

# Utjecaj strukturnih defekata na elektrokatalitička svojstva berlinskog modrila i njegovih analoga

---

Čičić, Sandra

Doctoral thesis / Disertacija

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:140193>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-18**



Repository / Repozitorij:

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





University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Sandra Čičić

**INFLUENCE OF STRUCTURAL DEFECTS ON  
ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF  
PRUSSIAN BLUE AND ITS ANALOGUES**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2020



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Sandra Čičić

**UTJECAJ STRUKTURNIH DEFEKATA NA  
ELEKTROKATALITIČKA SVOJSTVA BERLINSKOG  
MODRILA I NJегоVIH ANALOGA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Damir Iveković

Zagreb, 2020.



University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Sandra Čičić

**INFLUENCE OF STRUCTURAL DEFECTS ON  
ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF PRUSSIAN  
BLUE AND ITS ANALOGUES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Dr. Damir Iveković, Associate Professor

Zagreb, 2020

*Ova disertacija izrađena je u Laboratoriju za opću i anorgansku kemiju i elektroanalizu Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Damira Ivekovića u sklopu Poslijediplomskog studija Anorganske i strukturne kemije Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.*

*Posvećeno Benediktu...  
...zbog tebe i za tebe :)*

*“...every breath you take, every move you make,  
every bond you break, every step you take,  
I'll be watching you.  
Every single day, every word you say,  
every game you play, every night you stay,  
I'll be watching you.”*

*Zahvaljujem se mentoru, izv. prof. dr. sc. Damiru Ivekoviću, na prilici da budem dio Laboratorija za opću i anorgansku kemiju i elektroanalizu. Hvala Vam i na prenošenju dijela Vašeg znanja iz područja elektrokemije.*

*Zahvaljujem djelatnicima Zavoda za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković za snimanje difraktograma te dr. sc. Plodinecu s Instituta Max Planck na snimljenim mikrografijama.*

*Veliko hvala svim (sadašnjim i bivšim) članovima mojeg Laboratorija: Jasni, Marini P., Miri, Vedranu, profesorici Grabarić, Davidu, Petru i Ivanu za lijepu usputnu riječ, utjehu, nasmijavanje i ugodnu suradnju. Najveće hvala mojoj Marini za zajedničke doručke, pomoć oko pranja suđa i razbijanje moje dolazne pretpostavke o tome da na poslu neću pronaći prave prijatelje.*

*Hvala i mojim PMFovcima, što se zauzimate za svoje studente i što me razveselite svaki puta kada dođem na brdo. Najveće hvala prof. Matković-Čalogović, koja mi je nebrojeno puta pokazala da su veliki znanstvenici prvenstveno veliki ljudi. Hvala Vam za doslovno svaku minutu koju ste mi posvetili, bez Vas danas ne bih bila ovdje gdje jesam. Također, veliko hvala Vijeću Poslijediplomskog studija kemije koje mi je uvelike izašlo u susret. Želim zahvaliti i prof. Judašu... zato što ste uvijek imali vremena za mene, jer ste me motivirali i davali savjete... ...zato što ste moj znanstveni tata! :)*

*Hvala mojim studentima, vjerojatno niste ni svjesni koliko je vaših zasluga u ovome doktoratu. Rad s vama bio je najljepši dio mojeg posla i često mi je upravo druženje na nastavi s vama punilo baterije da mogu nastaviti dalje. :)*

*Veliko hvala mojima mami i tati, jer ste vjerovali u mene, u svemu me podržavali, stajali iza mojih odluka, davali savjete, sa mnom se veselili i sa mnom tugovali... jer ste roditelji čije kvalitete i ja jednog dana želim imati.*

*Nona, hvala ti za sve tvoje mudre savjete, za sve naše kratke i duge razgovore, raspitivanje oko mojeg istraživanja i za to što si sve ove godine bio tu, nenametljivo, a opet tako značajno!*

*Veliko hvala svim mojim prijateljima, bez vas moj život ne bi bio ovako ispunjen i znam da to znate! Hvala mojoj dugogodišnjoj cimerici Jasmini – za svu toleranciju, skuhane ručkove, šutnju i razgovore. Posebno hvala osobama čiji broj uvijek prvi okrenem, koje god doba dana ili noći bilo: Eni, Dijani, Stelli, Ruži i Davidu. Hvala i vama za koje znam da to isto uvijek mogu napraviti!*

*S velikim osmijehom hvala mojim, rastom najmanjim, ali dječjom iskrenošću i toplinom najvećim ljubavima: Duji, Franu, Noi, Isabel, Loreni, Svenu, Donatu, Lori, Mateju, Dori, Barbari, Pauli, Josipu i Evi! :)*

*Hvala svima koje nisam spomenula, a koji su me savjetovali, nasmijavali, slušali, bodrili ili na bilo koji drugi način olakšali da ovu disertaciju dovedem do kraja.*

*I za kraj... jedno ogromno hvala Rukometu i Rukometu na pijesku (kako sportu, tako i svima vama koji ste dio njega) za najučinkovitiju antistresnu terapiju! Posebno hvala mojem AKRP Zagreb, zato što me činite sretnom! :)*

Sandra

# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>IX</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Berlinsko modrilo i analogni spojevi .....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Rentgenska i neutronska difrakcija na uzorcima berlinskog modrila.....	5
2.1.2. Elektronska struktura i VIS spektar berlinskog modrila.....	7
2.1.3. Infracrvena spektroskopija berlinskog modrila .....	9
<b>2.2. Elektrokemijska svojstva berlinskog modrila .....</b>	<b>11</b>
2.2.1. Eksperimentalna odstupanja od predloženog modela elektrokemijskog ponašanja berlinskog modrila.....	18
2.2.2. Novije spoznaje o kristalnoj strukturi i elektrokemijskom ponašanju berlinskog modrila .....	23
<b>2.3. Elektrokatalitička svojstva tankih filmova berlinskog modrila .....</b>	<b>25</b>
2.3.1. Primjena berlinskog modrila kao katalizatora u amperometrijskim biosenzorima.....	28
2.3.2. Primjena berlinskog modrila kao katalizatora u gorivnim člancima .....	29
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>32</b>
<b>3.1. Kemikalije i mjerni instrumenti .....</b>	<b>32</b>
3.1.1. Kemikalije .....	32
3.1.2. Elektrode.....	32
3.1.3. Mjerni instrumenti.....	33
<b>3.2. Računski postupci .....</b>	<b>34</b>
3.2.1. Površina ispod voltamograma .....	34
3.2.2. Voltapsorptogrami i njihove derivacije .....	34
3.2.3. Određivanje prosječne molarne mase vrsta koje izlaze iz filma berlinskog modrila i ulaze u njega tijekom redukcije i oksidacije.....	34
3.2.4. Izračun spektralnih i koncentracijskih profila različito koordiniranih $Fe^{3+}$ centara.....	35
<b>3.3. Elektrokemijska sinteza filmova berlinskog modrila .....</b>	<b>37</b>
3.3.1. Priprema površina elektroda .....	37
3.3.2. Sintaza filmova netopljivog (i-PB) i topljivog (M-PB) berlinskog modrila .....	37
<b>3.4. Određivanje sadržaja željeza u tankom filmu berlinskog modrila .....</b>	<b>39</b>
<b>3.5. Ispitivanje promjene sastava elektrolita uzrokovane namakanjem tankog filma berlinskog modrila u otopini alkalijskog iona .....</b>	<b>39</b>
<b>3.6. Rentgenska strukturna analiza .....</b>	<b>40</b>
<b>3.7. Elektrogravimetrijska mjerenja .....</b>	<b>40</b>

---

3.8. Spektroelektrokemijska mjerenja .....	41
3.9. Voltometrijska mjerenja na rotirajućoj-disk elektrodi .....	42
3.10. Priprema gorivnog članka koji kao oksidans koristi vodikov peroksid.....	44
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>46</b>
4.1. Sinteza filma netopljivog berlinskog modrila .....	47
4.2. Rentgenska i spektroskopska karakterizacija filma netopljivog berlinskog modrila .....	48
4.3. Elektrokemija berlinskog modrila.....	54
4.4. Karakterizacija filmova K-PB i Cs-PB .....	61
4.4.1. Spektroskopska karakterizacija filmova.....	61
4.4.2. Morfološka karakterizacija filmova berlinskog modrila.....	63
4.4.3. Rentgenska difrakcija na filmovima berlinskog modrila .....	67
4.5. Elektrokemijski inducirano ugrađivanje intersticijskih kationa u filmove PB.....	69
4.6. Elektrogravimetrijska mjerenja .....	81
4.7. Spektroelektrokemijska mjerenja .....	105
4.7.1. Razdvajanje spektara .....	108
4.8. Elektrokatalitičke karakteristike filmova berlinskog modrila .....	116
4.8.1. Redukcija vodikova peroksida na Cs-PB filmovima u lužnatom mediju i pri koncentracijama vodikova peroksida $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .....	122
4.8.2. Gorivni članak s Cs-PB filmom kao katodom .....	125
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>128</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....</b>	<b>130</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>131</b>
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>X</b>





Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### UTJECAJ STRUKTURNIH DEFEKATA NA ELEKTROKATALITIČKA SVOJSTVA BERLINSKOG MODRILA I NJEGOVIH ANALOGA

Sandra Čičić

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Berlinsko modrilo (PB) poznato je kao efikasan katalizator pri elektrokemijskoj redukciji vodikova peroksida. U ovom radu pokazano je da filmovi berlinskog modrila s intersticijski ugrađenim cezijevim ionima, umjesto tipično ugrađenih intersticijskih iona kalija, pokazuju unaprijeđena elektrokatalitička svojstva ( $k(\text{Cs-PB}) = 3,1 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k(\text{K-PB}) = 2,3 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) te bolju stabilnost pri višim koncentracijama  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Elektrogravimetrijskim mjerenjima pokazano je da prilikom redukcije Cs-PB kao protuionini konkuriraju  $\text{H}^+$  i  $\text{Cs}^+$  ( $N(\text{H}^+) : N(\text{Cs}^+) = 1,11$ ) u značajnijoj mjeri nego pri redukciji K-PB ( $N(\text{H}^+) : N(\text{K}^+) = 0,16$ ). S obzirom da su rezultati provedenih spektroelektrokemijskih mjerenja pokazali da, neovisno o vrsti ugrađenog intersticijskog kationa, filmovi PB pokazuju vrlo sličnu strukturu u smislu udjela  $\text{FeN}_6$  i  $\text{FeN}_{(6-x)}\text{O}_x$  redoks-centara, opažena bolja elektrokatalitička svojstva Cs-PB u odnosu na K-PB i Na-PB pripisana su upravo većem udjelu iona  $\text{H}^+$  u kristalnoj rešetki PB te njihovoj većoj pokretljivosti.

(134 stranice, 66 slika, 16 tablica, 84 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: berlinsko modrilo / cezij / ciklička voltometrija / elektrokataliza / elektrogravimetrija / spektroelektrokemija / vodikov peroksid

Mentor: izv. prof. dr. sc. Damir Iveković

Rad prihvaćen: 15. siječnja 2020.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
2. doc. dr. sc. Jozefina Katić
3. prof. dr. sc. Vladislav Tomišić



University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### INFLUENCE OF STRUCTURAL DEFECTS ON ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF PRUSSIAN BLUE AND ITS ANALOGUES

Sandra Čičić

Faculty of Food Technology and Biotechnology, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Prussian blue (PB) is known as an efficient catalyst for hydrogen peroxide reduction. This work demonstrates enhanced electrocatalytic properties of a thin film which contains cesium ions instead of potassium, which are usually used ( $k(\text{Cs-PB}) = 3.1 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k(\text{K-PB}) = 2.3 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Better stability of Cs-PB thin film, compared to K-PB film, in the presence of higher concentration of hydrogen peroxide ( $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) is also presented. Results obtained by electrogravimetry demonstrate higher competition of  $\text{H}^+$  and  $\text{Cs}^+$  ions during the reduction of Prussian blue film ( $N(\text{H}^+) : N(\text{Cs}^+) = 1.11$ ;  $N(\text{H}^+) : N(\text{K}^+) = 0.16$ ). Considering the fact obtained by spectroelectrochemistry which suggests similar structure of K-PB and Cs-PB films (almost equal content of  $\text{FeN}_6$  and  $\text{FeN}_{(6-x)}\text{O}_x$  redox centers), better electrocatalytic properties of Cs-PB film are ascribed to higher content of  $\text{H}^+$  ions in Prussian blue lattice and their higher mobility.

(134 pages, 66 figures, 16 tables, 84 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: cesium / cyclic voltammetry / electrocatalysis / electrogravimetry / hydrogen peroxide / prussian blue / spectroelectrochemistry

Supervisor: Dr. Damir Iveković, Associate Professor

Thesis accepted: 15<sup>th</sup> January 2020

Reviewers:

Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor  
Dr. Jozefina Katić, Assistant Professor  
Dr. Vladislav Tomišić, Professor

## § 1. UVOD

Berlinsko je modrilo (eng. *Prussian blue*) polimerni koordinacijski spoj, ujedno prvi koordinacijski spoj spomenut u znanstvenoj literaturi. Tipični je predstavnik skupine heksacijanometalnih spojeva, u kojima su dva iona prijelaznih metala (u slučaju berlinskog modrila  $\text{Fe}^{\text{II}}$  i  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) premoštena cijanidnom skupinom tvoreći 3D mrežu. Otkriveno je još u 18. stoljeću i od tada se koristi kao plavi pigment, prvo u slikarstvu, a zatim i pri proizvodnji tinte. Nadalje, zbog činjenice da redukcijom i oksidacijom berlinskog modrila dolazi do promjene boje, berlinsko se modrilo može koristiti i u elektrokromatskim uređajima.<sup>[1]</sup> Specifična struktura heksacijanometalata omogućuje kontroliranu promjenu magnetskih svojstava uporabom različitih kationa prijelaznih metala ili fotoindukcijom. Tako je berlinsko modrilo feromagnet s Curieovom temperaturom od 5,6 K, a zamjenom željezovih iona vanadijevim i kromovim dobiva se feromagnet s Curieovom temperaturom od 315 K.<sup>[2]</sup> Također, zbog svoje zeolitske strukture, heksacijanometalati su se pokazali kao pogodan materijal za istraživanje njihove primjene kao spremnika vodika i drugih malih molekula.<sup>[3]</sup> Berlinsko modrilo primjenu nalazi i kao ion-selektivna elektroda te kao spoj koji se koristi za uklanjanje radioaktivnog cezija.<sup>[4]</sup>

Velik broj istraživanja posvećen je primjeni berlinskog modrila u amperometrijskim biosenzorima temeljenim na oksidazama te gorivnim člancima koji kao gorivo koriste vodikov peroksid, zahvaljujući njegovim elektrokatalitičkim svojstvima pri redukciji vodikova peroksida.

Međutim, do danas nije komercijalno realiziran niti jedan biosenzor koji kao katalizator koristi berlinsko modrilo, uzrok čemu je prvenstveno njegova nestabilnost u neutralnom i lužnatom mediju. Također, nestabilnost berlinskog modrila pri visokim koncentracijama vodikova peroksida ( $c(\text{H}_2\text{O}_2) > 1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) sputava njegovu primjenu u gorivnim člancima.

Cilj je ovog rada ispitati utjecaj defekata, prvenstveno heksacijanoferatnih šupljina, u kristalnoj strukturi berlinskog modrila na njegova elektrokatalitička svojstva pri redukciji vodikova peroksida te pripremiti elektrokatalizatore poboljšanih svojstava za primjenu u gorivnim člancima koji kao gorivo koriste vodikov peroksid.

Polazeći od činjenice da su u berlinskom modrilu za elektrokatalitički efekt pri redukciji vodikova peroksida odgovorni *N*-koordinirani  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ioni, osnovna je pretpostavka da promjene

u njegovoj prvoj koordinacijskoj sferi utječu na elektrokatalitička svojstva berlinskog modrila te da se ona mogu poboljšati ciljanim utjecajem na istu.

U ovom je istraživanju proučen utjecaj intersticijskog kationa na elektrokemijsko ponašanje berlinskog modrila cikličkom polarizacijom elektrode u otopini elektrolita koji sadrži natrijeve, kalijeve ili cezijeve ione pri različitim pH nakon galvanostatske depozicije filma iz zakiseljene otopine željezovih(III) i heksacijanoferatnih(III) iona. Promjene u strukturi filma detektirane su spektroelektrokemijski, a ugradnja iona u strukuru filma praćena je elektrogravimetrijski.

Sintetiziranim su filmovima ispitana elektrokatalitička svojstva pri redukciji vodikova peroksida, a onima s najbolje izraženim hidrodinamičkom su voltametrijom na rotirajućoj disk-elektrodi određeni kinetički parametri navedene katalizirane elektrokemijske reakcije. Uspoređena je i stabilnost dobivenih filmova pri koncentracijama vodikova peroksida većim od  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  kao i pri  $\text{pH} \approx 9$ , sa standardno korištenim filmovima berlinskog modrila koji u intersticijama sadrže kalijeve ione.

Rezultati koji su dobiveni provedenim istraživanjem primijenjeni su u izradi gorivnog članka koji kao gorivo koristi vodikov peroksid te su određene i njegove karakteristike.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Berlinsko modriilo i analogni spojevi

Berlinsko je modriilo polimerni koordinacijski spoj koji se može pripremiti izravnim miješanjem vodenih otopina željezovih(III) i heksacijanoferatnih(II) iona ili, rjeđe, željezovih(II) i heksacijanoferatnih(III) iona. Budući da je nukleacija vrlo brza i da sintezom nastaju vrlo sitne čestice, gotovo koloidnih dimenzija, stehiometrija berlinskog modrila značajno ovisi o uvjetima sinteze. Uz to, tijekom tako brze sinteze dolazi i do adsorpcije iona pa kemijskom analizom nije moguće utvrditi točan sastav berlinskog modrila.<sup>[5]</sup> U literaturi se najčešće berlinsko modriilo opisuje formulom  $M_x\{Fe^{III}_y[Fe^{II}(CN)_6]_z\} \cdot nH_2O$ . Pritom „M“ predstavlja monovalentni kation, najčešće  $K^+$ , a veličine  $x$ ,  $y$  i  $z$ , prema većini autora, zadovoljavaju relaciju  $x + 3y = 4z$ . Broj molekula vode po jediničnoj ćeliji iznosi otprilike 14.

Iz povijesnih se razloga uobičajilo govoriti o dvije granične stehiometrije berlinskog modrila. Jedna od njih, ona s visokim udjelom kalija, lako peptizira u vodi pa se naziva "topljivim" berlinskim modrilom (s-PB, eng. *soluble Prussian blue*) i tradicijski joj se pripisuje formula  $K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$ . Ako u sastavu berlinskog modrila nisu prisutni monovalentni kationi M, spoj nije sklon peptizaciji, naziva se netopljivim berlinskim modrilom (i-PB, eng. *insoluble Prussian blue*) i tradicijski mu se pripisuje formula  $\{Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3\}$ . Unatoč nazivima, oba su oblika berlinskog modrila izrazito netopljiva u vodi ( $K_{sp} = 10^{-40}$ ).<sup>[1]</sup>

Potpunom redukcijom željezovih(III) u željezove(II) ione berlinsko modriilo prelazi u berlinsko bjelilo, opisano formulom  $K_2[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]$ , (PW, eng. *Prussian white*), dok potpunom oksidacijom heksacijanoferatnih(II) iona nastaje berlinsko žutilo, kojem se pripisuje stehiometrija  $[Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6]$ , (PY, eng. *Prussian yellow*). Mnogi autori definiraju i prijelazni oblik između berlinskog modrila i berlinskog žutila, berlinsko zelenilo, spoj u kojem je  $2/3$  heksacijanoferatnih(II) iona oksidirano i kojem se pripisuje formula  $K_{1/3}Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_{1/3}[Fe^{III}(CN)_6]_{2/3}$ , (PG, eng. *Prussian green*).<sup>[1]</sup>

Budući da boja željezova heksacijanoferata ovisi o oksidacijskim stanjima iona željeza, ovi su spojevi značajno proučavani u svrhu pronalaska primjene u elektrokromatskim uređajima. Prvi je rad vezan za ovu temu objavljen još 1982.,<sup>[6]</sup> a nakon njega berlinsko je modriilo kombinirano s raznim polimerima kako bi se unaprijedila svojstva elektrokromnih uređaja baziranih na berlinskom modrilu. Primjerice, intenzivno su proučavana svojstva

dobivena kombinacijom berlinskog modrila s polianilinom, pri čemu su dobiveni elektrokromni uređaji s promjenom boje od tamnoplave do svijetlozelene.<sup>[7]</sup> Također, nova se svojstva mogu dobiti i zamjenom željezovog iona nekim drugim prijelaznim metalom (pr. Ni, Cu, Mn, Ru...),<sup>[8]</sup> pri čemu nastaju heksacijanometalati spojevi analogni berlinskom modrilu.

Osim u elektrokromnim uređajima, berlinsko je modrilo, kao i njemu analogni spojevi ( $M_x\{A_y[B(CN)_6]_z\}$  M = monovalentni kation; A, B = ioni prijelaznih metala), dobar polazni materijal pri sintezi molekulskih magneta. Prednost molekulskih magneta pred klasičnima (načinjenima od metala ili metalnih oksida) mogućnost je promjene magnetskih svojstava kontroliranom promjenom vanjskih uvjeta. Budući da je jedan metalni ion, A, u heksacijanometalatu u slabom oktaedarskom polju, vanjskom je indukcijom moguće izazvati *spin-crossover*, što za posljedicu ima promjenu magnetskih svojstava.

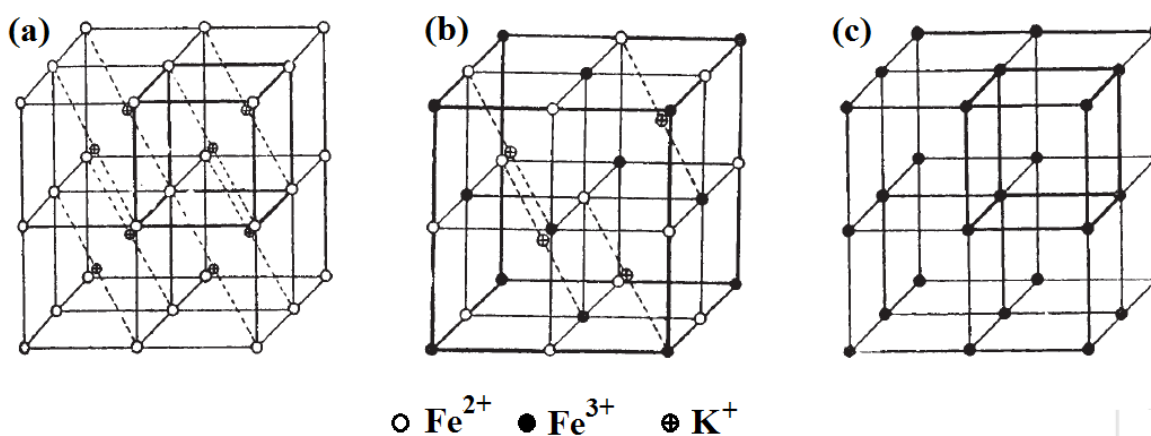
Također, berlinsko je modrilo svoju primjenu našlo i u medicini, gdje se koristi za uklanjanje radioaktivnog cezija.<sup>[4,9]</sup> Budući da cezijevi ioni spontano ulaze u rešetku berlinskog modrila, oralna primjena dovest će do zamjene cezijevih iona unesenih u organizam ionima kalija, a vrijeme polživota radioaktivnog cezija smanjit će se za 43 %.<sup>[10]</sup> Uz to, istraživanja provedena nakon nuklearne katastrofe u Fukushimi, pokazuju i da je berlinsko modrilo vrlo učinkovito pri uklanjanju radioaktivnog cezija iz vode za piće.<sup>[11]</sup>

Značajan broj radova koji uključuju berlinsko modrilo i analogne spojeve napravljen je i u području kemije biosenzora. Naime, elektrokatalitičko svojstvo berlinskog modrila prema redukciji vodikova peroksida iskorišteno je za određivanje koncentracije supstrata oksidiranog enzima iz porodice oksidaza. Navedeno je svojstvo upotrijebljeno i za konstrukciju gorivnih članaka koji kao oksidans koriste vodikov peroksid, što u značajnoj mjeri pridonosi razvoju ovog područja, budući da njegovom redukcijom nastaje voda – spoj koji ne zagađuje okoliš. O ovoj će tematici više biti rečeno u poglavljima 2.3.1., 2.3.2. i 4.8.2.

Svojstva berlinskog modrila značajno ovise o načinu njegove sinteze, što je očito posljedica razlika u kristalnoj strukturi. Utvrđivanje razlika do kojih dolazi promjenom uvjeta tijekom sinteze dovest će do kontrolirane promjene svojstava berlinskog modrila i analognih spojeva, koje će omogućiti ciljanu primjenu heksacijanometalatih spojeva u različitim područjima znanosti, tehnologije i medicine.

### 2.1.1. Rentgenska i neutronska difrakcija na uzorcima berlinskog modrila

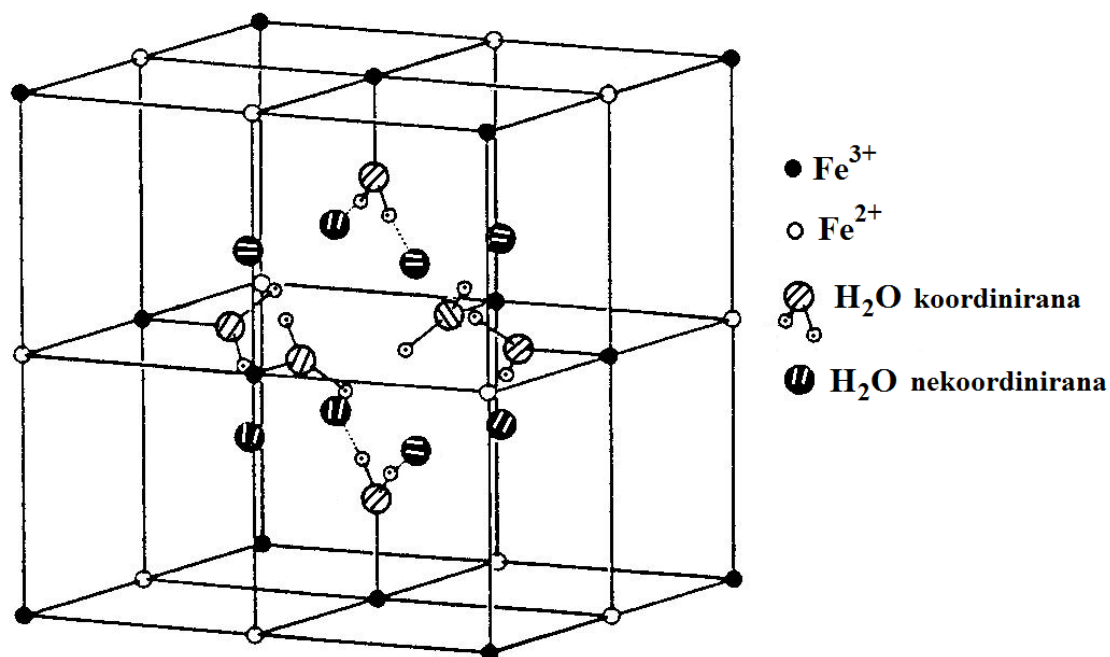
Miješanjem vodenih otopina heksacijanoferatnih(III) i željezovih(II) iona, kako je već spomenuto, nastaju vrlo sitne čestice berlinskog modrila, kojima je upravo iz tog razloga dugo vremena bilo teško (ili, s obzirom na dostupne tehnike, nemoguće) odrediti kristalnu strukturu. Prvi pokušaj određivanja strukture napravljen je 1936. godine, kada su Keggina i Miles, na temelju rentgenske difrakcije na polikristalnom uzorku odredili da berlinsko modrilo kristalizira u kubičnom sustavu te da brid ćelije iznosi 10,2 Å. Na temelju dobivenih podataka pretpostavili su da su željezovi ioni oktaedarski koordinirani i međusobno premošteni cijanidnim ionima, tako da su  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ioni okruženi atomima ugljika, a  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ioni atomima dušika (slika 2.1.(b)). Radi osiguravanja elektroneutralnosti, u svaku drugu šupljinu smjestili su se ioni kalija, koji je tetraedarski okružen ionima željeza. Za kristalnu strukturu reducirane i oksidirane forme berlinskog modrila predložili su da se od opisane razlikuje po broju intersticijskih kationa i vrsti iona koji čine rešetku; kod berlinskog bjelila željezovi(II) ioni međusobno su premošteni cijanidnim ionima, a u svakoj se šupljini nalazi po jedan kalijev ion, dok su kod berlinskog žutila željezovi(III) ioni premošteni cijanidnima, a u intersticijama se možebitno nalaze samo molekule vode (slika 2.1.(a) i 2.1.(c)). Keggina i Miles pretpostavili su i da je struktura netopljivog berlinskog modrila analogna strukturi topljivog, s tom razlikom da su u intersticijama, umjesto kalijevih, prisutni željezovi(III) ioni.<sup>[12]</sup>



**Slika 2.1.** Kristalna struktura (a) berlinskog bjelila; (b) berlinskog modrila; (c) berlinskog žutila prema Kegginu i Milesu.<sup>[12]</sup> Radi preglednosti slike nisu prikazani cijanidni ioni.

Četrdesetak godina kasnije, Ludi i suradnici sintetizirali su monokristal netopljivog berlinskog modrila iz željezova(III) klorida i heksacijanoferatne(II) kiseline, prethodno otopljenih u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini.<sup>[5,13]</sup> Držanjem dobivene otopine u zatvorenom sustavu uz prisutnost vode dolazi do razrjeđenja klorovodične kiseline, uzrokovanog polaganim isparavanjem klorovodika, i sporog rasta monokristala berlinskog modrila. Rentgenskom i neutronsom difrakcijom na tako dobivenom kristalu, Ludi i suradnici odredili su da berlinsko modrilo kristalizira u plošno-centriranoj kubičnoj rešetki,  $Fm\bar{3}m$  prostornoj grupi, da je četvrtina mjesta na kojima se trebaju nalaziti  $Fe^{II}$  ioni nepopunjena te da su te praznine statistički raspoređene. Broj i raspored šupljina ovise o načinu sinteze. Pritom najveću vjerojatnost pojavljivanja u kristalnoj rešetki pripisuju jediničnoj ćeliji u kojoj se nalaze tri  $Fe(II)$  iona (0,422) (slika 2.2.), zatim ćeliji u kojoj ne postoji strukturni defekt (0,316), a značajna je i vjerojatnost pojave ćelije s dva  $Fe(II)$  iona (0,211). Na mjestima šupljina koordinacijsku sferu oko  $Fe^{III}$  iona zatvaraju molekule vode, kojih je šest po jediničnoj ćeliji. Osim tih šest koordiniranih, jedinična ćelija sadrži i osam nekoordiniranih molekula vode, povezanih vodikovim vezama s prethodno spomenutima (slika 2.2.). Kristalne molekule vode nalaze se u kanalima unutar rešetke, čiji promjer iznosi 3,2 Å.<sup>[5,13]</sup>





**Slika 2.2.** Kristalna struktura netopljivog berlinskog modrila prema Ludiju.<sup>[13]</sup> Radi preglednosti slike nisu prikazani cijanidni ioni.

