malim količinama do točke nul-naboja kad je potencijal strujanja 0 mV.

3.2.3. Određivanje hidrodinamičkog promjera nanočestica cerijeva oksida prekrivenih poli(natrij 4-stirensulfonatom)

Ispitana je veličina čestice nakon adsorpcije PSS-a. Nakon istog postupka pripreme kao i prije, suspenzija je ostavljena da miruje 20 minuta. Potom je dodana otopina PSS-a koncentracije c_0 = 0,1 mol dm^{-3} tako da ukupna koncentracija PSS-a u suspenziji bude $c = 5 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}. Suspenzija je miješana sat vremena električnom miješalicom prije mjerenja hidrodinamičkog promjera u istim uvjetima kao i suspenzija bez dodanog PSS-a.

3.2.4. Elektrokinetička mjerenja prilikom adsorpcije poli(natrij 4-stirensulfonata)

Izmjerena je elektroforetska pokretljivost nanočestica cerijeva oksida prekrivnih PSS-om i određen zeta potencijal, ispitan je utjecaj koncentracije dodanog polielektrolita, pH suspenzije i ionske jakosti na zeta potencijal nanočestica cerijeva oksida prekrivenih PSS-om. U svim mjerenjima priprava početne suspenzije nanočestica cerijeva oksida je bila ista kako je opisano u poglavlju 3.2.2.2. Masena koncentracija početne suspenzije cerijeva oksida iznosila je γ = 1 g dm^{-3}. Pripremljena je ishodna otopina PSS-a (c = 0,1 mol dm^{-3}) otapanjem u redestiliranoj vodi. Koncentracija otopine izračunata je prema molarnoj masi monomera (M = 206,186 g mol^{-1}) uz korekciju s faktorom funkcionalnosti polimera f = 0,83.

Da bi se ispitao utjecaj koncentracije PSS-a na zeta potencijal u suspenziju se postepeno dodavala otopina PSS-a. Nakon svakog dodavanja polielektrolita suspenzija je bila miješana 5 minuta, te joj je određen zeta potencijal. Ionska jakost otopine klorovodične kiseline je iznosila $I_c = 1 \cdot 10^{-2}$mol dm^{-3}, a početni pH ≈ 2.

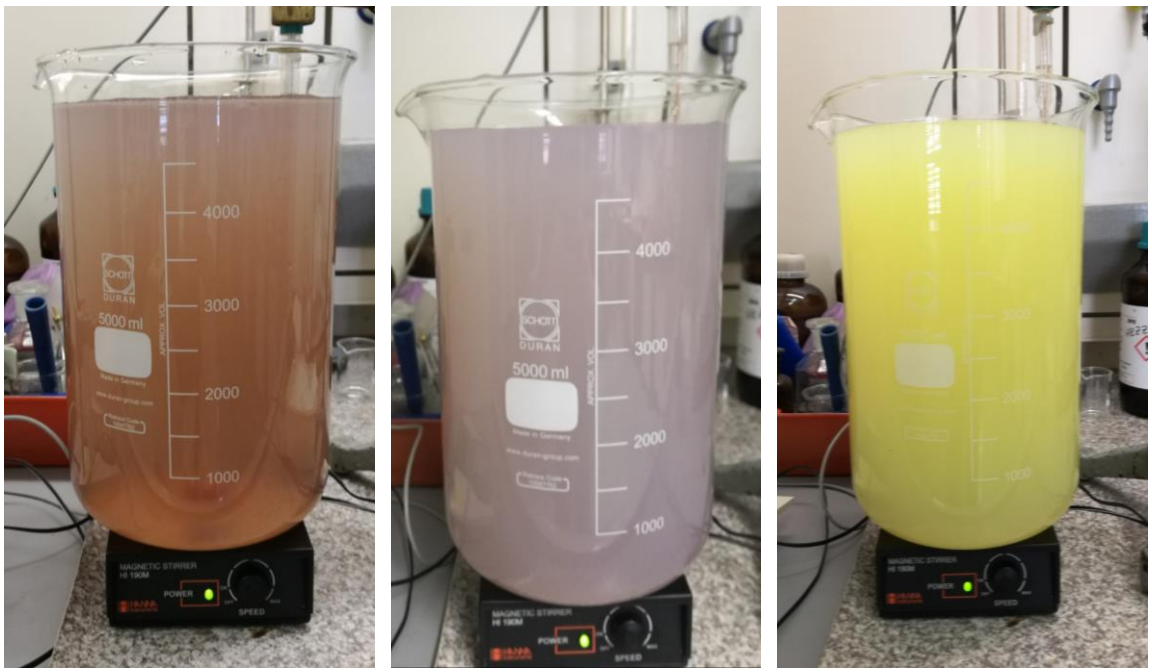
Utjecaj pH suspenzije na zeta potencijal ispitan je dodavanjem otopine natrijeva hidroksida (c = 0,1 mol dm^{-3}) u suspenziju CNP-PSS. Početnoj suspenziji namješten je približan pH ≈ 2 klorovodičnom kiselinom (c = 0,1 mol dm^{-3}), a koncentracija polielektrolita iznosila je c(PSS) = $5 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}. Nakon svakog dodavanja otopine natrijeva hidroksida suspenzija je promiješana, izmjeren je pH, te određen zeta potencijal.

Da bi se odredila mekoća CNP-PSS Ohshiminim modelom, mjerena je elektroforetska pokretljivosti pri različitim ionskim jakostima. Priređene su dvije suspenzije CNP različitih ionskih jakost I_c / mol dm^{-3} = $1 \cdot 10^{-2}$ i $1 \cdot 10^{-3}$. Suspenzije su podijeljene na 5, odnosno 8 dijelova, te im je dodana potreban količina otopine soli natrijeva klorida (c = 1 mol dm^{-3}) kako bi se ostvarila zadana ionska jakost.

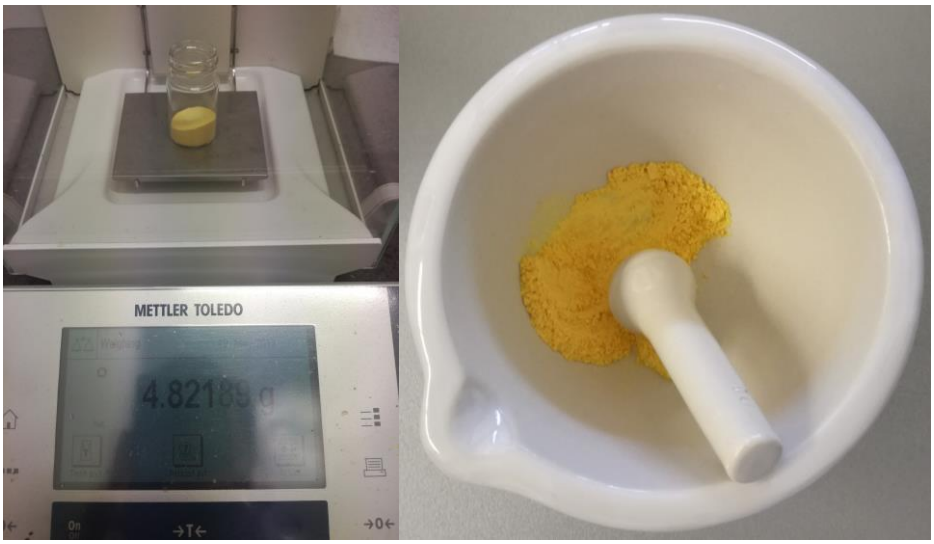
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sinteza nanočestica cerijeva oksida

Produkt sinteze nanočestice cerijeva oksida dobiven je lužnatom hidrolizom cerijeva(III) nitrata heksahidrata. Dodatkom otopine natrijeva hidroksida, obezbojena otopina cerijeva nitrata se zamutila, odnosno nastala je koloidna suspenzija. Tijekom miješana boja suspenzije se mijenjala. Početno je suspenzija bila tamno narančasta, zatim ljubičasta i konačno žuta, (slike 5. i 6.).

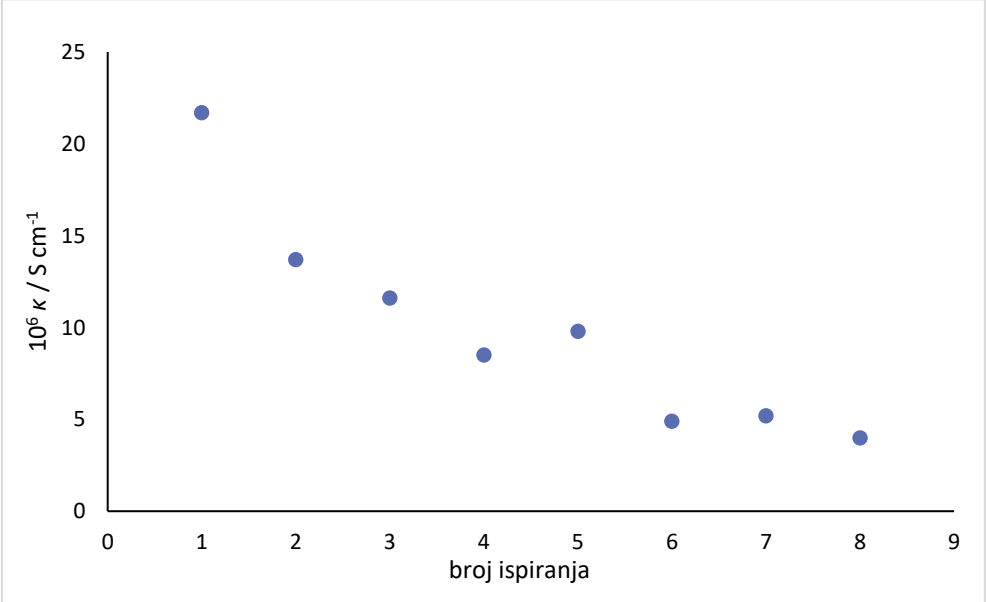


Slika 5. Suspenzija čestica cerijeva oksida tijekom sinteze.



Slika 6. Sintetizirane čestice cerijeva oksida.

Kako bi produkt sinteze imao veću čistoću te kako bi se smanjio utjecaj stranih iona na daljnja mjerenja supernatant je ispiran dok provodnost matičnice nije dostigla vrijednost blisku provodnosti redestilirane vode kao što je prikazano na slici 7.



Slika 7. Provodnost matičnice nakon ispiranja.

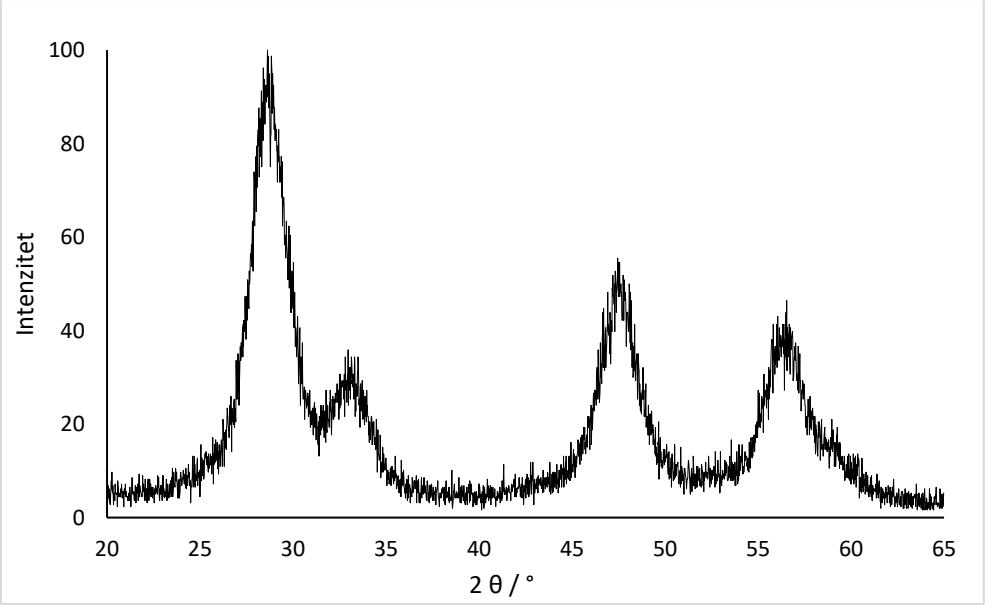
4.2. Karakterizacija nanočestica cerijeva oksida

4.2.1. Određivanje promjera kristalita

Rendgenskom strukturnom analizom u polikristalnom uzorku određen je srednji promjer kristalita, D_p, pomoću Scherrerove jednadžbe:

$$D_p = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \tag{36}$$

gdje je $\beta_{1/2}$ poluširina maksimuma intenziteta na difraktogramu, θ Braggov kut maksimuma intenziteta izražen u stupnjevima, k faktor oblika i λ valna duljina. Braggov kut i $\beta_{1/2}$ očitani su iz difraktograma na slici 8. Faktor oblika ili korekcijski faktor je bezdimenzionalna veličina koja ovisi o obliku kristala. Tipične vrijednosti faktora oblika su od 0.9 do 1.

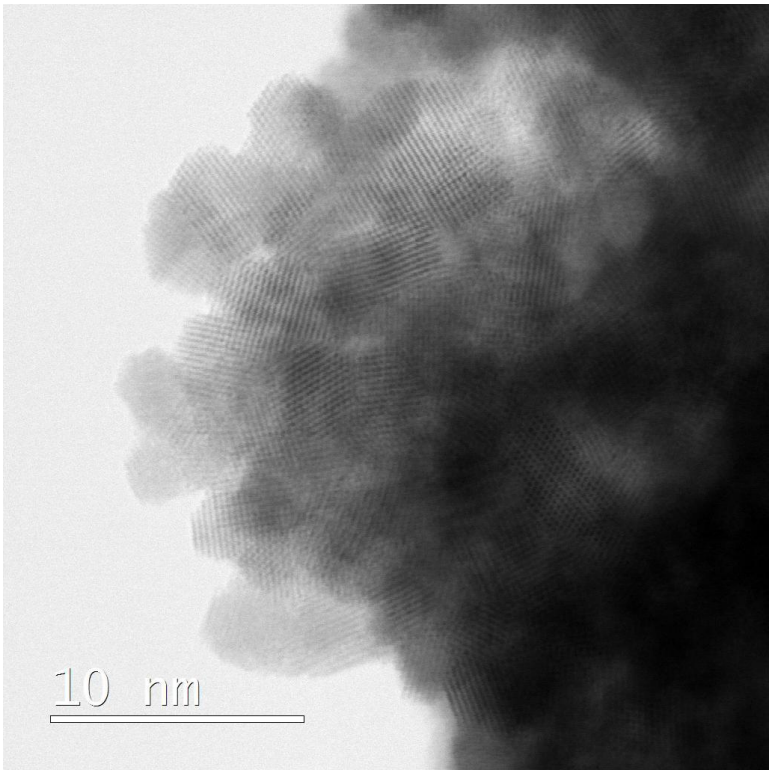


Slika 8. Difraktogram praha nanočestica cerijeva oksida;
k = 0,95, θ = 28,25 °, $\beta_{1/2}$ = 0,048 rad, λ = 0,1542 nm.

Promjer čestica cerijeva oksida iznosi približno D_p = 3,5 nm. Veličina čestica ovisi o sintezi, no dobiveni rezultat slaže se s literaturnim podatcima[19] za sintezu lužnatom hidrolizom pri sobnoj temperaturi gdje ovisno o početnoj soli promjeri iznose 2 nm ≤ D_p ≤ 12 nm.

4.2.2. Određivanje promjera i oblika čestica na temelju transmisijske elektronske mikroskopije

Promjer čestica moguće je procijeniti iz slika dobivenih transmisijskom elektronskom mikroskopijom. U tu svrhu uzorak sintetiziranih čestica snimljen je na institutu „Jožef Štefan“ u Ljubljani (slika 9.).

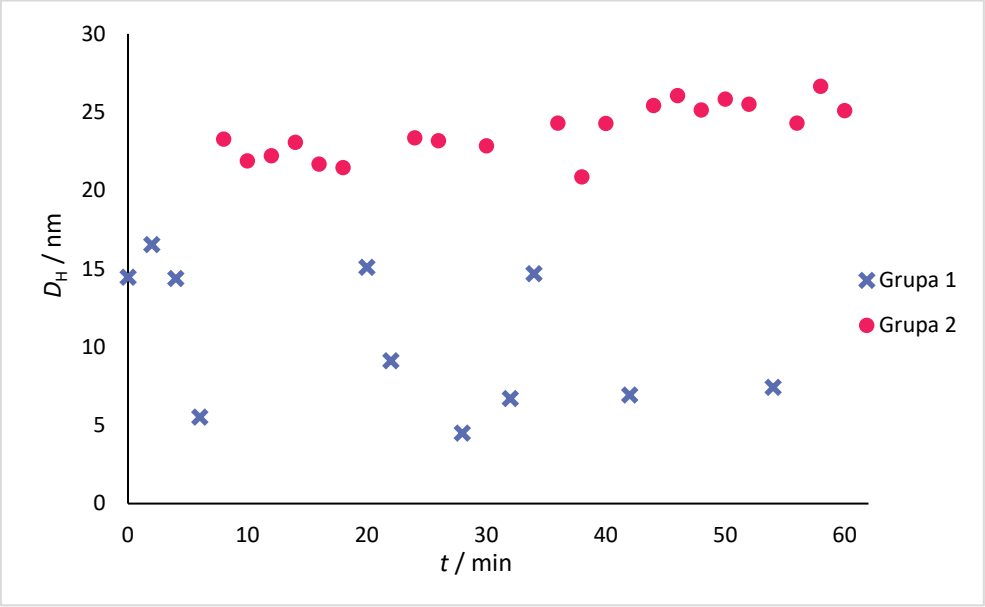


Slika 9. BF-STEM mikrografija nanočestica cerijeva oksida.

Prema slici 9. potvrđeno je da su sintetizirane čestice sfernog oblika, te da promjer kristalita, određen rendgenskom strukturnom analizom, odgovara promjeru nanočestica cerijeva oksida.

4.2.3. *Određivanje hidrodinamičkog promjera*

Hidrodinamički promjer nanočestica cerijeva oksida određen je DLS metodom, uporabom Stokes-Einsteinove jednadžbe (18). Mjerenja su provedena pri pH = 2 kako bi se osigurala stabilnost nanočestica cerijeva oksida. Za određivanje hidrodinamičkog promjera korišten je set od trideset i jednog mjerenja, prikazanih na slici 10.



Slika 10. Vremenska ovisnost hidrodinamičkih promjera nanočestica cerijeva oksida pri čemu su mjerenja podijeljena na grupe dobivene matematičkom metodom ugrožđivanja. $I_c = 1\times10^{-2}$ mol dm^{-3}, pH = 3, γ = 3 g dm^{-3}.

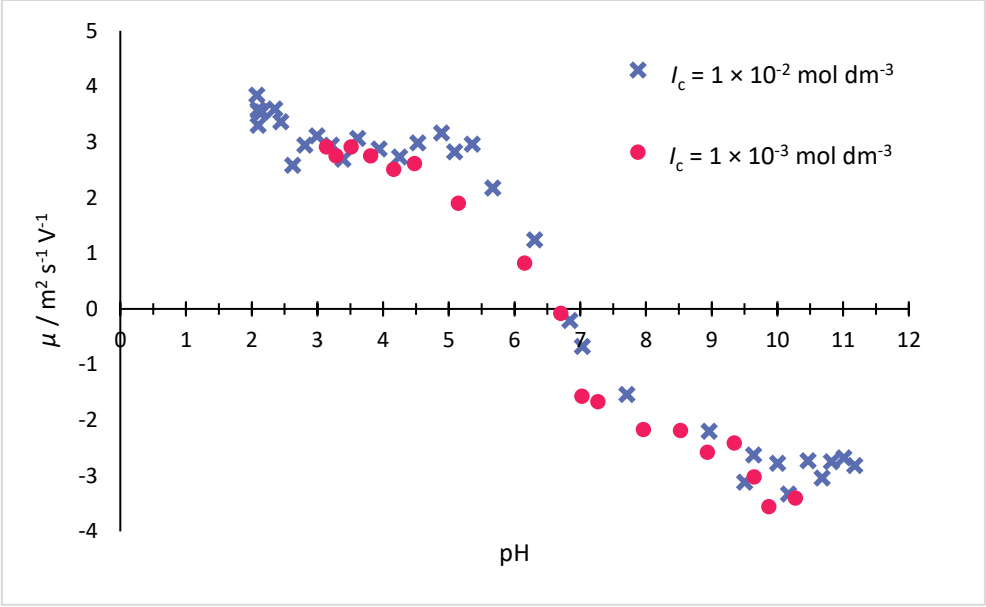
Mjerenja su podijeljena na dva skupa metodom ugrožđivanja *(eng. clustering)*, pomoću programa *Wolfram Mathematica*.[20] Dobivene su dvije grupe čestica čiji su hidrodinamički promjeri D_{H2}(CNP) = (23,82 ± 1,65) nm i D_{H1}(CNP) = (10,49 ± 4,32) nm. Ugrožđivanjem u dvije grupe koeficijent varijacije je $V(D_{H2})$ = 7%. S druge strane, da je razmatran cijeli set podataka koeficijent varijacije bi iznosio $V(D_{Huk})$ = 37%, odnosno raspršenost tih mjerenja bi bila značajno veća.

Hidrodinamički promjer čestica dobiven je DLS metodom, odnosno mjerenjem difuzijskog koeficijenta čestica. Difuzijski koeficijent ovisi o ponašanju čestica u tekućoj fazi, odnosno Brownovom gibanju. Iz tog razloga teško je usporediti hidrodinamički promjer s

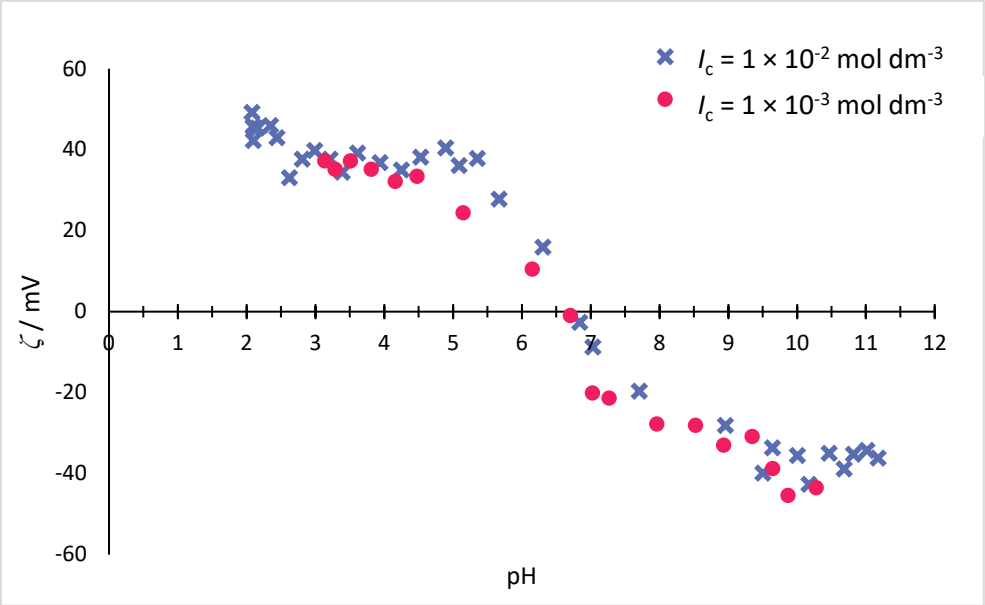
promjerom dobivenim XRD metodom. Ipak, hidrodinamički radijus relevantna je veličina s obzirom na gibanje nanočestica u vanjskom električnom polju.

4.2.4. Određivanje izoelektrične točke

Izoelektrična točka je ona pH vrijednost pri kojoj je elektrokinetički potencijal jednak nuli. Kako bi se elektrokinetički potencijal odredio mjerena je elektroforetska pokretljivost CeO_2 u vodenoj otopini natrijeva klorida. Elektrokinetički potencijal izračunat je pomoću aproksimacije Smoluchowskog (25). Utjecaj ionske jakosti na elektroforetsku pokretljivost, a time i na potencijal ispitan je pri dvije različite ionske jakosti. Ukoliko ne dolazi do specifične adsorpcije, izoelektrična točka sustava ne ovisi o ionskoj jakosti. Na slici 11. prikazana je ovisnost elektroforetske pokretljivosti, a na slici 12. elektrokinetičkog potencijala, o pH suspenzije, za obje ionske jakosti.



Slika 11. Elektroforetska pokretljivost tijekom titracije suspenzije nanočestica cerijeva oksida otopinom natrijeva hidroksida za dvije ionske jakosti; I_c / mol dm^{-3} = 1 × 10^{-2} i 1 × 10^{-3}, γ = 1 g dm^{-3}.

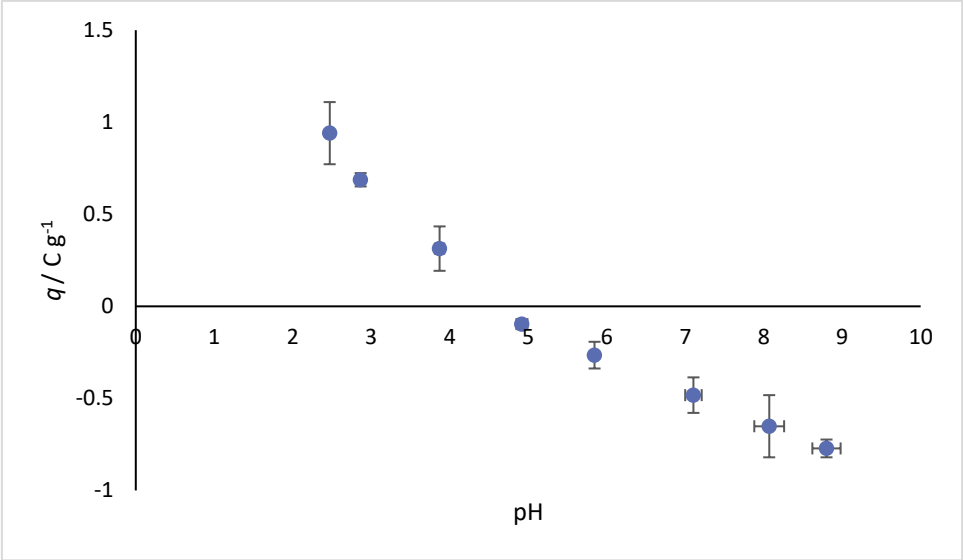


Slika 12. Elektrokinetički potencijal tijekom titracije suspenzije nanočestica cerijeva oksida otopinom natrijeva hidroksida za dvije ionske jakosti; I_c / mol dm^{-3} = 1 × 10^{-2} i 1 × 10^{-3}, γ = 1 g dm^{-3}.

Izoelektrična točka CNP pri ionskoj jakosti I_c = 1×10^{-3} mol dm^{-3} procijenjena je na pH$_{i.e.p.}$= 6,7 ± 0,3, a pri ionskoj jakosti I_c = 1×10^{-2} mol dm^{-3} na pH$_{i.e.p.}$ = 6,8 ± 0,3, što se slaže s literaturnim podatcima.[19] S obzirom na malu razliku izoelektrične točke može se zaključiti da nije došlo do značajne specifične adsorpcije polielektrolita, odnosno da su jedini potencijal-odredbeni ioni hidroksidni i oksonijev ion.

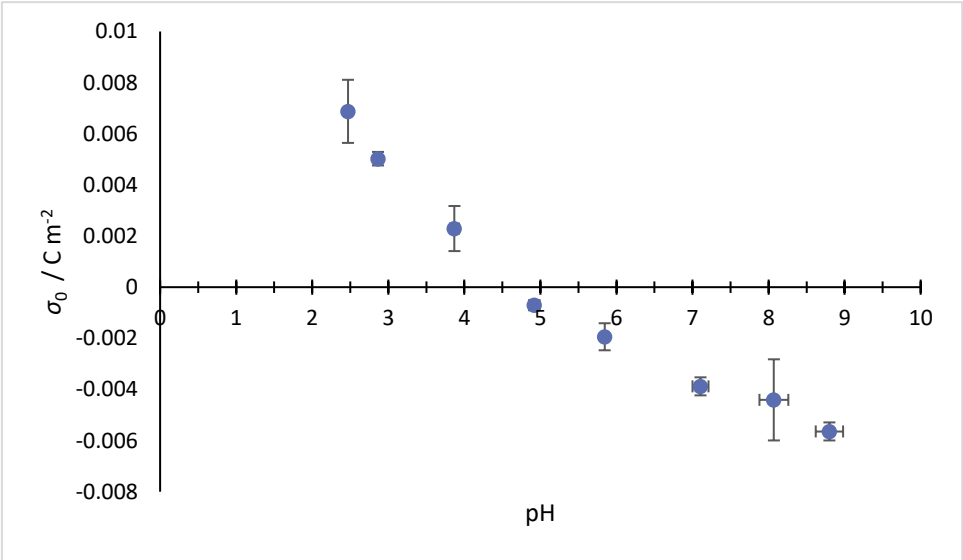
4.2.5. Određivanje točke nul-naboja

Titracijom suspenzije CNP odgovarajućim polielektrolitom pri zadanom pH određena je specifična gustoća naboja preko relacije (28). Ovisnost specifične gustoće naboja o pH suspenzije prikazana je na slici 13. U slučaju slike 13. korišten je uzorak nanočestica cerijeva oksida karakteriziran u radu predloženom za Rektorovu nagradu.[21]



Slika 13. Ovisnost specifične gustoće naboja nanočestica cerijeva oksida[21] pri različitim pH vrijednostima suspenzije; $I_c = 2 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}, $\gamma = 0{,}1$ g dm^{-3}.

Za izračun površinske gustoće naboja, σ_0, potrebno je poznavati specifičnu površinu nanočestica, s, koja se određuje pomoću Braunauer-Emmet-Teller (BET) adsorpcijske izoterme. U ovom radu korištena je specifična površina uzorka[22] $s = 136{,}8$ m^2 g^{-1}. Ovisnost površinske gustoće naboja o pH suspenzije prikazana je na slici 14.



Slika 14. Ovisnost površinske gustoće naboja nanočestica cerijeva oksida pri različitim pH vrijednostima suspenzije; $I_c = 2 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}, $\gamma = 0{,}1$ g dm^{-3}.

Točka nul-naboja procijenjena je na $pH_{p.z.c.}$ = 4,8 ± 0,3. Niža vrijednost točke nul-naboja od izoelektrične točke može upućivati na veći afinitet kationa prema suprotno nabijenim površinskim skupinama nego aniona. Pomak $pH_{p.z.c.}$ u odnosu na $pH_{i.e.p.}$ također može biti posljedica specifične adsorpcije koja pak ovisi i o vrsti soli i o svojstvima metalnog oksida, zbog čega ju je teško kvantificirati.

4.3. Karakterizacija nanočestica cerijeva oksida prekrivenih polielektrolitom

4.3.1. Adsorpcija poli(natrijeva 4-stirensulfonata)

Adsorpcija polielektrolita na krutu tvar je površinski fenomen vezanja električki nabijenih polimernih lanaca na površinu suprotnog naboja. Interakcije polimera posljedica su međumolekulskih sila, naboja na funkcijskim skupinama polimera i naboja na površini metalnog oksida.

Vezanje polimera na površinu može se koristiti za stabilizaciju koloidnog sustava koja je opažena na makroskopskoj razini tijekom elektrokinetičkih mjerenja. Koloidna suspenzija je stabilizirana utjecajem ioniziranih sulfonatnih skupina PSS-a vezanjem na nanočestice cerijeva oksida.

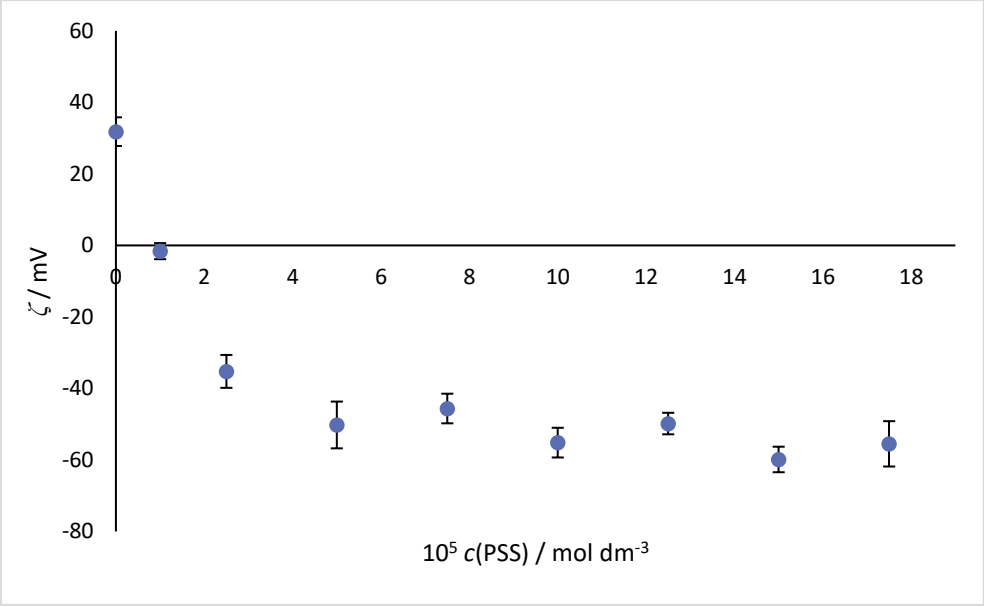
Kako bi se odredila adsorpcijska gustoća PSS-a, odabrani su uvjeti u kojima se očekuje maksimalna adsorpcija. Suspenzija nanočestica cerijeva oksida pripremljena je u kiselom području oko pH = 2. Ispitana su elektrokinetička svojstva čestica prekrivenih PSS-om u ovisnosti o koncentraciji polielektrolita, tijekom titracije otopinom natrijeva hidroksida, te o ionskoj jakosti suspenzije. Za određivanje takozvane elektroforetske mekoće (*electrophoretic softness*) izmjeren je hidrodinamički radijus CNP-PSS.

4.3.2. Elektrokinetička mjerenja

Adsorpcijom polielektrolita suprotnog naboja od naboja površine CeO_2 dolazi do prenabijanja površine. Koliko će se naboj površine čestice promijeniti među ostalim ovisi o koncentraciji polielektrolita u suspenziji, odnosno o adsorpciji polielektrolita. Na slici 14. prikazana je ovisnost elektrokinetičkog potencijala o koncentraciji polielektrolita, dok su izmjerene elektroforetske pokretljivosti upisane u tablici 1.

Tablica 1. Ovisnost elektroforetske pokretljivosti i zeta potencijala nanočestica cerijeva oksida (izračunatog prema jednadžbi (25)) o koncentraciji poli(natrijeva 4-stirensulfonata) u suspenziji; pH = 2, γ = 1 g dm^{-3}, I_c = 1×10^{-2} mol dm^{-3}.