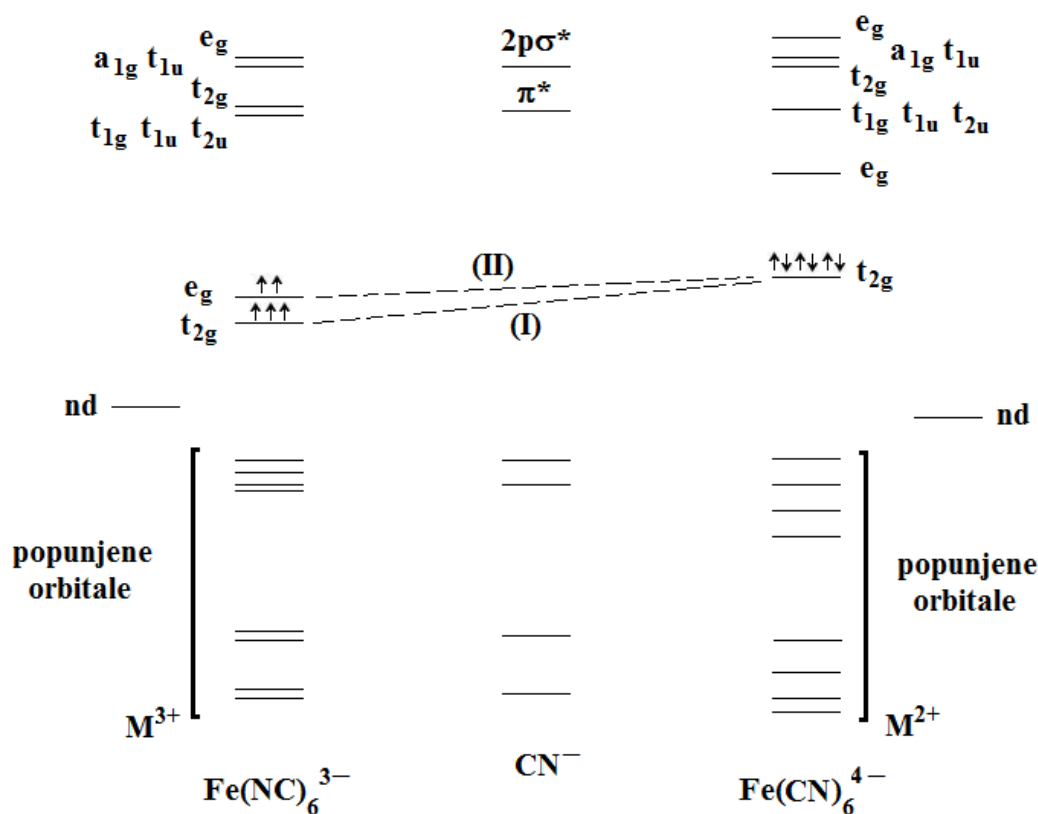
### 2.1.2. Elektronska struktura i VIS spektar berlinskog modrila

Kako je opisano u prethodnom poglavlju, u kristalnoj rešetki berlinskog modrila  $\text{Fe(II)}$  i  $\text{Fe(III)}$  ioni međusobno su povezani cijanidnim ionima, tako da je ugljikov atom iz cijanidne skupine koordiniran na  $\text{Fe}^{2+}$ . Poznavajući spektroelektrokemijski niz liganada, može se pretpostaviti da je upravo taj ion željeza niskospinski, dok je  $\text{Fe}^{3+}$  visokospinsko, a to je pokazano i Mössbauerovom spektroskopijom. Dakle, cijepanje oktaedarskog polja oko  $\text{Fe(II)}$  iona dovoljno je veliko da sve svi valentni elektroni nalaze u  $t_{2g}$  orbitalama (slika 2.3. desno). S druge strane, elektronska konfiguracija željezovih(III) iona, okruženih dušikovim atomima, koji puno slabije cijepaju oktaedarsko polje, može se pisati  $(t_{2g})^3(e_g)^2$  (slika 2.3. lijevo). Efektivni magnetski moment, stoga, iznosi 5,72 B.M. (pet je nesparenih elektrona). Mjerenjem magnetizacije te na temelju rezultata Mössbauerove spektroskopije pokazano je da je berlinsko modrilo feromagnet s Curieovom temperaturom od  $5,5 \pm 0,5 \text{ K}$ .<sup>1</sup> Mjerenja magnetske

<sup>1</sup> Curieova temperatura ( $T_c$ ) ili temperatura prijelaza je ona temperatura pri kojoj feromagnetni prelaze u paramagnete, odnosno temperatura pri kojoj iščezava spontana magnetizacija.

susceptibilnosti između 1,3 i 300 K pokazuju savršeno slaganje s Curie-Weissovom zakonom između 10 i 300 K.<sup>[13]</sup>

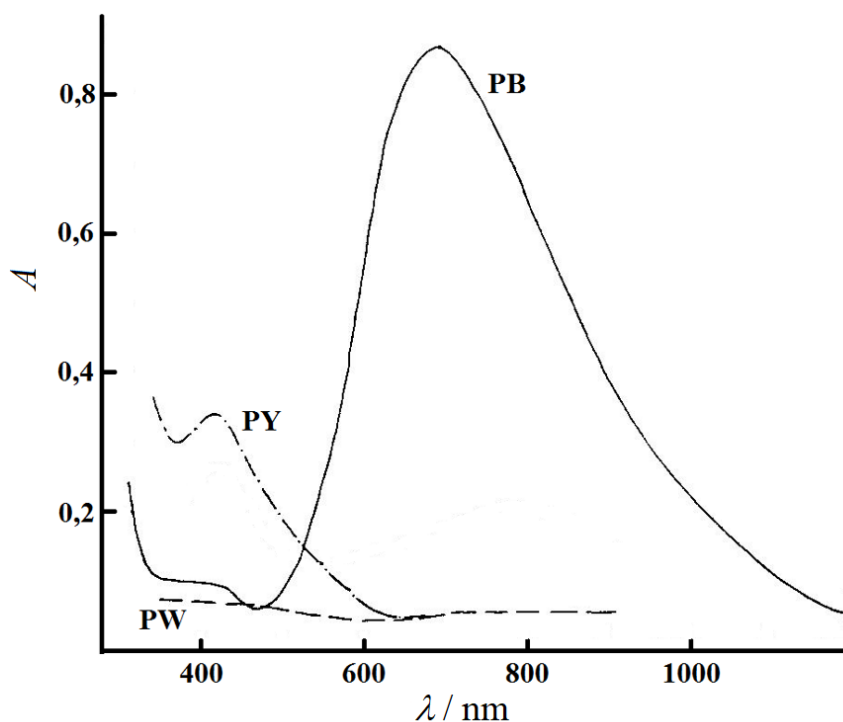
Dijagram molekulskih orbitala berlinskog modrila predložen je još šezdesetih godina prošlog stoljeća i prikazan je na slici 2.3. Valja napomenuti da tim dijagramom nisu objašnjene šupljine u kristalnoj strukturi berlinskog modrila, ali dijagram dobro opisuje uočena spektroskopska svojstva. Intenzivna tamnoplava boja berlinskog modrila uzrokovana je apsorpcijom zračenja koje je posljedica prijenosa naboja između heksacijanoferatnog(II) i željezovog(III) iona. Budući da je u osnovnom stanju 99 % naboja lokalizirano na heksacijanoferatnom(II) ionu, očekuju se dva moguća prijelaza iz  $(t_{2g})_C$  orbitale; intenzivniji u  $(t_{2g})_N$  (slika 2.3. (I)) i prijelaz slabijeg intenziteta u  $(e_g)_N$  orbitalu (slika 2.3. (II)).<sup>[14]</sup>



Slika 2.3. Dijagram molekulskih orbitala berlinskog modrila.<sup>[14]</sup>

Spektri berlinskog modrila, kao i njegove reducirane te djelomično i potpuno oksidirane forme u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom području spektra, prikazani su na slici 2.4.<sup>[15]</sup> Pritom se može uočiti da berlinsko bijelo ne apsorbira u vidljivom dijelu spektra,

dok berlinsko žutilo ima apsorpcijski maksimum na 420 nm. Berlinsko modrilo, pak apsorbira u vidljivom i bliskom infracrvenom području spektra, a maksimum apsorpcije smješten je u crvenom području, na valnoj duljini  $\lambda = 700$  nm.



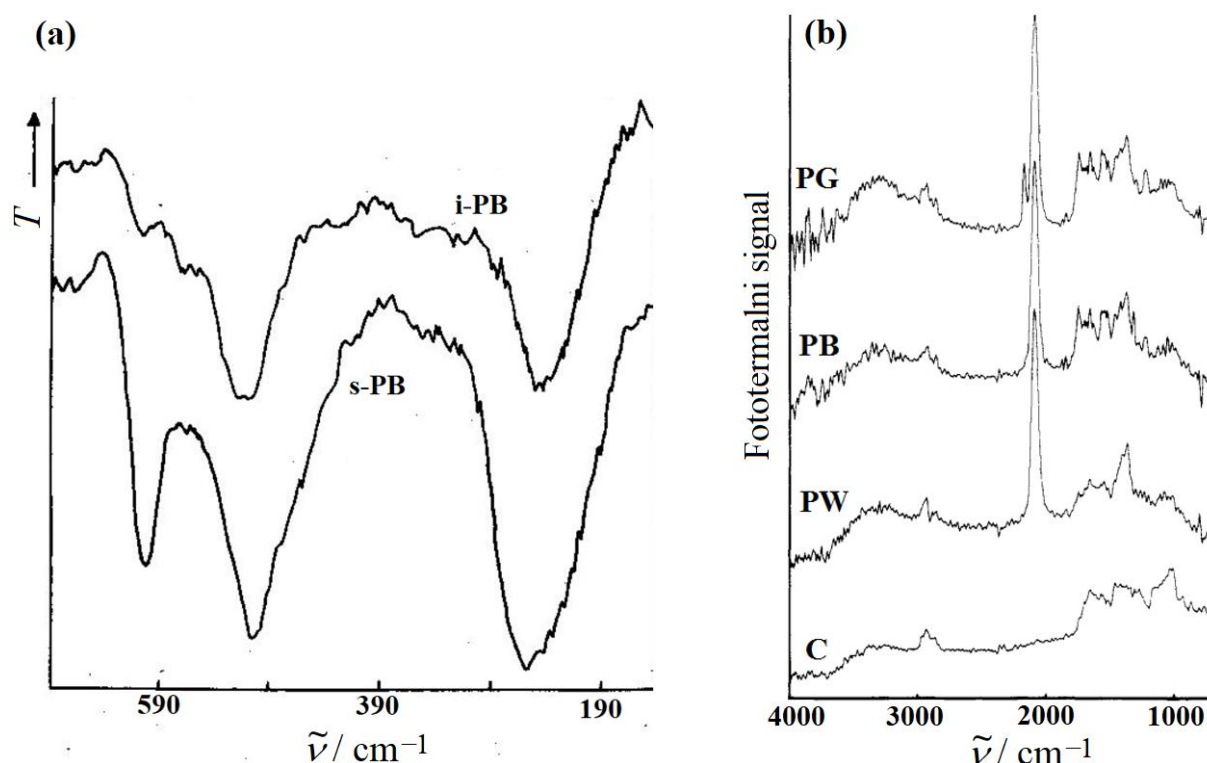
**Slika 2.4.** UV-VIS-NIR spektar berlinskog modrila (PB) te njegove reducirane (PW) i oksidirane forme (PY).<sup>[15]</sup>

### 2.1.3. Infracrvena spektroskopija berlinskog modrila

Infracrveni spektar berlinskog modrila prikazan je na slici 2.5. i njegovo tumačenje potkrjepljuje kristalnu strukturu određenu metodom difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. U području između 450 i 300  $\text{cm}^{-1}$  može se uočiti široka vrpca u spektru, a upravo su te vibracije pripisane vibracijama istezanja veze metal–kisik. Postojanje velikog broja vrpca u niskofrekventnom području ukazuje da kristali berlinskog modrila nisu ionski već superkompleksi u kojima ferocijanidne grupe stupaju u jaku interakciju sa željezovim(III) ionima. Vrpce pri višim valnim brojevima (650–450  $\text{cm}^{-1}$ ) pripisane su vibracijama savijanja Fe–C $\equiv$ N–Fe skupine dok su one pri 250  $\text{cm}^{-1}$  povezane s vibracijama istezanja iste skupine.<sup>[16]</sup> FTIR fototermalna spektroskopija na filmovima berlinskog modrila pokazala je izraženu vrpcu u području oko 2000  $\text{cm}^{-1}$ , u kojem dolazi do vibracija cijanidne skupine.

Uspoređujući IR spektar netopljivog i topljivog berlinskog modrila, najveće se razlike mogu uočiti kod valnog broja  $600\text{ cm}^{-1}$ , pri kojemu je vrpca za s-PB puno intenzivnija nego za i-PB. Druga se značajna razlika javlja u regiji između  $515$  i  $500\text{ cm}^{-1}$ , gdje se kod netopljivog berlinskog modrila mogu uočiti dvije, a kod topljivog samo jedna vrpca podjednake intenziteta.

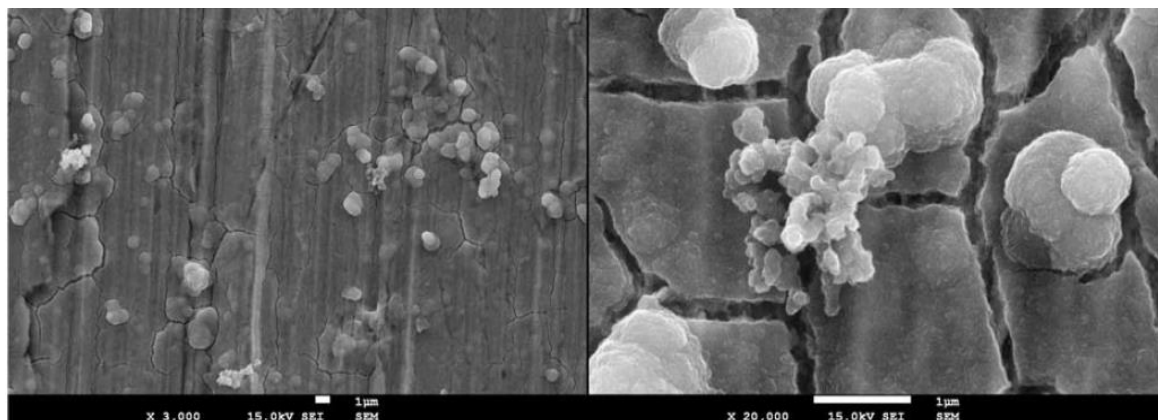
Promatrajući spektre berlinskog modrila, berlinskog bjelila te berlinskog zelenila, može se uočiti kako su infracrveni spektri berlinskog modrila i njegove reducirane forme jednaki i da pokazuju apsorpcijski maksimum pri  $\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2080\text{ cm}^{-1}$ . Budući da redukcijom berlinskog modrila dolazi do redukcije visokospinskog  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , na kojeg  $\pi^*$ -povratna donacija nema značajan utjecaj (jer je  $\pi^*$   $\text{CN}^-$  orbitala više lokalizirana na ugljiku), u IR spektru berlinskog bjelila nije uočljiv pomak vrpce  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ . Međutim, oksidacijom niskospinskih  $\text{Fe}^{\text{II}}$  iona,  $t_{2g}-\pi^*$  povratna donacija ima puno značajniji utjecaj, zbog čega dolazi do pojave još jedne, vrlo bliske, apsorpcijske vrpce.<sup>[17]</sup>



**Slika 2.5.** (a) Spektri kemijski sintetiziranog topljivog (s-PB) i netopljivog (i-PB) berlinskog modrila u dalekom infracrvenom području; (b) FTIR spektri filmova topljivog berlinskog modrila (PB) te njegove reducirane (PW) i oksidirane (PG) forme. Oznakon C obilježen je FTIR spektar grafitne elektrode.

## 2.2. Elektrokemijska svojstva berlinskog modrila

Otprilike u isto vrijeme kada je određena kristalna struktura berlinskog modrila metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu, Neff<sup>[18]</sup> otkriva mogućnost sinteze tankih filmova berlinskog modrila na površini različitih metala i poluvodiča, od kojih posebno ističe platinsku foliju (slika 2.6.).<sup>[19]</sup> Uranjanjem prethodno katodno polarizirane platinske elektrode u ekvimolarnu zakiseljenu vodenu otopinu željezovih(III) i heksacijanoferatnih(III) iona, na njezinoj se površini nakon nekoliko minuta formira plavi tanki film. Polarizacijom elektrode u vodenoj otopini kalijevih iona prema negativnijim potencijalima nastaje bezbojni film (berlinsko bjelilo), a prema pozitivnijim zeleni (berlinsko zelenilo).



**Slika 2.6.** Fotografije berlinskog modrila deponiranog na platinsku elektrodu snimljena pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa.<sup>[19]</sup>

Osim opisanog, deponiranje berlinskog modrila na elektrodu može se izvesti na nekoliko načina, a metoda priprave značajno utječe na svojstva sintetiziranog filma.<sup>[15]</sup> Elektrode na kojima se danas provodi depozicija mogu biti sačinjene od različitih materijala, a najčešće se koriste elektrode napravljene od platine, kositrovog(IV) oksida, grafita ili staklastog ugljika (eng. *glassy carbon*, GC).<sup>[15,20]</sup>

Uranjanjem elektrode u zakiseljenu vodenu otopinu željezovih(III) i heksacijanoferatnih(III) iona, film se najčešće sintetizira na jedan od sljedećih načina:

1) potenciostatski: polariziranjem elektrode pri konstantnom potencijalu na kojem je berlinsko modrilo termodinamički stabilno (300–600 mV *vs* SCE); (SCE, eng. *saturated calomel electrode*, Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl(sat.))

2) galvanostatski: propuštanjem određene količine naboja kroz elektrokemijsku ćeliju u nekom vremenu;

3) cikličkom polarizacijom elektrode u području potencijala u kojima se berlinsko modrilo reducira do berlinskog bjelila ( $600 \Leftrightarrow -200$  mV vs SCE).

Uporabom nekoliko različitih spektroskopskih metoda (Augerove elektronske spektroskopije, rentgenske fotoelektronske spektroskopije, rentgenske fluorescencijske spektroskopije), utvrđeno je da se, bez obzira na način sinteze, na površini elektrode uvijek prvo formira netopljivo berlinsko modrilo, čak i ako se depozicija radi uz veliki suvišak kalijevih iona.<sup>[15,21]</sup> Jedino je atomska apsorpcijska spektrometrija ukazala na postojanje tragova kalija u svježe deponiranom filmu.<sup>[21]</sup>

Tako sintetizirani film moguće je modificirati cikličkom promjenom potencijala elektrode u zakiseljenoj otopini alkalijskog kationa (izuzev  $\text{Li}^+$ ) ili amonijevog iona.<sup>[22]</sup> Cikliziranje se preporučuje započeti redukcijom zbog jače adhezije filma na elektrodu nego je slučaj pri oksidaciji. Također, dobro je raditi u atmosferi dušika zbog podložnosti berlinskog bjelila oksidaciji.<sup>[15]</sup> Budući da su u otopini kalijevih iona ciklički voltamogrami najbolje definirani, većina istraživanja napravljena je upravo u njihovoj prisutnosti (slika 2.7.). Redukcijom filma berlinskog modrila dolazi do promjene koja se može opisati reakcijskom shemom:



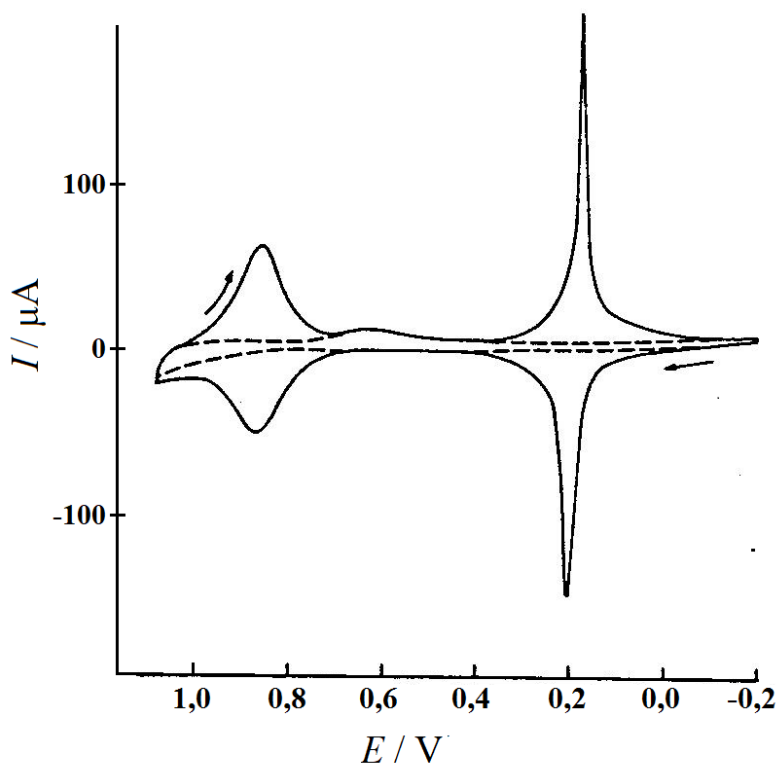
dok pri polarizaciji elektrode u anodnom smjeru dolazi do promjene koja se općenito može prikazati:



Navedene promjene popraćene su i promjenom boje filma, a posljedično tome i promjenom apsorpcijskog spektra u vidljivom području, koje odgovaraju spektrima opisanim slikom 2.4.

Redukcija filma u otopini kalijevih iona odvija se pri potencijalu od otprilike 190 mV prema SCE, a oksidacija pri otprilike 900 mV prema SCE. Mössbauerovom spektroskopijom na uzorku elektrokemijski sintetiziranog berlinskog modrila iz kalijevog heksacijanoferata(III) i izotopski obilježenog željezova(III) klorida,  $^{57}\text{FeCl}_3$ , pokazano je da se tijekom redukcije filma

berlinskog modrila (K-PB) reduciraju isključivo visokospinski  $\text{Fe}^{3+}$  ioni, a ne ferocijanidne ili ferocijanidne jedinike.<sup>[23]</sup>



**Slika 2.7.** Ciklički voltamogram berlinskog modrila deponiranog na zlatnu elektrodu u otopini kalijevih iona;  $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ .<sup>[1]</sup>

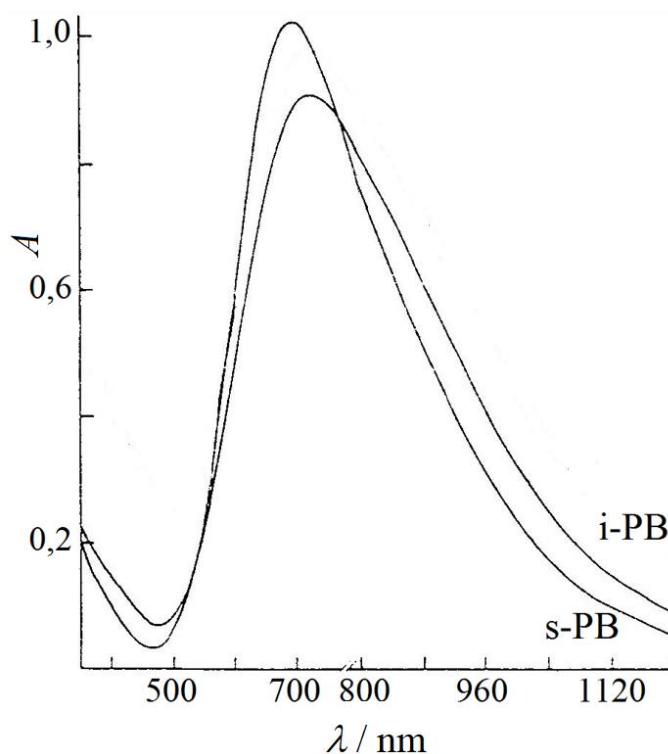
Kako bi se pri redukciji, odnosno oksidaciji filma zadržala elektroneutralnost kristalne rešetke, u reakcijama opisanim jednadžbama [2.1] i [2.2] nužno sudjeluju i neki ioni. Pritom treba razmatrati dvije međufazne granice: inertna elektroda|film, film|otopina. Na prvoj je moguća samo izmjena elektrona, dok na drugoj može doći do izmjene iona i/ili molekula vode. Moguće je zamisliti dva načina kompenzacije naboja: ulazak kationa ili izlazak aniona pri redukciji te pri oksidaciji berlinskog modrila izlazak kationa ili ulazak aniona. Elektrogravimetrijska mjerenja na kvarcnoj nanovagi<sup>2</sup> pokazala su da prilikom redukcije filma berlinskog modrila dolazi do povećanja njegove mase, koje je uvijek manje od molarne mase kationa koji ulazi u kristalnu rešetku. Uočeno se može tumačiti na dva načina: (i) istovremenim

<sup>2</sup> Uбудuće će se rabiti naziv „elektrogravimetrija“ ili kratica, EQCM.

ulaskom kationa u film i izlaskom jedne ili više molekula vode iz njega ili (ii) ulaskom protona zajedno s ulaskom alkalijskog kationa.<sup>[24]</sup>

Mjerenje mase prilikom oksidacije filma berlinskog modrila pokazalo je da iz filma izlazi kation. Međutim, jednako kao i kod redukcije filma, molarna masa vrste koja izlazi iz filma uvijek je manja od molarne mase kationa koji je u film ušao njegovom redukcijom. Ta je pojava također objašnjena na dva načina, analogna onima kojima je objašnjena redukcija filma berlinskog modrila.<sup>[24]</sup>

EDX mjerenjima ustanovljeno je da filmovi nakon ciklizacije u otopini kalijevih iona u području potencijala između 600 i -200 mV prema SCE sadrže kalijeve ione, što je još jedna potvrda tumačenju elektrogravimetrijskih mjerenja.<sup>[24]</sup> UV-VIS-NIR spektroskopija berlinskog modrila također je pokazala da filmovi prije i nakon ciklizacije u otopini kalijevih iona nisu identični (slika 2.8.)

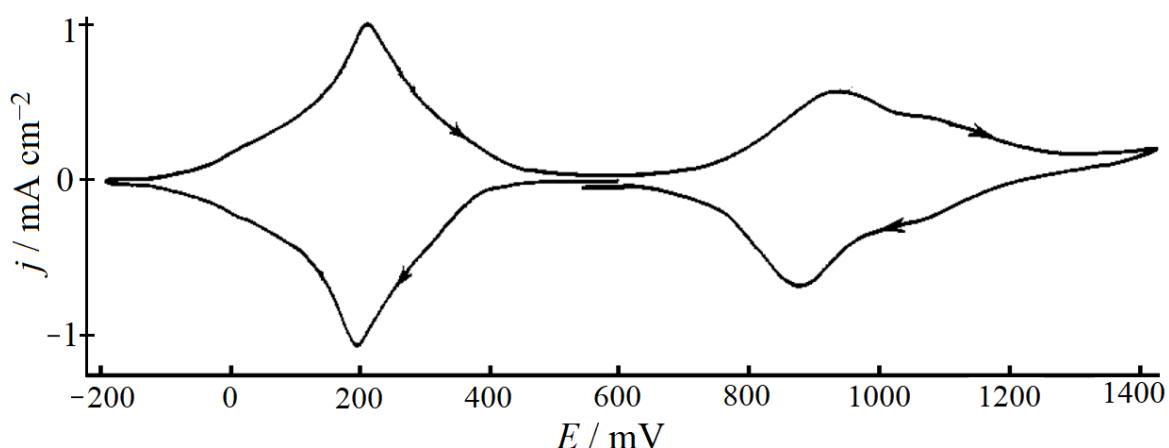


Slika 2.8. Spektar topljivog i netopljivog berlinskog modrila.<sup>[21]</sup>

Elektrokemijska redukcija i oksidacija filmova berlinskog modrila u zakiseljenoj otopini kalijevih iona elektrokemijski reverzibilan je proces, što je vidljivo na slici 2.7. Međutim, pri



redukciji berlinskog modrila na voltamogramu se javlja neuobičajeno uzak i oštar voltametrijski maksimum, nekarakterističan za elektrokemijski reverzibilne površinske procese, kod kojih širina na polovici vrha vala iznosi  $90,6 \text{ mV} / n$  ( $n =$  broj izmijenjenih elektrona u elektrokemijskom procesu). Maksimum koji nastaje pri redukciji berlinskog modrila u otopini kalijevih iona pokušalo se objasniti teorijom regularnih otopina, na čije je postojanje sugerirala sličnost u kristalnoj strukturi berlinskog modrila i berlinskog bjelila, kao i simetričnost maksimuma.<sup>[1]</sup> Pritom je izračunati parametar interakcije imao vrlo veliku negativnu vrijednost, što je upućivalo na postojanje nekih jakih privlačnih sila između jedinki berlinskog modrila i njegove reducirane forme. Te su privlačne sile pripisane interakciji između  $\text{Fe}^{\text{III}}$  i  $\text{Fe}^{\text{II}}$  iona, smještenih u susjednim jediničnim ćelijama, uzrokovanoj izmjenom elektrona između te dvije jedinke. Jedna od mogućnosti nastanka tako oštrog maksimuma pri redukciji je i fazni prijelaz, kojeg su autori odbacili zbog njegova širokog podnožja.<sup>[1]</sup> Prilikom razrade ove teorije, zanemarili su činjenicu da pod nekim drugim uvjetima sinteze (recimo, pri nižim gustoćama struje) dolazi do nastanka šireg i zaobljenijeg voltametrijskog maksimuma (slika 2.9.).<sup>[15]</sup>

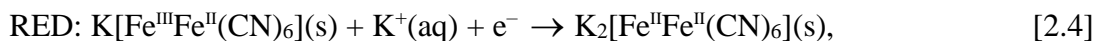


**Slika 2.9.** Ciklički voltamogram potenciostatski sintetiziranog berlinskog modrila na  $\text{SnO}_2$  elektrodi ( $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) snimljen u otopini kalijevih iona ( $c(\text{K}^+) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri  $\text{pH} = 4$ . Referentna elektroda: SCE,  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .<sup>[15]</sup>

Uzevši u obzir sve navedene eksperimentalne činjenice, elektrokemija berlinskog modrila objašnjena je na sljedeći način: u prvom redukcijском ciklusu, koji se izgledom razlikuje od ostalih, dolazi do ireverzibilnog prestrukturiranja kristalne rešetke i prelaska netopljivog u topljivo berlinsko modrilo:<sup>[24]</sup>



Redukcijom tako dobivenog filma dolazi do kemijske promjene opisane jednadžbom:



a njegova se oksidacija može opisati:

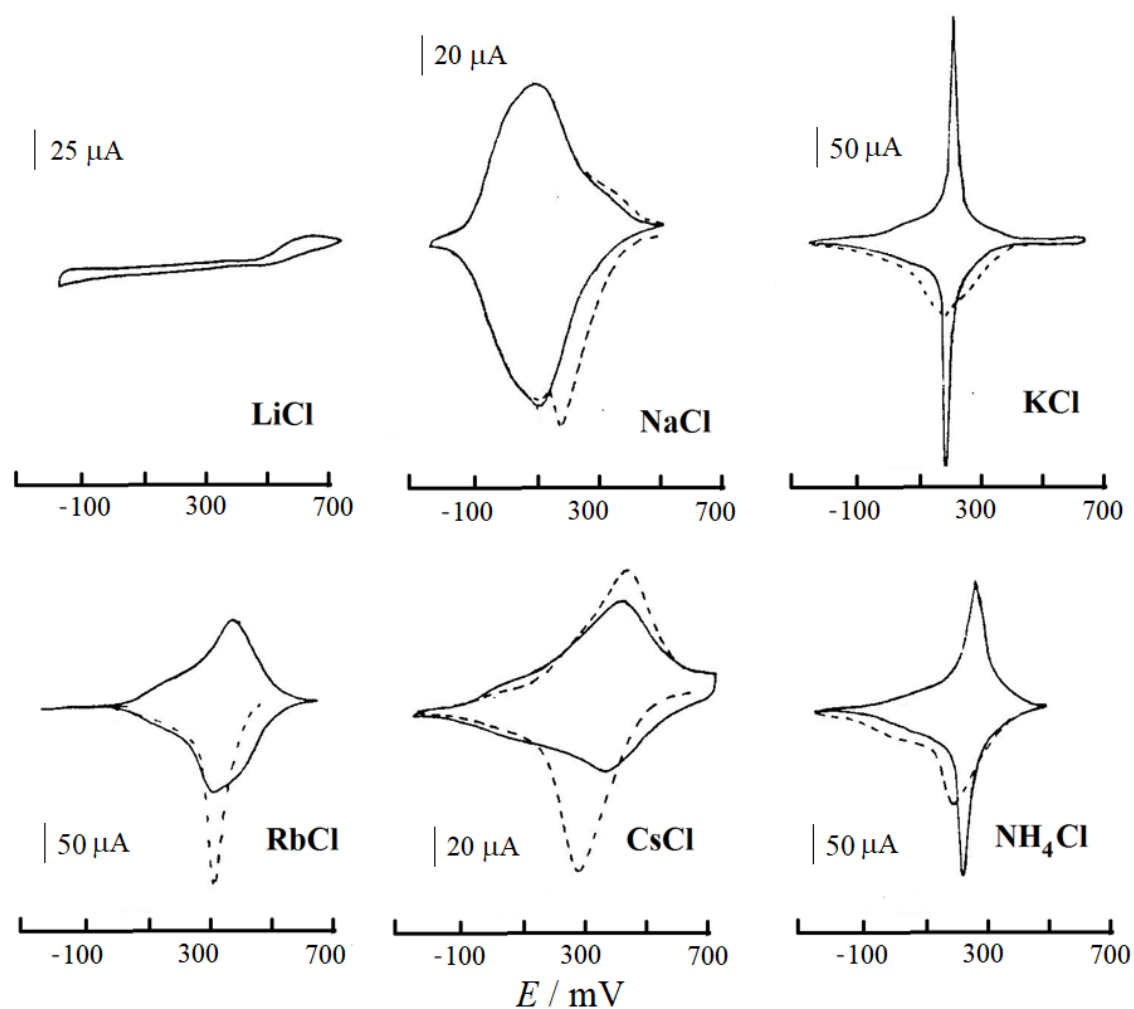


Predloženim jednadžbama u prilog ide i činjenica da koncentracija kalijevih iona u osnovnom elektrolitu utječe na izgled cikličkog voltamograma. Utvrđeno je da se  $E_{p/2}$  linearno mijenja s logaritmom aktiviteta kalijevih iona i da nagib dobivenog pravca i za redukciju i za oksidaciju berlinskog modrila iznosi 59 mV, kako je i očekivano na temelju Nernstove jednadžbe.<sup>[1]</sup>

Kako je već spomenuto, eksperimentalno je pokazano da osim kalijevih iona, tijekom elektroredukcije berlinskog modrila, elektroneutralnost mogu osigurati i drugi alkalijski kationi (izuzev  $\text{Li}^+$ ) te amonijev ion. Također je pokazano da vrsta aniona prisutnog u vanjskom elektrolitu ne utječe na izgled voltamograma dok vrsta kationa, osim na izgled voltamograma, utječe i na potencijal pri kojem dolazi do redukcije berlinskog modrila (slika 2.10.).<sup>[22,24]</sup> Budući da promjer kanala u kristalu berlinskog modrila iznosi 3,2 Å, a hidratacijski radijus natrijevog iona 184 pm ( $2r = 3,68$  Å), jasno je da cikličkom polarizacijom berlinskim modrilom modificirane elektrode ne bi dolazilo do pojave katodne i anodne struje u otopini natrijevih iona, osim ako ulasku kationa u rešetku ne prethodi potpuno ili djelomično otpuštanje njegove hidratacijske sfere. Osim što tu pretpostavku podupiru elektrogravimetrijska mjerenja,<sup>[25,26]</sup> u prilog navedenoj tvrdnji ide i položaj voltametrijskog maksimuma na cikličkom voltamogramu snimljenom u otopini različitih elektrolita. Budući da cezijev ion treba najmanju energiju za otpuštanje hidratacijske sfere, formalni potencijal redukcije berlinskog modrila u otopini cezijevih iona veći je nego za ostale navedene ione.<sup>[26]</sup> Promotri li se širina voltametrijskog maksimuma, vidljivo je da voltamogram snimljen u otopini cezijevih iona ima najširi pik, što sugerira na težu mobilnost cezija kroz film, uzrokovane njegovom veličinom.<sup>[26]</sup>

**Tablica 2.1.** Hidratacijski i ionski radijusi te entalpije hidratacije nekih monovalentnih kationa.<sup>[15]</sup>

ION	$r_{\text{hyd}} / \text{pm}$	$r_{\text{ion}} / \text{pm}$	$\Delta H_{\text{hyd}} / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Li}^+$	237	76	-519
$\text{Na}^+$	183	102	-409
$\text{K}^+$	125	138	-322
$\text{Rb}^+$	118	152	-293
$\text{Cs}^+$	119	167	-264
$\text{NH}_4^+$	125	137	-307

**Slika 2.10.** Ciklički voltamogrami berlinskog modrila u otopinama različitih elektrolita. Crtkana linija prikazuje prvi redukcijski ciklus, a puna drugi i svaki sljedeći;  $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$ .<sup>[22]</sup>

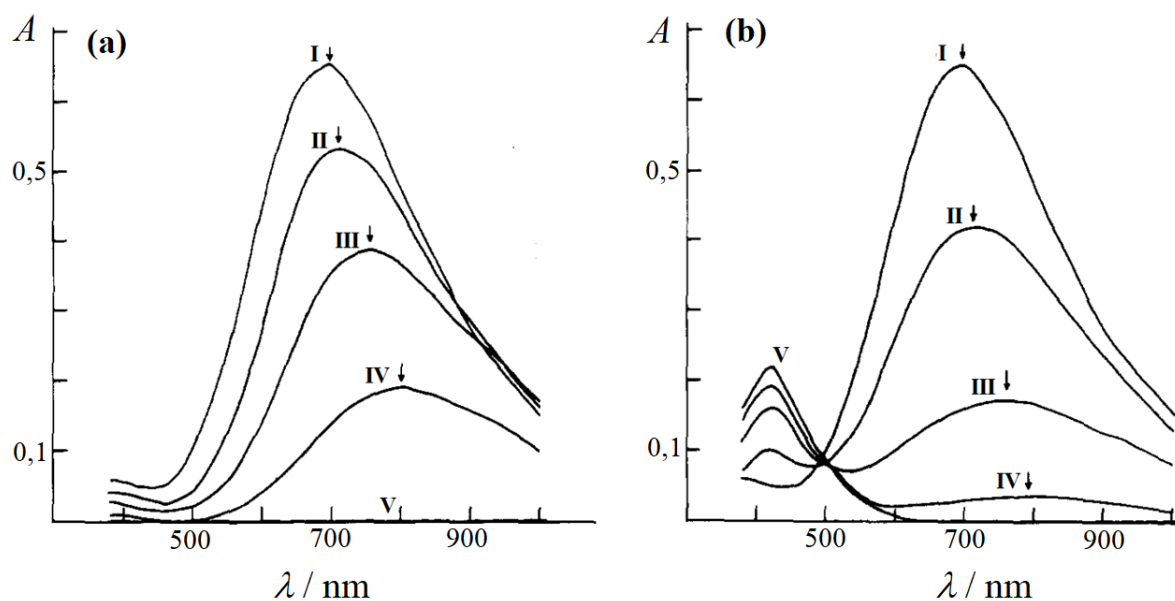
### 2.2.1. Eksperimentalna odstupanja od predloženog modela elektrokemijskog ponašanja berlinskog modrila

Jednadžbe [2.3]–[2.5], kojima je opisana elektrokemija berlinskog modrila, do određene granice mogu opisati ponašanje filmova berlinskog modrila. Međutim, pogleda li se malo detaljnije ciklički voltamogram berlinskog modrila (slika 2.9.), može se uočiti da se pri njegovoj redukciji događaju barem tri procesa: jedan prije, a jedan nakon procesa koji se odvija pri 200 mV. Vidljivo je i da se pri oksidaciji berlinskog modrila ne oksidira samo jedna vrsta, već najmanje dvije.