10^5 c(PSS) / mol dm^{-3}	μ / m^2 s^{-1} V^{-1}	ζ / mV
0	2,49 ± 0,31	31,81 ± 4,01
2	−0,13 ± 0,18	−1,06 ± 2,25
2,5	−2,75 ± 0,36	−35,23 ± 4,06
5	−3,92 ± 0,51	−50,21 ± 6,54
7,5	−3,56 ± 0,32	−45,61 ± 4,14
10	−4,31 ± 0,32	−55,15 ± 4,15
12,5	−3,89 ± 0,24	−49,82 ± 3,01
15	−4,68 ± 0,28	−59,86 ± 3,57
17,5	−4,34 ± 0,5	−55,49 ± 6,34



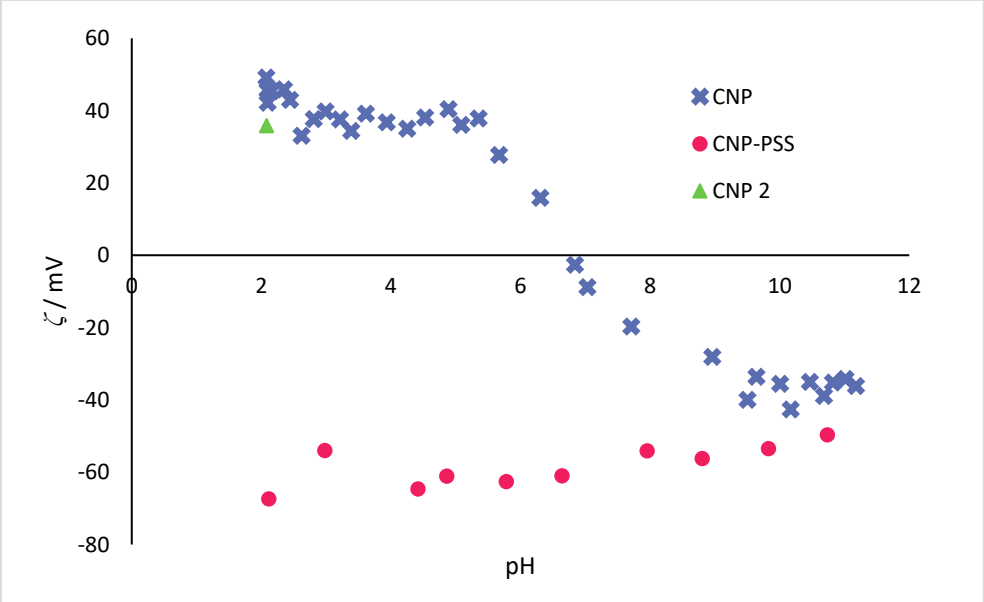
Slika 14. Zeta potencijal kao funkcija koncentracije poli(natrijeva 4-stirensulfonata); pH = 2, γ = 1 g dm^{-3}, I_c = 1×10^{-2} mol dm^{-3}.

Već pri niskim koncentracijama polielektrolita u suspenziji, c(PSS) = 1 × 10^{-5} mol dm^{-3}, elektroforetska pokretljivost (a time i zeta potencijal) promijenila je predznak. Promjena predznaka elektroforetske pokretljivosti ukazuje na promjenu naboja nanočestica cerijeva oksida uslijed adsorpcije polielektrolita. Daljnjim dodavanjem polielektrolita iznos elektroforetske pokretljivosti se ne mijenja značajno jer je polielektrolit u suvišku.

Ovisnost elektroforetske pokretljivost CNP o pH suspenzije, promatrana je u mjerenjima pri dvije ionske jakosti (slika 11.). Isti pristup primijenjen je pri ispitivanju ovisnosti elektrokinetičkog potencijala CNP-PSS o pH suspenzije. Koncentracija polielektrolita c(PSS) = 5×10^{-3} mol dm^{-3} odabrana je jer je za te koncentracije pretpostavljena potpuna prenabijenost čestica u vodenoj otopini NaCl, a radi mogućnosti usporedbe odabrana ionska jakost suspenzije iznosila je I_c = 1 × 10^{-2} mol dm^{-3}. Pri pH = 2 napravljena su dva mjerenja, u prvom slučaju (CNP 2) u suspenziju nije dodan polielektrolit, dok je u drugom dodan (CNP-PSS). Mjerenja elektroforetske pokretljivosti i pripadni elektrokinetički potencijal s standardnim devijacijama dana su tablično. Funkcija ovisnosti zeta potencijala CNP-PSS o pH otopine prikazana je na slici 15., a radi usporedbe na slici su prikazana i mjerenja zeta potencijala CNP kao funkcije ovisnosti o pH.

Tablica 2. Ovisnost elektroforetske pokretljivosti i zeta potencijala nanočestica cerijeva oksida (izračunatog prema jednadžbi (25)) o pH suspenzije;
$\gamma = 1$ g dm^{-3}, $I_c = 1\times10^{-2}$ mol dm^{-3} c(PSS) = 5×10^{-3} mol dm^{-3}.

	pH	μ / m^2 s^{-1} V^{-1}	ζ / mV
CNP	2	2,8 ± 0,29	35,83 ± 3,74
CNP-PSS	2	−5,26 ± 0,37	−67,36 ± 4,72
	3	−4,22 ± 0,24	−54 ± 3,09
	4	−5,05 ± 0,16	−64,66 ± 2,06
	5	−4,77 ± 0,19	−61,07 ± 2,43
	6	−4,89 ± 0,17	−62,59 ± 2,11
	7	−4,77 ± 0,1	−60,99 ± 1,22
	8	−4,22 ± 0,1	−54,05 ± 1,32
	9	−4,39 ± 0,25	−56,24 ± 3,15
	10	−4,18 ± 0,15	−53,43 ± 1,97
	11	−3,88 ± 0,18	−49,69 ± 2,24



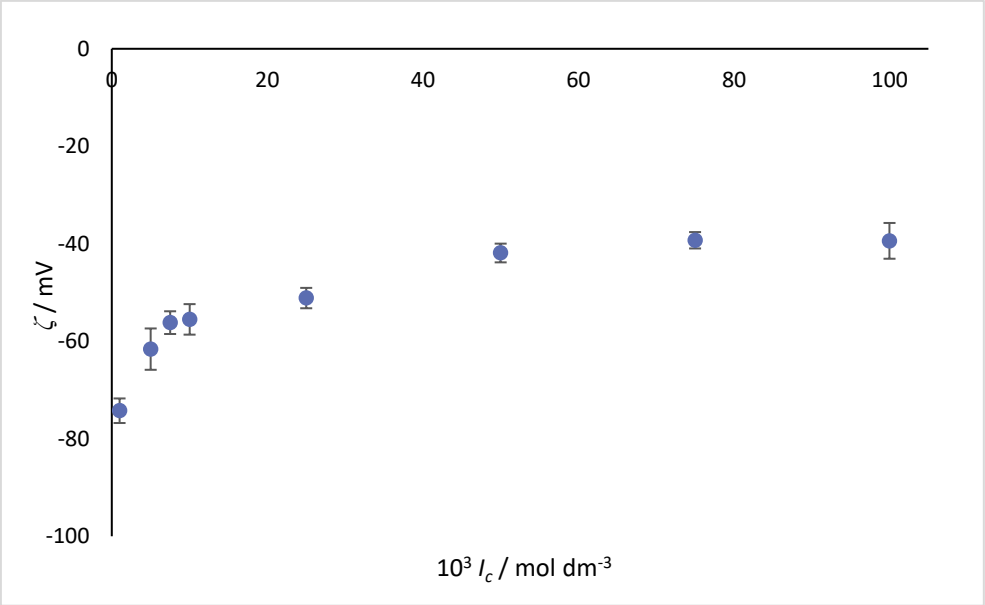
Slika 15. Zeta potencijal kao funkcija pH suspenzije;
$\gamma = 1$ g dm^{-3}, $I_c = 1\times10^{-2}$ mol dm^{-3}, c(PSS) = 5×10^{-3} mol dm^{-3}.

Nakon dodatka polielektrolita u suspenziju, elektroforetska pokretljivost mijenja predznak što se i očekivalo prema prijašnjim mjerenjima. Tijekom titracije, ne dolazi do značajne promjene elektroforetske pokretljivosti. Elektroforetska pokretljivost čestica prekrivenih polielektrolitom ne ovisi znatno o pH suspenzije. Blagi porast elektroforetske pokretljivosti pri višim vrijednostima pH može se pripisati porastu ionske jakosti zbog dodavanja ionskih vrsta tijekom titracije.

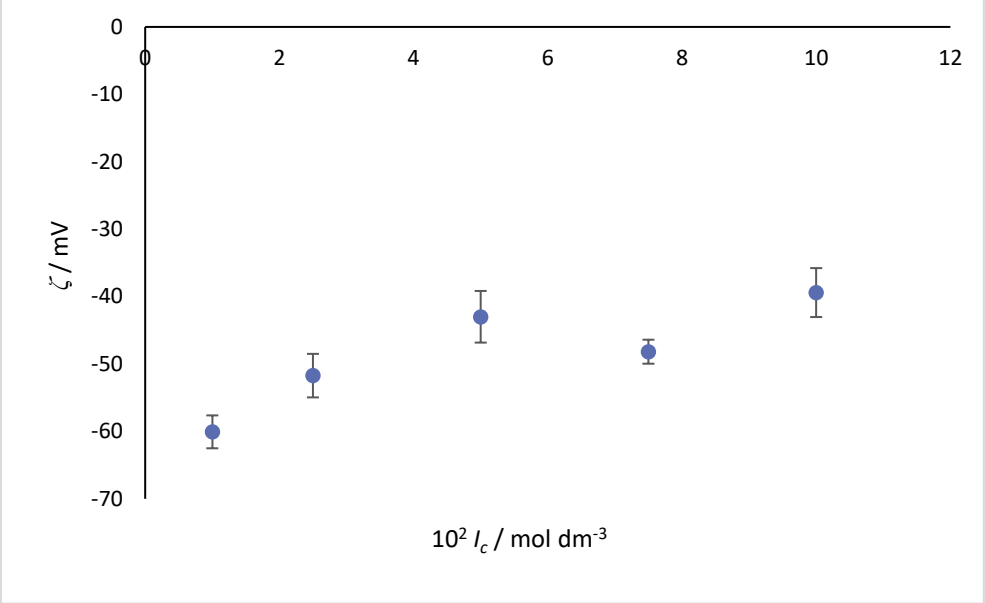
Ispitan je i utjecaj ionske jakosti na elektroforetsku pokretljivost i elektrokinetički potencijal pri pH = 2 i 3. Rezultati mjerenja dani u tablici 3., a funkcija ovisnosti elektrokinetičkog potencijala o ionskoj jakosti prikazana je grafički na slici 16.

Tablica 3. Ovisnost elektroforetske pokretljivosti i zeta potencijala nanočestica cerijeva oksida prekrivenih poli(natrijevim 4-stirensulfonatom) (izračunatog prema jednadžbi (25)) o ionskoj jakosti; γ = 1 g dm^{-3}, c(PSS) = 5×10^{-3} mol dm^{-3}.

pH	$10^3\, I_c$ / mol dm^{-3}	μ / m^2 s^{-1} V^{-1}	ζ / mV
3	1	−5,8 ± 0,2	−74,25 ± 2,52
	5	−4,81 ± 0,33	−61,61 ± 4,24
	7,5	−4,39 ± 0,18	−56,18 ± 2,33
	10	−4,34 ± 0,24	−55,51 ± 3,31
	25	−4,0 ± 0,16	−51,14 ± 2,09
	50	−3,27 ± 0,15	−41,89 ± 1,92
	75	−3,07 ± 0,13	−39,28 ± 1,68
	100	−3,08 ± 0,29	−39,4 ± 3,67
2	10	−4,69 ± 0,19	−60,07 ± 2,44
	25	−4,04 ± 0,25	−51,73 ± 3,23
	50	−3,36 ± 0,3	−43,00 ± 3,83
	75	−3,76 ± 0,14	−48,18 ± 1,78
	100	−3,08 ± 0,28	−39,41 ± 3,63



a)



b)

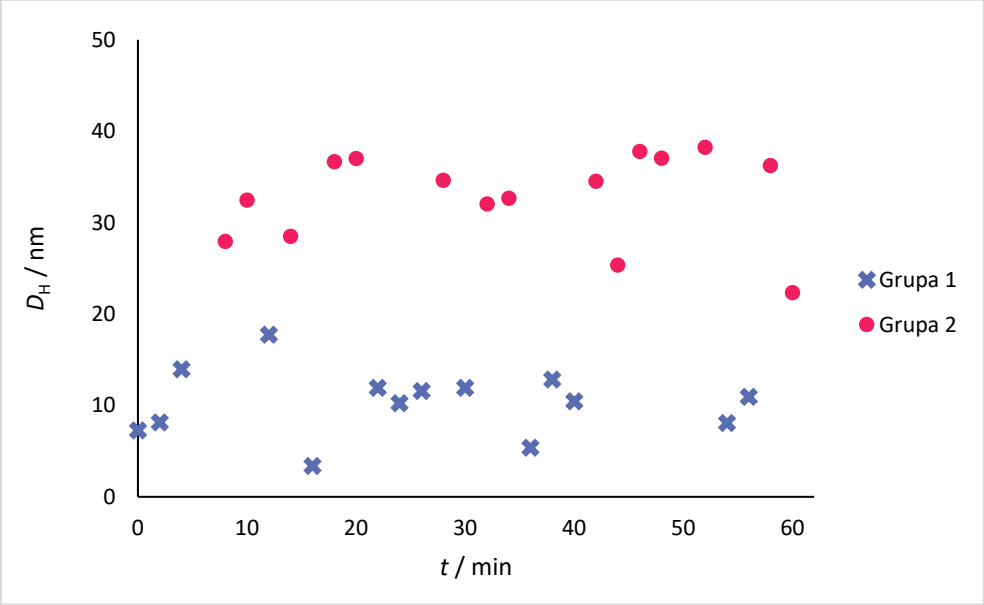
Slika 16. Zeta potencijal nanočestica cerijeva oksida prekrivenih polielektrolitom kao funkcija ionske jakosti a) pri pH = 3 b) pri pH = 2; γ = 1 g dm^{-3}, c(PSS) = 5 × 10^{-3} mol dm^{-3}.

Zbog povećanja ionske jakosti iznos elektroforetske pokretljivosti se smanjuje. Gibanje čestice prekrivene slojem polielektrolita u vanjskom električnom polju je otežano ionima u suspenziji.

Tijekom adsorpcije polielektrolita dolazi do promjene predznaka elektrokinetičkog potencijala, što ukazuje na promjenu naboja površine. Već pri malim koncentracijama PSS-a u suspenziji (c(PSS) = 2,5 × 10^{-5} mol dm^{-3}), iznos elektrokinetičkog potencijala CNP-PSS je približno jednak elektrokinetičkom potencijalu CNP pri kojem je suspenzija stabilna. Kako na stabilnost utječu elektrostatske odbojne interakcije može se zaključiti da se adsorpcijom PSS-a povećava stabilnost suspenzije. Također, titracijom suspenzije CNP-PSS, nije došlo do značajne promjene elektrokinetičkog potencijala, odnosno nema značajnog utjecaja promjene pH na naboj površine CNP-PSS. Odsustvo izoelektrične točke potvrđuje da je došlo do specifične adsorpcije polielektrolita, te da je suspenzija stabilna u cijelom ispitivanom pH području.

4.3.3. *Određivanje hidrodinamičkog promjera*

Za određivanje hidrodinamičkog promjera nanočestica cerijeva oksida prekrivenih polielektrolitom, korištena je ista metoda kao i za nanočestice cerijeva oksida bez adsorbiranog polielektrolita, dinamičko raspršenje svjetlosti. Kod eksperimentalnog određivanja izoelektrične točke nanočestica cerijeva oksida (slika 15.) pokazano je da je elektrokinetički potencijal pozitivan pri pH = 2, odnosno površina je pozitivno nabijena. Adsorpcija polielektrolita na površinu metalnog oksida moguća je kad je polielektrolit suprotno nabijen od naboja površine te je kao adsorbent odabran negativno nabijen polielektrolit, PSS. Prikupljeno je dvadeset i devet mjerenja tijekom 60 min, prikazanih na slici 17.



Slika 17. Vremenska ovisnost hidrodinamičkih promjera nanočestica cerijeva oksida prekrivenih polielektrolitom pri čemu su mjerenja podijeljena na grupe dobivene matematičkom metodom ugrožđivanja; $I_c = 1\times10^{-2}$ mol dm^{-3}, pH = 2, γ = 3 g dm^{-3}.

Nakon adsorpcije polielektrolita, srednje vrijednosti hidrodinamičkog promjera grupa čestica su D_{H2}(CNP-PSS) = (32,88 ± 4,69) nm i D_{H1}(CNP-PSS) = (10,26 ± 3,52) nm. Koeficijent varijacije druge grupe je $V(D_{H2})$ = 14%, dok bi za cijeli set podataka koeficijent varijacije iznosio $V(D_{Huk})$ = 55%.