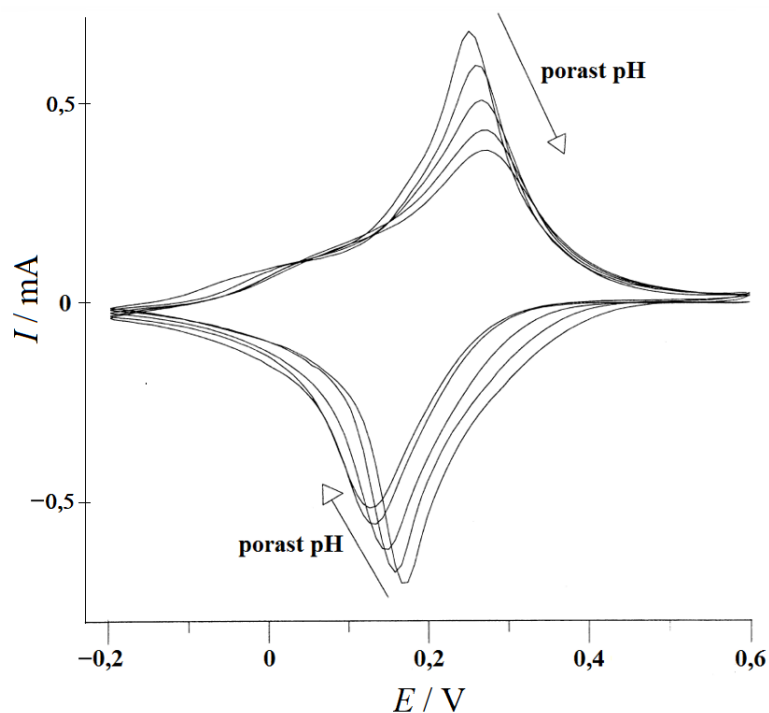
Odstupanja od predloženog modela uočena su vrlo rano, nekoliko godina nakon njegova nastanka. Tako je na temelju spektroskopskih mjerenja pretpostavljeno da je prestrukturiranje kristalne rešetke tijekom prvog redukcijskog poluciklusa samo djelomično i da je sastav filma kombinacija „netopljive“ i „topljive“ forme, odnosno da neke jedinične ćelije u kristalnoj rešetki filma i dalje imaju heksacijanoferatne šupljine.<sup>[21,22,24]</sup> Sukladno tome tumačen je i pomak apsorpcijskog maksimuma prikazanog na slici 2.8. – apsorpcijski se spektar sastoji od barem dvije komponente u kojima su željezovi ioni različito koordinirani, a koje su različito zastupljene u „netopljivom“ i „topljivom“ berlinskom modrilu.<sup>[22]</sup>

Neslaganja s predloženim modelom pokazuju i spektroelektrokemijska mjerenja. Premda su filmovi s različitom površinskom koncentracijom berlinskog modrila pokazali savršeno slaganje s Lambert-Beerovim zakonom, utvrđeno je da se on ne može primjenjivati na filmove berlinskog modrila. Naime, uzevši u obzir činjenice da niti berlinsko bjelilo, niti berlinsko žutilo ne apsorbiraju na 700 nm, redukcijom 50 % filma berlinskog modrila apsorbancija bi pri 700 nm, ako vrijedi Lambert-Beerov zakon, trebala imati upola manju vrijednost. Kao što se vidi sa slika 2.11.(a) i 2.11.(b), ti zaključci nisu u skladu s eksperimentalnim opažanjima. Pomak apsorpcijskog maksimuma i pri redukciji i pri oksidaciji berlinskog modrila te nedefiniranost izozbestične točke pri oksidaciji, upućuju na postojanje više od tri granične vrste.<sup>[27]</sup>

Daljnje nelogičnosti u predloženom modelu elektrokemijskog ponašanja berlinskog modrila uočene su prilikom promjene pH elektrolita u kojem se provodi ciklizacija. Osim što promjena pH utječe na izgled cikličkog voltamograma, utječe i na položaj voltametrijskog maksimuma (slika 2.12.).<sup>[28]</sup> Ustanovljeno je i da pri pH vrijednostima između 4,5 i 6,5 pH ne utječe značajno na voltametrijski odziv.<sup>[24]</sup> Iz prikazanog je očito da i protoni sudjeluju u elektrokemijskoj redukciji berlinskog modrila,<sup>[29]</sup> što se ne može zaključiti na temelju jednadžbe [2.4].

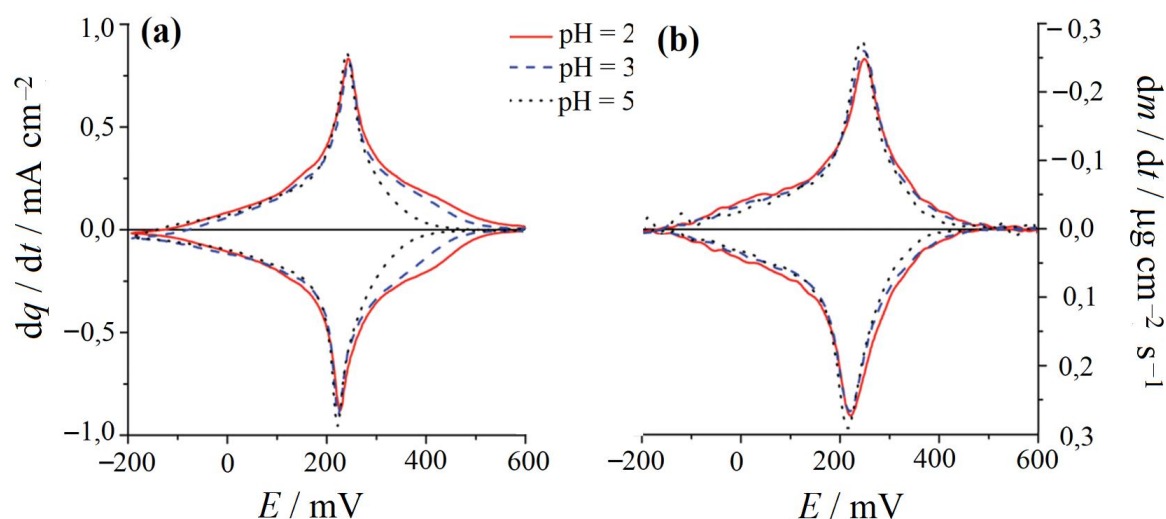


**Slika 2.11.** Apsorpcijski spektri berlinskog modrila na potencijalima pri kojima je (a) reducirano; i (b) oksidirano: (I) 0 %; (II) 25 %; (III) 50 %; (IV) 75 % i (V) 100 % berlinskog modrila.<sup>[27]</sup>



**Slika 2.12.** Ciklički voltamogrami berlinskog modrila deponiranog ina ITO elektrodu koji su snimljeni u otopini KCl koncentracije  $c(\text{KCl}) = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}$ , čiji je pH iznosio između 1,5 i 4,7. Referentna elektroda: Ag/AgCl;  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .<sup>[32]</sup>

Na nekoliko se različitih načina pokušao objasniti mehanizam redukcije berlinskog modrila koji uključuje i protone. Budući da su u filmu berlinskog modrila u tragovima pronađeni kloridni ioni čak i nakon ciklizacije u otopini kalijeva nitrata, Lundgren i suradnici su zaključili da su ti kloridni ioni vezani za ione željeza na mjestima šupljina.<sup>[22]</sup> S obzirom da oni „donose“ dodatni negativni naboj kristalnoj rešetki, autori smatraju da su upravo protoni ti koji ga kompenziraju, i to najvjerojatnije tako što se i sami vežu na Fe(III) ion u obliku  $\text{H}_3\text{O}^+$ .<sup>[22]</sup> Sljedeći su prijedlog objašnjenja dali Plichon i suradnici koji smatraju da protoni ireverzibilno ulaze u kristalnu rešetku, i to pri pozitivnijim potencijalima od događaja koji se odvija pri 200 mV, te da taj proces prestaje nakon nekoliko ciklusa. To potkrjepljuju činjenicom da se tijekom ciklizacije struja redukcije smanjuje pri potencijalima manjim od 200 mV.<sup>[29]</sup> Slično objašnjenje dali su i Garcia-Jareno i suradnici, koji uvode dodatno objašnjenje njihovoj teoriji. Budući da su elektrokemijskom impedancijom i EQCM mjerenjima (slika 2.13.) potvrdili rezultate Plichona dobivene na temelju „mirage“ efekta,<sup>3</sup> također smatraju da ioni  $\text{H}^+$  sudjeluju u elektrokemijskom procesu pri potencijalima oko 350 mV. Također kalijevim ionima pripisuju ulogu protuiona, koji tijekom redukcije berlinskog modrila izlaze iz filma, a oksidacijom



**Slika 2.13.** (A) Ciklički voltamogram berlinskog modrila deponiranog na zlatnu elektrodu snimljen u otopini KCl koncentracije  $c(\text{KCl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  pri različitim pH. (B) Derivirana krivulja promjene mase tijekom cikličke promjene potencijala na filmu berlinskog modrila pri različitim pH.  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .<sup>[30]</sup>

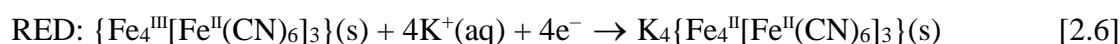
<sup>3</sup> Mirage efekt temelji se na mjerenju otklona laserske zrake u sloju otopine uz elektrodu uzrokovanog promjenom koncentracije protuiona u tom sloju, do koje dolazi jer ioni ulaze u film ili izlaze iz njega.

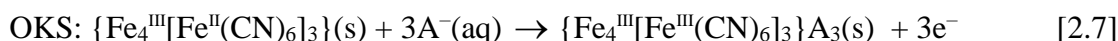
berlinskog bjelila ulaze u film. Međutim, oni smatraju da su protoni fiksirani u kristalnoj rešetki gdje omogućuju prijelaz elektrona između susjednih aktivnih Fe centara.<sup>[31,32]</sup>

Dodatnu potvrdu utjecaja pH na elektrokemijska svojstva berlinskog modrila te nelogičnosti u predloženom modelu elektrokemijskog ponašanja berlinskog modrila dala su mjerenja na interdigitaliziranoj elektrodi u svrhu određivanja prividnog difuzijskog koeficijenta elektrona unutar filma.<sup>[33,34]</sup> Ustanovljeno je da je njegova vrijednost konstantna za filmove čija je debljina između 0,25 i 1,0  $\mu\text{m}$  te da je on neovisan o prirodni kationa unutar elektrolita u kojem se elektroda polarizira. Osim toga, tijekom cikličke polarizacije elektrode uz prisutnost kalijevih iona u osnovnom elektrolitu, u filmu postoje dva elektrokemijski različita  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$  prijelaza koji se razlikuju za faktor 10 pri brzini prijenosa elektrona. Svi Fe centri koji se reduciraju pri potencijalima od 300 do 190 mV (73 % ukupnog naboja), imaju 10 puta niži prividni difuzijski koeficijent elektrona nego centri koji se reduciraju na potencijalima ispod 190 mV. Uzimajući u obzir kristalnu strukturu berlinskog modrila, autori su pretpostavili da se radi o redukciji  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  i  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^-$  vrsta, pri čemu se prva reducira na nižim potencijalima (zaključeno na temelju elektrodnih potencijala heksaaskvaferatnog(III) iona ( $E^\circ([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) = 540 \text{ mV}$ ) i heksacijanoferatnog(III) iona ( $E^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 360 \text{ mV}$ )). Budući da ta vrsta ima simetričnu strukturu, njoj je pripisana i veća brzina prijenosa elektrona.<sup>[34]</sup>

Promotrimo li proces oksidacije berlinskog modrila, također se mogu uvidjeti nelogičnosti u predloženom elektrokemijskom modelu. Prvenstveno, prema jednadžbi [2.5], oksidacijom berlinskog modrila nastaje spoj u kojem je oksidacijsko stanje oba iona željeza +3. Međutim, literaturno je općepoznato da željezov(III) heksacijanoferat(III) nije u čvrstom stanju, već da daje tamnosmeđu otopinu koja kraćim stajanjem poprima zelenu boju.<sup>[35]</sup> Dakle, ako je reakcija opisana jednadžbom [2.5] točna, film berlinskog modrila bi se tijekom ciklizacije u anodnom smjeru trebao otopiti, što nije slučaj.

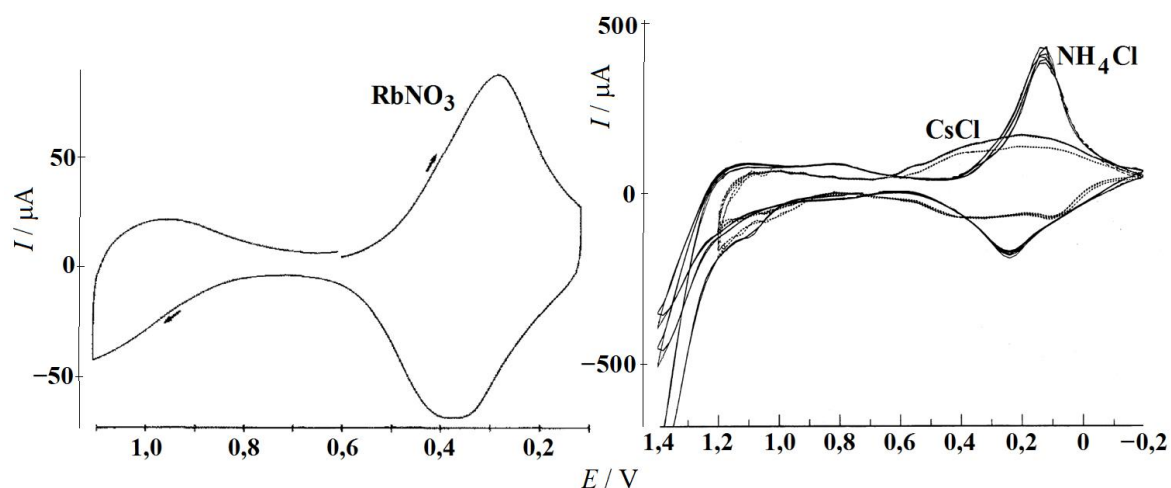
Također, uočeno je da je pri redukciji berlinskog modrila utrošeni naboj uvijek veći nego onaj pri oksidaciji.<sup>[36]</sup> Omjer površina ispod voltametrijskih krivulja za te procese iznosi oko 0,71, što je približno omjeru Fe(II) i Fe(III) iona u „netopljivom“ berlinskom modrilu. Stoga je predložen novi model elektrokemijskog ponašanja berlinskog modrila koji se može prikazati jednadžbama:<sup>[3]</sup>





Međutim, ni taj model ne opisuje dobro elektrokemijsko ponašanje berlinskog modrila, budući da je pokazano da film nakon ciklizacije u otopini kalijevih iona sadrži  $\text{K}^+$  te da oksidacijom berlinskog modrila iz filma izlazi neka pozitivno nabijena vrsta.<sup>[24]</sup>

Kako je već napisano, eksperimentalno je pokazano da se i drugi alkalijski kationi (izuzev litijevog) te amonijev ion mogu ugraditi u kristal berlinskog modrila. Međutim, oksidacija filma berlinskog modrila u prisustvu nekih od njih (točnije rubidijevog, cezijevog i amonijevog ion) nije moguća (slika 2.14.).<sup>[24,38]</sup> Uočena se pojava pokušala objasniti povećanjem parametra kristalne rešetke tijekom redukcije berlinskog modrila te njegovim ponovnim smanjenjem tijekom reoksidacije.<sup>[39]</sup> Autori navedenu tvrdnju potkrepljuju rezultatima rentgenske analize, koji su pokazali da dolazi do povećanja brida ćelije od oko 0,1 Å nakon što se berlinsko modrilo reducira, a točan iznos povećanja ovisi o veličini kationa.<sup>[40]</sup> Zbog toga kationi većeg atomnog radijusa ostaju zarobljeni u kristalnoj rešetki i u njihovoj se prisutnosti berlinsko modrilo ne može oksidirati. Međutim, navedenim se modelom ne može objasniti izostanak voltametrijskog maksimuma tijekom oksidacije berlinskog modrila u prisutnosti amonijevog iona, budući da je jednake veličine kao kalijev kation, kod kojega je oksidacijski voltametrijski maksimum prisutan (tablica 2.1.).



**Slika 2.14.** Ciklički voltamogram berlinskog modrila u vodenoj otopini rubidijevih iona (pH = 4);  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ , radna elektroda: kvarcni kristal;<sup>[24]</sup> (lijevo) te amonijevih, odnosno cezijevih (pH = 2,5);  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; radna elektroda: ITO<sup>[28]</sup> (desno).  $c(\text{M}^+) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ .

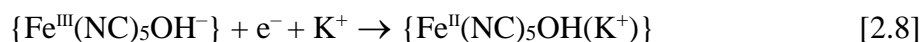


### 2.2.2. Novije spoznaje o kristalnoj strukturi i elektrokemijskom ponašanju berlinskog modrila

Unatoč svim navedenim eksperimentalnim opažanjima koja nisu mogla biti objašnjena predloženim elektrokemijskim modelom (jednadžbe [2.3]–[2.5]), fokus istraživanja filmova berlinskog modrila zadnjih je tridesetak godina prebačen na njihovu potencijalnu primjenu u elektrokromatskim uređajima,<sup>[6,41]</sup> biosenzorima<sup>[42,43]</sup> te gorivnim člancima<sup>[19,44–46]</sup> i baterijama, dok je utjecaj kristalne strukture na svojstva berlinskog modrila i srodnih heksacijanometalata stavljen u drugi plan.<sup>[44,47]</sup> U tom se vremenskom periodu pojavila samo jedna grupa istraživača, predvođena Garcia-Jarenom, koja je sustavno proučavala ponašanje filmova berlinskog modrila, a čiji su rezultati eksperimenata te izvedeni zaključci već spominjani u ovom radu.<sup>[26,30,31,48–53]</sup> Oni su također, budući da nikad nije određena kristalna struktura elektrokemijski sintetiziranog berlinskog modrila, sintetizirali 60ak filmova topljivog berlinskog modrila koji su davali voltamograme jednakih karakteristika, uklonili ih s elektrode i na sinkrotronu snimili difraktogram praha.<sup>[50]</sup> Na temelju Rietveldovog utočnjavanja strukture prema  $Fm\bar{3}m$  prostornoj grupi, zaključili su da je struktura topljivog berlinskog modrila identična strukturi netopljivog, odnosno da tijekom ciklizacije ne dolazi do prestrukturiranja rešetke. Kalijeve ione smjestili su u centar šupljine, na prazno Fe(II) mjesto,<sup>[50]</sup> međutim, budući da su strukturu riješili na temelju difraktograma slabe kvalitete i malog broja refleksa (dvadesetak), postavlja se pitanje o vjerodostojnosti njihovog rezultata.

Na temelju tako dobivenih rezultata te rezultata elektrokemijskih, elektrogravimetrijskih, impedancijskih i spektroelektrokemijskih mjerenja dolaze do zaključka da se tijekom redukcije berlinskog modrila događaju tri procesa:<sup>[30]</sup>

- proces pri 0,25 V prema Ag/AgCl elektrodi koji ovisi o pH otopine. Povezuju ga s elektrokemijom Fe mjesta smještenih neposredno uz šupljine i opisuju reakcijskim shemama:<sup>4</sup>

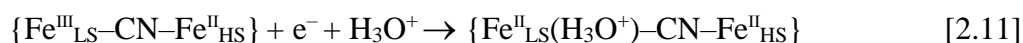


<sup>4</sup> Premda je uobičajeno cijanidni ion pisati kao  $\text{CN}^-$ , u ovom će se radu koristiti i  $\text{NC}^-$  zapis kada se želi naglasiti da je promatrani Fe centar *N*-koordiniran. Vitičaste zagrade bit će korištene kako bi se označilo da se reakcijska shema odnosi na jedan segment kristala u kojem dolazi do neke promjene.

- proces pri 0,21 V prema Ag/AgCl elektrodi kojem pripisuju elektrokemiju Fe iona koji je heksakoordiniran cijanidima:



- proces pri 0,14 V prema Ag/AgCl elektrodi kojeg opisuju jednadžbom:



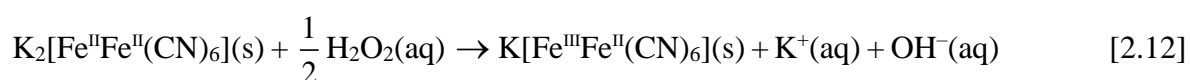
Navedenim procesima pripisuju i promjene u spektrima pa tako smatraju da za proces opisan jednadžbama [2.8] i [2.9] najvjerojatnije dolazi do promjene u spektru na 1000 nm. Promjeni na potencijalu od 0,21 V ([2.10]) pripisuju promjenu pri 690 i 1000 nm, a promjeni opisanoj jednadžbom [2.11] promjenu u spektru pri 380 nm (slike 2.9. i 2.11.I).<sup>[30]</sup>

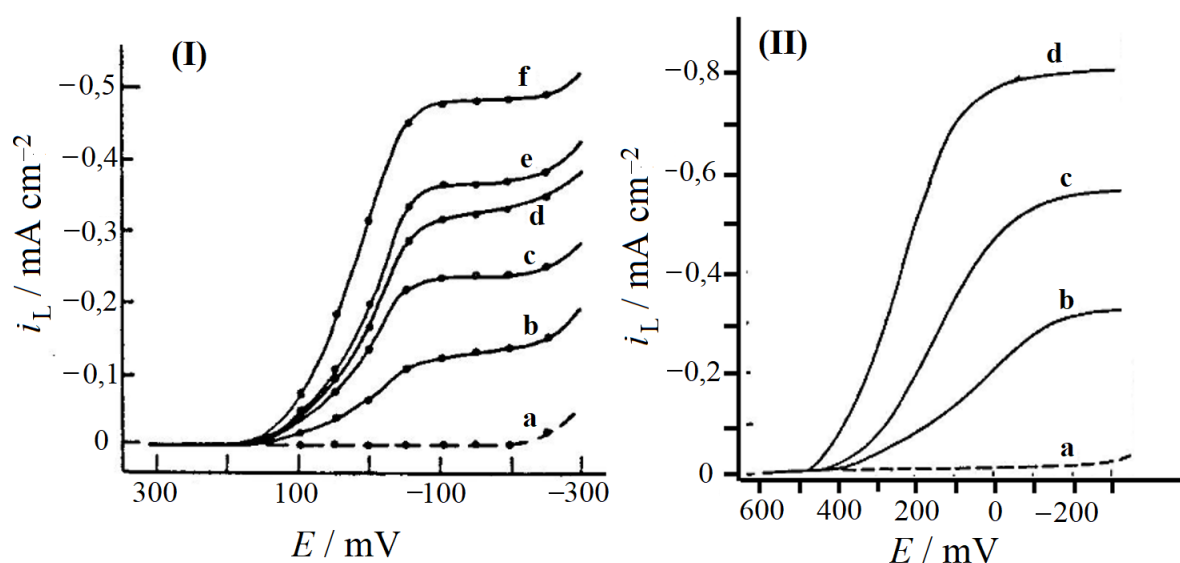
Osim grupe Garcia-Jarena i suradnika, kristalnu strukturu „topljivog“ berlinskog modrila nudi i skupina belgijskih znanstvenika, koja miješanjem vodenih otopina različitih soli sintetizira petnaestak uzoraka „topljivog“ berlinskog modrila, koji se međusobno razlikuju prema načinu sinteze i intersticijskom kationu.<sup>[54]</sup> Sintetizirani uzorci „topljivog“ berlinskog modrila kao protuion sadržavali su kalijev, natrijev ili amonijev ion. Dio uzoraka sintetiziran je izravnom metodom, miješanjem željezove(III) i odgovarajuće heksacijanoferatne(II) soli u različitim omjerima, dok je dio uzoraka preveden u berlinsko modrilo vodikovim peroksidom, nakon što je kao inicijalni produkt nastalo berlinsko bjelilo. Difrakcijom visokoenergetskog rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku određuju im kristalnu strukturu Rietveldovom metodom. Iako se (netopljivom) berlinskom modrilu pripisivala  $Fm\bar{3}m$  prostorna grupa, koja zahtijeva nasumični raspored šupljina, eksperimentalni su podaci pokazali da je strukturu točnije opisati  $Pm\bar{3}m$  prostornom grupom, budući da šupljine najčešće nisu nasumično raspoređene. Rezultati temeljeni na podacima dobivenim iz pedesetak refleksa pokazali su da je struktura topljivog berlinskog modrila u suštini jednaka strukturi netopljivog, koju su Ludi i suradnici opisali 1980. godine,<sup>[5,13]</sup> pri čemu je postojanje intersticijskih kalijevih iona posljedica kompenziranja naboja hidroksidnih iona nastalih disocijacijom molekule vode koordinirane na  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ione. Pritom su kalijevi ioni smješteni u oktante, kako su pretpostavili Keggin i Miles, a ne u centar šupljine, kamo su ih stavili španjolski istraživači.<sup>[50]</sup> Također, zaključuju da se uzorci razlikuju u veličini čestica i uređenosti kristalne rešetke i to na način da su čestice uzoraka nastalih bržom precipitacijom manje te da je vrlo moguće da imaju više od jedne šupljine po jediničnoj ćeliji.<sup>[54]</sup> Razlike u tako određenoj kristalnoj strukturi i strukturi

koju su odredili Garcia-Jareno i suradnici pripisuju, osim načinu sinteze, i razlici u kvaliteti difraktograma te broju refleksa.

### 2.3. Elektrokatalitička svojstva tankih filmova berlinskog modrila

Berlinsko modrilo pokazalo se kao dobar elektrokatalizator pri redukciji i oksidaciji određenih organskih i anorganskih molekula. Tako je, primjerice, pokazano da pri nižim potencijalima (pri kojima je na elektrodi prisutno berlinsko bjelilo) katalizira redukciju dušikova(II) oksida i ugljikova dioksida, a pri višim oksidaciju askorbata i raznih organskih tiola.<sup>[55]</sup> Također, još su sredinom osamdesetih godina prošlog stoljeća uočena elektrokatalitička svojstva berlinskog modrila pri redukciji i oksidaciji vodikova peroksida te pri redukciji molekularnog kisika.<sup>[42]</sup> Za razliku od elektrokatalitičkog djelovanja berlinskog modrila u prisutnosti askorbatnog iona, gdje se oksidacija askorbata odvija samo na površini elektrode,<sup>[55,56]</sup> pri redukciji i oksidaciji vodikova peroksida, kao i pri redukciji kisika, ustanovljeno je da se berlinsko modrilo ponaša kao 3D katalizator. Budući da molekule analita ulaze u kristal berlinskog modrila, porastom količine berlinskog modrila deponiranog na elektrodu raste i struja redukcije (slika 2.15.).<sup>[42]</sup> Također, iz eksperimentalnih je podataka vidljivo da na nemodificiranoj elektrodi redukcija kisika mjerljivom brzinom počinje na otprilike  $-250$  mV (slika 2.15.(Ia)) dok, u slučaju berlinskim modrilom modificirane elektrode do redukcije dolazi već pri otprilike  $200$  mV. Drugi pokazatelj da se berlinsko modrilo ponaša kao 3D katalizator pri redukciji kisika porast je redukcijske struje pri potencijalima negativnijim od  $-250$  mV, čemu je uzrok dolazak molekula kisika na površinu GC elektrode. Ako je vodikov peroksid supstrat, katalitički se efekt uočava pri još višim potencijalima, oko  $500$  mV. Upravo u tom području potencijala počinje i redukcija visokospinskih Fe(III) u Fe(II) ione što ukazuje na važnu ulogu Fe(II) iona u redukciji vodikova peroksida. Dakle, kako je već napisano, redukcijom berlinskog modrila nastaje berlinsko bjelilo (jednadžba [2.6]), koje zatim katalizira redukciju vodikova peroksida:





**Slika 2.15.** Redukcija kisika (I) te vodikova peroksida (II) koncentracije  $0,4 \text{ mmol dm}^{-3}$  u otopini kalijeva klorida ( $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\text{pH} = 3$  (a) nemodificiranoj GC elektrodi te na PB-modificiranim GC elektrodama pri sljedećim količinama naboja: (Ib) 2; (Ic) 2,8; (Id) 4,2; (Ie) 4,8; (If) 6; (IIb) 0,8; (IIc) 1,3 i (IId) 6,9;  $\text{mC cm}^{-2}$ .<sup>[42]</sup>

Međutim, mehanizam elektrokatalitičke redukcije vodikova peroksida nije do kraja razjašnjen. Poznato je da uključuje dva koraka:<sup>[57]</sup>

(I) adsorpcija i disocijacija vodikova peroksida na berlinsko modrilo:



(II) jednoelektronska redukcija OH radikala do hidroksidnog iona:



Pri višim koncentracijama peroksida, a posebno pri višim pH, drugi proces je taj koji određuje brzinu elektrokatalitičke reakcije.<sup>[57]</sup> Međutim, koordinacija željezovih atoma u berlinskom modrilu koji su odgovorni za elektrokatalitički efekt do sada nije ustanovljena niti je ispitano na koji se način vodikov peroksid adsorbira na film berlinskog modrila (mehanizmom vanjske ili unutarnje sfere).