Tablica 4. Hidrodinamički promjeri dviju grupa nanočestica cerijeva oksida i nanočestica cerijeva oksida prekrivenih polielektrolitom

	D_H (CNP)/nm	D_H (CNP-PSS)/nm
Grupa 1	10,49 ± 4,32	10,26 ± 3,52
Grupa 2	23,82 ± 1,65	32,88 ± 4,69

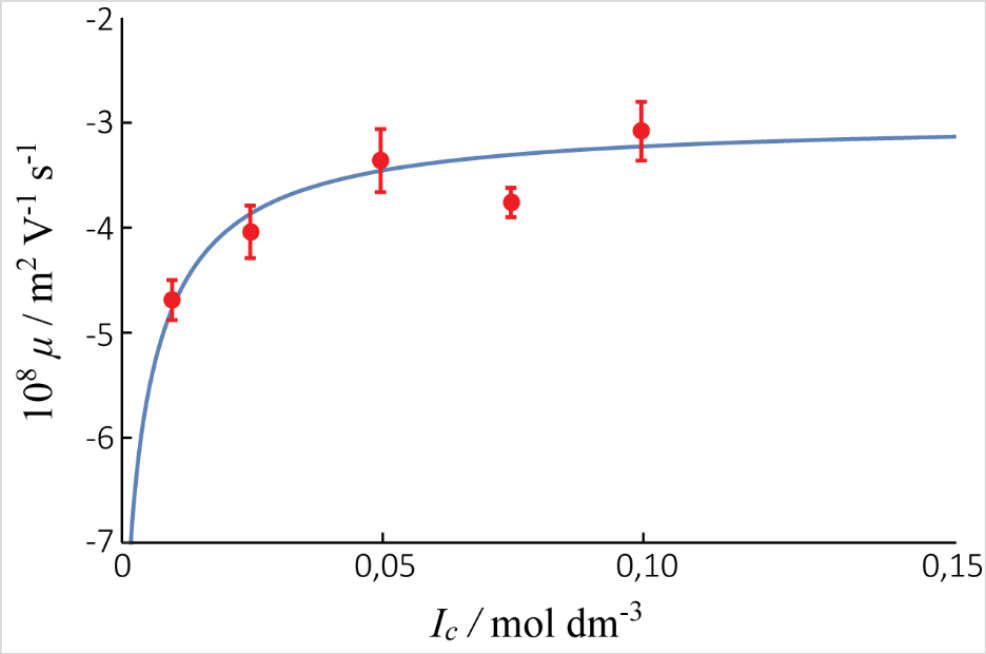
Usporede li se hidrodinamički radijusi nanočestica cerijeva oksida sa i bez polielektrolitne presvlake, dani u tablici 4., može se uočiti da nema značajne razlike u veličini čestica manje grupe. U grupi čestica s većim hidrodinamičkim promjerom razlika u veličini je $\delta \approx 10$ nm. Ta razlika upućuje da je došlo do adsorpcije polielektrolita na nanočestice grupe 2, gdje se maločas navedena razlika u veličini (δ) može interpretirati kao debljina polielektrolitnog sloja d.

4.4. Interpretacija primjenom Ohshiminog modela

Adsorpcijske parametre, tj. elektroforetsku mekoću, λ^{-1}, gustoću naboja sloja polielektrolita, *ZeN* i adsorpcijsku gustoću Γ, moguće je izračunati primjenom Ohshiminog modela. Da bi to bilo moguće nužno je odrediti ovisnost elektroforetske pokretljivosti o ionskoj jakosti. U ovom radu izmjerena je elektroforetska pokretljivost pri pet različitih ionskih jakosti što je prikazano na slici 18.

Za određivanje navedenih parametara uz eksperimentalne podatke dobivene elektrokinetičkim mjerenjima, potrebni su i podatci o hidrodinamičkim radijusima CNP i CNP-PSS dobiveni ugrožđivanjem (tablica 4.)

Parametri, elektroforetska mekoća i gustoća naboja sloja polielektrolita, dobiveni su postupkom prilagodbe krivulje funkcije elektroforetske pokretljivosti kao funkcije ionske jakosti (slika 18.), prema modificiranom Ohshiminom modelu (27). Matematička analiza provedena je u programu *Wolfram Mathematica.*[20]



Slika 18. Elektroforetska pokretljivost nanočestica cerijeva oksida prekrivenih polielektrolitnim slojem kao funkcija ionske jakosti;
c(PSS) = 5 × 10^{-3} mol dm^{-3}, pH = 2, γ = 1 g dm^{-3}.

Elektroforetska mekoća iznosi λ^{-1} = 3,03 nm, a gustoća naboja sloja polielektrolita *ZeN* = − 0,0319 mol dm^{-3}.

4.4.1. Adsorpcijska gustoća

Elektroforetska mekoća λ^{-1} i gustoća naboja sloja polielektrolita *ZeN* su parametri iz kojih je moguće procijeniti adsorpcijsku gustoću PSS-a na CNP. Gustoća naboja posljedica je ioniziranih sulfonatnih skupina na monomernim jedinicama PSS-a. Množinska gustoća monomernih jedinica unutar polielektrolitnog sloja (N) iznosi 0,0319 mol dm^{-3}, a dobivena je iz gustoće naboja sloja polielektrolita. Svaka monomerna jedinica pridonosi naboju u sloju s jediničnim nabojem. Adsorpcijska gustoća PSS-a na CNP može se izračunati prema jednadžbi:

$$\Gamma = N\,\frac{(D_{CNP} + 2\delta)^3}{(D_{CNP})^2}\,M\,, \qquad (37)$$

gdje je M molarna masa monomera (M = 183,196 g mol^{-1}), D_{CNP} hidrodinamički promjer nanočestica dobiven DLS metodom, a δ debljina sloja PSS-a. Debljina sloja dobivena je razlikom hidrodinamičkog radijusa CNP-PSS i CNP dobivenih ugrožđivanjem.

Prema navedenim parametrima adsorpcijska gustoća iznosi Γ = 0,72 mg m^{-2}.

§ 5. ZAKLJUČAK

Nanočestice cerijeva oksida sintetizirane su lužnatom hidrolizom cerijeva(III) nitrata heksahidrata, a dobiveni produkt sinteze prah je žute boje. Za određivanje veličine kristalita korištena je difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, dok je promjer određen pomoću Scherrerove jednadžbe i iznosi približno D_p = 3,5 nm. Kako bi se potvrdilo da je produkt sinteze prah sastavljen od nanočestica sfernog oblika, uzorka je snimljen transmisijskom elektronskom mikroskopijom. Na temelju dobivene slike potvrđen je sferni oblik čestica.

U svrhu kvantificiranja adsorpcijske gustoće određen je hidrodinamički promjer nanočestica cerijeva oksida sa i bez polielektrolitne presvlake, dinamičkim raspršenjem svjetlosti. Uočeno je da se u suspenziji nalaze dvije grupe čestica koje se razlikuju u veličini. S obzirom na veliku devijaciju od srednje vrijednosti određene su dvije grupe čestica metodom ugrožđivanja. Analizom promjera grupa uočeno je povećanje prilikom adsorpcije polielektrolita na samo jednoj grupi, onoj većeg promjera. Razlika hidrodinamičkih promjera CNP i CNP-PSS uzeta je kao debljina polielektrolitnog sloja u izračunu adsorpcijske gustoće.

Predznak elektrokinetičkog potencijala, u slučaju metalnih oksida kojima su potencijal-odredbeni ioni oksinijev i hidroksidni ion, upućuje na naboj površine. Nanočestice cerijeva oksida pri pH = 2 imaju pozitivno nabijenu površinu zbog interakcije s potencijal odredbenim ionima. Dodatkom lužine naboj površine se mijenja što smanjuje odbojne interakcije između čestica te potiče agregaciju, odnosno separaciju čvrste i vodene faze. Titracijom suspenzije nanočestica cerijeva oksida određene su izoelektrične točke $pH_{i.e.p.} \approx$ 6,7 i 6,8, pri dvije ionske jakosti. S druge strane, nakon dodatka otopine poli(natrijeva 4-stirensulfonata), već pri malim koncentracijama došlo je do promjene predznaka elektrokinetičkog potencijala. Odsustvo izoelektrične točke tijekom titracije suspenzije CNP-PSS potvrdilo je adsorpciju polielektrolita, a ujedno i promjenu naboja čestice. Naime, polielektrolitni sloj čini CNP-PSS snažno negativno nabijenima, a koloidna stabilnost suspenzije je povećana. U prilog koloidnoj stabilnosti ide i sterički efekt polielektrolita.

Praćena je i površinska gustoća naboja CNP u ovisnosti o pH suspenzije, te je određena točka nul-naboja. Točka nul-naboja u kojoj je odsutan naboj na česticama niža je od izoelektrične točke što upućuje na specifičnu adsorpciju.

Osim promjera čestica, za određivanje adsorpcijske gustoće modificiranim Ohshiminim modelom određena je i elektroforetska pokretljivost kao funkcija ionske jakosti. Metodom prilagodbe krivulje određena je elektroforetska mekoća čestica i gustoća naboja sloja polielektrolita. Gustoća naboja sloja polielektrolita iskorištena je kako bi se odredila množinska gustoća naboja polielektrolita, pri čemu je pretpostavljeno da svaka monomerna jedinica pridonosi jediničnim nabojem u sloju. Pokazano je da se navedenim modelom može uspješno karakterizirati adsorpcija jakog polielektrolita poli(natrijeva 4-stirensulfonata) na nanočestice cerijeva oksida.

§ 6. POPIS KRATICA

CNP	nanočestice cerijeva(IV) oksida
CNP-PSS	nanočestice cerijeva(IV) oksida prekrivenih slojem poli(natrijev 4-stirensulfonatom)
DLS	dinamičko raspršenje svjetlosti
PDADMAC	poli(dialildimetilamonijev klorid)
PSS	poli(natrijev 4-stirensulfonat)
XRD	difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. C. Korsvik, S. Patil, S. Seal, W. T. Self, *Chem. Commun.* **10** (2007) 1056−1058.
2. T. Pirmohamed, J. M. Dowding, S. Singh, B. Wasserman, E. Hechert, A. S. Karakoti, J. E. King, S. Seal, W. T. Self, *Chem. Commun.* **46** (2010) 2736−2738.
3. A. Sehgal, Y. Lalatonne, J. -F. Berret, M. Morvan, *Langmuir* **21** (2005) 9359−9364.
4. J. Požar, *Kem. Ind*. **64** (2015) 353−362.
5. S. Saraf, C. J. Neal, S. Das, S. Barkam, R. McCormack, S. Seal, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 5472−5482.
6. Á. V. Delgado u Surfactant Sci. Ser. (ur.), *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*, Vol. 106, Marcel Dekker, New York, 2002, str. 123−146.
7. J. J. Schneider, M. Naumann, C. Schäfer, A. Brondner, H. J. Hofmann, P. Claus, *Beilstein J. Nanotechnol* **2** (2011) 776−784.
8. http://www.sdk.co.jp/english/products/140/143/2065.html (datum pristupa 20. siječnja 2018.)
9. I. Sabbagh, M. Delsanti, *Eur. Phys. J. E.* **1** (2000) 75−86.
10. N. Kallay, S. Žalac, D. Kovačević, T. Preočanin, A. Čop, *Osnovni praktikum fizikalne kemije*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2002, str. 43−46.
11. P. C. Heimenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1997, str. 499−530.
12. D. J. Shaw, *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1992, str. 174−199.
13. J. Salopek, N. Kallay, D. Kovačević, *Croat, Chem. Acta.* **80** (2012) 553−558.
14. D. Kovačević, T. Preočanin, S. Žalac, A. Čop, *Croat. Chem. Acta.* **80** (2007) 287−301.
15. J. Lützenkirchen, T. Preočanin, D. Kovačević, V. Tomišić, L. Lövgren, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta.* **85** (2012) 319−417.
16. R. Borsali, R. Pecora, *Soft-Matter Characterization,* Stanford University, Stanford, 2008, str 30−31.
17. H. Ohshima, *Adv. Colloid Interface Sci*. **62** (1995) 189−235.
18. D. Namjesnik, S. Mutka, D. Iveković, A. Gajović, M. Willinger, T. Preočanin, *Adsorption* **22** (2016) 825−837.

19. J. Xu, G. Li, L. Li, *MRS Bull*, **43** (2008) 990−995.
20. Wolfram Research, Inc., *Mathematica*, Version 11.0, Champaign, IL, 2006.
21. N. Lešić, *Nanočestice cerijeva dioksida - sinteza, karakterizacija i adsorpcija polielektrolita*, Rad za Rektorovu nagradu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018, str. 20.
22. A. Sadžak, *Karakterizacija međupovršina metalni oksid/vodena otopina polielektrolita*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018, str. 48.

§ 8. METODIČKI DIO

Galvanski članak – primjer dobre nastavne prakse

8.1. Uvod

Kemijske pojave događaju se u svakom trenutku u prirodi i u mnogim uređajima koje je čovjek osmislio kako bi olakšao svakodnevni život. Razvoj tehnologije omogućio je razvoj društva u kojem živimo. Veliku ulogu u razvoju tehnologije imale su spoznaje o prirodi kemijskih reakcija. Kemijske reakcije za čovjeka mogu biti korisne, ali i nepovoljne. Tako baterija u kojoj dolazi do kemijske reakcije omogućuje npr. korištenje daljinskog upravljača dok istodobno korozija metala uzrokuje velike materijalne štete. Važnost razumijevanja kemijskih reakcija može se na mnogo načina naglasiti. Prijenos znanja i spoznaja o kemijskim promjenama jedna je od zadaća nastavnog predmeta *Kemija*. Glavni cilj nastave kemije je razviti sposobnost sustavnog razmišljanja svakog učenika na malom broju odabranih kemijskih činjenica.[1] Sustavno razmišljanje potiče nastavnik odabirom primjera i problema važnih za nastavnu cjelinu, propisanu kurikulumom.[2,3] Kako bi to ostvario, nastavnik mora imati široko stručno i metodičko znanje. Odabir nastavnih strategija, metoda i postupaka nastavnik temelji na vlastitom iskustvu, ali i kroz cjeloživotno stručno i metodičko obrazovanje.

Ograničenost materijalnim sredstvima u planiranju nastave samo je djelomično opravdanje za mali broj učeničkih pokusa u nastavnoj praksi. Cilj metodičkog dijela ovog diplomskog rada je potaknuti buduće nastavnike kemije na kreativnost i istraživanje u nastavi kroz izradu nastavnim materijala, sredstava i pomagala. Predloženi metodičko-didaktički materijal za nastavnu jedinicu *Galvanski članak* temeljiti će se na tri razine prikaza pojma (makroskopskoj, čestičnoj i simboličkoj) i uključiti nastavna pomagala izrađena po uzoru na Chatmontree i suradnike.[4]

8.2. Kemija kao nastavni predmet

8.2.1. Organizacija i glavni ciljevi nastave kemije

Kemija je nastavni predmet u osnovnim i srednjim školama. U osnovnoj školi učenici se upoznaju s temeljnim kemijskim pojmovima tijekom sedmog i osmog razreda, uzrast od 13 do 15 godina. Cilj osnovnoškolske kemije je razviti temeljne načine znanstvenog razmišljanja, stjecanje kemijskih znanja korisnih za svakodnevni život učenika i razvijati intuiciju o održivom odnosu čovjeka prema okolini.[3] Tijekom srednjoškolskog gimnazijskog obrazovanja kemija je općeobrazovni predmet kojeg učenik pohađa četiri godine. Svrha nastave kemije je razvijanje prirodoznanstvenog shvaćanja učenika, ali i stjecanje mnogobrojnih vještina. Vještine koje učenik ostvari u srednjoškolskom obrazovanju su važne i općevrijedne za nastavak školovanja. Neke od njih su: sposobnosti eksperimentiranja, opažanja, zaključivanja, vođenja rasprave, pismenog i usmenog izražavanja, prikupljanja značajnih podataka, itd.[1]

U pravilu, predviđena satnica za predmet je jednaka i u osnovnoj školi i u gimnaziji, dva sata tjedno, odnosno 70 školskih sati godišnje.[2] Srednjoškolsko obrazovanje završava državnom maturom na kojoj se osim obaveznih predmeta (matematika, hrvatski jezik i strani jezik) može polagati izborni predmet (kemija, fizika, biologija…) prema potrebama za upis na fakultet ili osobnom odabiru.

8.2.2. Strategije, metode i postupci u poučavanju kemije

Obrazovne strategije skup su metoda i postupaka u poučavanju kemije. Za nastavu kemije bitne su strategija poučavanjem i strategija učenja otkrivanjem. Strategije se razlikuju po glavnim ulogama subjekata u nastavi.

Strategija poučavanja glavnu ulogu prepušta nastavniku koji vodi nastavu i učenicima pomaže da ostvare obrazovne ciljeve. Način na koji će se aktivirati sudionika u odgojno-obrazovnom procesu ovisi o izabranoj metodi. Metode koje se koriste su:

1) *Problemsko poučavanje* (razgovor, izlaganje, laboratorijski rad, demonstracija, odgovori na pitanja učenika…)

2) *Heurističko poučavanje* (razgovor, rasprava, suprotstavljanje grupe…)

3) *Programirano poučavanje* (programirani tekst, nastavni listići, rad na pisanom tekstu….)

Strategija učenja otkrivanjem okrenuta je prema učeniku. Učenik sam ili u grupi ostvaruje obrazovne ishode uz minimalnu intervenciju nastavnika. Obrazovne metode koje se koriste su:

1) *Istraživanje* (eksperiment, anketa, promatranje, prikupljanje podataka, praćenje…)
2) *Simulacija* (igre uloga, analiza slučaja,…)
3) *Projekt* (rad po ciklusima, scenarij, učenička inicijativa…)

8.2.2.1. Elementi metode istraživanja u nastavi kemije

Istraživanje pojava i spoznaja o istim u nastavi kemije razlikuje se od znanstvenog pristupa. Za razliku od znanstvenog pristupa, u nastavni proces spoznavanja učenika odvija se uz pomoć nastavnih metoda i poznate metodologije. Učenik spoznaje i otkriva već otkrivene pojave i rezultate. U tom procesu mu pomaže nastavnik prikladnim odabirom nastavnih metoda, materijala, sredstva i pomagala. Etape istraživanja u nastavi kemije dane su prema slici 1.