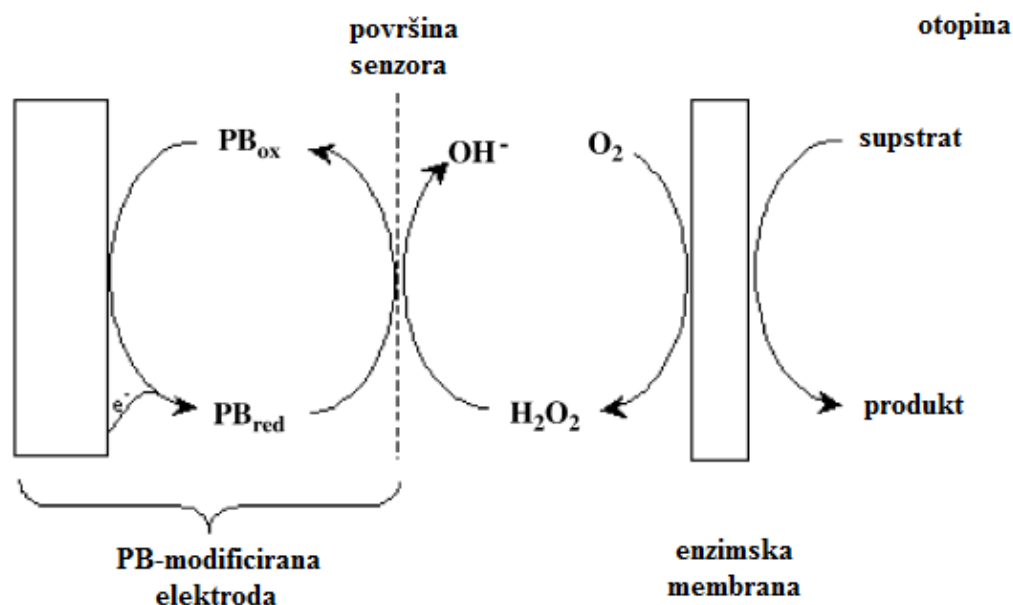
Ramanova spektroskopija na filmovima berlinskog modrila tijekom elektrokatalitičke redukcije vodikova peroksida pokazuje da su čak i pri potencijalima pri kojima bi samo berlinsko bjelilo trebalo postojati na elektrodi, prisutne obje forme – berlinsko bjelilo i berlinsko

modrilo. Relativni udio berlinskog modrila raste s povećanjem koncentracije vodikova peroksida u otopini, iz čega proizlazi da je pri višim koncentracijama supstrata prijenos elektrona kroz film taj koji određuje brzinu katalitičke reakcije.<sup>[56]</sup>

Također je pokazano da u prisutnosti vodikova peroksida, čak i pri malim koncentracijama, dolazi do degradacije filma berlinskog modrila. Ustanovljeno je da ne postoji neka minimalna koncentracija vodikova peroksida koja bi lokalno podigla pH do određene granične vrijednosti pri kojoj se film počinje degradirati, već je brzina degradacije proporcionalna koncentraciji vodikova peroksida u otopini.<sup>[58]</sup>

### 2.3.1. Primjena berlinskog modrila kao katalizatora u amperometrijskim biosenzorima

Desetak godina nakon otkrića elektrokatalitičkih svojstava berlinskog modrila za redukciju vodikova peroksida, Karyakin i suradnici razvijaju prvi glukozni amperometrijski biosenzor koji koristi berlinsko modrilo kao katalizator.<sup>[43]</sup> Nakon tog pionirskog rada, napravljen je prilično velik broj biosenzora temeljenih i na drugim oksidazama.<sup>[59]</sup> Oksidaze su enzimi koji oksidiraju supstrat nakon čega se vraćaju u osnovno stanje prijenosom elektrona na molekulu kisika pri čemu kao nusprodukt nastaje vodikov peroksid. Koncentraciju enzimskog supstrata moguće je odrediti iz smanjenja koncentracije kisika ili iz količine nastalog peroksida (slika 2.16.). Problem koji se javlja pri određivanju koncentracije nastalog peroksida je taj što je za njegovu oksidaciju potreban visok prenapon, oko 700 mV prema Ag/AgCl, pri kojem se oksidira i velik broj drugih supstanci prisutnih u realnim uzorcima (askorbatni ion, uratni ion, bilirubin...). Rješenje se pokušalo pronaći u korištenju medijatora koje bi snizilo prenapon, gdje se berlinsko modrilo pokazalo jako dobrim jer znatno smanjuje potencijal oksidacije peroksida, jednostavno ga je i jeftino sintetizirati, a uz to djeluje i kao elektrokatalizator. Međutim, problem je i dalje ostao jer se smanjio i prenapon oksidacije lako oksidirajućih interferenata, poput askorbata, čiju oksidaciju berlinsko modrilo također katalizira.<sup>[59,60]</sup> No, budući da berlinsko modrilo u reduciranom obliku (berlinsko bjelilo) katalizira redukciju vodikova peroksida, i to pri znatno višim potencijalima nego je slučaj na čistoj GC elektrodi (slika 2.15.II), napravljen je niz biosenzora baziranih na oksidazama. Iako su se takvi biosenzori pokazali dobrima u smislu granice određivanja i interferencijskog praga, do danas nije komercijalno realiziran niti jedan takav biosenzor, a glavni uzrok leži upravo u činjenici da je berlinsko modrilo nestabilno u neutralnom i lužnatom mediju te pri koncentracijama vodikova peroksida višim od 1 mmol dm<sup>-3</sup>.



**Slika 2.16.** Općeniti prikaz biosenzora baziranog na berlinskom modrilu s enzimom oksidazom.<sup>[59]</sup>

### 2.3.2. Primjena berlinskog modrila kao katalizatora u gorivnim člancima

Ekološki prihvatljive tehnologije za proizvodnju, pohranu i pretvorbu energije jedan su od izazova znanosti dvadeset i prvog stoljeća.<sup>[46]</sup> Gorivni članci, u kojima se zbiva pretvorba kemijske energije pohranjene u gorivu izravno u električnu energiju, pri čemu se kao gorivo koristi ekološki prihvatljiva, a ujedno energijom bogata tvar, nametnuli su se kao moguće rješenje energetske problema današnjice. Kao oksidans koristi se kisik, što zahtijeva uporabu spremnika s kisikom u anaerobnim uvjetima - u svemiru ili pod vodom. Međutim, kao alternativni oksidans može se koristiti i vodikov peroksid pri čemu u kiselom mediju dolazi do reakcije:<sup>[61]</sup>

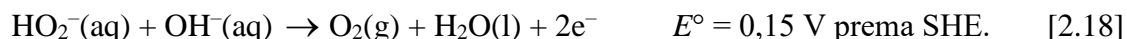


a u lužnatom se kemijska reakcija može opisati jednadžbom:



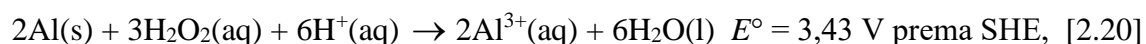
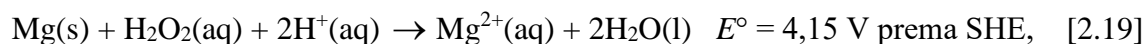
Osim što može primati elektrone, vodikov ih peroksid može i donirati:





Navedeno svojstvo omogućava da ga se istovremeno koristi i kao gorivo i kao oksidans u gorivnim člancima, što se pokazalo prikladnim iz više razloga: (i) elektrotredukcijom i elektrooksidacijom nastaju spojevi koji nisu štetni za okoliš, voda i kisik; (ii) tijekom navedenih procesa ne nastaje nikakav međuprodukt ili nusprodukt; (iii) omogućena je izrada ćelije bez membrane, što pojednostavljuje dizajn i smanjuje otpor; (iv) vodikov je peroksid manje toksičan od drugih goriva koja se koriste u gorivnim člancima, poput metanola, metanske kiseline ili hidrazina, a uz to mu je i cijena niža za proizvodnju iste količine energije.<sup>[45]</sup> Uz to, teorijski napon u kiselom mediju iznosi 1,09 V, što je komparabilno s naponom u konvencionalnim H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gorivnim člancima (1,23 V) ili onima s metanolom (1,21 V).<sup>[61]</sup>

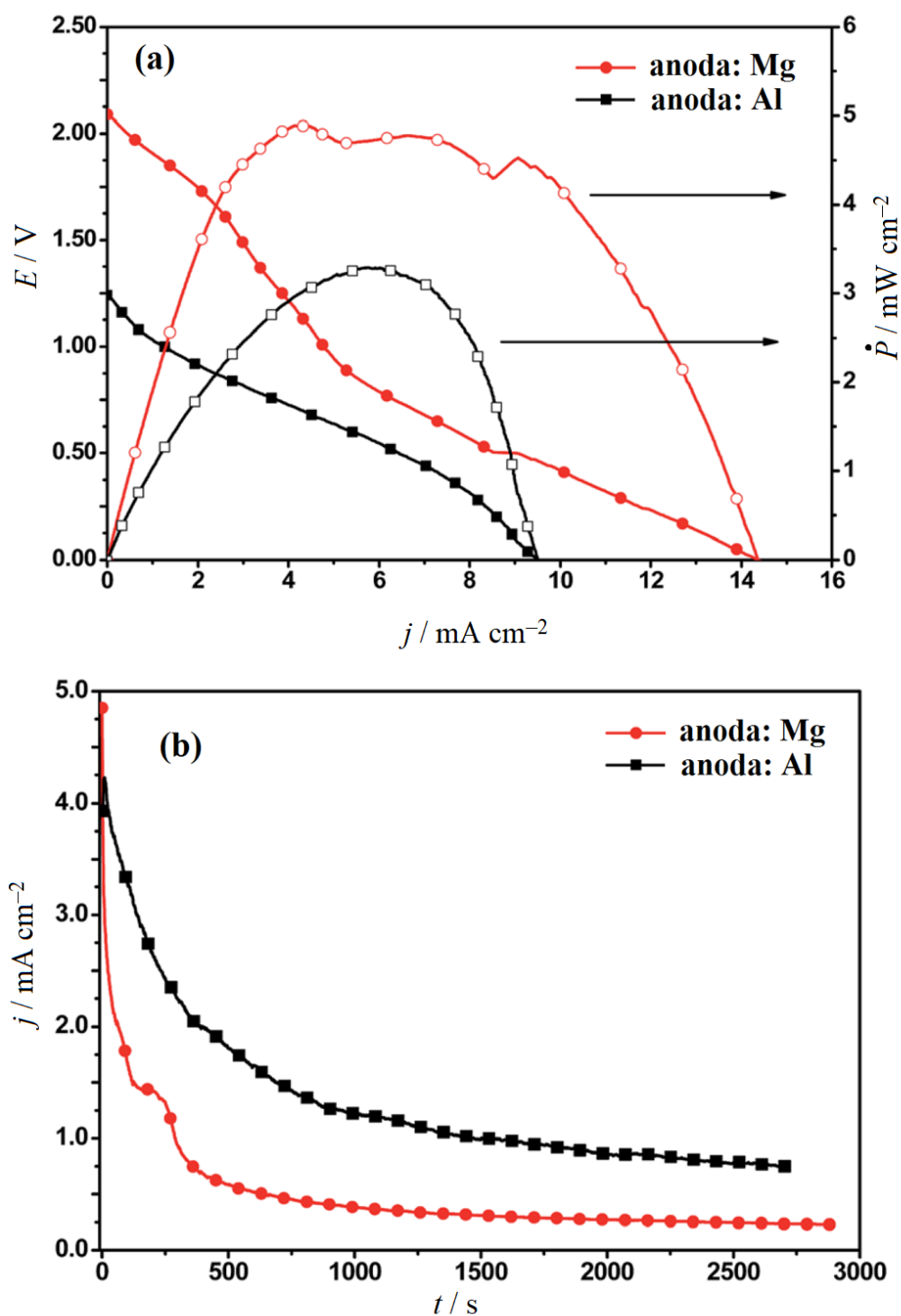
Izbor elektroda u gorivnom članku u kojem se vodikov peroksid koristi i kao gorivo i kao oksidans diktirat će potencijal otvorenog kruga i maksimalnu snagu. Korištenje efikasnog katalizatora te će vrijednosti dodatno povećati. Međutim, odabere li se anoda tako da se ona oksidira umjesto vodikova peroksida, odnosno, ako se vodikov peroksid koristi samo kao oksidans, svojstva gorivnog članka mogu se dodatno poboljšati. Primjerice, korištenje anode od magnezija ili aluminija u kombinaciji s vodikovim peroksidom dovodi do sljedećih reakcija:



pri čemu prvi članak ima specifičnu energiju 8600 W h kg<sup>-1</sup>, a drugi 17000 W h kg<sup>-1</sup>. Usporedbe radi, litij-ionske i litij-zrak baterije imaju specifičnu energiju manju od 1000, odnosno 12000 W h kg<sup>-1</sup>.<sup>[62]</sup>

Shaegh i suradnici<sup>[62]</sup> 2014. godine izradili su gorivni članak kojemu je vodikov peroksid oksidans, katoda netopljivo berlinsko modriilo deponirano na ugljikova vlakna, a anoda (gorivo) pločica magnezija ili aluminija. Eksperiment izvode u kiselom mediju (pH = 1), pri čemu koncentracija vodikova peroksida iznosi 0,5 mol dm<sup>-3</sup>. Karakteristike gorivnog članka prikazane su na slici 2.17.(a). Međutim, iako je snaga tako napravljenog članka tri puta veća od snage dobivene u prethodnim analognim eksperimentima,<sup>[46]</sup> gustoća struje značajno pada tijekom prvih 15 minuta rada članka (oko 70 %) (slika 2.17.(b)), što koči njegovu potencijalnu primjenjivost u realnim uređajima.





**Slika 2.17.** (a) Karakteristike gorivnog članka baziranog na vodikovom peroksidu koji kao katodu koristi berlinsko modriilo. (b) Kronoamperometrijske krivulje mjerene pri 1 V (u slučaju kada je Mg anoda) te 0,5 V (anoda je Al). Mjerenja su provedena u jednokomponentnoj ćeliji u kojoj je  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ , a  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .<sup>[62]</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Kemikalije i mjerni instrumenti

#### 3.1.1. Kemikalije

Sve kemikalije korištene u ovom radu bile su p.a. čistoće i korištene su bez daljnjeg pročišćavanja.

Za pripremu svih vodenih otopina korištena je deionizirana voda, a otopine koje su trebale biti deaerirane propuhane su dušikom čistoće  $x(\text{N}) = 99,996 \%$  (Messer).

#### 3.1.2. Elektrode

Voltametrijska su mjerenja, osim ako je drukčije navedeno, izvođena u troelektrodnoj ćeliji u kojoj je radna elektroda, promjera 6 mm, sačinjena od staklastog ugljika (GC), protuelektroda od platinske žice, dok je kao referentna elektroda služila kalomelova elektroda ( $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}$  ( $c = 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$ );  $E = 0,250 \text{ V}$  prema standardnoj vodikovoj elektrodi, SHE).

Kod spektroelektrokemijskih mjerenja kao radne elektrode korištene su transparentne planarne elektrode od stakla s naparenim vodljivim slojem indijeva kositrova oksida (ITO), površine  $1 \text{ cm}^2$ , kao protuelektroda čelična cjevčica, a kao referentna  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$  ( $c = 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) elektroda. Nakon svakog mjerenja, izmjerena je potencijal  $\text{Ag} | \text{AgCl}$  referentne elektrode u odnosu prema kalomelovoj elektrodi te su svi potencijali dobiveni ovim mjerenjima preračunati i u ovom radu pokazani u odnosu na kalomelovu elektrodu.

Za elektrogravimetrijska mjerenja služile su elektrode od monokristala kvarca s vodljivom površinom od naparenog sloja zlata. Površina elektrode koja je bila u kontaktu s elektrolitom iznosila je oko  $1,37 \text{ cm}^2$ , međutim, površina oscilirajućeg dijela elektrode bila je oko  $0,40 \text{ cm}^2$ . Kao protuelektroda korištena je platinska pločica, a kao referentna prethodno spomenuta kalomelova elektroda.

Elektrode u gorivnom članku bile su sačinjene od grafita promjera 1 cm (katoda) na koji je deponirano berlinsko modriilo te pločica aluminijska (anoda).

Za većinu pH mjerenja korištena je komercijalno dostupna kombinirana staklena elektroda. U slučajevima kada je mjerena promjena pH vodene otopine uzrokovana izlaskom

oksonijevih iona iz tankih filmova berlinskog modrila, kao pH elektroda korištena je staklena kombinirana mikroelektroda (Metrohm).

### 3.1.3. Mjerni instrumenti

Potenciostat VoltaLab PST050 (*Radiometer Analytical*, Francuska) korišten je za elektrokemijska mjerenja. Uređajem je upravljano putem računala na kojem je instaliran program VoltaMaster4. Spektroelektrokemijska mjerenja izvedena su i uz pomoć spektrometra USB4000 (*Ocean Optics*, USA), koji je pokretan uz pomoć programa SpectraSuite. Optička su vlakna također nabavljena od Ocean Opticsa. Spektrofotometrijska su mjerenja u UV-Vis-NIR području, izvedena na BioSpecord 200 (*Analytik Jena*, Njemačka), koji je upravljani programom WinASPECT. Za elektrogravimetrijska mjerenja je, uz potenciostat, korištena elektrokemijska nanovaga SRS QCM200 (*Stanford Research Systems*, USA). Difraktogrami tankih filmova berlinskog modrila snimljeni su rentgenskim difraktometrom za tanke filmove Siemens D5000 (*Siemens*, USA). Morfologija uzoraka dobivena je skenirajućim elektronskim mikroskopom uz izvor elektrona primjenom polja (FEG-SEM; eng. *scanning electron microscopy with a field emission gun*) mikroskopom JEOL JSM-700F (*JEOL*, Japan). Za TEM snimke korišten je a JEOL-ARM300 (*JEOL*, Japan) u TEM (eng. *transmission electron microscopy*) i HAADF (eng. *high angle annular dark field*) modu.

## 3.2. Računski postupci

Spektroelektrokemijski su podaci obrađeni u Microsoft Excelu. U računalnom programu Scilab 6.0.2. (*Scilab Enterprises*, Francuska) izmjereni spektri su korigirani za osnovni spektar. Ostali su eksperimentalni podaci obrađeni i svi su grafovi nacrtani u programu OriginPro 9.0. (*OriginLab*, Velika Britanija).

### 3.2.1. Površina ispod voltamograma

Kako bi se odredio naboj utrošen pri redukciji ili oksidaciji filma berlinskog modrila, potrebno je prvo odrediti površinu ispod voltamograma. Ona je određena tako da je na temelju rubnih dijelova voltometrijske krivulje procijenjena osnovna struja, za koju je zatim korigirana voltometrijska krivulja, a nakon toga je izračunat integral dobivene krivulje. Dijeljenjem dobivene površine s brzinom promjene potencijala dobiva se vrijednost utrošenog naboja pri redukciji / oksidaciji filma (jednadžba [3.8.]).

### 3.2.2. Voltapsorptogrami i njihove derivacije

Filmovima berlinskog modrila pri odabranim su uvjetima (različit pH ili pM;  $M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$ ), uz snimanje cikličkog voltamograma, paralelno snimani i apsorpcijski spektri. Taj je postupak omogućio da se proučava promjena apsorbanije na određenoj valnoj duljini tijekom cikličke polarizacije elektrode i na taj način dobije voltapsorptogram. Voltapsorptogram prikazuje vrijednosti apsorbanija snimljenih na određenoj valnoj duljini pri različitim potencijalima. Njegovom derivacijom dobiva se brzina promjene apsorbanije pri određenom potencijalu.

### 3.2.3. Određivanje prosječne molarne mase vrsta koje izlaze iz filma berlinskog modrila i ulaze u njega tijekom redukcije i oksidacije

Kako bi se izračunala prosječna molarna masa vrsta koje ulaze i izlaze iz filma tijekom njegove redukcije i oksidacije ( $M$ ), potrebno je izračunati kumulativnu množinu ( $n$ ), odnosno kumulativnu promjenu mase ( $m$ ). Množina je izračunata iz cikličkog voltamograma, dijeljenjem kumulativnog naboja s Faradayevom konstantom. Masa je izračunata tako da je frekvencija osciliranja izmjerena kvarenom nanovagom pomnožena s faktorom osjetljivosti dobivenim kalibracijom (poglavlje 3.7.). Iz tako dobivenih podataka izračunata je prosječna molarna masa unutar odabranog područja prema izrazu:

$$M = \frac{m(i+1) - m(i)}{n(i+1) - n(i)}. \quad [3.1]$$

#### 3.2.4. Izračun spektralnih i koncentracijskih profila različito koordiniranih $Fe^{3+}$ centara

Kristalna rešetka berlinskog modrila sadrži različito koordinirane ione željeza(III). Kao moguća metoda za razdvajanje snimljenih spektara (**SP**) na umnožak matrice koncentracija (**C**) i jediničnih spektara (**S**) nametnula se metoda evolucijske faktorske analize (EFA),<sup>[83]</sup> kombinirana s iterativnom metodom utočnjavanja dobivenih rezultata temeljenom na metodi najmanjih kvadrata.

Broj različito koordiniranih centara može se pretpostaviti iz spektroelegkrokemijskih podataka određivanjem efektivnog ranga spektralne matrice **SP**. Efektivni rang spektralne matrice izračunat je nakon što je na matrici **SP** napravljena dekompozicija po singularnim vrijednostima:

$$\mathbf{SP} = \mathbf{U} \mathbf{S} \mathbf{V}^T, \quad [3.2]$$

a zatim su izračunati logaritmi singularnih vrijednosti u dijagonalnoj matrici **S**:

$$s_i = \log(\mathbf{S}_{ii}). \quad [3.3]$$

Broj tako dobivenih vrijednosti većih od 0 u vektoru *s* daje najvjerojatniji broj neovisnih komponenata čijom se linearnom kombinacijom mogu dobiti svi podatci sadržani u matrici **SP**.

Nakon određivanja broja različito koordiniranih centara u filmu berlinskog modrila, na dobivenim je spektroelegkrokemijskim podacima napravljena tzv. *forward* i *backward* EFA, na temelju kojih su dobiveni početni koncentracijski profili različito koordiniranih centara. Nakon njihovog normaliziranja na jedinični koncentracijski profil, iz njih i matrice spektara (**SP**) izračunati su početni jedinični spektri:

$$\mathbf{S} = \mathbf{SP} \mathbf{C}^T (\mathbf{C} \mathbf{C}^T)^{-1} \quad [3.4]$$

Sve negativne vrijednosti u dobivenoj matrici **S** postavljene su na nulu, a nakon toga je ponovo izračunata matrica **C**:

$$\mathbf{C} = (\mathbf{S}^T \mathbf{S})^{-1} \mathbf{S}^T \mathbf{SP} \quad [3.5]$$

Opisanu iteraciju računanja matrica **S** i **C** potrebno je ponavljati dok se ne postigne konvergencija.

Budući da EFA, zajedno s iterativnom metodom, nije dala zadovoljavajuće rezultate, o čemu će više riječi biti u poglavlju 4.7.1., koncentracijski i spektralni profili određeni su u Microsoft Excelu pomoću dodatka Solver optimiranjem parametara Gaussovih funkcija. Eksperimentalno dobiveni spektar pri nekom potencijalu (SP), korigiran za osnovni spektar, može se prikazati kao umnožak matrice spektralnih prijelaza (**S**) i koncentracija (**C**) različito koordiniranih Fe<sup>3+</sup> centara:

$$SP = \mathbf{S} \mathbf{C} \quad [3.6]$$

Osnovnim je spektrom smatran prosječni spektar filma na elektrodi u području potencijala pri kojem film ne apsorbira u vidljivom području spektra.

Prije razdvajanja spektara, apsorbancije spektara izražene su prema valnom broju, budući da su na taj način spektri više razvučeni u području manjih valnih duljina, gdje se prijelazi teže uočavaju.

Prilikom optimiranja sljedeći su parametri bili promjenjivi: koncentracije pojedinih vrsta pri određenom potencijalu ( $c$ ), valni broj pri kojem je maksimum apsorbancije prijelaza koji uzrokuje apsorpciju ( $x_0$ ) te širina Gaussove krivulje na polovici njezine visine ( $w$ ). Molarni apsorpcijski koeficijent vrste ( $\varepsilon$ ) držan je konstantnim, budući da je umnožak njega i koncentracije predeksponencijalni član i matematički je besmisleno mijenjati oba parametra prilikom traženja najboljeg rješenja. Apsorbancija ( $A$ ) na  $n$ -tom valnom broju izračunata je prema:

$$A = \sum_{j=1}^N c_j \varepsilon_j \exp \left[ -4 \left( \frac{\nu_n - x_{0,j}}{w_j} \right)^2 \ln 2 \right] \quad [3.7]$$

gdje je  $s$   $j$  označen broj različito koordiniranih Fe<sup>3+</sup> centara ( $N$ ).

### 3.3. Elektrokemijska sinteza filmova berlinskog modrila

#### 3.3.1. Priprema površina elektroda

Prije deponiranja filmova berlinskog modrila na površine elektrode, ista je očišćena na načine opisane u sljedećim odjeljcima.

Površina elektrode od staklastog ugljika prvo je očišćena poliranjem na prahovima aluminijeva oksida (glinice) različite veličine čestica: 1  $\mu\text{m}$ , 0,3  $\mu\text{m}$  i 0,05  $\mu\text{m}$ . Nakon ispiranja deioniziranom vodom, polarizirana je u području potencijala od  $-500$  mV do 1500 mV ( $v = 100$  mV s $^{-1}$ ) (2 ciklusa) pri čemu je kao elektrolit korištena perklorna kiselina ( $c(\text{HClO}_4) = 0,1$  mol dm $^{-3}$ ). Nakon završenog eksperimenta, elektroda s filmom berlinskog modrila uronjena je u otopinu natrijeva hidroksida koncentracije  $c(\text{NaOH}) = 1$  mol dm $^{-3}$ , a zatim je mehanički staničevinom film skinut s površine. Elektroda je potom isprana deioniziranom vodom te uronjena u otopinu klorovodične kiseline ( $c(\text{HCl}) = 1$  mol dm $^{-3}$ ). Cijeli postupak je ponovljen (ispiranje vodom  $\rightarrow$  uranjanje u NaOH  $\rightarrow$  brisanje površine elektrode  $\rightarrow$  ispiranje vodom  $\rightarrow$  uranjanje u HCl). Poliranje elektrode glinicom napravljeno je nakon svakih 20ak mjerenja ili češće, u slučaju da ciklički voltamogram GC elektrode snimljen u perklornoj kiselini pokazuje prisutnost neuobičajenih voltometrijskih maksimuma.

Nakon provedenih eksperimenata na zlatnoj elektrodi, film je s elektrode maknut istim postupkom kao i s GC elektrode, izuzev poliranja.

Film berlinskog modrila s ITO elektrode odstranjen je mehanički, staničevinom natopljenom acetonom.

#### 3.3.2. Sinteza filmova netopljivog (*i-PB*) i topljivog (*M-PB*) berlinskog modrila

Filmovi netopljivog berlinskog modrila, osim ako je drukčije navedeno, deponirani su na elektrodu galvanostatski. U tablici 3.1. prikazani su uvjeti depozicije prilikom korištenja različitih radnih elektroda. Sve su depozicije provedene iz klorovodičnom kiselinom zakiseljene vodene otopine u kojoj je koncentracija kalijeva heksacijanoferata(III) i željezova(III) klorida iznosila 5 mmol dm $^{-3}$ , a  $c(\text{HCl}) = 10$  mmol dm $^{-3}$  (pH  $\approx 2$ ). Tako dobivenim filmovima pripisana je oznaka *i-PB*, koja će se koristiti u nastavku ovog rada.

**Tablica 3.1.** Uvjeti galvanostatske depozicije tankih filmova berlinskog modrila (i-PB) na površinu elektrode.

	grafit	ITO	kvarc
$A / \text{cm}^2$	0,2827	1,0	1,37
$Q / \mu\text{C}$	1505	4500	7000
$I / \mu\text{A}$	-7,0	-30	-35

Kako se i može izračunati iz tablice 3.1., gustoća struje u svim je mjerenjima bila podjednaka i iznosila između 25 i 30  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Time je u ovom je radu osigurano da su filmovi berlinskog modrila sintetizirani pri istim uvjetima, neovisno o elektrodi na koju su deponirani, istih svojstava. Odabir elektrode, kao i debljina filma, ovisili su o prirodi mjerenja: spektroelektrokemijska su mjerenja izvedena na transparentnoj ITO elektrodi, elektrogravimetrijska na kvarcnom monokristalu na koji je naparen sloj zlata, a za sva ostala mjerenja korištena je elektroda od staklastog ugljika. Gustoća naboja iznosila je oko 5  $\text{mC cm}^{-2}$ .

Tako dobiveni tanki filmovi netopljivog berlinskog modrila isprani su deioniziranom vodom te prebačeni u vodenu otopinu klorida alkalijskog metala koncentracije  $c(\text{MCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$  ili  $\text{Cs}$ ) čiji je pH podešen na vrijednost između 0 i 10. Cikličkom polarizacijom elektrode dobiveni su M-PB filmovi (uvjeti ciklizacije razlikovali su se ovisno o svrsi eksperimenta i bit će detaljno definirani kasnije).

Površinska koncentracija deponiranog berlinskog modrila izračunata je tako da je određen integral posljednjeg anodnog poluciklusa na cikličkom voltamogramu, iz kojeg je dobiven naboj, a zatim i površinska koncentracija:

$$Q = \frac{\int_{E_1}^{E_2} IdE}{\nu} \quad [3.8]$$

$$\Gamma = \frac{Q}{zFA}, \quad [3.9]$$

gdje je  $\nu$  brzina promjene potencijala elektrode tijekom njezine cikličke polarizacije,  $\int_{E_1}^{E_2} IdE$  označava površinu ispod voltamograma u području potencijala između  $E_1$  i  $E_2$ ,  $\Gamma$  površinsku koncentraciju berlinskog modrila,  $Q$  količinu proteklog elektriciteta pri sintezi filma,  $z$  broj



izmijenjenih elektrona tijekom redukcije berlinskog modrila ( $z = 1$ ; jednačba [2.4]), a  $A$  površinu elektrode.

### 3.4. Određivanje sadržaja željeza u tankom filmu berlinskog modrila

Film berlinskog modrila deponiran je na ITO elektrodu površine  $1,44 \text{ cm}^2$ , uz gustoću struje  $25 \mu\text{A cm}^{-2}$ , pri čemu je utrošeno  $8,64 \text{ mC}$  naboja. Nakon depozicije, elektroda modificirana filmom berlinskog modrila ciklički je polarizirana u otopini cezijeva klorida množinske koncentracije  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ , u području potencijala između  $700$  i  $-200 \text{ mV}$ , nakon što je  $15$  minuta stajala u istoj otopini. Cijeli je proces ponovljen tri puta kako bi se provjerila reproducibilnost i točnost mjerenja.

Tako dobiveni filmovi otopljeni su u malom volumenu (oko  $0,4 \text{ mL}$ ) koncentrirane sumporne kiseline u izvaganom platinskom lončiću. ITO elektroda isprana je izravno u lončić s oko  $1 \text{ mL}$  deionizirane vode i otopina je u lončiću isparena do suha. Stijenke ohlađenog lončića isprane su s  $1 \text{ mL}$  sumporne kiseline množinske koncentracije  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ , i alikvot (oko  $0,1 \text{ mL}$ ) otopine iz lončića prebačen je u odmjernu tikvicu od  $5 \text{ mL}$ . Alikvot je određen gravimetrijski, vaganjem mase otopine u odmjernoj tikvici i uspoređivanjem s masom otopine u Pt lončiću. Otopina u tikvici neutralizirana je dodatkom  $60 \text{ mg}$  krutog bezvodnog natrijeva acetata, ioni željeza(III) reducirani su do željeza(II) dodatkom  $0,1 \text{ mL}$   $5 \%$ -tne vodene otopine askorbinske kiseline. U tikvicu je zatim dodano  $0,1 \text{ mL}$   $1 \%$ -tne otopine  $1,10$ -fenantrolina u etanolu i tikvica je do oznake nadopunjena deioniziranim vodom. Željezo je određeno spektrofotometrijski, metodom standardnog dodatka, uz korekciju slijepom probom.

### 3.5. Ispitivanje promjene sastava elektrolita uzrokovane namakanjem tankog filma berlinskog modrila u otopini alkalijskog iona

Na grafitni je disk, promjera  $5 \text{ mm}$ , deponirano netopljivo berlinsko modrilo prema prethodno opisanoj proceduri, nakon čega je film dobro ispran vodom. Za razliku od dosadašnjih mjerenja (tablica 3.1.), na elektrodu je deponirana veća količina filma ( $52 \text{ nmol cm}^{-2}$ ), kako bi se mogla odrediti koncentracija iona od interesa. Modificirana je elektroda obložena gumenim crijevom, tako da je iznad površine modificiranog dijela elektrode ostavljen bazen, u koji je stavljeno  $400 \mu\text{L}$  prethodno propuhanog elektrolita poznatog  $\text{pH}$ . Nakon što je film dva sata bio u dodiru s otopinom elektrolita, elektrolitu je staklenom kombiniranom mikroelektrodom ponovo izmjeren  $\text{pH}$ .

### 3.6. Rentgenska strukturna analiza

Difraktogrami sintetiziranih filmova berlinskog modrila snimljeni su rentgenskim difraktometrom za tanke filmove, a pri snimanju difraktograma korištena je anoda od bakra.

Parametri ćelija sintetiziranih filmova izračunati su iz pozicija maksimuma na sljedeći način:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta} \quad [3.10]$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad [3.11]$$

Millerovi indeksi ( $hkl$ ) pripisani su difrakcijskim maksimumima na temelju literaturnih podataka.<sup>[9,46]</sup> Nagib regresijskog pravca koji opisuje točke  $d^{-2}$  u ovisnosti o  $(h^2 + k^2 + l^2)$  povezan je s konstantom ćelije  $a$  preko izraza [3.11].

### 3.7. Elektrogravimetrijska mjerenja

Istraživanja u kojima se ispitivala promjena mase filma berlinskog modrila tijekom cikličke polarizacije elektrode u otopini kalijevih ili cezijevih iona izvedena su na kvarcnom kristalu. Frekvencija kristala iznosila je 5 MHz. Platinska pločica, površine 0,9 cm<sup>2</sup>, korištena je kao protuelektroda, a kalomelova elektroda kao referentna.