Slika 1. Etape istraživanja u nastavi kemije.[1]

Prva etapa je postavljanje problema. Problem može postaviti nastavnik ili učenici. Najčešće se problem postavlja tijekom motivacijskog uvoda u nastavanoj temi. Postavljen problem mora biti jasan i učenicima i nastavniku i mora biti u skladu s obrazovnim ciljevima i ishodima. Nakon postavljanja problema slijedi postavljanje hipoteze te se predlaže pokus kojim bi se ta hipoteza mogla provjeriti. Pokus mora biti metodički odabran i provjeren što zahtjeva nastavnikovu stručnu pripremu. Nastavnik mora paziti na predviđeno vrijeme trajanja, izvedivost pokusa te na zornost korištenih materijala. U nastavi kemije pokus mora služiti kao prvi izvor informacija. Tokom pokusa učenici opažaju i prikupljaju informacije kako bi mogli uočiti zakonitosti. Rezultat pokusa mora se objasniti znanstvenom teorijom.[1]

8.2.2.2. Sociološki oblici nastave

Intelektualni razvoj učenika moguć je kroz aktivno sudjelovanje u nastavi koje nastavnik potiče na svakom satu. Zato nastava mora biti prilagođena učeničkom uzrastu i mora poticati učeničku znatiželju. Dugo je nastavom kemije dominirao frontalni oblik rada, orijentiran prema nastavniku. Uloga nastavnika je vođenje rasprave i demonstracija pokusa. U praksi se treba izbjegavati iznošenja činjenice i znanstvenih teorije bez aktivnog sudjelovanja učenička. Ostvarivanje poticanje sredine u nastavi i aktivnosti učenika dužnost je nastavnika, pa se u nastavu moraju uključiti i drugi socijalni oblici rada.

Danas se u nastavi kemije teži grupnom obliku rada kako bi učenici u grupama zajednički donosili odluke o tijeku istraživanja, vodili rasprave i zajednički dolazili do zaključaka. Učenici u grupama izvode pokuse prema uputama nastavnika koji tijekom sata obilazi grupe i pomaže ukoliko je potrebno. Rad u grupama učenicima omogućava vježbanje komunikacijskih vještina, uvažavanja tuđeg mišljenja i razvoj samopouzdanja. Prednost grupnog rada je međusobno pomaganje učenika koje može omogućiti postizanje obrazovnih ishoda i bez da nastavnik preuzme ulogu predavača. Nužan uvjet za takvu nastavu je učionica za nastavu kemije koje je dobro opremljena i dvosatna nastava kako bi se učenički pokus ostvario. Osim frontalnog i rada u grupama, nastavnik može odabrati rad u parovima ili individualni učenički rad. Rad u parovima i individualni rad teže je ostvariti u školskim uvjetima zbog manjka sredstava, ali ih se ne mora u potpunosti zanemariti. Ukoliko eksperimentalni rad u paru ili individualni rad nisu mogući, učenike se treba potaknuti na istraživanje neke teme u literaturi.[1]

8.3. Priprema za nastavnike

8.3.1. Teorijska podloga

Elektrokemija je grana fizikalne kemije koja se bavi između ostalog talinama i vodenim otopinama elektrolita, njihovom električnom vodljivosti, reakcijama na elektrodama, elektrolizom i galvanskim člancima, tj. proučavanjem kemijskih procesa koji se događaju između električnog i ionskog vodiča (elektrolita). Očito je da ti procesi uključuju nosioce naboja, a promjene se uglavnom temelje na uspostavljanju oksido-redukcijske ravnoteže

između faze s elektronskom vodljivošću (najčešće elektrode od metala i grafita) i faze s ionskom vodljivošću (otopine elektrolita).

Oksido-redukcijske reakcije ili redoks-reakcije su kemijske reakcije u kojima dolazi do izmjene negativnog naboja (elektrona) između oksidansa i reducensa. U oksidacijsko-redukcijskoj reakciji dolazi do promjene oksidacijskog broja atoma sudionika reakcije. Oksidacija je povećanje oksidacijskog broja, a redukcija smanjenje oksidacijskog broja atoma. Najopćenitije shvaćanje oksidacije je 'otpuštanje elektrona' pa se redukcijom može smatrati proces primanja elektrona. Tvar koja 'prima elektrone' i time se reducira naziva se oksidacijsko sredstvo jer oksidira onu tvar koja 'otpušta elektrone'.

Elektrodne reakcije također su oksidacijski ili redukcijski procesi koji se odvijaju na elektrodama, odnosno vodičima uronjenima u elektrolit. Uroni li se elektroda metala u vodenu otopinu soli tog metala, atomi iz kristalne strukture elektrode nastojati će preći u otopinu kao ioni, a ioni iz otopine težit će tome da se ugrade u kristalnu strukturu elektrode. Što atomi elektrode lakše prelaze u ionsko stanje to je njen elektrodni potencijal s obzirom na otopinu negativniji.

Dvije elektrode uronjene u otopine iona koje su međusobno odijeljene polupropusnom membranom čine galvanski članak. Spoji li se na galvanski članak vanjski strujni krug, njime će poteći struja elektrona, a kroz elektrolit struja iona. Elektroda na kojoj se događa proces oksidacije naziva se anodom i negativan je pol galvanskog članka, a katodom elektroda na kojoj se događa proces redukcije i pozitivan je pol galvanskog članka.

Napon galvanskog članka definiran je kao razlika redukcijskih elektrodnih potencijala katode (pozitivnog pola) i anode (negativnog pola). Uzme li se proizvoljno da je potencijal određenog redoks-para kao jedne elektrode jednak nuli, izmjerena razlika potencijala definira se kao potencijal redoks-para druge elektrode. Dogovorno, kao standardna elektroda prema kojoj se određuju relativne vrijednosti svih elektrodnih potencijala uzeta je vodikova standardna elektroda. Potencijal elektrode u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu iskazuje se uvijek za proces redukcije zbog čega je nazvan standardnim redukcijski elektrodnim potencijalom.

Na temelju standardnog redukcijskog potencijala može se zaključiti koja od dvije moguće redukcijske reakcije će se dogoditi. Što je standardni redukcijski potencijal redoks-sustava pozitivniji, to je njegov oksidirani oblik jači oksidans i oksidacijsko je sredstvo u odnosu na oksidirani oblik redoks-sustava čiji je standardni elektrodni potencijal negativniji.

Jednako tako jače redukcijsko sredstvo je reducirani oblik redoks-sustava čiji je standardni elektrodni potencijal negativniji.[5,6]

8.3.2. Galvanski članci u nastavnom programu kemije

Prije početka nastave, nastavnik mora biti upoznat s nastavnim programom kako bi se uspješno ostvarili zadani obrazovni ishodi. Nastavni plan i program[2,3] propisuje niz tema koje se na nastavi moraju obraditi. U pripremi za nastavu obavezno je zadati ciljeve koji se žele postići. U ovom diplomskom radu predložena je obrada nastavne teme *Galvanski članci*. Galvanski članci su, prema trenutnom programu kemije za gimnazije, dio nastavne cjeline *Elektrokemija* koja se obrađuje u trećem razredu gimnazije.[2] Kako bi se dobio širi pogled u nastavnu cjelinu, nastavne teme i sadržaje, isti su dani u tablici 1.

Tablica 1. Nastavna cjelina *Elektrokemija* podijeljena na nastavne teme i sadržaje, prema planu i programu za gimnazije[2]

	Elektrokemija	
Nastavne teme	Galvanski članci i elektrokemijski izvori energije	Elektroliza
Nastavni sadržaji	Daniellov članak (elektrode, elektrolit, reakcije na elektrodama, napon članka) Elektrodni potencijal. Standardna vodikova elektroda. Elektrokemijski niz elemenata. Baterije: Li/I, Zn/MnO_2, Zn/Ag_2O i gorivi članci. Akumulatori: olovni akumulatori, Ni-Cd akumulator. Korozija i čimbenici koji utječu na koroziju. Zaštita od korozije	Proces elektrolize Elektroliza talina, vode i vodenih otopina Faradayev zakon elektrolize

Sličan pregled nastavne cjeline dan je u *Ispitnom katalogu iz kemije*[7], iskazan preko ključnih pojmova te sukladnih ishoda učenja u tablici 2.

Tablica 2. Nastavna cjelina *Elektrokemija*, ključni pojmovi i ishodi učenja prema *Ispitnom katalogu iz Kemije*.[7]

Elektrokemija	
Ključni pojmovi	Ishodi učenja
Elektrokemijski članci: galvanski članci i elektrolizni članci, katoda, anoda, elektrolit, anion, kation, elektrolitni most	• razlikovati galvanske i elektrolizne članke • prikazati zadani elektrokemijski članak crtežom i/ili shematski • opisati promjene na elektrodama u elektrokemijskim člancima
Razlika standardnih redukcijskih elektrodnih potencijala (standardna elektromotorna sila)	• izračunati razliku standardnih elektrodnih potencijala na temelju zadanih standardnih redukcijskih elektrodnih potencijala polučlanaka
Elektrokemijski (Voltin) niz	• predvidjeti moguće reakcije do kojih će doći na elektrodama zadanoga elektrokemijskog članka • primjenom elektrokemijskoga (Voltina) niza napisati jednadžbe reakcija na elektrodama i/ili jednadžbu ukupne reakcije u elektrokemijskome članku (s označenim agregacijskim stanjima ili bez označenih agregacijskih stanja)
Veza kemijske reaktivnosti i elektrokemijskoga niza	• predvidjeti moguće reakcije do kojih će doći između zadanih tvari primjenom elektrokemijskoga (Voltina) niza • napisati jednadžbe kemijskih reakcija do kojih će doći između zadanih tvari (s označenim agregacijskim stanjima ili bez označenih agregacijskih stanja) na temelju elektrokemijskoga (Voltina) niza
Korozija, zaštita metala od korozije	• navesti uvjete iz svakodnevnoga života pri kojima dolazi do korozije • predložiti načine zaštite od korozije
Elektroliza: vode, talina i vodenih otopina elektrolita. Pretvorba kemijske energije u električnu energiju (baterije i akumulatori)	• navesti primjenu galvanskih članaka • izdvojiti ekološki opravdan izvor energije temeljen na elektrokemijskim člancima
Kvantitativni odnosi pri elektrolizi: Faradayev zakon elektrolize, promjena mase na elektrodama, protekli naboj, volumen plina razvijenoga na elektrodi, promjena množine iona u otopini	• primijeniti Faradayev zakon elektrolize • povezati odnos naboja koji protječe elektroliznim člankom s promjenom mase na elektrodama ili volumenom plina razvijenoga na elektrodama

8.3.3. Kratki osvrt na udžbeničku literaturu

Za pripremu metodičkog dijela diplomskog rada korišteno je nekoliko udžbenika.[8-11] Oni se međusobno razlikuju po: (a) redoslijedu nastavnih tema unutar nastavne cjeline, (b) opsegu i zastupljenosti pojedinih kognitivnih razina nastavnih sadržaja, (c) izboru predviđenih pokusa i njihovoj ulozi u iznošenju nastavnih sadržaja i dr. U svim udžbenicima naveden je primjer galvanskog članka 'cink-bakar' s elektrolitnim mostom od želatine (slika 2.).

Slika 2. Aparatura za demonstraciju galvanskog članka 'cink-bakar'.[11]

Pokus u ovakvoj izvedbi je dobar i zoran primjer galvanskog članka, ali na žalost ne zaživi često unutar nastavne prakse kao učenički pokus. Razlog tome je zahtjevna materijalna priprema dijelova aparature i značajna potrošnja kemikalija. Isti pokus, s manje kemikalija i manjim vremenom pripreme, predložili su M. Sikirica i B. Korpar-Čolig (slika 3.).[6] Pokus je izveden uranjanjem polučlanaka u čašu s elektrolitnom otopinom. Polučlanci se pripreme pomoću injekcijske štrcaljke, komada vate, vodene otopine soli metala i pripadne metalne elektrode.

Slika 3. Polučlanci $Zn^{2+}|Zn$ i $Cu^{2+}|Cu$ u injekcijskim štrcaljkama uronjeni u otopinu elektrolita (vodena otopina natrijevog klorida).[11]

Kao zamjenu za otopine elektrolita u galvanskom članka neki udžbenici[8,9,11] navode i voće kao što je limun ili jabuka. „Limunska baterija“ može poslužiti kao uvodna motivacija ali i kao tema projektne nastave.[12,13]

Veza kemijske reaktivnosti metala i elektrokemijskog niza prikazana je u svim udžbenicima, a prikaz se razlikuje samo po dizajnu. U nekim udžbenicima autori navode primjere pokusa kojima bi se ta veza mogla pokazati. To su redovito kratki demonstracijski pokusi u kojima se u razrijeđenu otopinu klorovodične kiseline stavljaju različiti uzorci metala.[8] Ponašanje metala (najčešće cink i bakar) objašnjava se na temelju njihovih redukcijskih potencijala. U *Ispitnom katalogu iz kemije*[7] pristupnicima se predlaže sličan pokus, „Elektrokemijski niz metala“. Prema intenzitetu mjehurića plina nastalih reakcijom metala s otopinom klorovodične kiseline metali se stavljaju u elektrokemijski niz, a rezultati pokusa uspoređuju se s literaturom. Osim u odnosu na redukciju iona vodika, predložen je pokus[7] u kojem se proučava reaktivnost pojedinog metala i vodenih otopina soli različitih metala. Rezultate pokusa (vidljive kemijske promjene u pojedinim epruvetama) uspoređuje se s položajem redoks-para metal/ion u Voltinom nizu. Nedostatak ovih pristupa je u slijedu izgradnje koncepta pojma, jer se dobiveni eksperimentalni rezultati ne koriste za stvaranje elektrokemijskog niza na drugoj i trećoj kognitivnoj razini pojma. Problem počinje u trenutku kada se rezultati pokusa uspoređuju s literaturnim vrijednostima Voltinog niza, a mogli su poslužiti u aktivnoj učeničkoj mentalnoj izgradnji pojma. U većini ranije navedenih izvora često se zanemaruje poučavanje željenog koncepta na tri razine (makroskopskoj, čestičnoj i simboličkoj).

8.3.4. Učenička kriva shvaćanja u nastavnoj cjelini Elektrokemija i mogući uzroci

Učenička kriva shvaćanja često su posljedica učeničkih pokušaja da pojednostave znanstvene teorije kako bi ih uklopili s vlastitim očekivanjima i predrasudama. Drugi važan razlog stvaranja krivih shvaćanja je neusvojenost prethodnih znanstvenih spoznaja. Huddle i suradnice[14] navode da je jedan od razloga nastanka krivih shvaćanja nastavničko korištenje svakodnevnog govora, zbog čega učenici konstruiraju vlastita značenja znanstvenih pojmova.

Prepoznavanje učeničkih krivih shvaćanja prvi je korak u osmišljanju nastave. Ako je nastavnik upoznat s izvorom problema, može direktno osmisliti slijed nastavnih aktivnosti kojima će izbjeći ili čak promijeniti krivo mišljenje o znanstvenim pojavama. Napravljena su brojna istraživanja[14-20] u otkrivanju učeničkih krivih shvaćanja povezanih s elektrokemijom. Radi preglednosti, najčešća učenika kriva shvaćanja svrstana su u tablicu 3.

Tablica 3. Učenička kriva shvaćanja vezana za pojmove nastavne cjeline *Elektrokemija*[14-20]

Struja je isključivo gibanje elektrona, čak i u vodenim otopinama elektrolita.
Elektroni se gibaju kroz otopinu tako da se premještaju s jednog na drugi ion.
Elektroni ulaze u otopinu na katodi, putuju kroz elektrolitni most i dolaze na anodu da spoje strujni krug.
Anoda je pozitivno nabijena jer gubi elektrone, katoda je negativno nabijena jer prima elektrone.
U galvanskom članku reakcija se odvija dok se elektrode ne nabiju.
Predznaci anode i katode govore o nabijenosti elektrode.
Zamjena polova instrumenta mijenja tijek reakcije odnosno smjer redoks reakcije.
Moguće je konstruirati galvanski članak od dvije jednake elektrode, pri čemu elektroni kroz vanjski strujni krug prolaze bez da predaju energiju.
Protoni se gibaju kroz metalni vodič.
Razlika potencijala između dvije točke je isključivo posljedica razlike u koncentracijama elektrona u tim točkama.
Oksidacijski i redukcijski proces mogu se događati neovisno jedan o drugom.

Ogude i Bradley[15] upozoravaju da bi izvor alternativnih učeničkih koncepcija u elektrokemiji mogli biti neprimjereni udžbenici koji nude polovična objašnjenja. Polovična objašnjenja često ne rade vezu između makroskopskog i čestičnog prikaza, pa učenici ponuđena objašnjenja

nadopunjuju svojim pretpostavkama. Tvrdnja: „elektrolitni most spaja strujni krug“, interpretira se gibanjem elektrona kroz otopinu soli. Također su prepoznali da učenici mogu riješiti zadatke na kvantitativnoj razini, ali ne znaju odgovoriti na pitanja koja se odnose na kvalitativnu razinu. Nastavnicima savjetuju da naglasak stave na opisivanje elektrodnih procesa na čestičnoj razini.

Da učenici imaju poteškoće u predviđanju kemijske reakcije (kemijske reaktivnosti) na temelju standardnog redukcijskog potencijala, uočili su Allsop i George.[16] Uzrok učeničkih poteškoća je pamćenje niza pravila bez povezivanja simboličkog zapisa sa submikroskopskim promjenama na elektrodama.

Garnett i Treagust,[17] pioniri u istraživanju učeničkih krivih shvaćanja, napravili su mnogobrojna istraživanja vodeći razgovore s učenicima koji su učili elektrokemiju. Jedan od rezultata istraživanja je zaključak učenice: „Struja u fizici je drugačija…“ i upućuje na manjak predznanja potrebnih za razumijevanje galvanskih članaka. Veza elektrokemije i fizike je očita nastavniku, ali ne i učenicima. Većina učeničkih krivih shvaćanja u elektrokemiji proizlazi upravo zbog manjka naglaska na tu vezu. Garnett i Treagust[17] također predlažu da nastavnici moraju poznavati nastavne poteškoće ne samo u nastavnom predmetu koji predaju, nego i u srodnim predmetima. Nastavnicima savjetuju da tijekom nastave ne pretpostavljaju usvojenost koncepata srodnih premeta, već da ih provjeravaju.

8.3.5. Učenička predznanja

Učenici bi prije nastavne cjeline *Elektrokemija* trebali usvojiti pojmove oksidacijskog broja i procesa oksidacije i redukcije kao izmjene elektrona (negativnih naboja) između sudionika reakcije. Potrebni usvojeni obrazovni ishodi za poučavanje nastavne cjeline *Elektrokemija* iz područja nastavnog predmeta Kemija su:

- odrediti oksidacijski broj atoma u zadanom primjeru,
- povezati pojmove oksidacije i redukcije s promjenom oksidacijskog broja,
- odrediti oksidacijsko i redukcijsko sredstvo u zadanom primjeru reakcije,
- napisati jednadžbe polureakcije za zadanu oksidaciju i redukciju te napisati ukupnu jednadžbu redoks-reakcije te zadani redoks-proces.[7]

Elektrokemija je usko povezana s temeljnim pojmovima iz fizike. Već u osmom razredu osnovne škole, učenici se susreću s strujnim krugom. Učenici bi trebali moći prepoznati pretvorbu kemijske energije u električnu energiju. U drugom razredu gimnazije učenici proširuju svoje znanje o elektricitetu na nastavi fizike. [21] Potrebni usvojeni obrazovni ishodi za nastavnu cjelinu *Elektrokemija* iz područja nastavnog predmeta Fizika su:

• navesti vrste električnog naboja i nositelja elementarnog naboja,
• opisati električno međudjelovanje različito nabijenih tijela,
• primijeniti zakon očuvanja naboja,
• primijeniti pojmove elektrostatske potencijalne energije, električnoga potencijala i napona,
• primijeniti definiciju električne struje,
• opisati i primijeniti pojmove napona i pada napona u strujnome krugu,
• navesti elemente jednostavnoga strujnog kruga i
• sastaviti jednostavni strujni krug.[21]

U nastavnoj cjelini *Elektrokemija* učenici trebaju uočiti da reakcijski sustavi mogu izmjenjivati energiju. Također će moći samostalno predvidjeti jakost redukcijskog ili oksidacijskog svojstva metala, odnosno odrediti koja metalna elektroda će u galvanskom članku otpuštati, a koji primati elektrone (negativne naboje).

8.4. Priprema nastavnog sata

Priprema nastavnog sata sastoji se od metodičke i materijalne pripreme. U ovom diplomskom radu dan je prijedlog nastavnog dvosata s ciljem obrade nastavne teme *Galvanski članak* unutar nastavne cjeline *Elektrokemija*. Nastavna priprema temeljena je na obrazovnim ishodima (tablice 1. i 2.), najčešćim učeničkim krivim shvaćanjima (tablica 3.) i navodima kritičkog promišljanja u poglavlju 8.3.4.

Uvodni dio sata započinje demonstracijskim pokusom kojeg su učenici već mogli vidjeti ukoliko je nastavnik taj pokus izveo u sklopu redoks-reakcija. Pokus 1 (vidjeti *Radni listić*) odabran je zbog jednostavnosti izvedbe, zornosti kemijske promjene, te egzotermne promjene koju je lako potvrditi opipom. Pokus treba trajati dovoljno dugo kako bi se uz crvenonarančasti talog opazila i promjena boje otopine bakrova(II) sulfata na koju će se nastavnik pozvati kasnije prilikom modelnog prikaza.

Prilikom odabira nastavnih pomagala vođeno je računa o racionalnom korištenju kemikalija te su predložena nastavna pomagala (Pokus 2) načinjena po uzoru na Chatmontree i suradnike.[4] Uloga ovog pokusa je uvesti pojmove vezane za galvanski članak (polučlanak, elektrolitni most, katoda (+ pol), anoda, (– pol), galvanski članak), poredati odabrane elektrode po rastućem redukcijskom potencijalu i objasniti elektrokemijski (Voltin) niz redoks sustava. Priprema je osmišljena kao uvodna tema u nastavnu cjelinu *Elektrokemija.* Time se daje prednost slijedu obrade sadržaja od galvanskog članka prema elektroliznim člancima. Razlog odabira ovog slijeda između ostalog je i to što je reakcija u galvanskom članku egzotermna i lako ju je povezati uz ranije usvojene pojmove koncepta (nositelj naboja, razdvajanje iona, redoks-reakcije, termokemijske promjene) kao pojam pretvorbe kemijske u električnu energiju. Krene li se pak od elektroliznih članaka, nastavnik će morati objasniti da se na elektrodama događa reakcija za koju je potrebno manje energije, a učenici će tek kasnije biti upoznati s elektrokemijskim nizom. Predvidjeti moguće reakcije do kojih će doći na elektrodama moguće je samo na temelju elektrokemijskog niza, odnosno standardnog redukcijskog potencijala elektrode.

S ciljem povezivanja submikroskopske razine s makroskopskim opažanjima i simboličkim zapisom odabran je čestični prikaz galvanskog članka kojeg su predložili Cullen i Pentecost.[20] Uloga ovog model je ispravljanje učeničkih shvaćanja o gibanju nabijenih čestica u galvanskom članku. Model shematski prikazuje glavne dijelove galvanskog članka: elektrode,

polupropusnu membranu i otopine elektrolita (vidjeti *Slike. sheme i tablice kojima nastavnik nadopunjuje sadržaj*, slika 11.). Na dijelovima galvanskog članka dani su modelni prikazi elektrona, iona i atoma. Modelni prikaz u pripremi je korišten nakon učeničkog opažanja u demonstracijskom pokusu i mjerenja napona galvanskog članka. Na temelju modela moguće je predvidjeti do kojih će promjena na elektrodama doći uslijed rada galvanskog članka. Atomi iz kristalne strukture metalne anode otpuštaju elektrone i prelaze u otopinu (koncentracija iona se povećava) i time se smanjuje masa elektrode (anode). Elektroni vodičem putuju prema katodi gdje dolazi do redukcije iona i prelaska iona metala iz otopine u kristalnu strukturu elektrode (katode) povećavajući time njenu masu. Istodobno će se koncentracija tih iona u otopini smanjiti. Kroz polupropusnu membranu omogućeno je gibanje iona kako bi se uspostavila struja kroz cijeli strujni krug.

Model se može primijeniti i kao učenička aktivnost, tako da učenici samostalno pomiču elemente koji prikazuju model iona, atoma ili elektrona (negativnih naboja). Prednost modela je vizualizacija gibanja nabijenih čestica (elektrona i iona) te procesa izmjene negativnog naboja (elektrona) između oksidansa i reducensa u galvanskom članku.

8.4.1. Priprema pokusa

Za izvedbu demonstracijskog i učeničkog pokusa korištene kemikalije, uzroci metala i materijali dani su u tablici 5.

Tablica 4. Kemikalije, uzorci metala i ostali materijali potrebni za pripremu nastavnog sata

	Kemikalije, c = 1,0 mol dm^{-3}	Uzorci metala	Ostali materijali
Demonstracijski pokus (Pokus 1 u *Radnom listiću*)	$Cu(SO_4) \cdot 5\ H_2O$, $Zn(SO)_4 \cdot 7\ H_2O$	Zn (granula), Cu (strugotina)	dvije epruvete, stalak za epruvete
Učenički pokus (Pokus 2 u *Radnom listiću*)	KNO_3, $MgSO_4$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$	Cu, Pb, Zn i Fe (metalne elektrode), Mg (vrpca)	filter papir, svijeća, električni grijač, škare, karton, voltmetar, vodiči (žice s banana utikačem), brusni papir

Kako bi se nastavnicima olakšala izrada aparature za učenički pokus, slijed radnji prikazan je kroz slike 4.a - 4.d. Pojašnjenje je zapisano kraj svakog koraka izvedbe.

4.a.

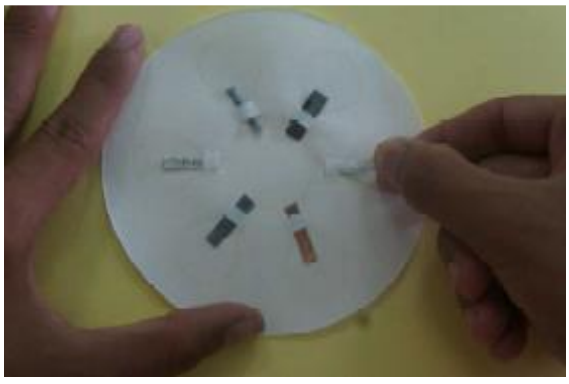
Iz kartona se izreže predložak. Broj razdjelnih kanala ovisi će o broju odabranih galvanskih polučlanaka.

4.b.

Šablona se stavi preko filter papira, te svijećom (najbolje tankom, rođendanskom) obrubi reakcijski prostor. Treba paziti da obrub bude potpun kako bi se smanjila vjerojatnost izlijevanja tekućine preko ruba.

4.c.

Papir se stavi nad električni grijač kako bi se vosak otopio i popunio pore filter papira.



4.d.

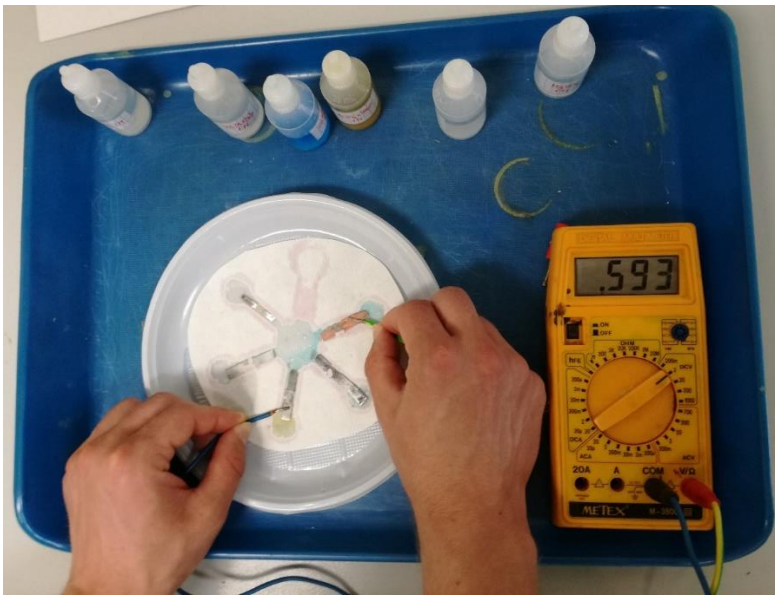
Na suženom dijelu razdijelih kanala urežu se dvije pukotine kako bi se kroz njih kasnije mogla provući elektroda. Elektroda mora biti toliko velika da dodiruje i jažicu razdjelnog kanala i središnji prostor u kojem će se nalaziti otopina kalijeva nitrata.

Prije pokusa potrebno je brusnim papirom ukloniti moguće okside metala kako bi mjerenje bilo što pouzdanije.

Slika 4. Slijed radnji prilikom izrade papirnatog „uređaja“.[4]

Ispod filter papira mora se staviti rešetka i kadica u koju može kapati višak otopine. U ovom diplomskom radu, rešetka i kadica napravljene su od dva plastična tanjura, od kojih je tanjur s rupicama imao ulogu rešetke, prikazano na slici 5.

Slika 5. Potreban pribor za izvedbu pokusa.



Slika 6. Mjerenje tijekom pokusa.

Sve otopine soli pripremljene su tako da imaju iste množinske koncentracije, c = 1,0 mol dm^{-3}. Otopina željezova(II) sulfata mora se pripremiti neposredno prije upotrebe. Magnezijeva vrpca je zapaljiva pa treba izbjegavati izvor topline. Olovljev(II) nitrat je otrovan i treba upozoriti učenike da pažljivo rukuju s otopinom te soli.

Voltmetar je električni instrument koji mjeri napon (ili razliku potencijala) tako da kroz njega gotovo ne teče struja zbog velikog unutarnjeg otpora instrumenta. Mjerenje se provodi digitalnim voltmetrom tako da se u kontakt s odabranim parom elektroda dovedu žice priključnice digitalnog voltmetra (slika 6.). Na digitalnom voltmetru namjesti se mjerno područje na 2 V istosmjerne struje (**DCV**). Jedan žica utakne se u otvor s oznakom **COM**, a druga u otvor s oznakom **V/Ω**. Otvor s oznakom **COM** je negativni pol instrumenta, a otvor s oznakom **V/Ω** je pozitivni pol instrumenta. Mjerno područje instrumenta odrediti će koje parove elektroda se može izabrati za mjerenje. Napon članka moguće je izmjeriti za one parove elektroda čija je razlika redukcijskih potencijala unutar mjernog područja instrumenta. Naravno, toga je svjestan nastavnik, a ne učenik, zbog čega treba unaprijed planirati koje napone parova elektroda će učenik mjeriti.

Mjerenjem napona nad baterijom ili galvanskim člankom očitanje može biti ili pozitivno ili negativno, ovisno o tome kako se elektrode spoje na mjerni instrument. Ako je izmjerena vrijednost pozitivna onda je elektroda spojena na pozitivan pol instrumenta (najčešće crvena utičnica označena sa oznakom +) pozitivan pol, a druga negativan pol galvanskog članka. Izmjerena veličina je napon nad galvanskim člankom. U obratnom slučaju (negativno očitanje) elektroda spojena na pozitivan pol instrumenta je negativan pol, a druga pozitivan. Mjerenjem se na taj način može ustanoviti koja je elektroda galvanskog članka pozitivan, a koja negativan pol galvanskog članka.[22]

8.4.2. Nastavna priprema

Nastavna cjelina: Elektrokemija

Nastavna tema: Galvanski članci

Cilj: Razvijati ideju galvanskog članka kao izvora energije uslijed spontanih elektrodnih procesa. Poredati odabrane elektrodne procese prema redukcijskom potencijalu, te na temelju redukcijskog potencijala pretpostaviti moguće oksidacijsko-redukcijske procese. Usporediti relativnu jakost oksidirajućeg i reducirajućeg svojstva dviju kemijskih vrsta.

Potrebna predznanja i vještine:

- Odrediti oksidacijska stanja atoma pojedinih kemijskih vrsta
- Imenovati reducens ili oksidans u zadanom redoks procesu
- Napisati ukupnu jednadžbu kemijske reakcije za redoks proces

Obrazovni ishodi:

- Imenovati anodu (negativan pol) kao elektrodu na kojoj se događa proces oksidacije, te katodu (pozitivan pol) kao elektrodu na kojoj se događa proces redukcije
- Opisati građevne elemente galvanskog članka
- Opisati smjer gibanja naboja u galvanskom članku
- Povezati reaktivnost metala s redukcijskim potencijalom
- Usvojiti dogovoreni shematski prikaz galvanskog članka
- Imenovati standardnu vodikovu elektrodu kao proizvoljno odabranu referentnu elektrodu

Tablica 5. Tijek nastavnog sata prikazan preko etapa, aktivnosti nastavnika i učenika i sociooloških oblika rada