Na elektrodu je, prethodno opisanim postupkom, deponirano berlinsko modrilo. Promjena frekvencije na kraju depozicije iznosila je između -1160 Hz i -1210 Hz. Na tako modificiranoj elektrodi mjerena je promjena frekvencije tijekom njezine cikličke polarizacije. Promjena frekvencije se, uz pomoć Sauerbreyove jednadžbe može povezati s promjenom mase:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad [3.12]$$

gdje je  $\Delta f$  promjena frekvencije tijekom depozicije,  $\Delta m$  promjena mase, a  $C_f$  faktor osjetljivosti kristala. Za korištenje je kristal napravljena kalibracija kako bi se izračunala vrijednost faktora osjetljivosti. Elektroda je kalibrirana kulometrijski, depozicijom određene količine srebra i mjerenjem promjene frekvencije titranja elektrode, čime je dobiven faktor  $C_f$ :

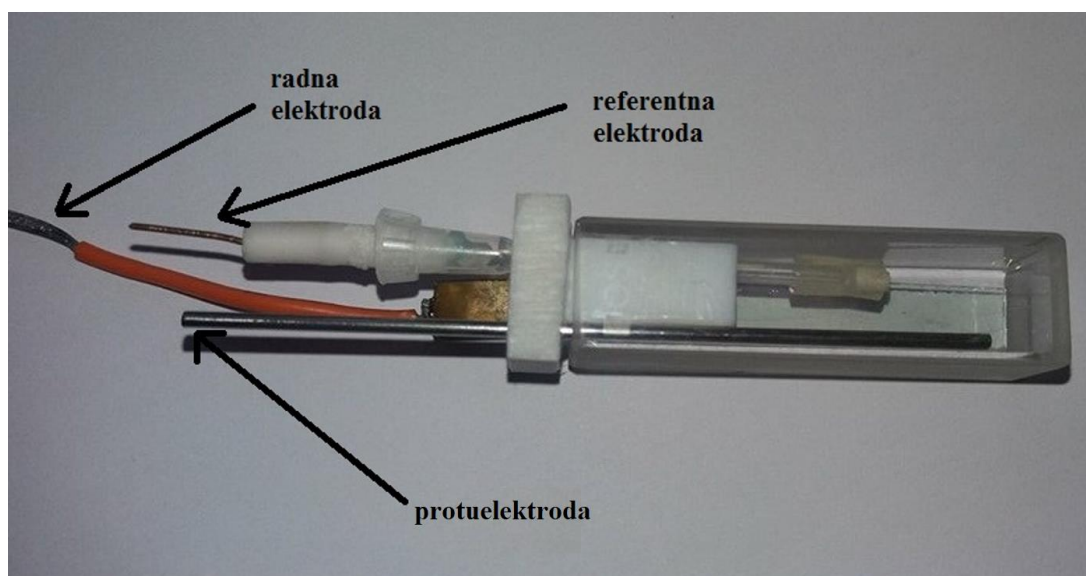
$$\Delta m = -\Delta f / (58,4 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}). \quad [3.13]$$

### 3.8. Spektroelektrokemijska mjerenja

Kako bi se ispitala promjene u elektronskim prijelazima tijekom cikličke polarizacije filma, na ITO su elektrode, dimenzija  $2 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$ , deponirani filmovi berlinskog modrila. Modificirana radna elektroda, zajedno s referentnom Ag/AgCl/KCl ( $c = 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) elektrodom i protuelektrodom načinjenom od čelika, stavljena je u kivetu u kojoj se nalazio odgovarajući elektrolit, prethodno propuhan dušikom (slika 3.1.). Tijekom mjerenja cijeli je sustav bio pod atmosferom dušika.

Korištenoj referentnoj elektrodi nakon mjerenja je u otopini u kojoj je izvedena ciklička polarizacija filma izmjeren potencijal prema kalomelovoj elektrodi i svi voltamogrami prikazani u ovom radu korigirani su za izmjereni iznos.

Spektri su snimljeni u području valnih duljina između 320 i 885 nm. Tijekom cikličke polarizacije filma u otopini alkalijskog kationa potencijal je mijenjan brzinom  $2 \text{ mV s}^{-1}$ . Svaki put novi je spektar snimljen nakon promjene potencijala za otprilike 10 mV.



Slika 3.1. Spektroelektrokemijska ćelija.

### 3.9. Voltametrijska mjerenja na rotirajućoj-disk elektrodi

Hidrodinamička mjerenja na rotirajućoj elektrodi provedena su u svrhu ispitivanja kinetike redukcije vodikova peroksida na filmovima berlinskog modrila. Kao radna elektroda korištena je disk-elektroda od staklastog ugljika promjera 6 mm, kao protuelektroda platinska žica, a kao referentna kalomelova elektroda. Hidrodinamički voltamogrami snimani su na način da je elektroda 10 s polarizirana na jednom potencijalu nakon čega je zabilježena izmjerena jakost struje. Pomicanjem potencijala za 10 mV u katodnom ili anodnom smjeru pokriveno je cijelo područje interesa (–200 do 700 mV). Brzina rotacije elektrode iznosila je 20 okretaja u sekundi (rps), osim ako je drukčije navedeno.

Kinetička konstanta redukcije vodikova peroksida na filmovima berlinskog modrila određena je prema kinetičkom modelu Andrieuxa i Saveanta.<sup>[64]</sup>

Prema spomenutom modelu, katalitička reakcija između supstrata i katalitičkih centara u filmu može se opisati jednadžbom:<sup>[64]</sup>

$$j_k^* = (1 - j / j_D) n F c \kappa k \Gamma \quad [3.14]$$

gdje  $j_k^*$  predstavlja gustoću struje koja karakterizira katalitičku reakciju,  $j$  izmjerenu gustoću struje,  $n$  broj izmijenjenih elektrona,  $F$  Faradayevu konstantu,  $\kappa$  distribucijski koeficijent supstrata između filma i otopine,  $k$  konstantu brzine katalitičke reakcije,  $c$  koncentraciju supstrata,  $\Gamma$  površinsku koncentraciju katalitičkih redoks centara, a  $j_D$  difuzijom limitiranu gustoću struje:

$$j_D = n F c D / \delta \quad [3.15]$$

pri čemu  $c$  simbolizira koncentraciju supstrata u otopini,  $D$  njegov difuzijski koeficijent u otopini, a  $\delta$  debljinu difuzijskog sloja. Budući da u filmu berlinskog modrila postoji više elektrokatalitičkih centara, uz pretpostavku da se ponašaju katalitički neovisno, parcijalna gustoća katalitičke struje svakog pojedinog centra može se iskazati kao:

$$j_{k,i}^* = (1 - j / j_D) n c F \kappa k_i x_i \Gamma \quad [3.16]$$

gdje  $x_i$  predstavlja molarni udio svakog pojedinog centra u filmu. Ukupna gustoća katalitičke struje tada iznosi:

$$j_k^* = \sum j_{k,i}^* = j_k^* = (1 - j / j_D) n c F \kappa \Gamma \sum (k_i x_i). \quad [3.17]$$

Uvede li se ukupna katalitička konstanta  $k' = \Sigma(k_i x_i)$ , jednaždba [3.17] postaje analogna jednažbi [3.14]:

$$j_k^* = (1 - j / j_D) n c F \kappa k' \Gamma \quad [3.18]$$

i može se primijeniti za računanje ukupne gustoće struje za katalitičku reakciju između supstrata i redoks centra u filmu koji ima neograničen broj redoks centara.

Difuzijski koeficijent vodikova peroksida u otopini izračunat je pomoću Koutecky-Levicheve jednadžbe:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{\text{dif}}} + \frac{1}{I_{\text{kin}}} \quad [3.19]$$

pri čemu difuzijski limitirana jakost struje iznosi:

$$I_{\text{dif}} = 0,620 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad [3.20]$$

pa se izraz [3.19] može pisati kao:

$$\frac{1}{I} = K_1 \frac{1}{\sqrt{\omega}} + \frac{1}{I_{\text{kin}}} \quad [3.21]$$

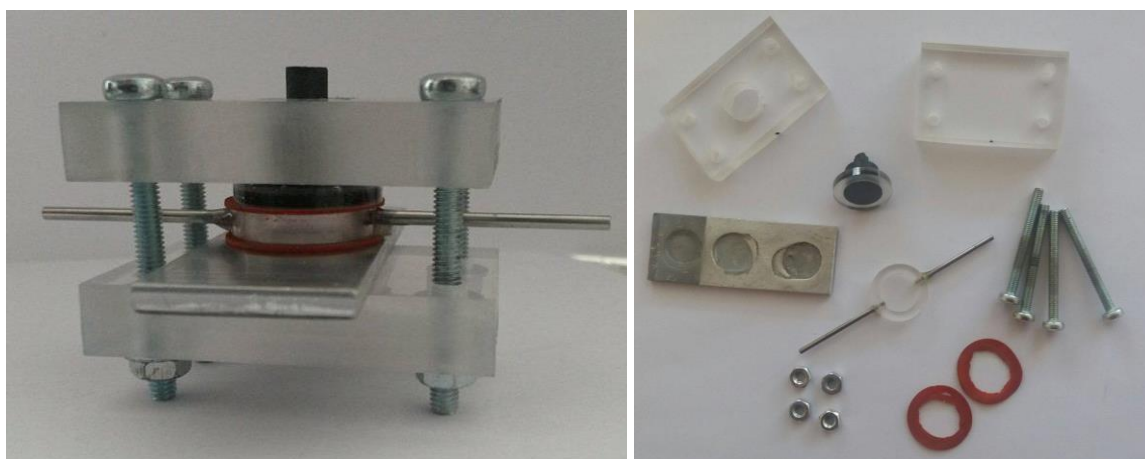
Iz konstante  $K_1$  može se izračunati difuzijski koeficijent ( $D$ ) vodikova peroksida u otopini. Pritom,  $n$  označava broj izmijenjenih elektrona tijekom redukcije vodikova peroksida ( $n = 2$ ),  $F$  Faradayevu konstantu ( $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $A$  površinu elektrode ( $A = 0,2827 \text{ cm}^2$ ),  $\nu$  kinematičku viskoznost ( $\nu(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $\omega$  kutnu brzinu rotacije elektrode ( $\text{rad s}^{-1}$ ),  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$  analitičku koncentraciju vodikova peroksida ( $\text{mol cm}^{-3}$ ), a  $I_{\text{kin}}$  kinetički limitiranu jakost struje (recipročna vrijednost odsječka pravca na y-osi).

### 3.10. Priprema gorivnog članka koji kao oksidans koristi vodikov peroksid

Gorivni članak dizajniran je i napravljen u Laboratoriju za opću i anorgansku kemiju Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu (slika 3.2.) Sastoji se od:

- dvije pločice od pleksiglasa koje drže sustav pričvršćenim
- okruglog prstena (također od pleksiglasa), koji služi kao elektrokemijska ćelija
- dvaju uskih čeličnih cjevčica smještenih na suprotnim stranama prstena koje omogućavaju protok elektrolita
- grafitne elektrode umetnute u pleksiglas koja ima funkciju radne elektrode ( $r = 0,5 \text{ cm}$ )
- aluminijske pločice koja služi kao anoda.

Na grafitnu je elektrodu galvanostatski ( $Q = 15,8 \text{ mC}$ ;  $I = -20 \text{ } \mu\text{A}$ ) deponirano berlinsko modrilu (i-PB). Mjerenja su napravljena na tri vrste tankih filmova: netopljivom berlinskom modrilu, topljivom berlinskom modrilu s kalijevim ionima u intersticijama (K-PB) te cezijevim ionima u intersticijama (Cs-PB). Uvjeti sinteze filmova topljivog berlinskog modrila, koji su dobiveni cikličkom voltametrijom i-PB filma u otopini odgovarajućeg kationa, prikazani su u tablici 3.2.



Slika 3.2. Gorivni članak.

**Tablica 3.2.** Uvjeti pripreme filmova topljivog berlinskog modrila.

film	elektrolit	Područje potencijala / mV (broj ciklusa)	$v / \text{mV s}^{-1}$
K-PB	KCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), pH = 1	600 $\Leftrightarrow$ -200 (8 $\times$ )	50
		600 $\Leftrightarrow$ -200 (2 $\times$ )	10
Cs-PB	CsCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), pH = 1	750 $\Leftrightarrow$ -50 (3 $\times$ )	10

Tako pripremljeni filmovi dobro su isprani deioniziranom vodom i elektroda je stavljena na mjesto za nju predviđeno u konstrukciji gorivnog članka. Elektrolit koji je prolazio kroz protočnu ćeliju članka sadržavao je deaeriranu klorovodičnu kiselinu ( $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i vodikov peroksid ( $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ), a u slučaju filmova u koje je insertiran alkalijski kation, i vodenu otopinu klorida odgovarajućeg alkalijskog metala ( $c(\text{MCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; M = K, Cs). Protok je iznosio  $0,5 \text{ mL s}^{-1}$ .

Otpor članka smanjivan je od  $2000 \Omega$  do  $1 \Omega$  pri čemu je mjereno njegov potencijal. Nakon što je utvrđen otpor pri kojem članak ima najveću specifičnu snagu, članak s novosintetiziranim filmom berlinskog modrila radio je pri najvećoj specifičnoj snazi 90 min tijekom kojih je, u određenim vremenskim intervalima, zabilježen potencijal članka.

Na temelju rezultata tog mjerenja, sintetizirani su novi filmovi berlinskog modrila koji su u gorivnom članku imali ulogu katode i gorivni je članak radio 20 minuta uz otpor od  $16 \Omega$  u slučaju i-PB i K-PB filmova, odnosno 90 min u slučaju Cs-PB filma. Zatim je otpor povećan na  $2000 \Omega$ , izmjeren je potencijal članka te je ponovo otpor smanjivan do  $1 \Omega$  uz mjerenje potencijala, kako bi se dobile  $E$ - $j$  i  $P$ - $j$  krivulje. Svako mjerenje ponovljeno je na tri filma, a bit će prikazane srednje vrijednosti mjerenja.

Iz izmjerenog potencijala članka ( $E$ ) u ovisnosti o narinutom otporu ( $R$ ), izračunata je gustoća struje ( $j$ ), a zatim i specifična snaga ( $P$ ):

$$j = \frac{E}{RA} \quad [3.22]$$

$$P = jE. \quad [3.23]$$

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati istraživanja u ovom radu mogu se podijeliti u dvije cjeline. Prvi dio odnosi se na morfološku, strukturnu, elektrokemijsku, elektrogravimetrijsku i spektroelektrokemijsku karakterizaciju tankih filmova berlinskog modrila dobivenih cikličkom polarizacijom tankih filmova "netopljivog" berlinskog modrila u otopinama koje sadrže natrijeve, kalijeve ili cezijeve ione. Karakterizacija filmova berlinskog modrila potvrdila je sastav filma na elektrodi. Iz elektrogravimetrijskih mjerenja identificirane su vrste koje u određenom području potencijala ulaze u film i iz njega izlaze tijekom elektrokemijske redukcije filma. Iz spektroelektrokemijskih podataka u filmovima berlinskog modrila koji su prethodno ciklizirani u otopinama natrijevih, kalijevih i cezijevih iona pri  $\text{pH} = 2$  uspoređen je udio  $\text{FeN}_6$  i  $\text{FeN}_{6-x}\text{O}_x$  koordiniranih centara.

Ponašanje Cs-PB filmova pokazalo se zanimljivim za proučavanje, budući da je u prisutnosti cezijeva kationa, u usporedbi s prisutnošću drugih alkalijskih kationa, film berlinskog modrila pokazao najbolju elektrokatalitičku aktivnost prema vodikovu peroksidu. Stoga će u drugom dijelu rezultata biti opisane karakteristike elektrokatalitičkog djelovanja modificiranih filmova berlinskog modrila prema vodikovu peroksidu te određene kinetičke konstante za redukciju vodikova peroksida na K-PB i Cs-PB filmu pri  $\text{pH} = 2$ . Dobiveni rezultati protumačeni su na temelju podataka opisanih i protumačenih u prvom dijelu Rezultata i rasprave.

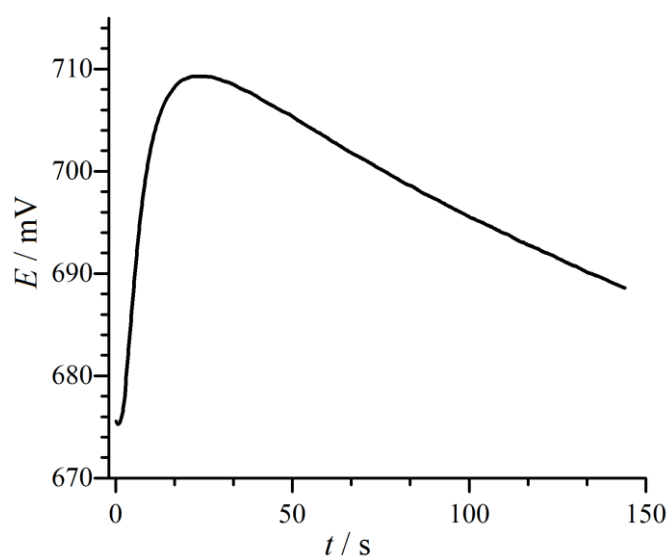
Na kraju ovog poglavlja bit će prikazane karakteristike konstruiranog gorivnog članka koji tijekom rada koristi Cs-PB te uspoređene s onima koji koriste i-PB i K-PB, a koji su do sada korišteni.<sup>[45,46,65]</sup>



#### 4.1. Sinteza filma netopljivog berlinskog modrila (i-PB)

Filmovi berlinskog modrila galvanostatskom su depozicijom sintetizirani na površini elektrode. Uvjeti depozicije ovisili su o površini i vrsti elektrode, kako je i opisano u Eksperimentalnom dijelu ovog rada (poglavlje 3.10.). Film je sintetiziran iz otopina kalijeva heksacijanoferata(III) i željezova(III) klorida čiji je pH podešen na 2. Miješanjem tih otopina nastaje smeđi kompleks, željezov(III) heksacijanoferat(III) formule  $[\text{FeFe}(\text{CN})_6]$ , koji je topljiv u vodi.<sup>[70]</sup> Redukcijom dobivenog kompleksa nastaje film netopljivog berlinskog modrila.

Na slici 4.1. prikazana je tipična  $E-t$  krivulja dobivena tijekom depozicije filma. Potencijal elektrode tijekom depozicije se polagano smanjuje, a u svim se eksperimentima kreće između 720 i 680 mV. Usporedivši taj potencijal s potencijalom redukcije željezovih(III) iona ( $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 770 \text{ mV}$ ), odnosno heksacijanoferatnih(III) iona ( $E^\circ ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 360 \text{ mV}$ ) ( $E^\circ (\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg} / \text{KCl} (c = 3,5 \text{ mol dm}^{-3})) = 238 \text{ mV}$ ), jasno je da netopljivo berlinsko modrilo nastaje redukcijom kompleksa, a ne neke od komponenti iz kojih je navedeni kompleks sintetiziran.



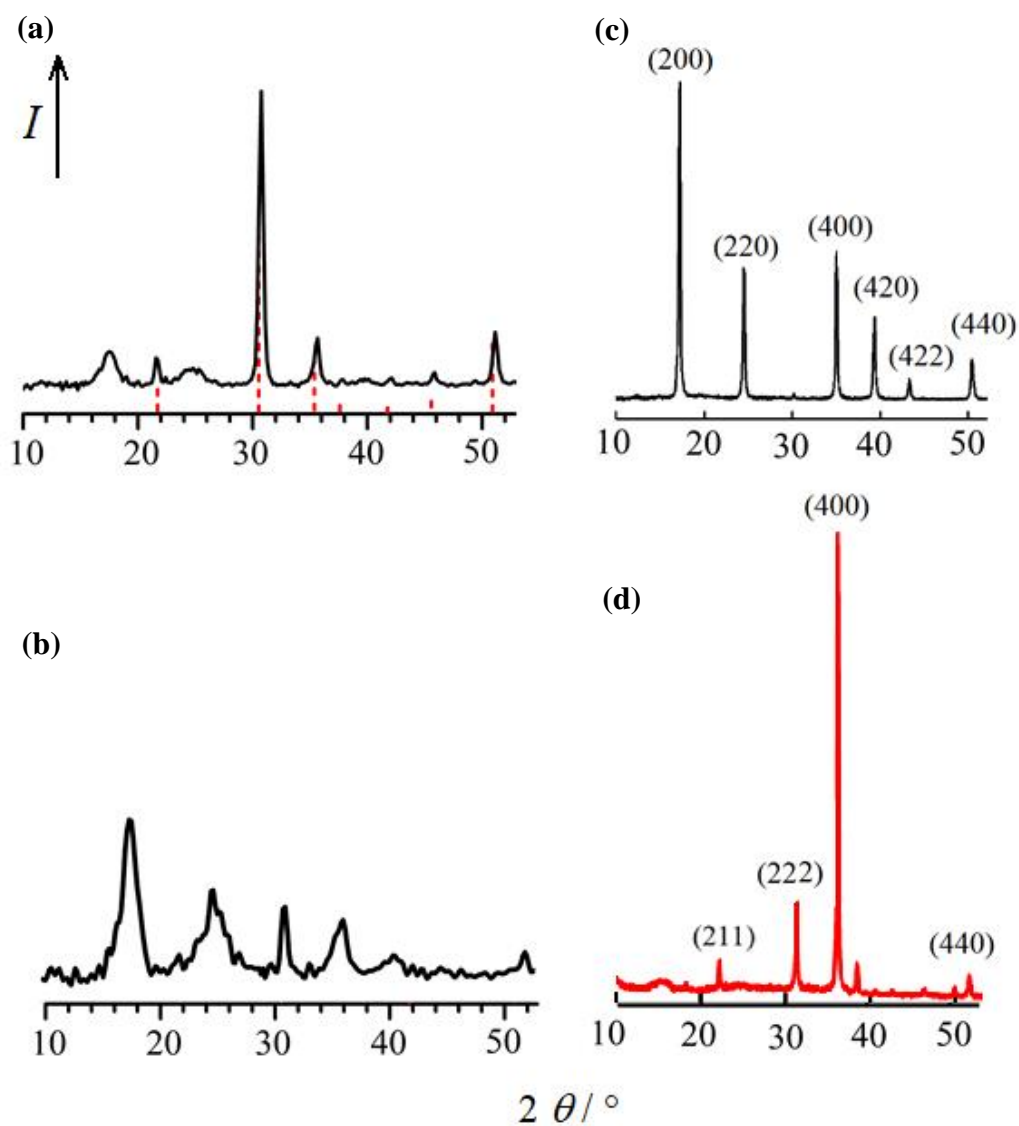
**Slika 4.1.** Kronopotenciometrijska krivulja snimljena tijekom galvanostatske depozicije netopljivog berlinskog modrila na GC elektrodu iz otopine sastava:  $c(\text{FeCl}_3) = c(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ ;  $j = 25 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ .

## 4.2. Rentgenska i spektroskopska karakterizacija filma netopljivog berlinskog modrila

Na ITO elektrodi deponiran je film berlinskog modrila na način opisan u prethodnom poglavlju te je karakteriziran difrakcijom rentgenskog zračenja snimljenom pod malim upadnim kutem (GIXRD, eng. *grazing incidence XRD*). Snimljena su dva difraktograma (Slika 4.2.(a) i 4.2.(b)), pri čemu je drugi, prikazan na slici 4.2.(b) snimljen pod još manjim kutem nego onaj prikazan na slici 4.2.(a), kako bi se dosegnuo kritični kut za film berlinskog modrila. Usporedivši prvi difraktogram (Slika 4.2.(a)) s literaturno dostupnim difraktogramom ITO nanožice (slika 4.2.(d)) može se vidjeti da su najintenzivniji refleksi posljedica difrakcije rentgenskog zračenja na podlozi, a ne na filmu. Usporedivši intenzitete refleksa pri  $31,0^\circ$  i  $35,6^\circ$  dobivene snimanjem pri većem (4.2.(a)) i manjem (4.2.(b)) upadnom kutu, može se zaključiti da je refleks pri  $35,6^\circ$  pri manjem upadnom kutu uzrok difrakcije na berlinskom modrilu, a ne na ITO elektrodi. Isto vrijedi za refleks pri  $51,1^\circ$ . Dakle, na difraktogramu snimljenom pri malom upadnom kutu može se razlučiti pet difrakcijskih maksimuma; pri  $2\theta$  vrijednostima navedenima u tablici 1 te još jedan dodatni maksimum, pri  $2\theta = 31,0^\circ$ . Usporedivši navedene difrakcijske maksimume s literaturno dostupnima (slika 4.2.(c) i (d)),<sup>[9,66]</sup> dolazi se do zaključka da se svi navedeni u tablici poklapaju s difrakcijskim maksimumima netopljivog berlinskog modrila, dok se onaj pri  $31,0^\circ$  preklapa s maksimumom indijeva oksida te je on stoga pripisan ITO elektrodi. Također, relativno velika širina difrakcijskih maksimuma upućuje na vrlo malu veličinu čestica koje čine film berlinskog modrila.

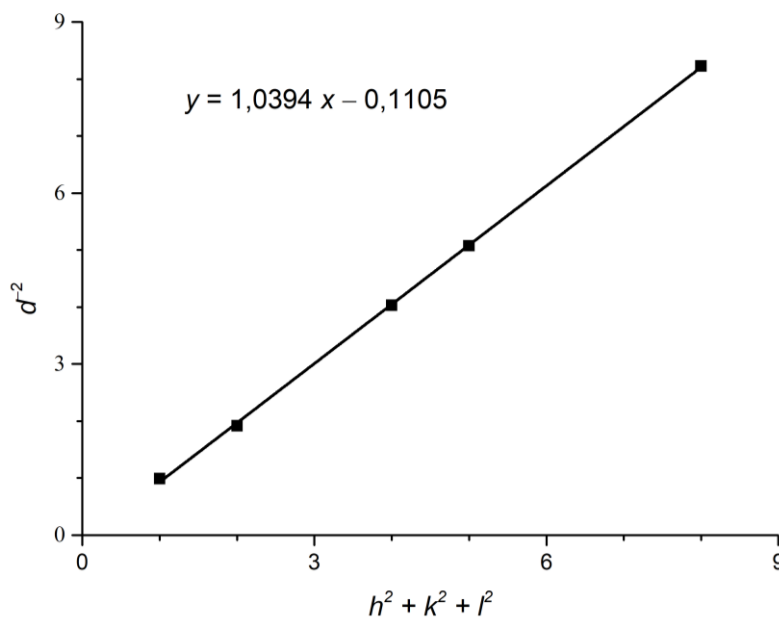
**Tablica 4.1.** Asignacija difrakcijskih maksimuma dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na sintetiziranom filmu, prema slici 4.2.<sup>[5]</sup>

$2\theta / ^\circ$	$(hkl)$	$d / \text{nm}$
17,6	(100)	1,005
24,5	(110)	0,723
35,6	(200)	0,498
40,0	(210)	0,444
51,1	(220)	0,349



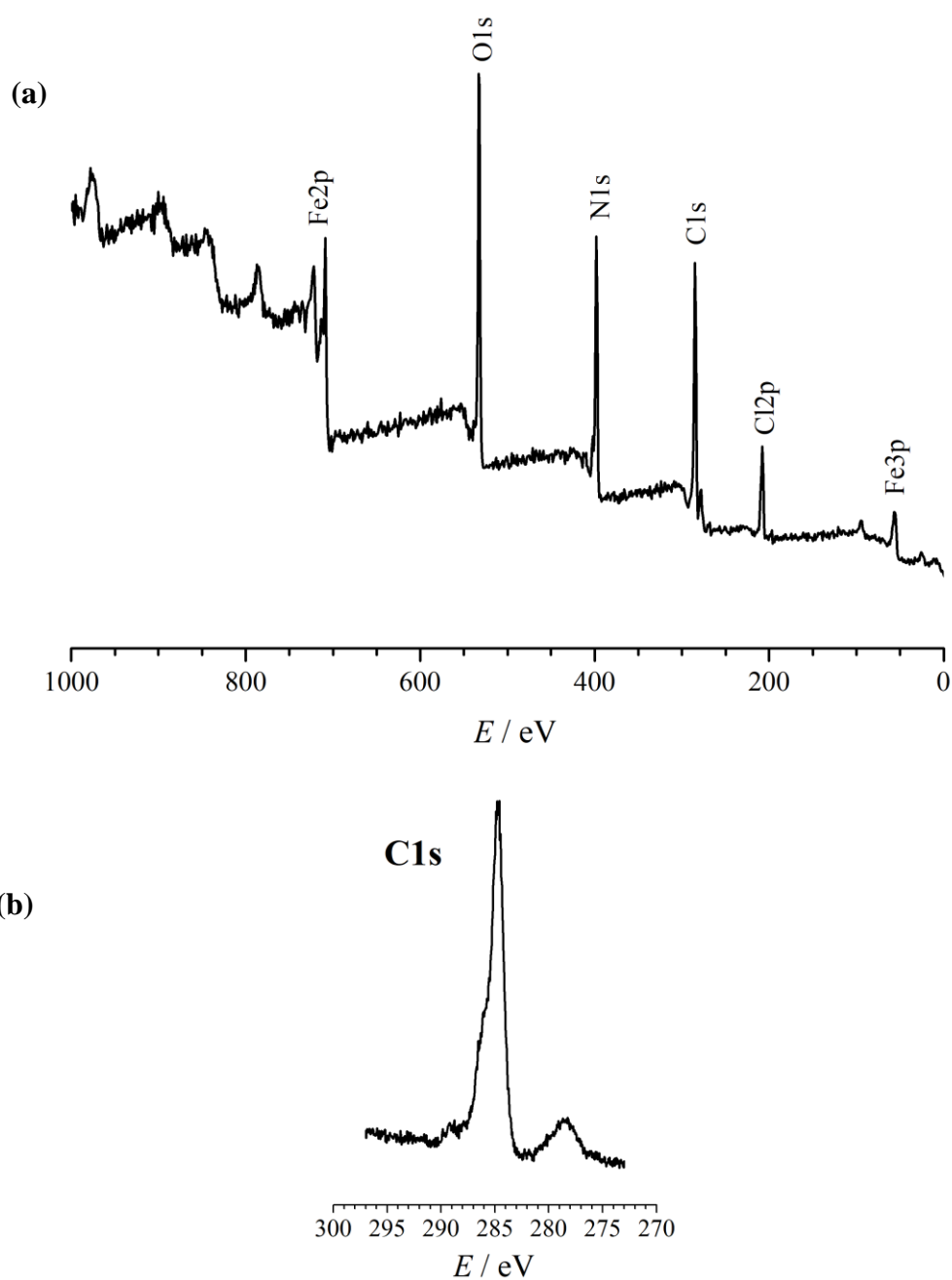
**Slika 4.2.** Difraktogrami sintetiziranog filma berlinskog modrila ( $j = 30 \mu\text{A cm}^{-2}$ ,  $\Gamma = 4,5 \text{ mC cm}^{-2}$ ) (a) snimljenog pod velikim kutem; (b) snimljenog pod malim kutem; (c) netopljivog berlinskog modrila;<sup>[9,67]</sup> (d) ITO nanožice.<sup>[66]</sup>

Iz dobivenih  $2\theta$  vrijednosti i pripisanih Millerovih indeksa izračunata je konstanta ćelije sintetiziranog filma (slika 4.3.) prema relaciji [3.11]. Ona iznosi 9,8 Å dok je literaturna vrijednost konstante ćelije berlinskog modrila 10,17 Å.<sup>[5]</sup> Odstupanje od literaturne vrijednosti može se protumačiti lošom kvalitetom difrakcijske slike, kao i mogućom kontrakcijom rešetke radi minimiziranja površinske energije (mala veličina čestica, oko 10 nm).



**Slika 4.3.** Pravac dobiven iz difrakcijskih podataka na filmu berlinskog modrila prema relaciji [3.11].

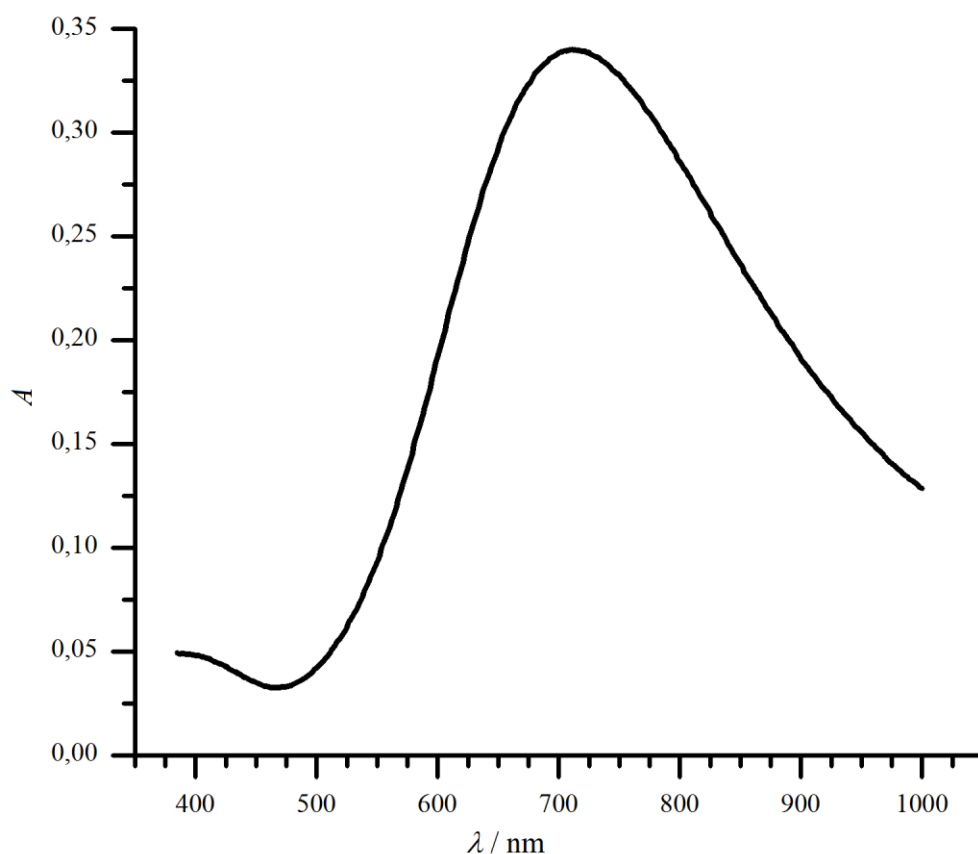
Sintetizirani je film karakteriziran i rentgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS). Na XPS spektru snimljenom u širokom području energija vezanja mogu se uočiti signali svih elemenata prisutnih u filmu berlinskog modrila prisutnom na elektrodi nakon depozicije.<sup>[68,69]</sup> Izostanak signala pri otprilike 293–294 eV upućuje na činjenicu da se u filmu ne nalaze ugrađeni kalijevi ioni, kojih je u otopini bilo tijekom sinteze filma. Navedeno se bolje uočava na visokorezolucijskom XPS spektru snimljenom u području energija vezanja između 278 i 298 eV (slika 4.4.(b)). Također, na visokorezolucijskom spektru snimljenom u regiji koja odgovara C1s signalu može se uočiti rascjepkanost maksimuma, koji je posljedica postojanja oksidacijskih površinskih skupina.



**Slika 4.4.** XPS spektri filma berlinskog modrila ( $j = 25 \mu\text{A cm}^{-2}$ ,  $\Gamma = 5,3 \text{ mC cm}^{-2}$ ) (a) u širokom području energija vezanja; (b) visokorezolucijski spektri snimljeni u području koje odgovara C1s signalu.

Sintetiziranom je filmu berlinskog modrila snimljen i spektar u vidljivom i bliskom infracrvenom području (između 380 nm i 1000 nm). Najizraženiji apsorpcijski maksimum može se uočiti pri valnoj duljini od  $\lambda = 715$  nm, a jedan manji javlja se pri valnim duljinama manjim od 380 nm. Upravo je taj izraženi maksimum uzrok karakteristične plave boje berlinskog modrila.

Tako dobiveni spektar usporediv je s literaturnim spektrima berlinskog modrila, za koje se navodi da ih karakterizira široka apsorpcijska vrpca na valnim duljinama između 700 i 730 nm.<sup>[1,21]</sup>



**Slika 4.5.** Apsorpcijski spektar filma berlinskog modrila ( $j = 30 \mu\text{A cm}^{-2}$ ), debljine oko 100 nm, deponiranog na transparentnu ITO elektrodu. Spektar pri kraćim valnim duljinama nije prikazan zbog intenzivne apsorpcije materijala elektrode u tom području.

Na temelju prethodno opisanih rezultata karakterizacije dobivenog filma te usporedbe s literaturnim podatcima, može se zaključiti da se tijekom polarizacije elektrode u zakiseljenoj otopini kalijeva heksacijanoferata(III) i željezova(III) klorida ( $\text{pH} \approx 2$ ), uz gustoću struje između 25 i 30  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , na elektrodi deponira tanki film koji po sastavu odgovara tzv. netopljivom berlinskom modrilu (i-PB). Drugim riječima, dobiveni film ne sadrži intersticijski kation  $\text{K}^+$ , što je u skladu s literaturnim podatcima.<sup>[13,50,54]</sup> Proces depozicije može se opisati sljedećom jednadžbom kemijske reakcije:<sup>[70]</sup>



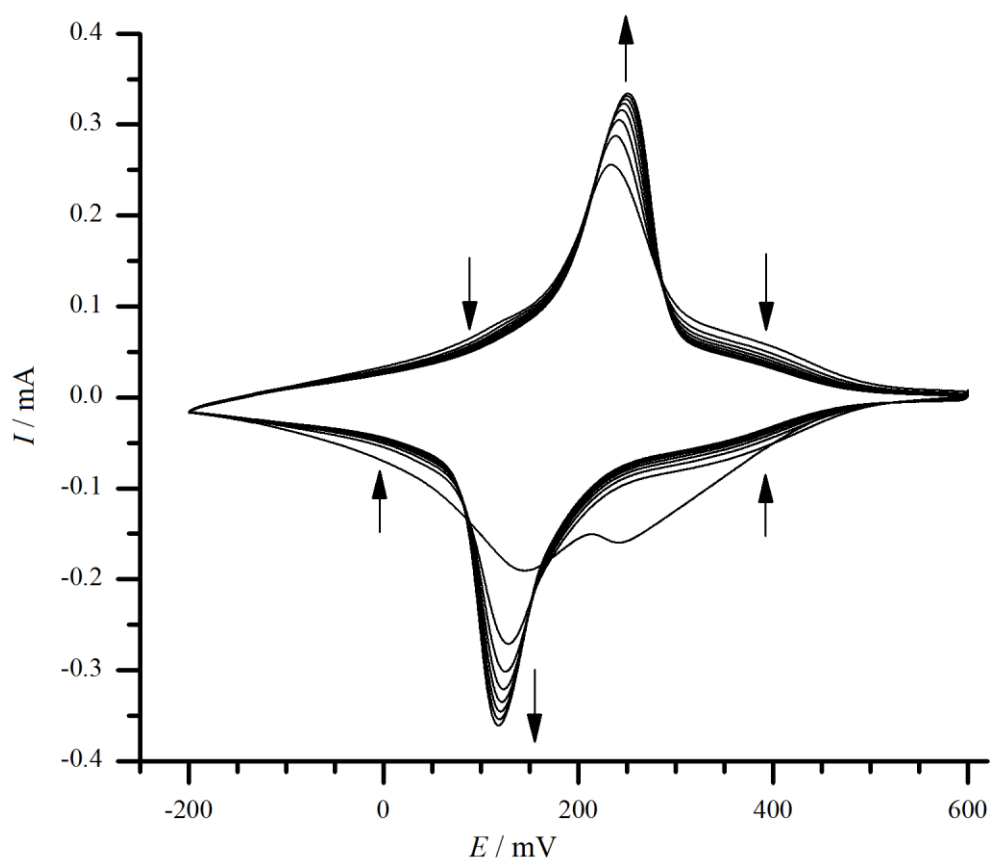
Također, poznato je da je tako sintetizirani film berlinskog modrila elektroaktivan.<sup>[22]</sup> Nakon depozicije filma na elektrodu, film tijekom cikličke polarizacije elektrode pokazuje elektrokemijsku aktivnost u otopini kationa alkalijskog metala (izuzev litija) ili amonijeva iona, u području potencijala koji odgovara redoks prijelazu para PW/PB.<sup>[22]</sup> Pritom dolazi do strukturne transformacije filma, tijekom koje se u rešetku ugrađuju intersticijski monovalentni kationi.<sup>[53,71,72]</sup> Budući da detalji te transformacije literaturno nisu jednoznačno objašnjeni, u ovom je radu taj proces detaljnije istražen, jer se smatralo da svaki model strukture PB koji tumači njegovo elektrokemijsko i elektrokatalitičko ponašanje treba biti usklađen s eksperimentalnim činjenicama uočenim tijekom elektrokemijski inducirane transformacije i-PB u oblik berlinskog modrila koji u svojoj strukturi sadrži intersticijske katione.

Izbor eksperimentalnih metoda kojima se u vodenim otopinama *in situ* i u realnom vremenu mogu pratiti strukturne promjene tijekom polarizacije tankih filmova (10–100 nm) deponiranih na površinu elektrode nije velik. U ovom radu korištena je kombinacija spektroelektrokemijskih mjerenja u UV-VIS području spektra s elektrogravimetrijskim metodama. Prvospomenuta metoda, kroz promjene u elektronskim spektrima filma, daje indirektan uvid u strukturne promjene koje se u filmu događaju, dok druga, praćenjem promjene mase filma, daje informaciju o stabilnosti filma te o ugrađivanju protuiona u film (odnosno o njihovu izlasku iz filma). Kao što je već spomenuto, u otopini litijevih iona film berlinskog modrila nije elektrokemijski aktivan, dok je elektrokemijsko ponašanje filma u otopini rubidijevih i cezijevih iona vrlo slično.<sup>[42]</sup> Upravo je iz tih razloga proučavano ponašanje filma u otopinama natrijevih, kalijevih i cezijevih iona. U literaturnom pregledu ovog rada već je spomenuto da je do sada najviše proučavana elektrokemija berlinskog modrila u prisutnosti kalijevih iona, budući da je tako dobiveni voltamogram najbolje definiran. Njegova je

elektrokemija detaljno opisana u poglavlju 2.2. pa će ovdje sažeto biti ilustrirane samo osnovne značajke, nužne za daljnju razradu rezultata mjerenja.

### 4.3. Elektrokemija berlinskog modrila

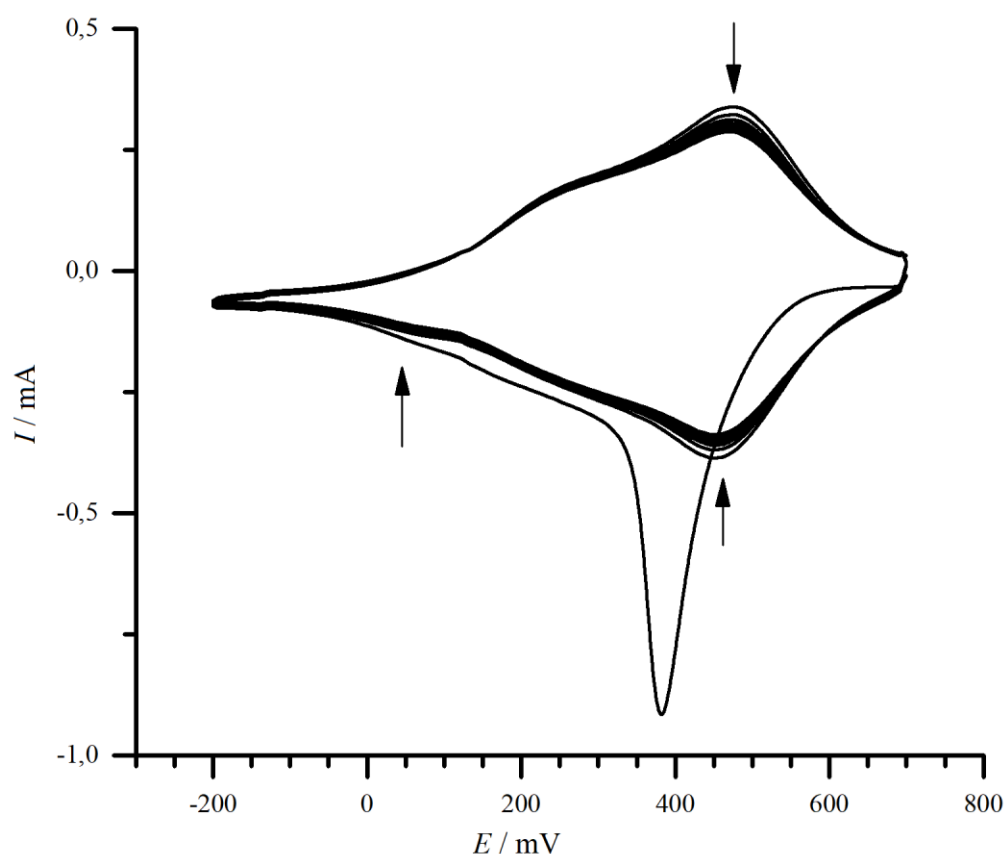
Film i-PB uronjen je u otopinu kalijeva klorida množinske koncentracije  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , čiji je pH klorovodičnom kiselinom podešen na 3, te je ciklički polariziran u području potencijala između 600 i  $-200 \text{ mV}$ . Dobiveni ciklički voltamogram prikazan je na slici 4.6. Iz njega se može vidjeti da se prvi poluciklus značajno razlikuje od svih ostalih, prvenstveno jer se maksimum prisutan u prvom katodnom poluciklusu, koji se javlja pri 250 mV, ne javlja u sljedećim ciklusima. Dalje, na voltametrijskoj se krivulji može vidjeti izraženi par voltametrijskih maksimuma pri otprilike 180 mV, koji raste s porastom broja ciklusa. Promjene na cikličkim voltamogramima uočavaju se i u područjima potencijala oko 400 mV te oko 50 mV ( $E_{p/2}$ ). Nakon 8 ciklusa pri navedenim uvjetima, voltametrijski odziv postaje konstantan i u ovom je radu filmu koji daje takav odziv pripisana oznaka K-PB.



**Slika 4.6.** Ciklički voltamogram i-PB filma deponiranog na ITO elektrodu u otopini kalijeva klorida koncentracije  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; pH = 3,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $\Gamma(\text{PB}) = 4,5 \text{ mC cm}^{-2}$ .



Elektrokemija berlinskog modrila u prisutnosti drugih kationa pretežno je proučavana na filmovima koji su prethodno ciklički polarizirani u otopini kalijevih iona. U ovom radu filmovi berlinskog modrila nakon deponicije ciklički su polarizirani odmah u otopinama kationa od interesa, bez prethodne ugradnje kalijevih iona u film.

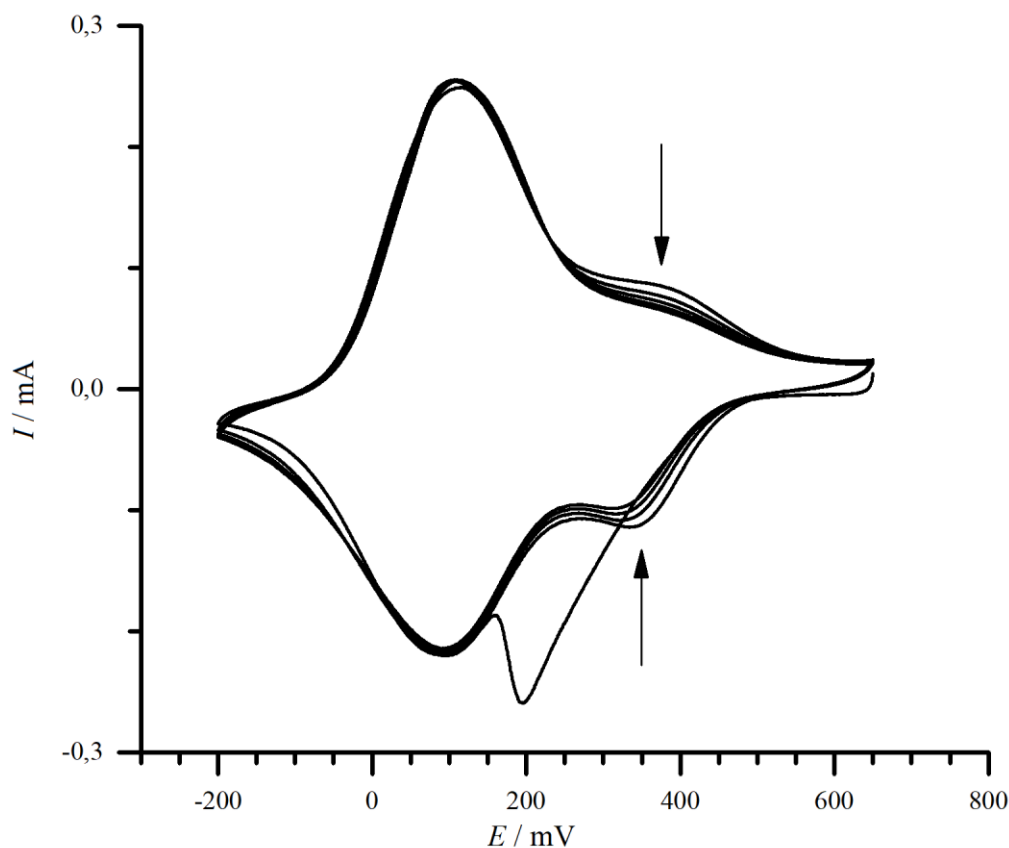


**Slika 4.7.** Ciklički voltamogram i-PB filma deponiranog na GC elektrodu u otopini cezijeva klorida množinske koncentracije  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\text{pH} = 3$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $\Gamma(\text{PB}) = 3,6 \text{ mC cm}^{-2}$ .

Na slici 4.7. prikazan je ciklički voltamogram i-PB filma ciklički polariziranog u otopini cezijeva klorida, množinske koncentracije  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , čiji je pH klorovodičnom kiselinom podešen na 3. Kao i tijekom cikličke polarizacije filma netopljivog berlinskog modrila u otopini kalijevih iona, i u ovom se slučaju prvi katodni poluciklus značajno razlikuje od svih ostalih. Dobro definirani, oštri voltametrijski maksimum koji se javlja u prvom poluciklusu pri 370 mV, u kasnijim se ciklusima ne javlja. Na voltamogramima snimljenim pri

daljnjoj cikličkoj polarizaciji filma mogu se uočiti dva para preklopljenih voltametrijskih maksimuma pri otprilike 450 mV i 250 mV. Također, u katodnom se poluciklusu uočava i slabi voltametrijski maksimum pri otprilike 50 mV. Anodna i katodna struja tijekom povećanja broja ciklusa neprestano pada ako je film deponiran na GC elektrodi. Uzrok leži u smanjenoj adheziji filma na takvoj površini te film s GC elektrode polagano opada tijekom cikličke polarizacije. Za razliku od GC elektrode, na ITO elektrodi odziv postaje konstantan nakon 3 ciklusa polarizacije (slika 4.28., koja će biti komentirana kasnije). Stoga je u ovom radu voltametrijski odziv filma Cs-PB nakon trećeg ciklusa polarizacije smatran odzivom stabiliziranog filma, u smislu stabilizacije njegove strukture, i takvom je filmu pripisana oznaka Cs-PB.

Tanki film berlinskog modrila u koji su ugrađeni ioni natrija sintetiziran je cikličkom polarizacijom filma netopljivog berlinskog modrila u području potencijala između 600 i -200 mV u vodenoj otopini natrijeva klorida množinske koncentracije  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  čiji je pH klorovodičnom kiselinom podešen na 3. Rezultirajući ciklički voltamogram prikazan je na slici 4.8. U prvom se redukcijskom poluciklusu i u prisutnosti natrijevih iona javlja oštri ireverzibilni voltametrijski maksimum pri 200 mV. Daljnjom cikličkom polarizacijom elektrode na voltamogramu se javlja par dobro definiranih voltametrijskih maksimuma pri otprilike 100 mV, kojima se visina ne mijenja s porastom broja ciklusa. Međutim, visina voltametrijskih maksimuma pri otprilike 350 mV ne postaje konstantna ni nakon većeg broja ciklusa pa su filmovi berlinskog modrila u otopini natrijevih iona u ovom radu pripremani cikličkom polarizacijom elektrode 3 puta u području potencijala od 600 do -200 mV, te je takvim filmovima pripisan naziv Na-PB.



**Slika 4.8.** Ciklički voltamogram i-PB filma deponiranog na GC elektrodu u otopini natrijeva klorida množinske koncentracije  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\text{pH} = 3$ ,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $\Gamma = 1,7 \text{ mC cm}^{-2}$ .

Sumarno, na sva tri prikazana voltamograma može se uočiti da se prvi reduksijski poluciklus značajno razlikuje od svih ostalih, što, kako je već spomenuto, upućuje na strukturnu transformaciju filma.<sup>[53,71,72]</sup> U tom se ciklusu uočava izraženi katodni maksimum čija pozicija ovisi o kationu osnovnog elektrolita (oko 200 mV uz  $\text{Na}^+$ , oko 250 mV uz  $\text{K}^+$  te oko 370 mV uz  $\text{Cs}^+$ ), a nakon kojega voltamogram poprima oblik sličan obliku voltamograma u drugom i svim sljedećim ciklusima snimljenim do dobivanja stabilnog voltamograma. U prvom anodnom poluciklusu ne može se uočiti maksimum koji bi odgovarao navedenom katodnom voltametrijskom maksimumu. Isto tako, vidljivo je da do stabilnog voltametrijskog odziva u otopini cezijevih iona dolazi nakon tri ciklusa polarizacije, u otopini kalijevih iona nakon osam, dok se u otopini natrijevih iona ne postiže stabilan voltametrijski odziv.

Kako bi se ustanovilo iskorištenje procesa depozicije berlinskog modrila, iz prvog je katodnog poluciklusa cikličkog voltamograma izračunat naboj koji se utrošen pri redukciji filma (jednadžba [3.8]) te je isti uspoređen s nabojem utrošenim pri depoziciji berlinskog modrila na elektrodu. U slučaju da dolazi do strukturne transformacije filma pri kojoj iz filma izlaze ioni  $\text{Fe}^{3+}$ ,<sup>[22]</sup> očekivani naboj u prvom poluciklusu trebao bi iznositi 75 % naboja uloženog pri depoziciji. U tablici 4.2. prikazana su reprezentativna iskorištenja depozicije na različitim materijalima elektroda i pri različitim gustoćama naboja za Cs-PB filmove sintetizirane pri  $\text{pH} = 2$ . Pritom je gustoća struje iznosila  $25\text{--}30 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Pri određivanju iskorištenja depozicije potrebno je uspoređivati množine deponiranog berlinskog modrila, budući da se u jednoj elementarnoj pretvorbi pri redukciji kompleksa troše 3 elektrona (jednadžba [4.1]), a pri redukciji netopljivog berlinskog modrila ( $\{\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\}$ ) se troše 4 (jednadžba [2.6]). Iz tablice se može vidjeti da su iskorištenja depozicije redovito veća na GC elektrodama, na kojima su korišteni tanji filmovi nego na ITO i Au elektrodama korištenima za spektroelektrokemijska i elektrogravimetrijska mjerenja, na koje su radi potrebe eksperimenta deponirani deblji filmovi. Također, može se uočiti da se na GC elektrodi javlja i iskorištenje depozicije veće od 100 %, a to je zbog spontanog deponiranja PB na elektrodu samim njenim stajanjem u otopini za depoziciju, a što pri manjim gustoćama naboja daje značajniji udio nego pri većim. Iz navedene se tablice može uočiti da su iskorištenja depozicije pri sličnim uvjetima gotovo identična na Au i ITO elektrodama te su prilično reproducibilna (83–85 %).

Također, vidljivo je da je u svim slučajevima iskorištenje depozicije veće od 75 %, koje je očekivano za slučaj da iz filma izlaze  $\text{Fe}^{3+}$  ioni tijekom prvog katodnog poluciklusa.

**Tablica 4.2.** Iskorištenje procesa depozicije berlinskog modrila.

Materijal elektrode	$Q_d A^{-1} / \text{mC cm}^{-2}$	$\Gamma_d(\text{i-PB}) / \text{nmol cm}^{-2}$	$Q_{\text{red}} A^{-1} / \text{mC cm}^{-2}$	$\Gamma_{\text{red}}(\text{i-PB}) / \text{nmol cm}^{-2}$	$\eta / \%$
ITO	6,00	20,73	6,70	17,37	83,8
ITO	5,64	19,49	6,36	16,48	84,6
Au	5,26	18,18	5,85	15,15	83,3
Au	5,26	18,18	5,96	15,45	85,0
GC	2,87	9,91	3,82	9,90	99,9
GC	3,58	12,39	5,14	13,32	107,5

$Q_d$  – naboj utrošen pri depoziciji;  $Q_{\text{red}}$  – naboj izračunat iz CV dobivenog u prvom redukcijском poluciklusu;  $\Gamma_d$  – površinska koncentracija i-PB filma izračunata iz  $Q_d$  prema jednadžbi [24];  $\Gamma_{\text{red}}$  – površinska koncentracija i-PB filma izračunata iz  $Q_{\text{red}}$ ;  $\eta$  – iskorištenje depozicije, izračunato kao  $\Gamma_{\text{red}} / \Gamma_d$ .

Dodatna potvrda opravdanosti uzimanja površine ispod voltamograma relevantnom za računanje količine deponiranog filma na elektrodi dobivena je analizom otopine dobivene raščinjavanjem triju filmova i-PB (postupak opisan na str. 36.), u kojima je očekivana količina željeza izračunata iz naboja utrošenog pri depoziciji filmova iznosila  $159 \pm 1$  nmol, a dobiven je sadržaj željeza od  $152 \pm 6$  nmol. Rezultati analize slažu se s očekivanim sadržajem željeza unutar 4 %, što potvrđuje da se naboj ispod ciličkog voltamograma može pouzdano koristiti za procjenu količine PB deponiranog na elektrodu.

Također, pokazalo se da je površina ispod voltamograma, a posljedično i promjena naboja, u prvom anodnom poluciklusu redovito manja od površine u prvom katodnom poluciklusu. Tablica 4.3. prikazuje rezultate nekoliko reprezentativnih eksperimenata na filmovima K-PB i Cs-PB. Na filmovima Na-PB navedena činjenica nije potvrđivana jer je iz cikličkih voltamograma filmova Na-PB vizualno jasno da se tijekom cikličke polarizacije količina filma na elektrodi smanjuje (slika 4.4.a) Iz podataka prikazanih u tablici 4.3. može se uočiti da je omjer  $Q_{\text{oks}} / Q_{\text{red}}$  za inicijalni ciklus polarizacije redovito manji od 1 (0,84–0,97). Također, vidljivo je da je kod polarizacije filma i-PB deponiranog na GC elektrodu u otopini CsCl taj omjer značajno manji nego kod filma i-PB deponiranog na Au ili ITO elektrodu. Posljednja tvrdnja u skladu je s podacima napisanima na stranici 55, gdje se vidi da tijekom

cikličke polarizacije Cs-PB filma koji je deponiran na GC elektrodu dolazi do neprestanog smanjenja katodne i anodne struje.

**Tablica 4.3.** Naboj izračunat iz površine ispod cikličkog voltamograma za prvi katodni i prvi anodni poluciklus na različitim elektrodama za filmove K-PB i Cs-PB ( $c(M^+) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ ).

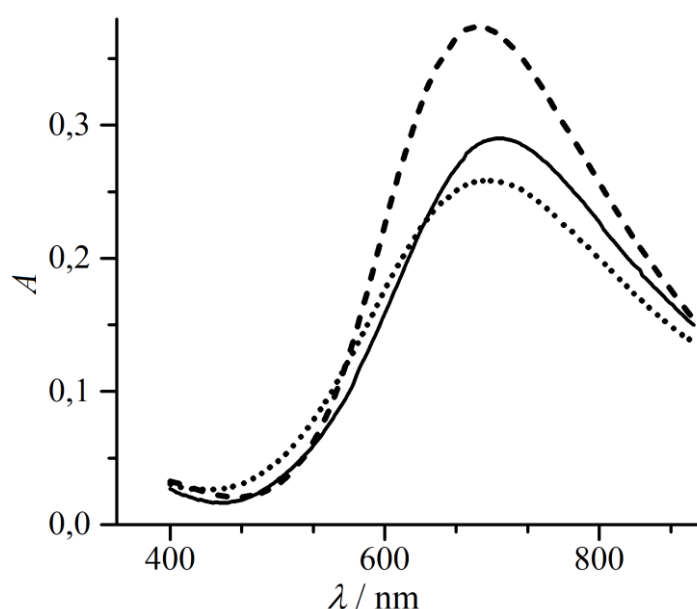
Materijal elektrode	K-PB			Cs-PB		
	$Q_{\text{red}} / \text{mC}$	$Q_{\text{oks}} / \text{mC}$	$Q_{\text{oks}} / Q_{\text{red}}$	$Q_{\text{red}} / \text{mC}$	$Q_{\text{oks}} / \text{mC}$	$Q_{\text{oks}} / Q_{\text{red}}$
ITO	5,71	4,92	0,862	9,65	9,25	0,959
ITO	5,26	4,75	0,903	14,89	14,31	0,961
Au	6,10	5,93	0,972	7,78	7,45	0,956
Au	6,18	5,95	0,963	7,93	7,36	0,928
GC	0,35	0,34	0,971	1,45	1,26	0,869
GC	0,31	0,30	0,968	1,08	0,91	0,843

Budući da se istraživanjima koja će naknadno biti opisana u ovom radu pokazalo da filmovi Cs-PB pokazuju značajno bolje elektrokatalitičko djelovanje u odnosu na filmove K-PB, naglasak će u nastavku teksta biti upravo na ta dva filma. Filmovi Na-PB pokazali su se korisnima u analizi podataka dobivenim na filmovima K-PB i Cs-PB, budući da su njihovi voltametrijski maksimumi najbolje razdvojeni i da se kod elektrogravimetrijskih mjerenja, zbog male mase  $\text{Na}^+$  iona, određeni efekti najlakše uočavaju.

#### 4.4. Karakterizacija filmova K-PB i Cs-PB

##### 4.4.1. Spektroskopska karakterizacija filmova

Filmovima berlinskog modrila (K-PB i Cs-PB;  $j = 30 \mu\text{A cm}^{-2}$ ,  $\Gamma = 4,5 \text{ mC cm}^{-2}$ , ciklički polarizirani u otopini MCl, pH 2) snimljen je apsorpcijski spektar u vidljivom i bliskom infracrvenom području spektra. Iz slike 4.9. može se vidjeti da su spektri tih filmova međusobno različiti i da se razlikuju i od filma netopljivog berlinskog modrila (i-PB). Pritom film Cs-PB ima maksimalnu apsorbanciju pri malo nižoj valnoj duljini (695 nm) nego film i-PB (704 nm), dok film K-PB ima maksimum pri valnoj duljini od 686 nm. Oblik prikazanih spektara, kao i maksimumi apsorbancija, poklapaju se s prethodno publiciranima.<sup>[21]</sup>



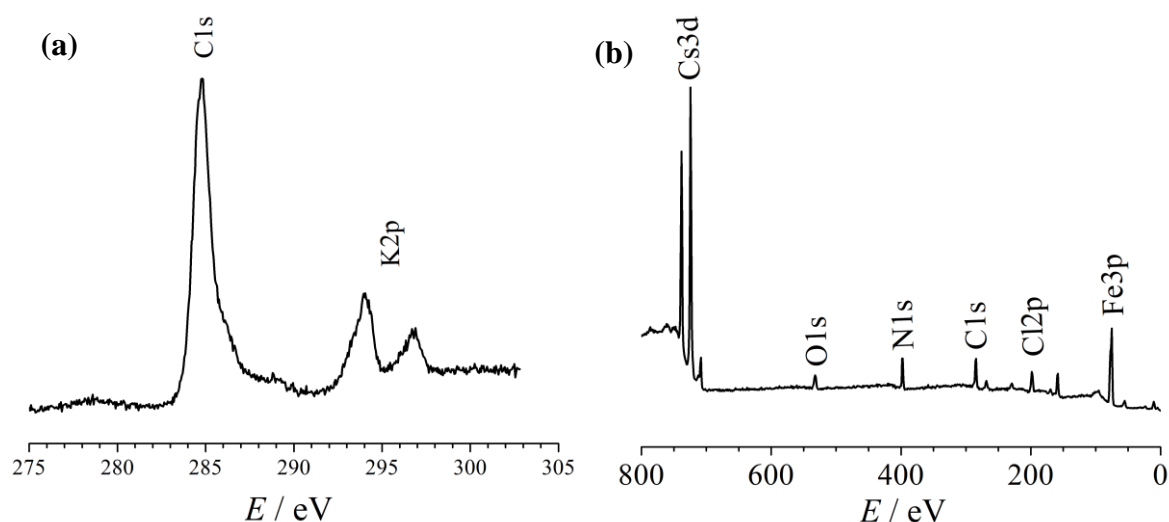
**Slika 4.9.** Spektri filmova berlinskog modrila u vidljivom i bliskom infracrvenom području spektra: (—) i-PB u vodi; te (----) K-PB i (····) Cs-PB u otopini MCl (M = K, Cs), pH = 2.

XPS spektri K-PB i Cs-PB filmova (slika 4.10.) pokazuju maksimume pri energijama vezanja koji se mogu povezati s ionima kalija i cezija.<sup>[73]</sup> Na filmu K-PB maksimumi se javljaju pri energijama vezanja od 285 eV (signal C1s), 294 eV i 297 eV (signali K2p). Signal pri 294 eV ukazuje na to da se ion kalija nalazi u okruženju molekula vode, dok signal pri 297 eV govori da se u okruženju iona kalija nalaze atomi ugljika.<sup>[75]</sup> Navedeno upućuje na to

da u filmu K-PB nisu svi Fe centri koordinirani cijanidnim ionima, već da postoje šupljine, na mjestu kojih prvu koordinacijsku sferu iona željeza popunjavaju molekule vode.

S druge strane, XPS spektar filma Cs-PB snimljen u širokom području energija vezanja prikazan je i asigniran na slici 4.10.(b). Najveći je maksimum pri energiji vezanja čija je vrijednost 724 eV, koji odgovara Cs3d signalu.<sup>[73]</sup> Budući da je taj signal značajno veći od ostalih signala, samim pogledom na dobiveni spektar može se zaključiti da stehiometrija Cs-PB filma ne odgovara pretpostavljenoj stehiometriji topljivog berlinskog modrila – Cs[Fe(Fe(CN)<sub>6</sub>].

Dakle, prikazani spektri upućuju na prisutnost iona kalija i cezija u filmovima berlinskog modrila ili adsorbiranih na njihovu površinu.



**Slika 4.10.** XPS spektri (a) K2p K-PB filma; (b) široki spektar Cs-PB filma.  $j = 25 \mu\text{A cm}^{-2}$ ,  $\Gamma = 5,3 \text{ mC cm}^{-2}$ , ciklički polarizirani u otopini MCl, pH 2).