ETAPA NASTAVNOG SATA	Aktivnosti učitelja/nastavnika	Aktivnosti učenika	Sociološki oblici rada
Uvodni dio 15 minuta	Nastavnik počinje nastavni sat demonstracijskim pokusom s ciljem motivacije za upoznavanje novog koncepta – *Galvanski članak*. Odabrani demonstracijski pokus je uranjanje granule cinka u otopinu bakrovih iona, te uranjanje strugotine bakra u otopinu cinkovih soli.		Frontalni
	U prvom Koraku nastavnik uranja cink u otopinu bakrove soli te upućuje učenike da zapišu opažanja i riješe zadatke 1.−3. iz *Radnog listića*.	Učenici zapisuju opažanja. Jedan učenik skicira pokus na ploču. Učenici u *Radnom listiću* rješavaju zadatke 1.−3.	Individualni
	Nastavnik provjerava rješenja i prema potrebi kroz raspravu pomaže učenicima povezati makroskopske promjene s čestičnim prikazom, a potom i s simboličkim zapisom. Promjena boje otopine ukazuje na smanjenje	Učenici sudjeluju u raspravi.	Frontalni

	koncentracije iona bakra u otopini, a crvenonarančasti talog na taloženje elementarnog bakra. Opis na čestičnoj razini povezuje se sa simboličkim zapisom oksido-redukcijskih polureakcija. Pritom treba imenovati oksidacijsko i redukcijsko sredstvo. Tijekom pokusa opaža se povećanje temperature koje je posljedica spontanosti reakcije i ukazuje na izmjenu energije s okolinom. U drugom koraku nastavnik od učenika traži da predvide što će se dogoditi kad strugotinu bakra uroni u otopinu koja sadrži cinkove ione. Nastavnik izvodi pokus i od učenika traži da odgovore na pitanje 5. Nakon demonstracijskog pokusa slijedi rasprava. Nastavnik će pitanja učenicima prilagoditi trenutnoj situaciji s ciljem povezivanja spontanosti reakcije s reaktivnosti pojedinog metala. Tijekom rasprave nastavnik od učenika traži da usporede reaktivnost metala te na ploču simbolički zapisuje rezultate pokusa. Nastavnik zatim vraća pažnju učenika na povećanje temperature tijekom reakcije i vođenom raspravom dolazi po pretvorbe kemijske energije u dugi oblik energije. Ideja pretvorbe kemijske energije u električnu potencijalnu energiju učenicima nije nova, stoga se nastavnik može pozvati na bateriju.	Učenici zapisuju svoje pretpostavke u *Radni listić*. Nekoliko učenika čita svoje pretpostavke. Učenici odgovaraju na pitanje 5. Učenici sudjeluju u raspravi. Učenici nude rješenja i sudjeluju u raspravi.	Individualni Frontalni
Središnji dio 60 minuta	Nastavnik traži od učenika da ispune tablicu 1 (Pokus 2) prema uputama u grupi, pomaže učenicima odrediti vrstu metala, ako je potrebno. Nastavnik se uvjerava da su sve grupe točno prepoznale metale i upućuje učenike da slijede upute u Koraku 1. Rad u grupama se prekida i proziva se učenika da skicira jednu jažicu na ploču. Nastavnik uvodi pojam galvanskog polučlanka. Jažicu naziva galvanskim polučlankom. Na ploču ispod crteža zapisuje Zn^{2+}|Zn. Zapis naziva simboličkim prikazom redoks-para M^{n+}|M pri čemu je M^{n+} oksidirani, a M reducirani oblik kemijske vrste. Nastavnik traži jednog učenika da pročita uputu za uporabu voltmetra i prepušta učenicima da izvedu Korak 2. Nastavnik traži rezultate učeničkog pokusa. Proziva učenika da nadopuni prvu skicu tako da prikaže mjerenje napona između dva polučlanka.	Učenici popunjavaju tablicu 1. Učenici slijede upute u Koraku 1. Jedan učenik skicira jažicu na ploču. Učenici imenuju zajedničko svojstvo svih jažica – metalna elektroda i otopina soli metala. Učenici nastavljaju rad u grupama. Učenik na ploči skicira mjerenje, te zapisuje simboličkim prikazom redoks-par drugog polučlanka.	Grupni rad Frontalni oblik Grupni

	Prepušta učenicima da nastave grupni rad rješavajući Korak 3. te po završetku proziva učenika da skicira mjerenje napona.	Učenici nastavljaju rad u grupama, jedan učenik skicira mjerenje i zapisuje napon koji je izmjerila njegova grupa.	Grupni
	U raspravi s učenicima analizira razliku između prvog i drugog mjerenja, te ulogu kalijeva nitrata kao elektrolitnog mosta kroz koji se gibaju ioni otopljene soli. Nastavnik imenuje članak galvanskim člankom. Pokazuje sliku Daniellovog članka i od učenika traži da prepoznaju uloge dijelova svog uređaja na primjeru Daniellovog članka. U raspravi nastavnik objašnjava nove pojmove: galvanski članak, elektrolitni most i polupropusna membrana. Elektroda je komad metala uronjenog u otopinu odgovarajućih soli i čini galvanski polučlanak. Elektrolitni most ili polupropusna membrana služe za spajanje strujnog kruga tako da omogućavaju putovanje iona kroz elektrolitnu otopinu.	Učenici se javljaju i objašnjavaju uloge pojedinih dijelova papirnatog uređaja.	Frontalni
	Nastavnik prepušta učenicima da u grupi izvrše mjerenje u Koraku 4. i odgovore na pitanje 4. a)	Učenici mjere napon zadan u Koraku 4 i odgovaraju na pitanje 4.a)	Grupni
	Prekida rad u grupama i na prezentaciji pokazuje učenicima prikaz modela galvanskog članka na čestičnoj razini. Nastavnik pokazuje slike modela prije i tijekom elektrodnih reakcija na galvanskim polučlancima.	Učenici slušaju o modelnom prikazu i predlažu smjer gibanja iona i elektrona. Povezuju opažanja iz demonstracijskog pokusa (Pokus 1) i mjerenja napona (Korak 3 i 4) s čestičnim prikazom galvanskog članka. Učenici zapisuju odgovor na pitanje 4.b) i c).	Frontalni
	Na temelju učeničkog odgovora imenuje katodu i anodu, te odgovarajuće oznake polova. Objašnjava dogovoreni način shematskog prikazivanja galvanskih članaka. U konstrukciji zapisa pomažu mu učenici.	Učenici predlažu koja reakcija se događa u anodnom, a koja u katodnom prostoru (pitanje 4. d)). Učenici zapisuju shematski prikaz galvanskog članka na *Radni listić*, pod pitanjem 4.e).	
	Slijedi nastavak rada u grupama. Nastavnik ide od grupe do grupe i pomaže ukoliko je potrebno.	Učenici mjere napone galvanskih članaka u Koraku 5, te određuju relativne redukcijske potencijale elektroda u Koraku 6. Nadopunjuju jednodimenzijski dijagram u Koraku 7.	Grupni
	Nastavnik prekida grupni rad. Od učenika traži da predlože svoje rezultate. Nastavnik proziva predstavnika jedne grupe da uz njegovu pomoć nacrta jednodimenzijski dijagram na ploču.	Učenici sudjeluju u raspravi, uspoređuju rezultate grupa. Jedan od učenika crta jednodimenzijski dijagram (Korak 7) na ploču.	Frontalni

	Nastavnik ukratko objašnjava građu standardne vodikove elektrode i pokazuje njen shematski prikaz. Navodi da je potencijal standardne vodikove elektrode dogovorno nula.	Učenici slušaju izlaganje nastavnika.	
Završni dio 15 minuta	Nastavnik provjerava usvojenost obrazovnog ishoda i zadaje Korak 8. Proziva učenika da skicira jednodimenzijski dijagram iz Koraka 8. Učenicima nudi tablicu standardnih redukcijskih potencijala prema standardnoj vodikovoj elektrodi za rješavanje Koraka 9. uvjerava se da su učenici točno riješili zadatak.	Učenici samostalno rješavaju Korak 8. Učenik nadopunjuje jednodimenzijski dijagram na ploči prema Koraku 8. Učenici samostalno rješavaju Korak 9. Nude svoja rješenja u Koraku 9.	Individualni Frontalni Individualni Frontalni

Radni listić:

Galvanski članci

POKUS 1

1. Promatrajte demonstracijski pokus kojeg izvodi nastavnik i zapišite opažanja.
Nakon uranjanja uzorka cinka u modru otopinu bakrova(II) sulfata, modra otopina gubi boju i otopina se obezboji (postaje svjetlija). Na dnu epruvete nalazi se crvenonarančasti talog. Temperatura epruvete se povisila tijekom reakcije.

2. Nabrojite glavne ionske vrste u otopini prije i nakon uranjanja granule cinka u VODENU otopinu bakrova(II) sulfata.
Prije: Cu^{2+}, SO_4^{2-}
Poslije: Zn^{2+}, SO_4^{2-}

3. Na temelju opažanja napišite jednadžbe polureakcija redoks procesa i odredite koja je kemijska vrsta oksidans, a koja reducens.
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$
Atom cinka je reducens, a ion bakra(II) oksidans.

4. Što će se dogoditi kad se u otopinu cinkova(II) sulfata uroni strugotina bakra? Zapišite svoju pretpostavku.

5. Jesu li vaše pretpostavke u skladu s opažanjima nakon izvedenog pokusa? Kako se razlikuju?

6. Na temelju pokusa odredite koji od metala je reaktivniji.
Zn je reaktivniji od Cu.

POKUS 2:

Ispred vas se nalazi pet uzoraka metala pričvršćenih na filter papir, vodene otopine soli tih metala i vodena otopina kalijeva nitrata. Metale ćete koristiti kao elektrode. Pet različitih uzoraka metala označeni su slovima A, B, C, D i E kao i otopine njihovih soli. Metali koje ste dobili su: magnezij, bakar, olovo, željezo i cink.

Na temelju iskustva i uz pomoć nastavnika odgonetnite kojem metalu odgovara koja oznaka.

Tablica 1

Oznaka metala	Naziv metala i kemijski simbol
A	CINK, Zn
B	OLOVO, Pb
C	ŽELJEZO, Fe
D	BAKAR, Cu
E	MAGNEZIJ, Mg

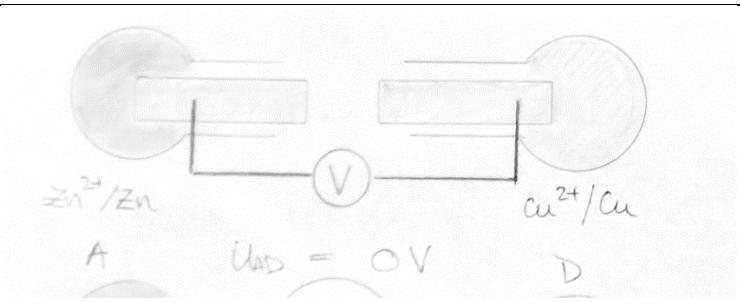
KORAK 1. Na plastični tanjur s rupicama stavite papir s elektrodama, te ga stavite na plastični tanjur bez rupica. Pazeći da se otopine metala na papiru ne pomiješaju, dodajte kap po kap otopine soli metala u jažice. Jažica koju dodiruje metalna elektroda mora biti napunjena otopinom soli istog metala. Skicirajte jednu jažicu i označite glavne dijelove. Što je zajedničko svim jažicama?

Sve jažice imaju metalnu elektrodu i otopinu soli pripadajućeg metala.

KORAK 2.
Upute za rukovanje digitalnim voltmetrom:

Voltmetar je električni instrument koji mjeri napon (ili razliku potencijala) tako da kroz njega gotovo ne teče struja zbog velikog unutarnjeg otpora instrumenta. Na digitalnom voltmetru namjestite mjerno područje na 2 V istosmjerne struje (**DCV**). Jednu žicu priključnicu utaknite u otvor s oznakom **COM**, a drugu u otvor s oznakom **V/Ω**. Otvor s oznakom **COM** je negativni pol instrumenta, a otvor s oznakom **V/Ω** je pozitivni pol instrumenta.

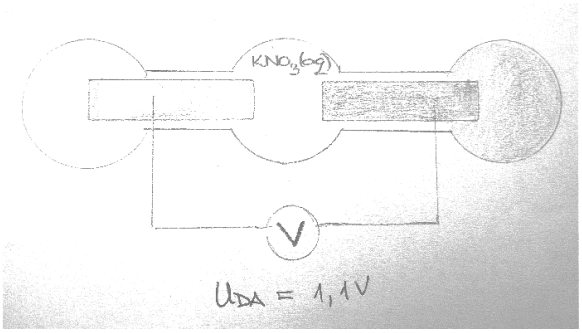
Žicu priključnicu spojenu na pozitivan pol voltmetra dovedite u kontakt s elektrodom označenom slovom D. Drugu žicu spojenu na negativan pol voltmetra dovedite u kontakt s elektrodom označenom slovom A. Izmjerite napon i skicirajte aparaturu, odnosno elektrode D i A između kojih mjerite napon.
$U_{DA} = 0$ V



Slika 7. Skica aparature u Koraku 2.

KORAK 3. U središte oprezno, kap po kap, dodajte otopinu kalijeva nitrata. Izmjerite napon na isti način kao i pri prvom mjerenju.
Očitanje napona je pozitivna veličina. Mjerenja učenika mogu se razlikovati.

Skicirajte ponovo aparaturu.



Slika 8. Skica aparature u Koraku 3.

KORAK 4. Izmjerite napon članka tako da zamijenite polove instrumenta.
Očitanje napona je negativan iznos napona članka. Mjerenja učenika mogu se razlikovati.

Napomena: Mjerenjem napona nad galvanskim člankom (razlika potencijala elektroda) očitanje može biti ili pozitivno ili negativno, ovisno o tome kako se žice priključnice spoje. Iznos ostaje isti. Ako je izmjerena vrijednost pozitivna onda je elektroda spojena na pozitivan pol instrumenta (**V/Ω** najčešće označena sa oznakom +) pozitivan pol galvanskog članka, a druga negativan pol galvanskog članka. U obratnom slučaju (negativno očitanje) elektroda spojena na pozitivan pol instrumenta je negativna, a druga pozitivna. Mjerenjem se na taj način može ustanoviti koja je elektroda pozitivan, a koja negativan pol članka.

4.a) Prema kojoj elektrodi bi se elektroni gibali u vašem slučaju kad biste ih spojili vodičem? Na temelju čega možete to zaključiti?
Jer elektroni nose negativan naboj, gibati će se prema pozitivnom polu. Kad je bakrena elektroda spojena na pozitivan pol instrumenta očitanje je pozitivna veličina i ona je pozitivan pol članka.

b) Promotrite model galvanskog članka na prezentaciji koju pokazuje nastavnik (slika 11.) i opišite na čestičnoj razini promjene koje se odvijaju tijekom njegova rada.

Atomi cinka iz metalne elektrode se oksidiraju te ioni cinka prelaze u vodenu otopinu. Elektroni s cinkove elektrode se gibaju prema bakrovoj elektrodi. Na bakrovoj elektrodi događa se proces redukcije pri čemu se ioni bakra talože na elektrodi. Kroz polupropusnu membranu prolaze sulfatni ioni iz otopine.

c) Anoda je elektroda s koje elektroni odlaze u vanjski strujni krug i može se interpretirati kao izvor elektrona, koja elektroda je u slučaju vašeg galvanskog članka anoda?
Cinkova elektroda se ponaša kao izvor elektroda i ona je anoda.

d) Na kojoj elektrodi se događa proces oksidacije, a na kojoj proces redukcije? Napišite reakcije oksidacije i redukcije koje se događaju na pojedinim elektrodama kad spojite elektrode vodičem.
A(−): $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
K(+): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

e) Shematski prikažite galvanski članak koji nosi naziv Daniellov članak (slika 10.).

$Zn|Zn^{2+}(aq)||\ Cu^{2+}\ (aq)|Cu$

KORAK 5. Izmjerite napone ostalih galvanskih članaka ponuđenih u tablici 2. (Ukoliko se papirić osuši, dodajte par kapi otopine kalijeva nitrata.) Zapišite svoje mjerenje u tablicu 2.

Tablica 2

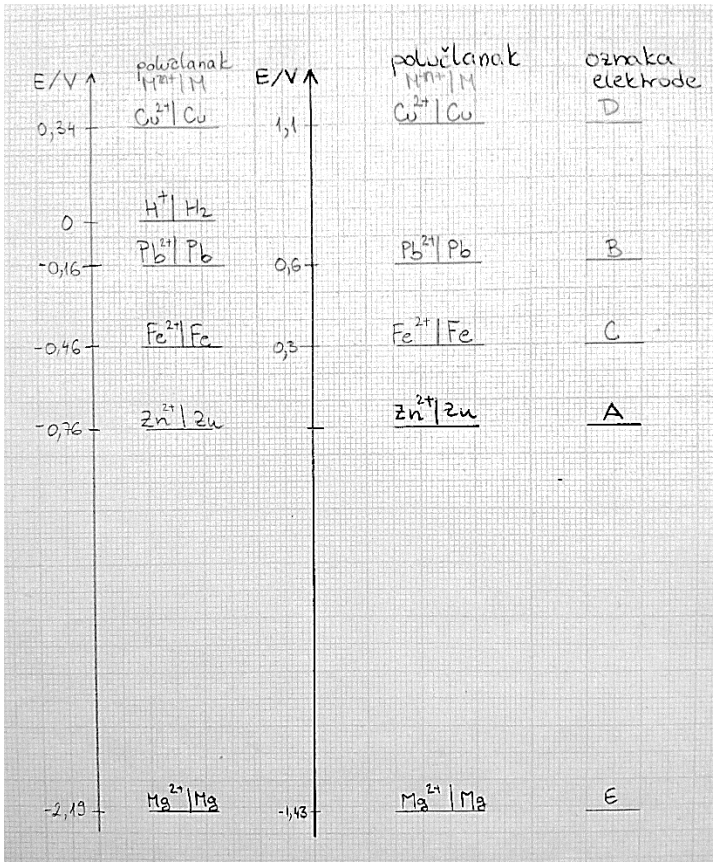
Negativan pol instrumenta	Pozitivan pol instrumenta	*U* / V
A	B	+0,60
A	C	+0,30
A	D	+1,10
A	E	−1,43
C	B	+0,31

KORAK 6. Svakom redukcijskom procesu na nekoj elektrodi (polučlanku) može se pripisati redukcijski potencijal redoks-para $M^{n+}|M$ u odnosu na redukcijski proces na nekoj drugoj elektrodi (polučlanku), zbog čega se naziva „Relativni redukcijski potencijal".
U Koraku 4. i 5. mjerili ste napon (razliku potencijala) između dva polučlanka.
U prva četiri mjerenja elektroda metala A proizvoljno je odabrana kao referentna elektroda i pridijeljen joj je relativni redukcijski potencijal 0 V. Drugim riječima, redukcijski elektrodni potencijal za redoks-par $A^{2+}|A$ iznosi 0 V. Upišite redukcijske potencijale pojedinih elektroda (polučlanaka), u odnosu na metalnu elektrodu označenu slovom A.
Tablica 3

Metal	Relativni redukcijski potencijal / V
A	0
B	+0,60
C	+0,30
D	+1,10
E	−1,43

KORAK 7. Na jednodimenzijski dijagram, os relativnog redukcijskog potencijala, nanesite relativne redukcijske potencijale redoks-parova (u odnosu na vašu referentnu elektrodu) i

poredajte redoks-parove elektroda prema redukcijskim potencijalima od najpozitivnijeg do najnegativnijeg.