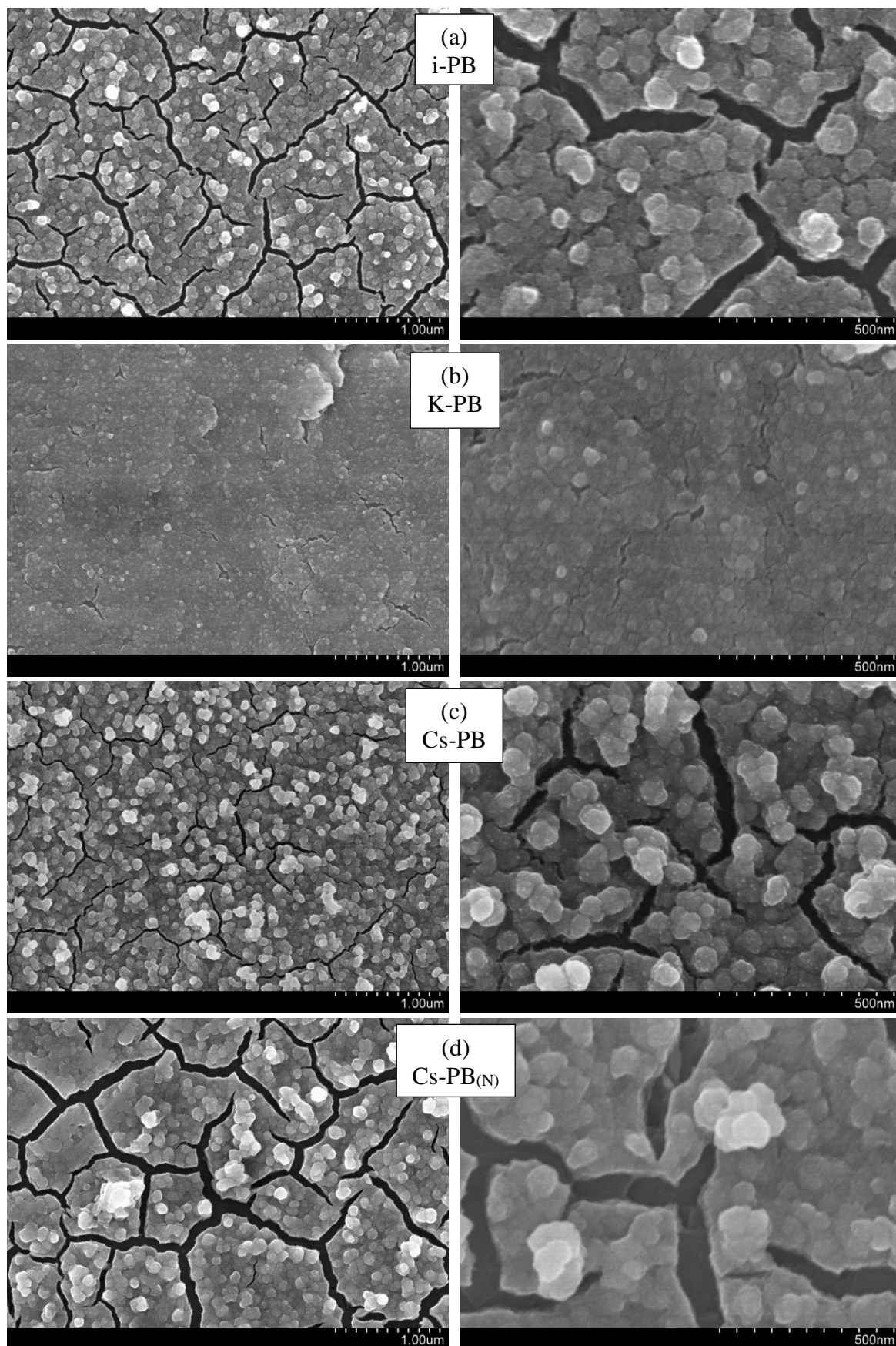
#### 4.4.2. Morfološka karakterizacija filmova berlinskog modrila

Morfologije sintetiziranih K-PB i Cs-PB filmova proučene su pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) i uspoređene s morfologijom filma netopljivog berlinskog modrila. Budući da su prethodna istraživanja pokazala da ioni cezija sponatano ulaze u film i-PB,<sup>[26]</sup> na slici 4.11.(d) prikazana je i mikrografija tako tretiranog filma (Cs-PB<sub>(N)</sub>). Iz prikaza na lijevoj strani slike 4.11. (mikrografi pri malom povećanju) može se vidjeti da su svi filmovi kompaktni i da ravnomjerno pokrivaju površinu elektrode. Pukotine koje se javljaju najvjerojatnije su posljedica naprezanja prilikom sušenja filma i dehidratacije filma u visokom vakuumu FEG SEM-a (eng. *Field Emission Gun Scanning Electron Spectroscopy*). Mikrografije prikazane na desnoj strani (pri većem povećanju) pokazuju da su filmovi sastavljeni od gusto pakiranih aglomerata čija veličina otprilike varira između 0,2 i 1  $\mu\text{m}$ , a koji se sastoje od većeg broja manjih nanočestica čija je veličina na granici razlučivosti mikroskopa ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ). Transmisijskom elektronskom mikroskopijom (slika 4.12.) ustanovljeno je da su pojedinačne čestice koje čine aglomerate otprilike veličine od 10 do 30 nm.

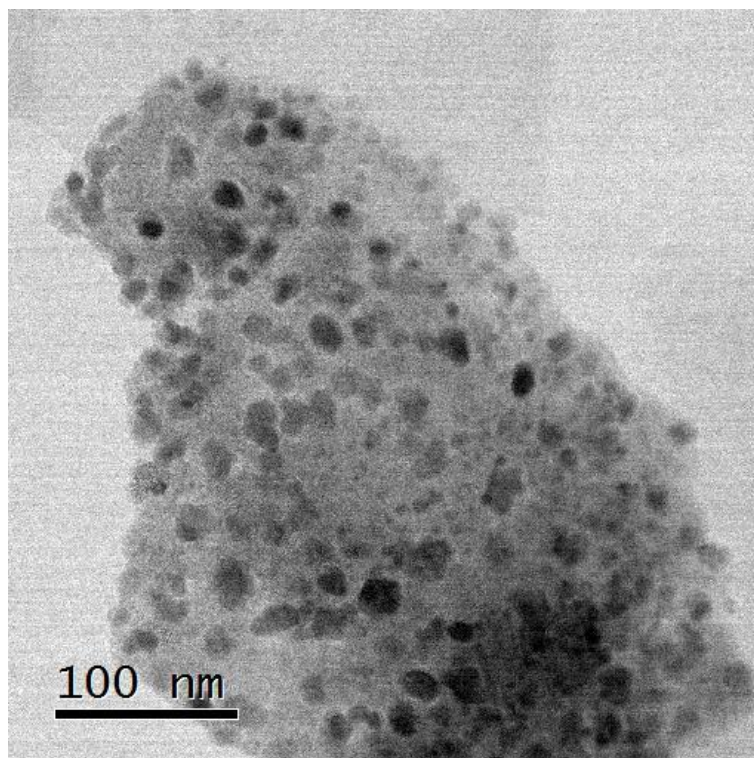
Uočavaju se i razlike u strukturi površine deponiranog filma i filma nakon cikličke polarizacije u otopinama kalijevih i cezijevih iona. Površina filma netopljivog berlinskog modrila reljefna je i sastoji se od otprilike sferičnih aglomerata čija veličina otprilike varira između 0,2 i 1  $\mu\text{m}$ . Cikličkom polarizacijom filma u otopini kalijevih iona dolazi do značajne promjene morfologije filma. Površina filma postaje puno manje reljefna, a aglomerati značajno manji (100–500 nm).

Morfologija filma Cs-PB sličnija je morfologiji početnog filma, nego je to slučaj s K-PB filmom. Razlika se može vidjeti pogledaju li se pri većem povećanju površine sintetiziranih filmova. Na površini i-PB filma mogu se vidjeti vrlo sitne čestice, dok se iste ne uočavaju na površini Cs-PB filma. Veličina aglomerata i u Cs-PB filmu, kao i u filmu i-PB, otprilike varira između 0,2 i 1  $\mu\text{m}$ .

Mikrografija filma (Cs-PB<sub>(N)</sub>), dobivenog 15-minutnim stajanjem i-PB filma u otopini cezijeva klorida ( $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , pH 2) prikazan je na slici 4.11.(d). Morfologija tako sintetiziranog filma slična je morfologijama filmova i-PB i Cs-PB.



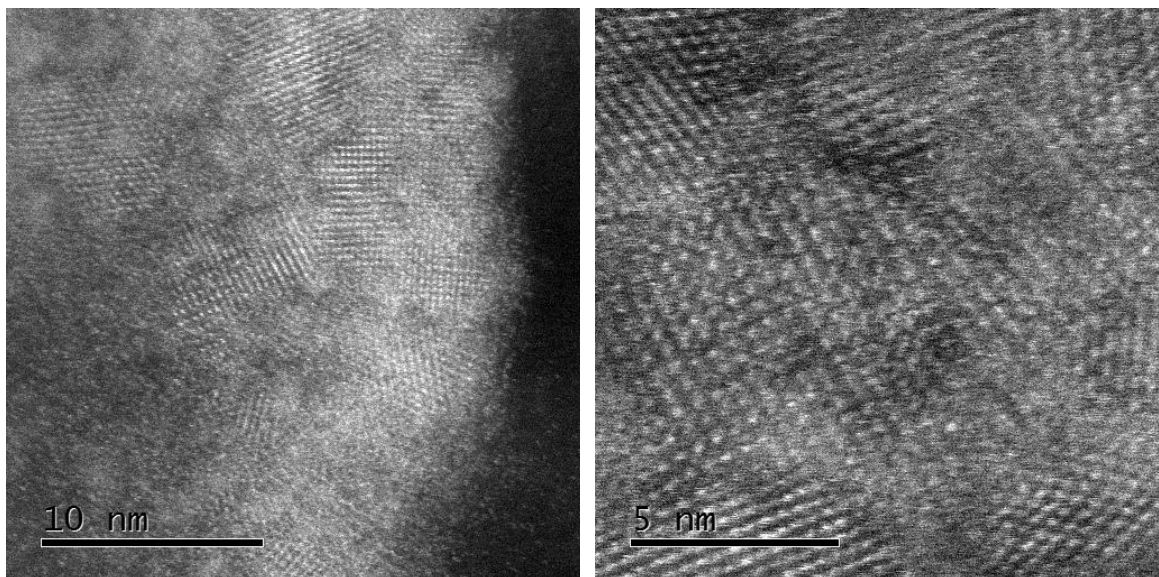
**Slika 4.11.** SEM mikrografi filmova berlinskog modrila (a)–(d) prikazani pri manjem (lijevo) i većem (desno) povećanju ( $j = 25 \mu\text{A cm}^{-2}$ ,  $\Gamma = 5,3 \text{ mC cm}^{-2}$ ).



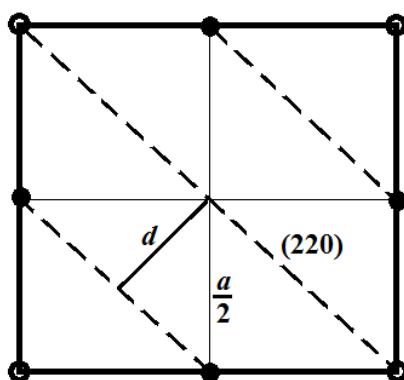
**Slika 4.12.** TEM mikrografija filma Cs-PB ( $j = 25 \mu\text{A cm}^{-2}$ ,  $\Gamma = 5,3 \text{ mC cm}^{-2}$ ).

Kako bi se ustanovio položaj iona cezija u kristalnoj rešetki berlinskog modrila, na aglomeratu sličnom onome sa slike 4.12., napravljen je STEM-HAADF (skenirajuća transmisijnska elektronska mikroskopija snimljena pod visokim kutem u tamnom polju). Budući da su u filmu od težih atoma prisutni jedino željezo i cezij, a pritom cezij ima značajno veći atomski broj, svijetle točke na STEM-HAADF snimkama mogu se interpretirati kao ioni cezija.<sup>[74]</sup> Prosječni razmak između dvaju ravnina u kojima se nalaze cezijevi ioni iznosi 3,6 Å. Primjenjujući izraz [3.11] i vrijednost izračunate konstante ćelije Cs-PB filma ( $a = 10,20 \text{ Å}$ ), zbroj kvadrata Millerovih indeksa iznosi 8. Uzevši u obzir moguće Millerove indekse u kubičnoj strukturi, jednoznačno se dolazi do rješenja za  $hkl$  indekse. Dva od njih poprimit će vrijednost 2, dok će zadnji imati vrijednost 0. Jedini mogući položaj iona cezija u tom slučaju je u oktantima kristalne rešetke, budući da se na drugim mjestima čiji su položaji mogući u kubičnoj kristalnoj rešetki već nalaze neki drugi atomi/ioni (slika 4.14.). Iz STEM-HAADF slika također se može vidjeti da je raspored iona cezija periodičan, što upućuje na to da se cezijev ion, i u slučaju kad u jediničnoj ćeliji postoji šupljina, smješta u oktante. Kad bi se ion cezija smještao i u ferocijanidne šupljine, tada bi se u STEM-HAADF-u vidio i na toj poziciji, međutim, promatranjem više snimki ta pojava nije uočena. Navedeno ima smisla i u kemijskom

kontekstu, budući je malo vjerojatno da će se kation smjestiti na položaj u rešetki koji inače zauzima negativno nabijeni ferocijanidni ion. Periodično ponavljanje iona cezija ujedno je dokaz da su pojedine nanočestice berlinskog modrila koje čine aglomerat monokristalne.



Slika 4.13. STEM-HAADF slike filma Cs-PB ( $j = 25 \mu\text{A cm}^{-2}$ ,  $\Gamma = 5,3 \text{ mC cm}^{-2}$ ).

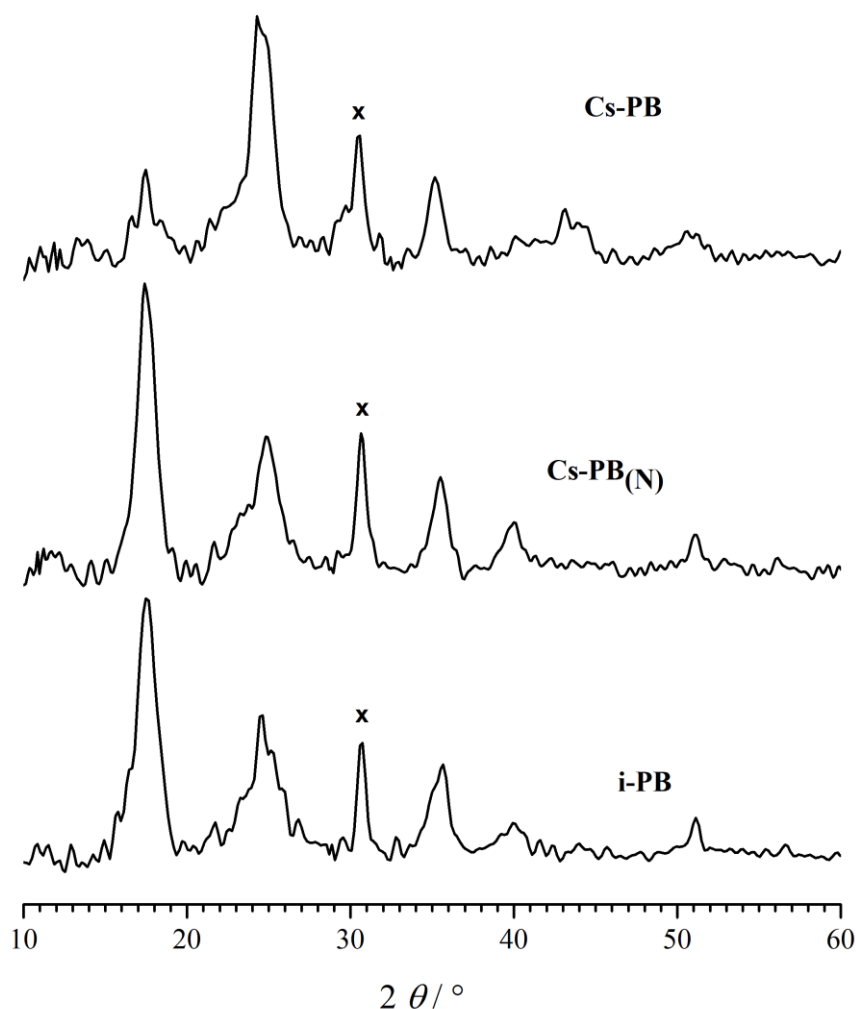


Slika 4.14. Projekcija jedinične ćelije Cs-PB s označenim (220) ravninama. Na slici su, radi preglednosti, prikazani samo ioni Fe: ○ Fe<sup>2+</sup>; ● Fe<sup>3+</sup> ion.



#### 4.4.3. Rentgenska difrakcija na filmovima berlinskog modrila

Rentgenska difrakcija na filmovima Cs-PB i Cs-PB<sub>(N)</sub> prikazana je na slici 4.15. Radi usporedbe, s njima je ponovo pokazan i difraktogram netopljivog berlinskog modrila. Iz prikaza se može vidjeti da se difraktogrami filmova i-PB i Cs-PB najviše razlikuju pri  $2\theta$  kutevima od približno  $17^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $40^\circ$  i  $45^\circ$ . Navedeni maksimumi odgovaraju Millerovim indeksima 200, 400, 420 i 422.<sup>[67]</sup> Također, može se vidjeti da difraktogram Cs-PB<sub>(N)</sub> filma više podsjeća na onaj koji pripada i-PB filmu, nego na difraktogram Cs-PB filma.



**Slika 4.15.** Rentgenski difraktogrami filmova berlinskog modrila. X označava refleks ITO elektrode. Cs-PB – film berlinskog modrila cikliziran u otopini CsCl, pH = 2; Cs-PB<sub>(N)</sub> – film i-PB namakan 10 min u otopini CsCl, pH = 2; i-PB – film berlinskog modrila nakon depozicije ( $j=30 \mu\text{A cm}^{-2}$ ,  $\Gamma = 4,5 \text{ mC cm}^{-2}$ ).

Uočeno vodi do zaključka da cikličkom polarizacijom filma i-PB u otopini cezijevih iona dolazi do promjena u kristalnoj rešetki, dok su njegovim desetominutnim namakanjem u istoj otopini promjene u kristalnoj rešetki minimalne.

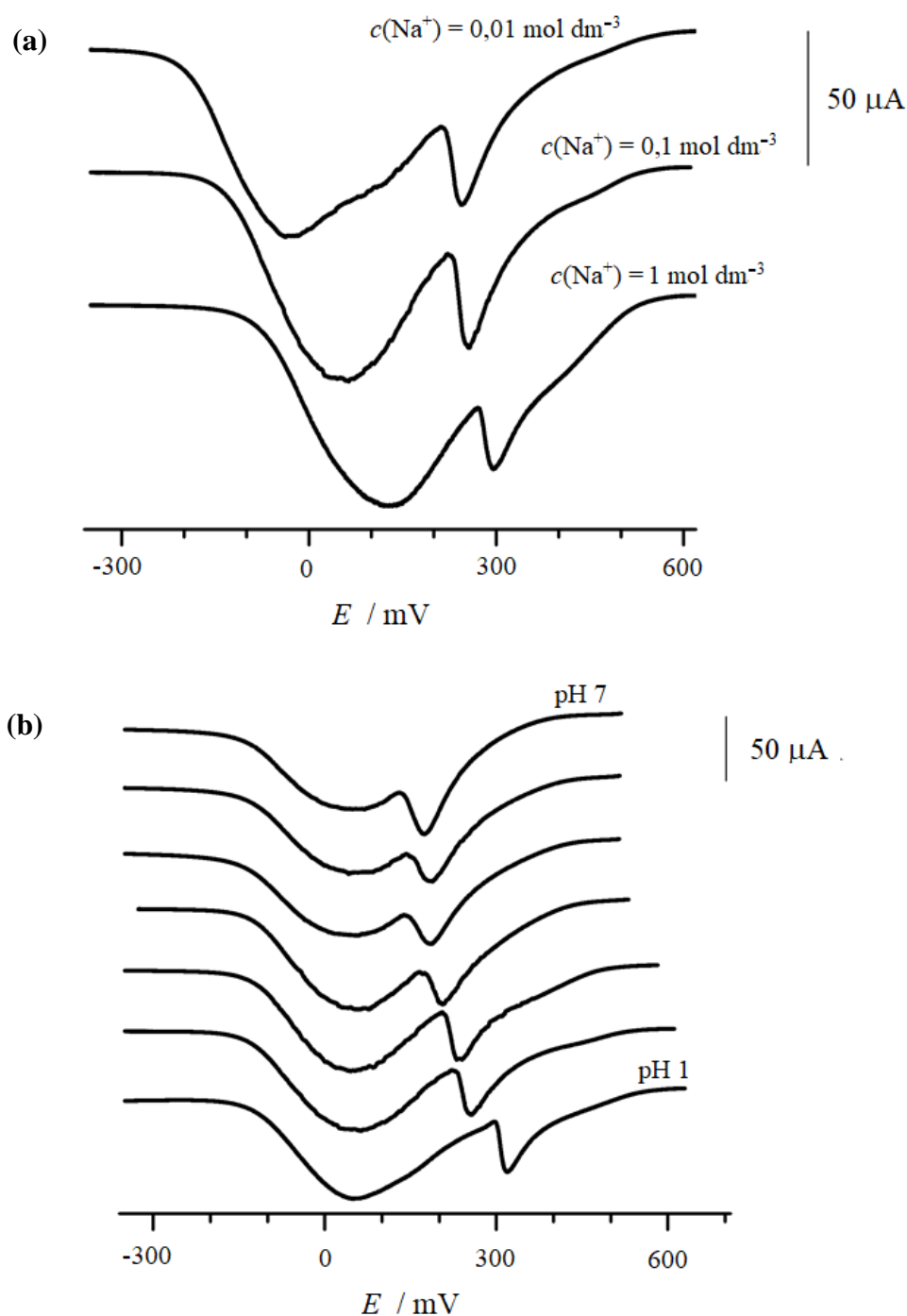
Kako bi se detaljnije proučile promjene do kojih dolazi tijekom cikličke polarizacije filma u otopinama kalijevih ili cezijevih iona te dobile dodatne informacije o kristalnoj strukturi berlinskog modrila, filmovi su detaljnije istraženi kombinacijom elektrokemijskih, elektrogravimetrijskih i spektroeletrokemijskih tehnika.

#### 4.5. Elektrokemijski inducirano ugrađivanje intersticijskih kationa u filmove PB

Ciklički voltamogrami filmova berlinskog modrila u koje su ugrađeni ioni kalija, natrija ili cezija prikazani su u prethodnom poglavlju. Tamo je konstatirano da se prvi reduksijski poluciklus značajno razlikuje od ostalih, što upućuje na strukturnu transformaciju inicijalno deponiranog filma, popraćenu ugrađivanjem intersticijskog kationa u njegovu strukturu. Najveći dio strukturne promjene upravo se zbiva u tom poluciklusu, budući da se prvi anodni poluciklus u bitnim značajkama poklapa s anodnim poluciklusima sljedećih polarizacijskih ciklusa. Upravo je zato ispitana ovisnost položaja spomenutog ireverzibilnog voltametrijskog maksimuma o aktivitetu iona alkalijskog metala te oksonijevih iona.

Slika 4.16. pokazuje cikličke voltamograme dobivene polarizacijom filma i-PB u otopini natrijeva klorida. Pri tom su voltamogrami na slici (a) dobiveni u otopinama u kojima je pNa bio različit, a pH konstantan ( $\text{pH} = 2$ ). Voltamogrami prikazani na slici (b) snimljeni su u otopinama u kojima je koncentracija natrijevih iona bila konstantna ( $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), a pH je iznosio između 1 i 7. Može se vidjeti da promjena oba parametra utječe na položaj voltametrijskog maksimuma koji se javlja samo u prvom reduksijskom poluciklusu. Spomenuti se ireverzibilni voltametrijski maksimum pomiče prema većim potencijalima povećanjem aktiviteta natrijevih ili oksonijevih iona. S druge strane, voltametrijski maksimum koji se javlja i u sljedećim ciklusima (na oko 50 mV pri pH 2) ne ovisi o aktivitetu oksonijevih iona, dok se s povećanjem aktiviteta natrijevih iona pomiče u istom smjeru kao i ireverzibilni voltametrijski maksimum karakterističan za prvi reduksijski poluciklus. O promjenama koje se zbivaju u daljnjim ciklusima cikličkih voltamograma s promjenom uvjeta u otopini elektrolita tijekom cikličke polarizacije elektrode bit će više spomena kasnije, a sada će fokus biti stavljen na prvi reduksijski poluciklus.

Potencijali pri kojima se navedeni maksimumi javljaju-prikazani su na slikama 4.17.(a) i (b). Na lijevom se grafu jasno vidi da je linearno područje promjene potencijala s promjenom aktiviteta natrijevih iona pri  $\text{pH} = 2$  u cijelom ispitanom području aktiviteta natrijevih iona  $a(\text{Na}^+) = 0,009\text{--}0,8$ . Pritom se pri promjeni aktiviteta natrijevih iona za jednu pNa jedinicu potencijal promijeni za 29,7 mV. S druge strane, linearno područje promjene potencijala s promjenom pH pri konstantnoj koncentraciji natrijevih iona ( $c(\text{Na}^+) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) nalazi se u području pH od 1 do 5. Pri promjeni pH za jednu jedinicu, potencijal se u tom području pH promijeni za 31,8 mV.



**Slika 4.16.** Ciklički voltamogrami dobiveni polarizacijom filma i-PB deponiranog na GC elektrodu pri sljedećim uvjetima:  $j = 25 \mu\text{A cm}^{-2}$ ,  $\Gamma(\text{PB}) = 4,5 \text{ mC cm}^{-2}$ ; (a)  $\text{pH} = 2$ ,  $c(\text{NaCl}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_3(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; (b)  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}$  se smanjuje od gornje prema donjoj krivulji za jednu  $\text{pH}$  jedinicu, od 7 do 1;  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Analogno ponašanje uočeno je i u prisutnosti kalijevih i cezijevih iona, kao što je vidljivo sa slika 4.17. (c)–(f).



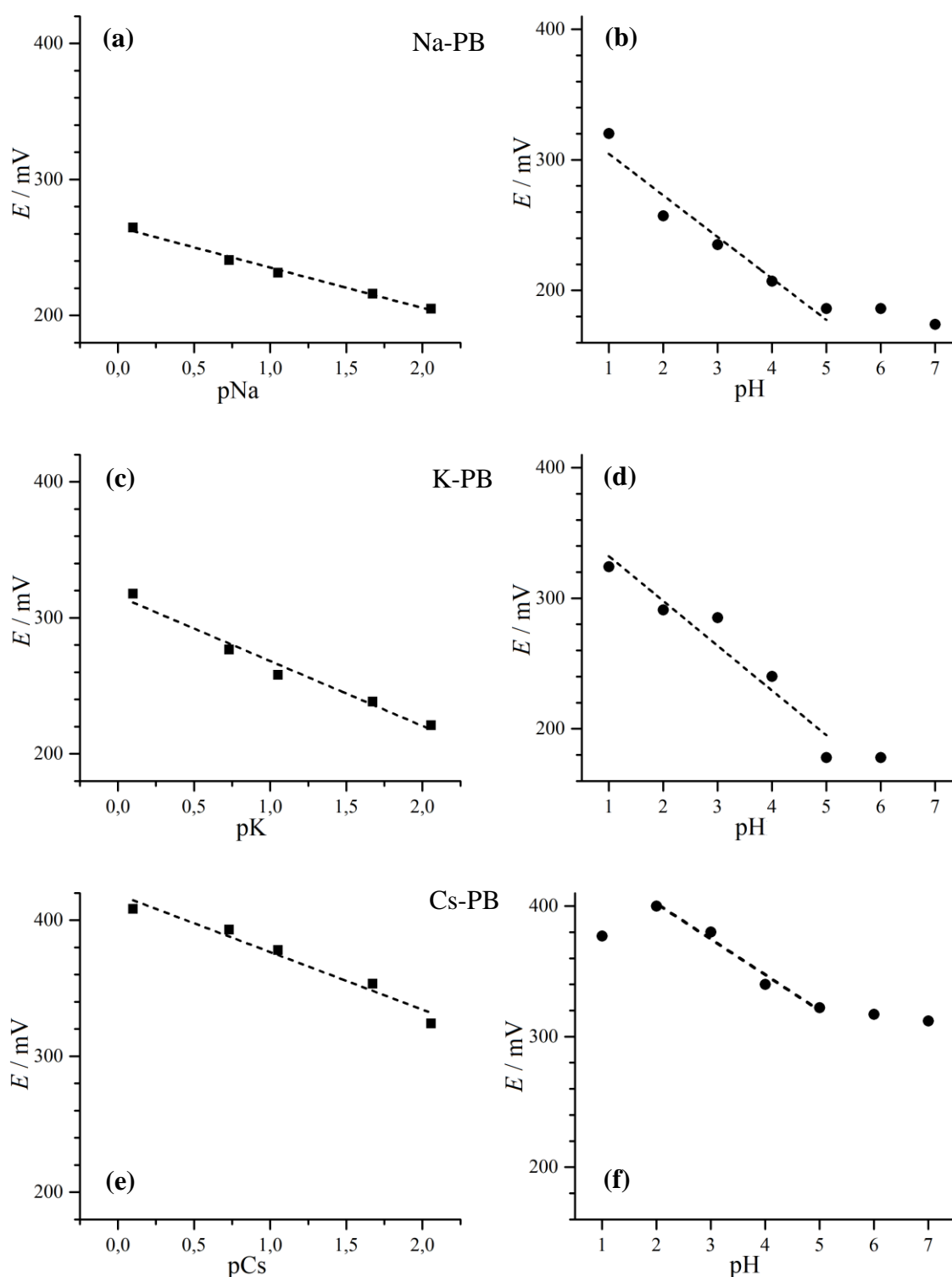
Prisutnost kalijevih iona u elektrolitu tijekom cikličke polarizacije elektrode na koju je deponiran film berlinskog modrila pri pH 2 također uzrokuje linearnu promjenu potencijala u području aktiviteta kalijevih iona  $a(\text{K}^+) = 0,009\text{--}0,8$ . Promjenom pK za jednu jedinicu potencijal ireverzibilnog redukcijskog maksimuma karakterističnog za prvi redukcijski poluciklus promijeni se za 47,7 mV (pri pH 2). Položaj se istog maksimuma promijeni za 34,3 mV s promjenom pH za jednu jedinicu (pri  $c(\text{K}^+) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u području pH između 1 i 5.

Promjenom aktiviteta cezijevih iona u elektrolitu čiji pH iznosi 2 tijekom cikličke polarizacije elektrode na koju je deponiran film netopljivog berlinskog modrila linearna promjena potencijala uočava se u istom području kao i u prisutnosti kalijevih ili natrijevih iona. U ovom slučaju, promjena potencijala pri pomaku ireverzibilnog redukcijskog maksimuma pri promjeni pCs za jednu jedinicu iznosi 42,4 mV. Promjenom, pak, pH za jednu jedinicu, pri  $c(\text{Cs}^+) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , redukcijski se maksimum pomakne za 27,5 mV u području pH između 2 i 5.

Iznosi su pomaka redukcijskog ireverzibilnog maksimuma pri promjeni pH, odnosno pM, za jednu jedinicu prikazani u tablici 4.4. Iz provedenih se eksperimenata može zaključiti da se promatrani maksimum generalno sa smanjenjem pH i pM pomiče u katodnom smjeru, što upućuje na to da se u procesu strukturne transformacije filma kao reaktanti pojavljuju i ioni alkalijskih metala, i  $\text{H}^+$  ioni. Kod sva tri filma, Na-PB, K-PB i Cs-PB, mogu se uočiti dva karakteristična područja pri konstantnom pM: područje pri  $\text{pH} \geq 5$ , u kojem se ireverzibilni maksimum pomiče sporo ili se uopće ne pomiče, te područje  $\text{pH} < 5$ , u kojem se pomiče određenom dinamikom (tablica 4.4). Također, iz dobivenih se vrijednosti napisanih u tablici 4.4. može zaključiti da na promjenu položaja promatranog maksimuma najviše utječe promjena uvjeta (pH i pM) u prisutnosti kalijevih iona. Najmanje utjecaja, u području pH između 2 i 5, na položaj navedenog maksimuma ima promjena pH u prisutnosti cezijevih iona u elektrolitu.

**Tablica 4.4.** Pomak ireverzibilnog voltametrijskog maksimuma iz prvog redukcijskog poluciklusa s promjenom uvjeta u otopini elektrolita (podatci dobiveni sa slika 4.17.a–f).

film	Na-PB, $\Delta E$ / mV	K-PB, $\Delta E$ / mV	Cs-PB, $\Delta E$ / mV
$\Delta \text{pM} = 1, \text{pH} = 2$	29,7	47,7	42,4
$\Delta \text{pH} = 1, c(\text{M}^+) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$	31,8	34,3	27,5

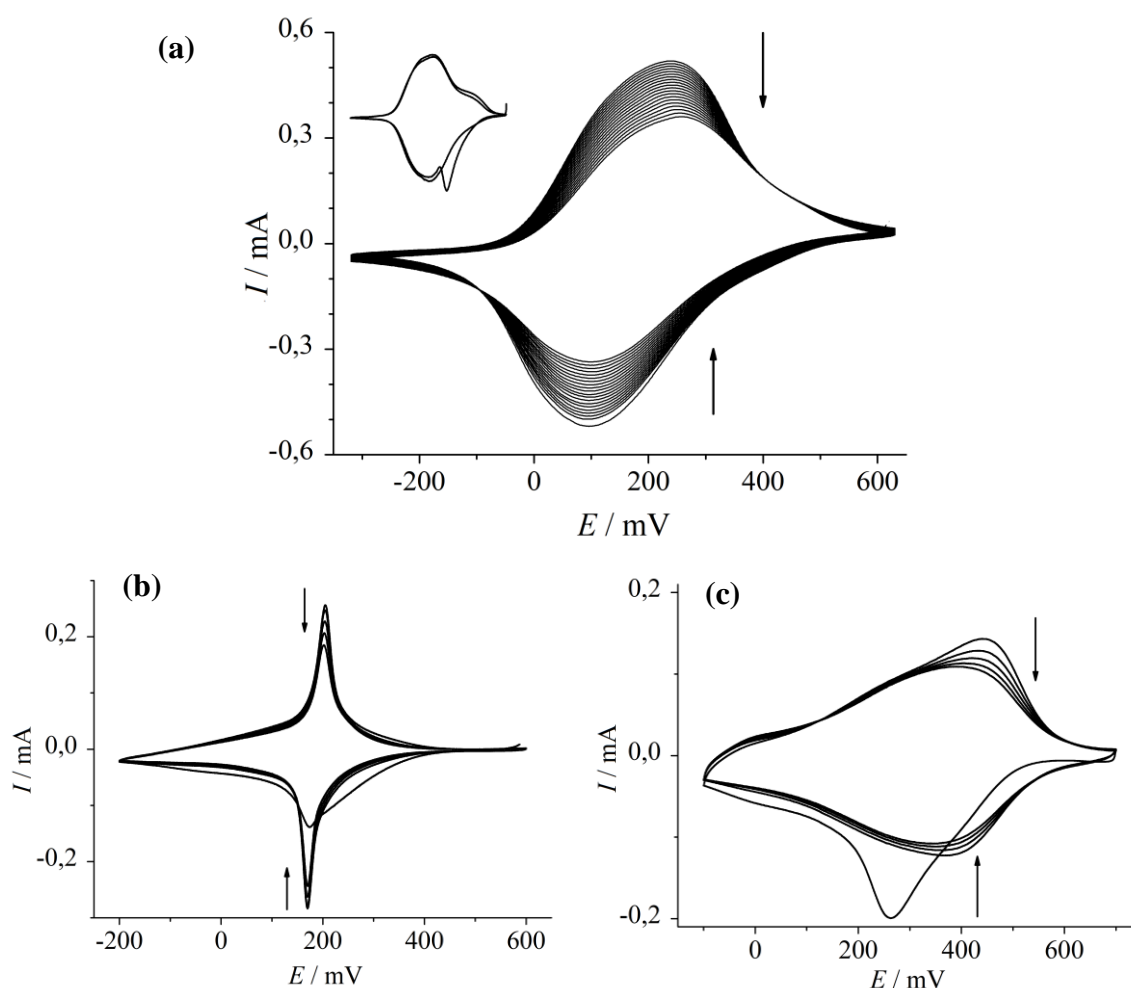


**Slika 4.17.** Ovisnost potencijala na vrhu voltametrijskog maksimuma prvog redukcijskog poluciklusa o (a) pNa pri pH 2; (b) pH pri  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; (c) pK pri pH 2; (d) pH pri  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; (e) pCs pri pH 2; (f) pH pri  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .  $\Gamma = 4,5 \text{ mC cm}^{-2}$ .