Slika 9. Jednodimenzijski dijagram relativnih redukcijskih potencijala prema tablici 3. i Koraku 8.

$Cu^{2+}|Cu > Pb^{2+}|Pb > Fe^{2+}|Fe > Zn^{2+}|Zn > Mg^{2+}|Mg$

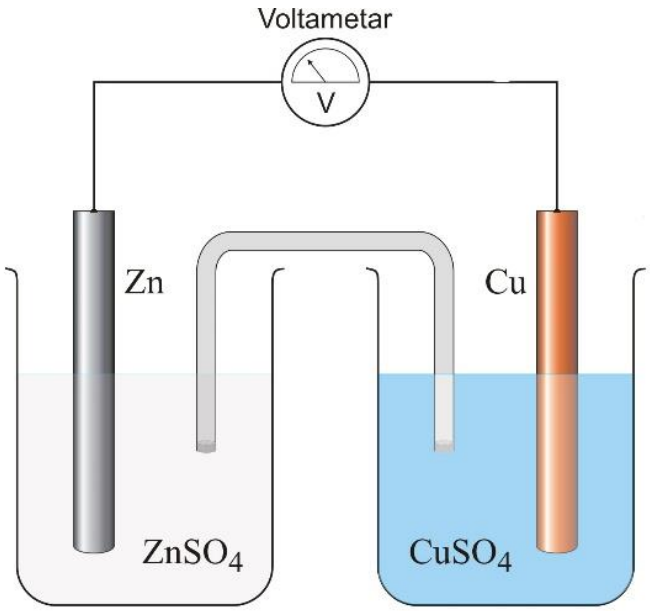
Na temelju jednodimenzijskog dijagrama odredite napon članka D-B.
$U_{DB} = E_D - E_B = 0{,}5$ V

KORAK 8. Dogovorno, kao referentna elektroda odabrana je standardna vodikova elektroda (slika 12.). Napon galvanskog članka $Zn|Zn^{2+}(aq)||H^+(aq)|H_2(g)|Pt$ iznosi 0,76 V.
S lijeve strane vašeg jednodimenzijskog dijagrama nacrtajte jednodimenzijski dijagram u kojem je standardna vodikova elektroda referenta i na njemu označite relativne redukcijske potencijale redoks-parova koje ste mjerili.

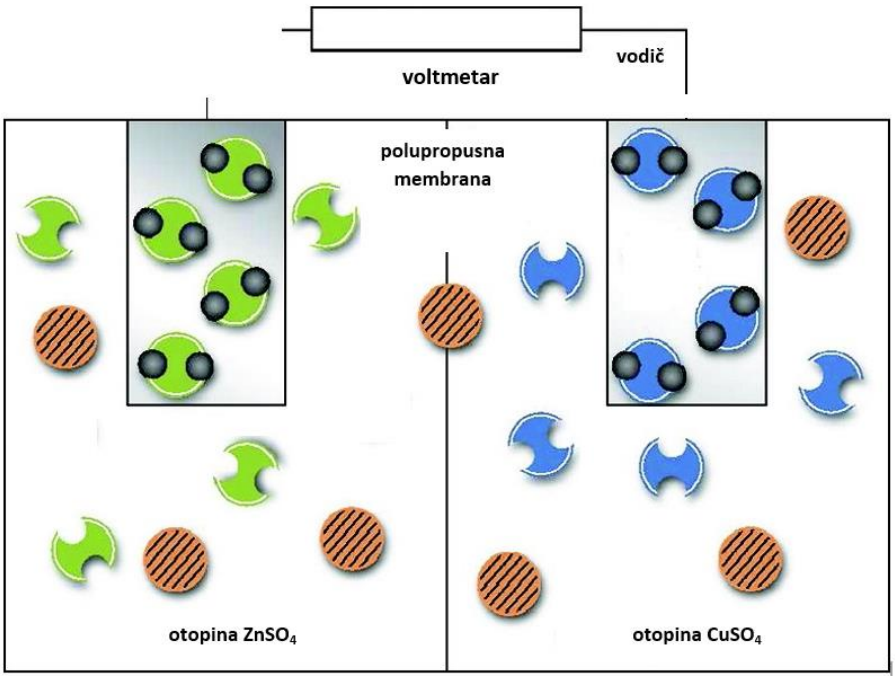
KORAK 9. Napon članka može se definirati kao **razlika** relativnih redukcijskih potencijala katode (elektrode na kojoj se događa redukcija) i anode (elektrode na kojoj se događa

oksidacija). Odredite pomoću relativnih redukcijskih potencijala elektroda prema standardnoj vodikovoj elektrodi, napon između olovne i elektrode od magnezija.
a) koristeći podatke iz mjerenja $E_{čl} = E_{red} – E_{oks} = 0,6\ V – (–1,43)\ V = 2,03\ V$
b) koristeći podatke iz tablice koju vam je dao nastavnik.
$E_{čl} = E_{red} – E_{oks} = – 0,13\ V – (–2,19)\ V = 2,23\ V$

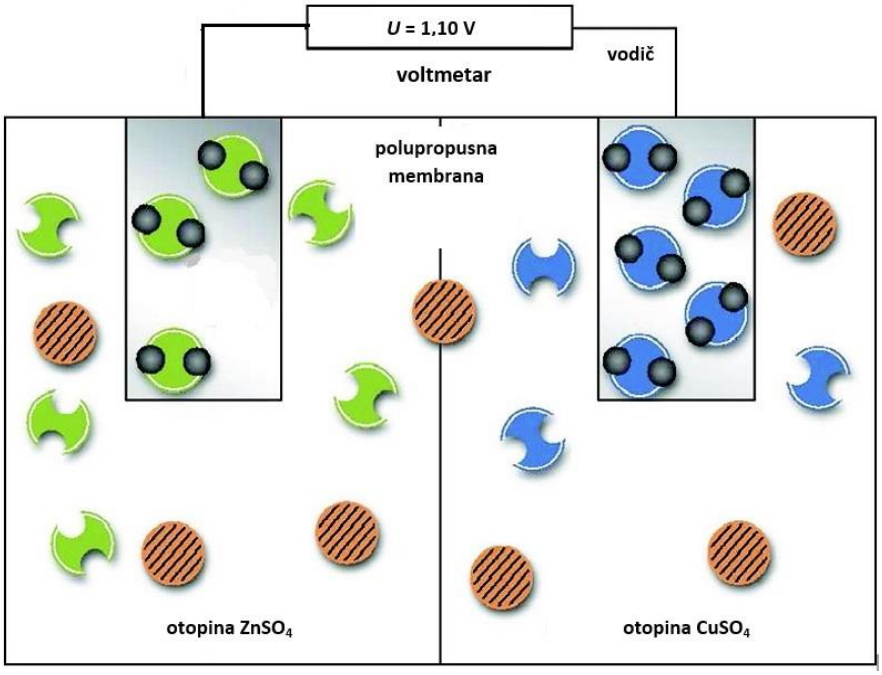
8.4.3. Slike, sheme i tablice kojima nastavnik nadopunjuje sadržaj:



Slika 10. Daniellov članak.[23]



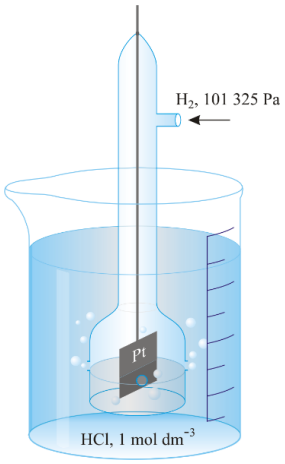
a)



b)

c)

Slika 11. Modelni prikaz čestične razine galvanskog članka a) prije spajanja galvanskog članka b) nakon spajanja galvanskog članka c) modelni prikazi iona i elektrona.[20]

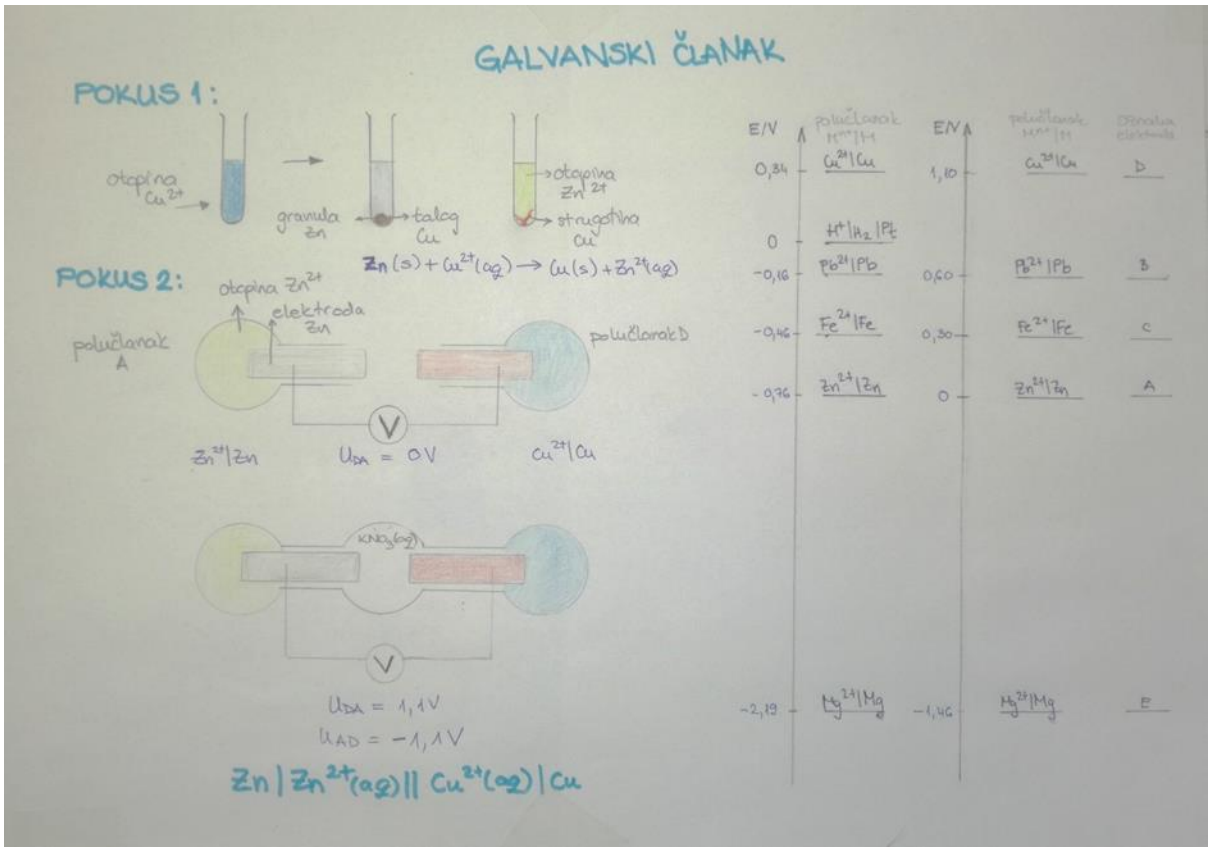


Slika 12. Standardna vodikova elektroda.[24]

Tablica 6. Standardni redukcijski potencijali pri t = 25 °C. [25]

Redukcijski proces	E°/V
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	−2,36
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	−1,66
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	−0,76
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	−0,44
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	−0,14
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	−0,13
$2\ H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,34
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1,69

Plan ploče:



Slika 13. Plan ploče prema nastavnoj pripremi.

8.5. Zaključak

Strategija učenja otkrivanjem pruža učenicima mogućnost da iz vlastitog iskustva, na temelju svojih opažanja, dođu do zaključaka o zakonitostima koje opisuju kemijske pojave. Strategija se ostvaruje samo ako je nastavnik spreman uložiti dodatni trud u osmišljanje i pripremu pokusa i promišljanje slijeda nastavnih aktivnosti kojima učenike vodi od poznatog k nepoznatom i novom. Učenje kemije za učenike će biti lakše ako nastavnik tijekom upoznavanja novog sadržaja učenicima ponudi vezu između makroskopske, čestične i simboličke razine poučavanog pojma.

Cilj metodičkog dijela ovog diplomskog rada bio je razviti ideju galvanskog članka kao izvora energije uslijed spontanih elektrodnih procesa, poredati odabrane elektrodne procese prema redukcijskom potencijalu, te na temelju redukcijskog potencijala pretpostaviti moguće oksidacijsko-redukcijske procese. Nastavna priprema za jedinicu *Galvanki članci* temeljena je na zadanim obrazovnim ishodima prema planu i programu trećeg razreda gimnazije, najčešćim učeničkim krivim shvaćanjima pojmova koncepta *elektrokemija* opisanim u novijoj edukacijskoj literaturi, kritičkog osvrta na postojeću udžbeničku literaturu za navedenu obrazovnu razinu i poučavanju kemijskih pojmova kroz tri razine.

U materijalni dio metodičko-didaktičke pripreme uključena je izrada nastavnih sredstava koja omogućuje relativno jeftino učeničko istraživanje po uzoru na prijedloge u odabranim literaturnim izvorima. Predloženi papirnati „uređaj“ prije svega ne zahtjeva veliku potrošnju kemikalija za dobivanje dobrih rezultata mjerenja. Time se smanjuje trošak kemikalija, ali i zbrinjavanja otpada. *Radni listić* namijenjen je grupnom radu tijekom kojeg učenici uz minimalnu pomoć nastavnika otkrivaju i donose zaključke. Pri izradi metodičke pripreme vođeno je računa o makroskopskoj, čestičnoj i simboličkoj razini ciljanog kemijskog koncepta. Na makroskopskoj razini učenici opažaju promjene koje se povezuju s čestičnom razinom preko modelnog prikaza, te u konačnici usvajaju shematski zapis i simboličkim jezikom opisuju promjene.

8.6. Literaturni izvori

1. M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003, str. 1−50.
2. https://www.ncvvo.hr/nastavni-planovi-i-programi-za-gimnazije-i-strukovne-skole/ (datum pristupa 20. rujna 2017.)
3. *Nastavni plan i program za osnovnu školu*, Ministarstvo znanosti obrazovanja i športa, Zagreb, 2006, str. 272.
4. A. Chatmontree, S. Chairam, S. Suparson, M. Amatatongchai, P. Jarujamrus, S. Tamuang, E. Somsook, *J. Educ. Chem.* **92** (2015) 1044−1048.
5. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija,* Školska knjiga, Zagreb, 1995. str. 512−520.
6. M. Sikirica, B. Korpar-Čolig, *Praktikum iz opće kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2005, str. 355−356.
7. Ispitni katalog iz Kemije, Nacionalni centar za vanjsko vrednovanje, Zagreb, 2017.
8. D. Nöthig Hus, M. Herak, F. Novosel, *Opća kemija 2 udžbenik za drugi razred gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2007, str. 144−164.
9. Z. Popović, Lj. Kovačević, M. Bulić, *Kemija 3 udžbenik iz kemije za treći razred gimnazije*, Alfa, Zagreb, 2014, str. 26−33.
10. Z. Popović, Lj. Kovačević, *Kemija 3 udžbenik iz kemije za 3. razred gimnazije*, Alfa, Zagreb, 2009, str. 124−139.
11. M. Sikirica, B. Korpar-Čolig, *Kemija s vježbama 2 za 2. razred gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2002, str. 95−120.
12. M. Sikirica, *Zbirka kemijskih pokusa za osnovnu i srednju školu*, Školska knjiga, Zagreb, 2011.
13. J. Goodisman, *J. Educ. Chem.* **78** (2001) 516−518.
14. P. A. Huddle, M. D. White, F. Rogers, *J. Chem. Educ.* **77** (2000) 104−110.
15. A. N. Ogude, J. D. Bradley, *J. Chem. Educ.* **71** (1994) 29−34.
16. Identifying, attributing, and dispelling student misconceptions in electrochemistry, siječanj 1996, *Iowa State University Digital Repository*, https://lib.dr.iastate.edu/rtd/11399/ (datum pristupa 10. siječanj, 2018)
17. P. J. Garnett, D. F. Treagust, *J. Res. Sci. Teach.* **29** (1992) 121−142.
18. M. J. Sanger, T. J. Greenbowe, *J. Chem. Educ.* **74** (1997) 819−823.
19. H-S. Lin, T. C. Yang, H-L. Chin, C-Y. Chan, *Proc. Natl. Sci. Counc.* **12** (2002) 100−105.

20. D. M. Cullen, T. C. Pentecost, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 1562−1564.
21. Ispitni katalog iz fizike, Nacionalni centar za vanjsko vrednovanje, Zagreb 2017.
22. I. Planinić, N. Kallay, T. Cvitaš, *Rješavanje računskih zadataka u kemiji II. dio*, Hrvatsko kemijsko društvo, 2008, str. 386.
23. https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=galvanski+%C4%8Dlanak (datum pristupa 20. siječnja 2017.)
24. https://glossary.periodni.com/preuzimanje_slike.php?name=standard_hydrogen_electrode.png&source=standardna+vodikova+elektroda (datum pristupa 20. siječnja 2017.)
25. M. Sikirica, *Stehiometrija*, Školska knjiga, Zagreb, 2001. str. 238−239.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Katarina Bertović

Datum rođenja: 20. svibnja 1992.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

1998–2006	Osnovna škola Rapska
2006–2010	Srednja škola XVIII. gimnazija, Zagreb
2017	Međunarodna studentska razmjena CEEPUS mrežna mobilnost, Univerza v Ljubljani, Zdravstvena fakulteta, Ljubljana

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013	Otvoreni dan instituta za fiziku
2014	Smotra sveučilišta u Zagrebu
2014	Otvoreni dan Fizičkog odsjeka