Do sada prikazani eksperimentalni podatci ne slijede literaturna tumačenja strukturne transformacije filma.<sup>[15,22]</sup> Jedan od pokušaja tumačenja procesa koji stoji iza ireverzibilnog voltametrijskog maksimuma koji se javlja u prvom redukcijском poluciklusu uključuje redukciju intersticijskih iona  $\text{Fe}^{3+}$  koji zatim izlaze iz filma.<sup>[22]</sup> Pri tom procesu „netopljivo“ berlinsko modrilo ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) prešlo bi u „topljivo“ ( $\text{MFeFe}(\text{CN})_6$ ). Međutim, navedena hipoteza ne objašnjava pomak spomenutog maksimuma s promjenom aktiviteta alkalijskog kationa ili oksonijevih iona. Također, pri tom bi procesu iz kristalne rešetke trebalo izaći  $1/4$   $\text{Fe}^{3+}$  iona, što bi značilo da je naboj u sljedećim poluciklusima 25 % manji od početnog; a on je redovito veći od tog iznosa (tablica 4.2.). S druge strane, ako promatrani ireverzibilni voltametrijski maksimum označava redukciju adsorbiranog fericijanida,<sup>[15]</sup> postavlja se pitanje zašto se ne pojavljuje anodni maksimum koji bi odgovarao njegovoj reoksidaciji. Mogućnost njegove ugradnje u rešetku berlinskog modrila trebalo bi također odbaciti, budući da se u prisutnosti cezijevih iona, promatrani ireverzibilni maksimum javlja pri značajno pozitivnijim potencijalima nego je potencijal reverzibilnog para fericijanid/ferocijanid ( $\approx 120$  mV prema SCE). Navedena eksperimentalna neslaganja s navedenim hipotezama<sup>[15,22]</sup> daju podlogu daljnjem istraživanju ovog procesa.

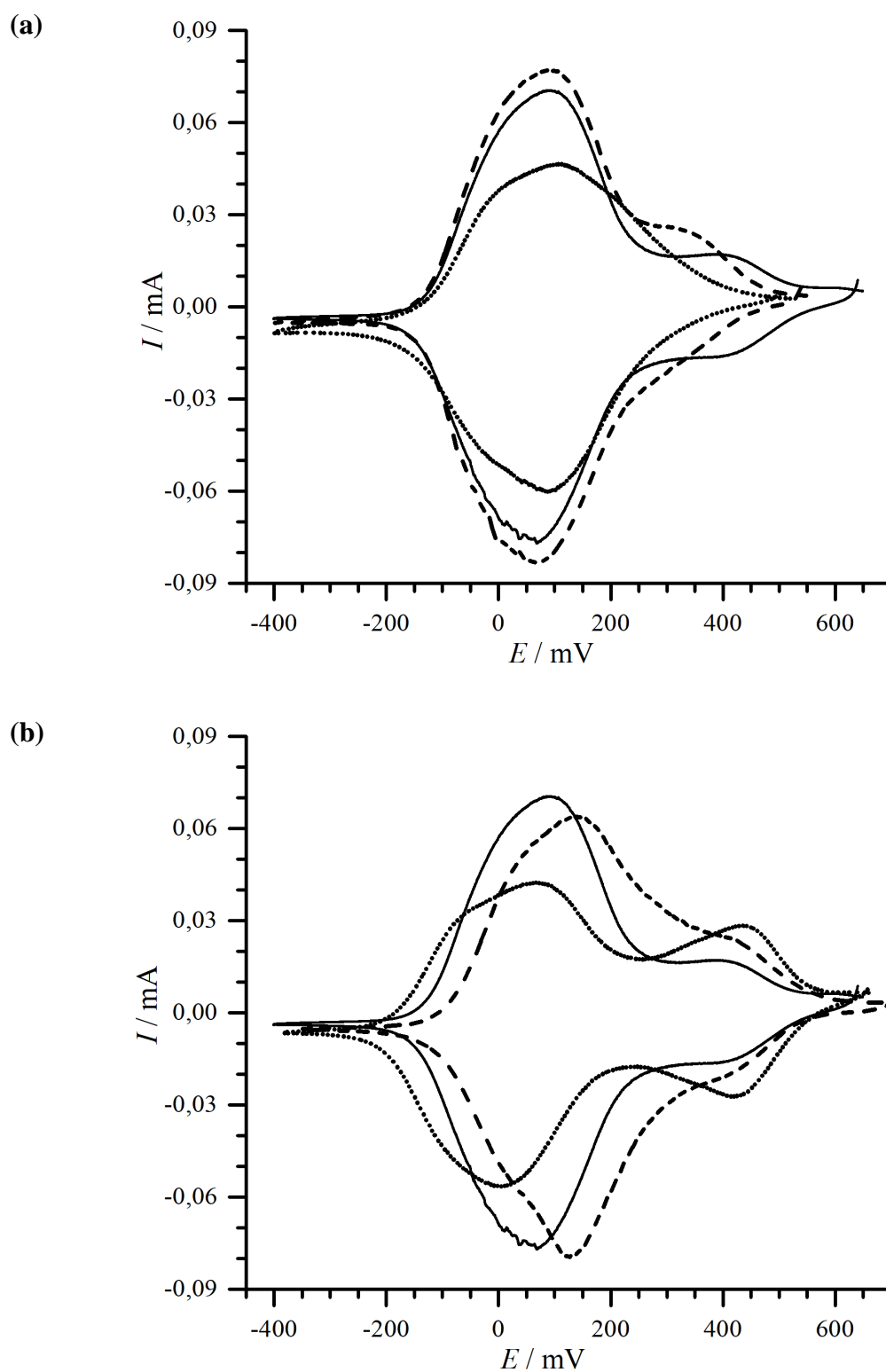
Budući da je u ovom poglavlju prethodno detaljno opisano elektrokemijsko ponašanje filmova berlinskog modrila u prvom redukcijском poluciklusu, u nastavku će biti opisan i utjecaj promjene svojstava elektrolita na voltametrijski odziv u otopinama natrijevih, kalijevih i cezijevih iona u, redom, trećem, osmom i trećem ciklusu promjene potencijala. Upravo je taj broj ciklusa odabran jer se pri pH vrijednostima manjim od 5 u vodenim otopinama koje sadrže kalijeve i cezijeve ione nakon osam, odnosno tri ciklusa stabilizira struktura filma, što je uočljivo po ustaljenom obliku voltamograma nakon navedenog broja ciklusa. Kako je već opisano na str. 55, u prisutnosti natrijevih iona pri svim pH dolazi do smanjenja količine filma na elektrodi s povećanjem broja ciklusa, s tim što je pri višim pH taj efekt veći, pa su promjene u voltamogramima promatrane nakon 3 ciklusa promjene potencijala.

Na slici 4.18. može se vidjeti da se povećanjem broja ciklusa pri pH = smanjuje redukcijска i oksidacijsка struja, što upućuje na smanjenje količine filma na elektrodi s povećanjem broja ciklusa. Međutim, budući da se i pri ovom pH nakon istog broja ciklusa voltamogram morfološki više ne mijenja, i ovdje možemo govoriti o stabilnoj strukturi filma kao i kod filmova sintetiziranih pri nižim pH vrijednostima.



**Slika 4.18.** Ciklički voltamogrami pri pH 6,5 snimljeni u otopinama (a) natrijeva klorida, Au elektroda,  $\Gamma = 3,7 \text{ mC cm}^{-2}$ ; (b) kalijeva klorida, ITO elektroda,  $\Gamma = 4,5 \text{ mC cm}^{-2}$ ; (c) cezijeva klorida, GC elektroda,  $\Gamma = 1,7 \text{ mC cm}^{-2}$ ,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $c(\text{MCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Vizualnom analizom voltamograma na slici 4.19. mogu se uočiti barem tri strujna maksimuma, čiji stupanj preklopljenosti varira s pH i pNa. Razmak između dva maksimuma koja se javljaju na nižim potencijalima je vrlo mali pa se na voltamogramu uočava jedan široki voltametrijski maksimum nepravilnog oblika u području potencijala između  $-150$  i  $250 \text{ mV}$ , dok se pozicije pojedinačnih maksimuma nalaze na otprilike  $-50$  i  $150 \text{ mV}$ . S promjenom pH mijenja mu se oblik i to na način da su pri višim pH voltametrijski maksimumi u području katodnijem od  $250 \text{ mV}$  bolje razlučeni pa se na voltamogramu lakše uočava da je riječ o superponiranim maksimumima. Na istim se voltamogramima uočava i treći voltametrijski



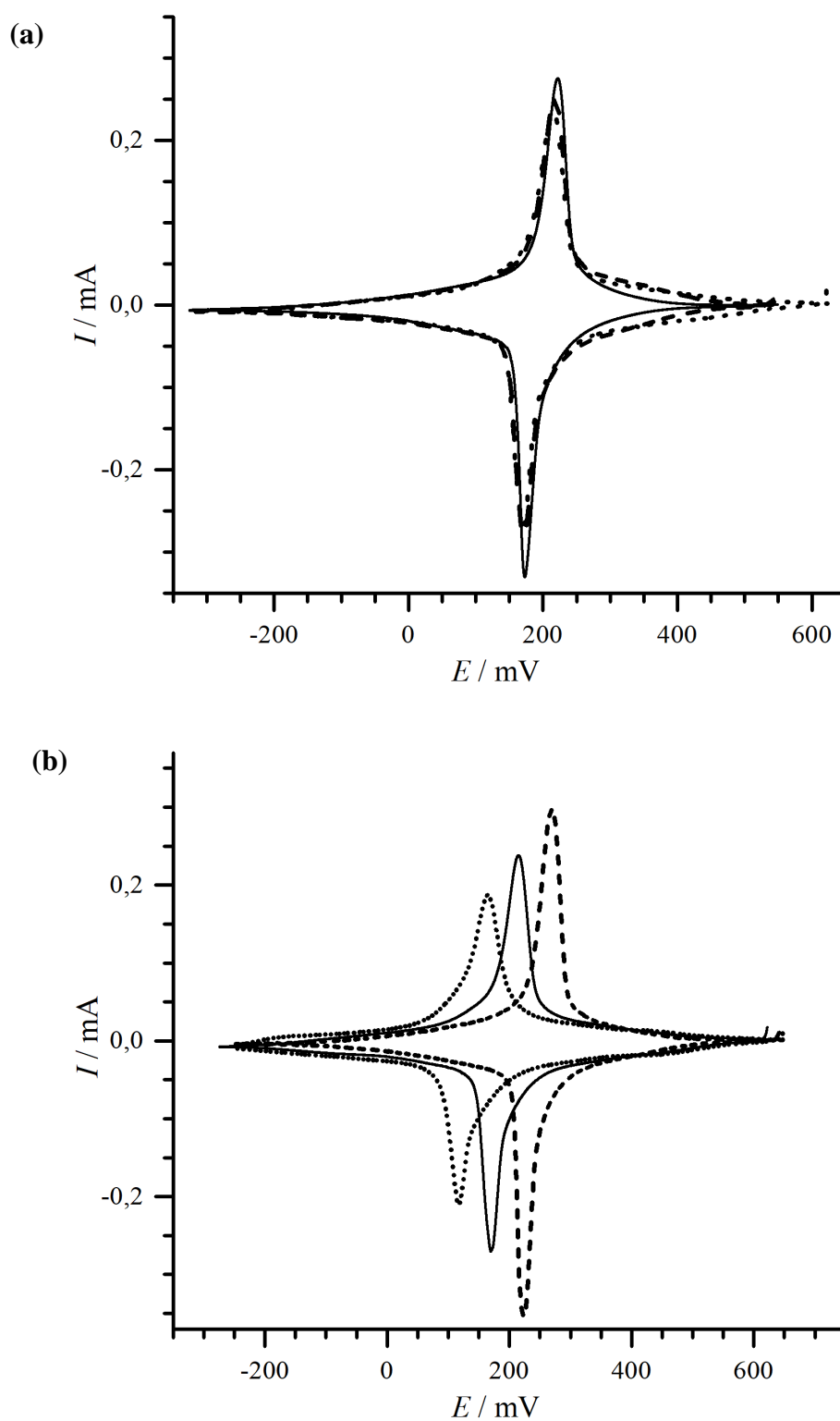
**Slika 4.19.** Ciklički voltamogrami konstantnog odziva Na-PB filma deponiranog na ITO elektrodu,  $\Gamma = 4,5 \text{ mC cm}^{-2}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . (a) (—) pH 2; (----) pH 4; (····) pH 6;  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . (b): (····)  $c(\text{NaCl}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ; (—)  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , (----)  $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; pH = 2.

maksimum, koji se javlja oko 300–400 mV, a čiji položaj ovisi o pH elektrolita. Budući da se s povećanjem pH navedeni voltametrijski maksimum pomiče prema nižim potencijalima, može se zaključiti da ion  $H^+$  prilikom redukcije berlinskog modrila ulazi u film.

Sva se tri maksimuma uočavaju i na cikličkim voltamogramima koji su snimljeni u otopinama različite koncentracije natrijevih iona pri pH 2. Potencijali dvaju katodnih maksimuma pomiču se prema višim potencijalima s povećanjem aktiviteta natrijevih iona, što upućuje na ulazak  $Na^+$  iona u film tijekom redukcije filma. S druge strane, maksimum koji se javlja pri potencijalima oko 400 mV pomiče se prema nižim potencijalima s povećanjem aktiviteta  $Na^+$ , iako mu se položaj mijenja značajno manje. Navedeno opažanje može upućivati na to da pri višim potencijalima tijekom redukcije berlinskog modrila  $Na^+$  ioni izlaze iz filma berlinskog modrila ili primijećeni mali pomak može biti posljedica pomaka katodnijih maksimuma.

Uočeno upućuje na sljedeće zaključke: u filmu Na-PB postoje barem tri različite elektroaktivne vrste. Pri redukciji vrsta kojima odgovaraju preklopljeni voltametrijski maksimumi koji se javljaju u području od –100 do 200 mV dominantno sudjeluju natrijevi ioni, i to kao reaktanti, dok pri redukciji vrste koja ima maksimum pri višim potencijalim (oko 400 mV) u film preferirano ulaze ioni  $H^+$ .

Cikličkom polarizacijom filma berlinskog modrila u otopinama kalijevih iona koncentracije,  $c(K^+) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , a različitih pH (slika 4.20.(a)), izraženije promjene u voltamogramu mogu se uočiti u području potencijala između 300 i 400 mV. Može se uočiti njihovo pomicanje prema nižim potencijalima s porastom aktiviteta iona  $H^+$ . S druge strane, voltametrijski maksimum koji se javlja pri 190 mV, ne pomiče se s promjenom pH elektrolita. Na slici 4.20.(b) može se uočiti pomak voltametrijskog maksimuma karakterističnog za filmove K-PB prema višim potencijalima s porastom aktiviteta kalijevih iona. Drugim riječima, u elektrokemijskom procesu povezanom s tim maksimumom sudjeluju isključivo  $K^+$  ioni kao reaktanti, dok u području potencijala anodnijem od 270 mV ioni  $K^+$  ne sudjeluju u elektrokemijskom procesu.



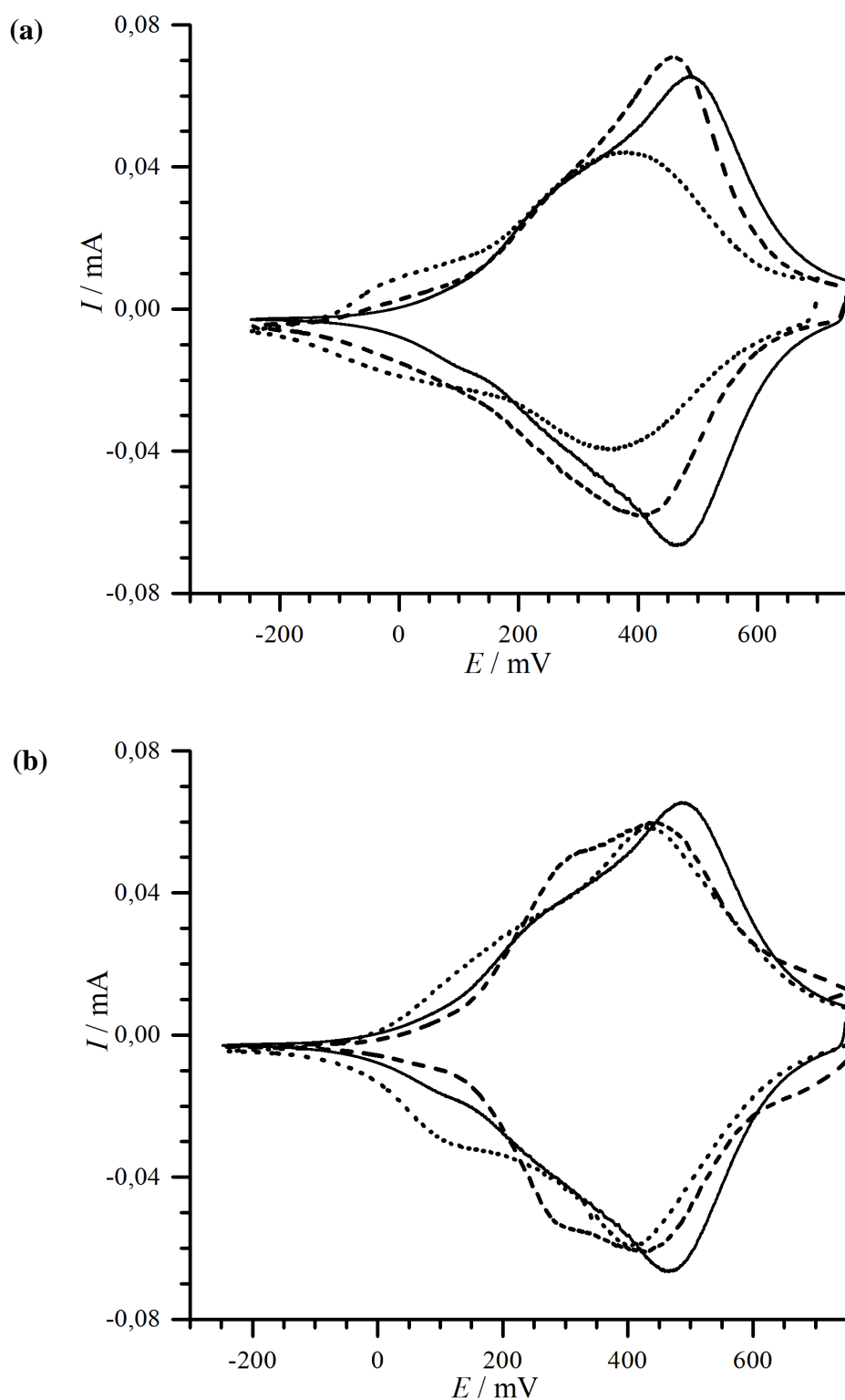
**Slika 4.20.** Ciklički voltamogrami konstantnog odziva filma K-PB deponiranog na ITO elektrodu,  $\Gamma = 4,5 \text{ mC cm}^{-2}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . (a) (—) pH 2; (----) pH 4; (⋯) pH 6;  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . (b): (⋯)  $c(\text{KCl}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ; (—)  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , (----)  $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; pH = 2.

Na cikličkom voltamogramu berlinskog modrila snimljenom u otopini cezijevih iona koncentracije,  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , pri  $\text{pH} = 2$  (slika 4.21.(a)) uočavaju se široki, preklopljeni voltametrijski maksimumi u području potencijala između 200 i 650 mV. Povećanjem pH otopine (pH 6) na voltamogramu se vide dva jasno razlučena voltametrijska maksimuma, od kojih je jedan na 350 mV, a drugi na 80 mV.

Iz cikličkih voltamograma koji prikazuju ponašanje filmova Cs-PB pri konstantnom pH elektrolita (pH 2), ali pri različitoj koncentraciji iona  $\text{Cs}^+$  iona, može se vidjeti da se voltamogrami snimljeni pri različitim  $p\text{Cs}$  najviše razlikuju u području potencijala između 0 i 500 mV. Povećanjem koncentracije cezijevih iona voltametrijski se maksimum koji se pri  $c(\text{Cs}^+) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  javlja oko 250 mV pomiče prema višim potencijalima, što upućuje na to da u tom procesu sudjeluju ioni cezija kao reaktanti. Pomak voltametrijskog maksimuma može se uočiti i u području potencijala oko 500 mV, gdje je uočen pomak voltametrijskog maksimuma i s promjenom pH. Međutim, u ovom slučaju taj pomak maksimuma nije dosljedan, odnosno, on je na najvišim potencijalima kada koncentracija cezijevih iona iznosi  $c(\text{Cs}^+) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Budući da u tom procesu mogu sudjelovati i cezijevi i  $\text{H}^+$  ioni, položaj voltametrijskog maksimuma ovisit će o udjelu kationa koji djeluje kao protuion.

Iz svega se navedenog u Cs-PB filmu može sa sigurnošću utvrditi događanje dva elektrokemijska procesa, i oba su ovisna i o aktivitetu iona  $\text{H}^+$  i o aktivitetu cezijevih iona.





**Slika 4.21.** Ciklički voltamogrami konstantnog odziva Cs-PB filma deponiranog na ITO elektrodu,  $\Gamma = 4,5 \text{ mC cm}^{-2}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . (a) (—) pH 2; (----) pH 4; (····) pH 6;  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . (b): (····)  $c(\text{CsCl}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ; (—)  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , (----)  $c(\text{CsCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; pH = 2.

Sumarno, filmovi berlinskog modrila nastali ugrađivanjem alkalijskih kationa kao intersticijskih iona u strukturu i-PB sadrže više od jedne elektrokemijski aktivne vrste, pri čemu tijekom cikličke redukcije i oksidacije filma dolazi do ugrađivanja u film, odnosno izlaska iz filma i alkalijskih iona i iona  $H^+$ . Također, može se uočiti da se ciklički voltamogram K-PB filma po obliku značajno razlikuje od cikličkih voltamograma Na-PB i Cs-PB filmova. Dok se kod potonjih jasno uočava da se njihovi široki voltametrijski maksimumi sastoje od nekoliko preklopljenih strujnih maksimuma, kod K-PB filma ističe se jedan izrazito oštri voltametrijski maksimum, koji je superponiran na vrlo razvučenu katodnu i anodnu bazu.

#### 4.6. Elektrogravimetrijska mjerenja

Prethodno je spomenuto kako ne postoji velik broj eksperimentalnih metoda koje mogu *in situ* i u realnom vremenu pratiti procese koji se odvijaju u tankim filmovima deponiranim na elektrodi. Elektrogravimetrijska mjerenja na kvarcnoj nanovagi (elektrogravimetrija) omogućavaju praćenje promjene mase filma tijekom njegove cikličke polarizacije zbog ulaska, odnosno izlaska iona iz filma. Budući da je ciklički voltamogram K-PB filma netipičan, prvo će biti opisane promjene na Na-PB i Cs-PB filmovima. Svi su podatci, osim ako je drukčije navedeno, dobiveni u vodenim otopinama MCl ( $M = K, Na, Cs$ ), čija je koncentracija iznosila  $c(MCl) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , a pH je klorovodičnom kiselinom podešen na 2. Također, bitno je naglasiti da sve izračunate prosječne molarne mase nose u sebi određenu pogrešku, budući da pri njihovom izračunavanju u obzir nije uzeta eventualna promjena mase zbog gubitka filma s elektrode. Spomenuti gubitak mase najveći je u prvom ciklusu, a zanemariv u stabilnim voltametrijskim ciklusima K-PB i Cs-PB filmova.

Na slici 4.22. prikazan je ciklički voltamogram i promjena mase tijekom prvog ciklusa polarizacije i-PB filma u otopini natrijeva klorida. U tablici 4.5. mogu se vidjeti promjene prosječne ekvivalentne molarne mase vrsta koje ulaze u film berlinskog modrila u katodnom poluciklusu. U području **1** (600–320 mV) dolazi do redukcije filma, ali je promjena mase na granici detekcije. Moguća objašnjenja su sljedeća:

- 1) dolazi do ulaska  $H^+$  iona u film;
- 2) dolazi do ulaska  $Na^+$  u film i istovremenog izlaska zeolitskih molekula vode (1 ion  $Na^+$  uđe u film, 1 molekula vode izađe (budući da te vrste imaju podjednaku molarnu masu)).

Budući da bi u drugom slučaju promjena mase, izračunata iz utrošenog naboja, trebala biti  $48,5 \text{ ng } (n(e^-) \times (M(Na^+) - M(H_2O)))$ , te da voltamogrami Na-PB filmova dobiveni pri različitim pH (slika 4.19.) upućuju na to da u procesu koji se odvija u tom području potencijala sudjeluju  $H^+$  ioni, prednost treba dati prvoj hipotezi. Uzevši u obzir kristalnu strukturu berlinskog modrila,  $H^+$  ion koji pri redukciji Fe(III) centara uđe u film može protonirati zeolitsku molekulu vode u blizini željezovog iona pokraj šupljine.

Prosječna ekvivalentna molarna masa u području **2** (320–350 mV) iznosi  $21,9 \text{ g mol}^{-1}$  i ukazuje na ulazak natrijevih iona u film pri njegovoj redukciji. Isti se zaključak može izvesti i za područje potencijala označeno brojem **4** (200–(-250) mV), u kojem prosječna ekvivalentna molarna masa iznosi  $25,2 \text{ g mol}^{-1}$ .

Područje potencijala označeno brojem **3** na slici 4.22. (250–200 mV) karakterizira značajno ubrzanje porasta mase filma te glavna procesa koji rezultira karakterističnim ireverzibilnim maksimumom. Prosječna ekvivalentna molarna masa u ovom području potencijala iznosi 51,2 g mol<sup>-1</sup>. Dobiveno se može objasniti sljedećim hipotezama:

- 1) istodobno se odvijaju dva procesa – u rešetku se ugrađuje više od jednog iona natrija po jednom negativnom naboju;
- 2) ugrađuje se djelomično hidratizirani natrijev ion.

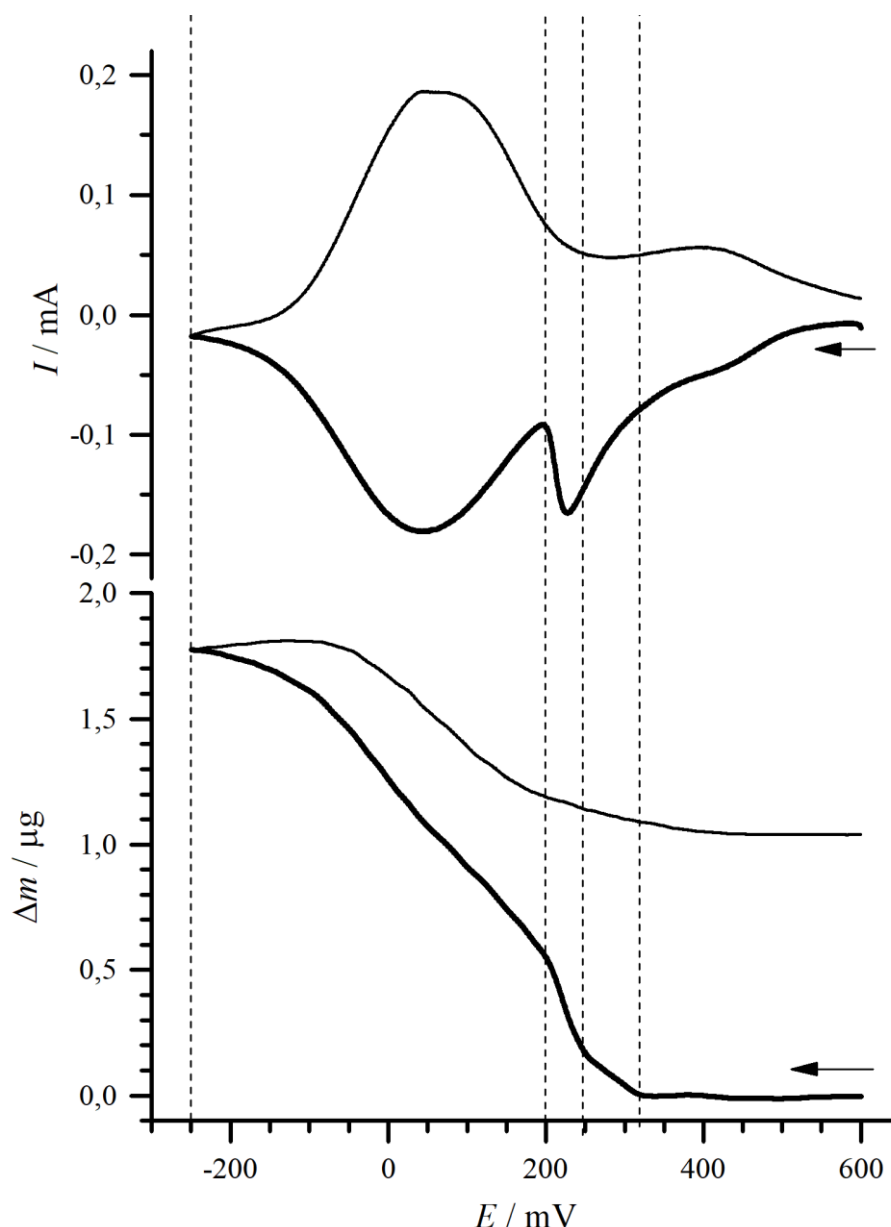
Na temelju do sada pokazanih podataka teško je dati prednost bilo kojoj od te dvije hipoteze. Premda prva hipoteza zvuči nemoguće, može se objasniti na dva načina:

- u tom se području potencijala reduciraju dva različito koordinirana Fe centra;
- ioni H<sup>+</sup> koji su ušli u film u području potencijala **1** izlaze iz filma i zamjenjuju se ionima natrija.

Budući da je promatrano područje potencijala vrlo usko (50 mV) dvije bi se različito koordinirane Fe vrste trebale reducirati pri istim potencijalima, što je malo vjerojatno. S druge strane, H<sup>+</sup> ioni koji su u području potencijala označenom brojem **1** protonirali zeolitske molekule vode u blizini iona željeza koji se nalazi pokraj šupljine, mogu izaći iz filma i biti zamijenjeni ionima natrija. Eksperimentalne potvrde ove hipoteze bit će prikazane i opisane kasnije u ovom poglavlju.

**Tablica 4.5.** Izmjerena promjena mase ( $\Delta m$ ) i izračunata promjena naboja ( $\Delta Q$ ) u područjima potencijala ( $E$ ) označenima brojevima **1–4** na slici 4.22., iz kojih je izračunata množina elektrona ( $\Delta n(e^-) = \Delta Q / F$ ) i prosječna ekvivalentna molarna masa ( $\Delta m / \Delta n(e^-)$ ) vrste koja ulazi u film berlinskog modrila tijekom prvog poluciklusa polarizacije i-PB filma u otopini natrijeva klorida,  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , pH = 2.

	$E / \text{mV}$	$\Delta m / \text{ng}$	$\Delta Q / \text{mC}$	$\Delta n(e^-) / \text{nmol}$	$\Delta m / \Delta n(e^-) / \text{g mol}^{-1}$
<b>1</b>	600–320	5,3	0,9345	9,7	0,55
<b>2</b>	320–250	167	0,7372	7,64	21,9
<b>3</b>	250–200	381	0,7175	7,44	51,2
<b>4</b>	200–(-250)	1227,0	4,7022	48,74	25,2



**Slika 4.22.** Ciklički voltamogram i elektrogravimetrijska krivulja (1. ciklus) filma berlinskog modrila deponiranog na Au elektrodu u otopini natrijeva klorida,  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Gamma = 5,1 \text{ mC cm}^{-2}$ .

Slika 4.23. prikazuje treći ciklus polarizacije filma berlinskog modrila u otopini natrijeva klorida te pripadnu krivulju promjene mase, dok su u tablici 4.6. izračunate promjene prosječne ekvivalentne molarne mase po karakterističnim područjima za katodni poluciklus.

Iz dobivenih se podataka može ustanoviti da u području potencijala označenom brojem **1** na slici 4.23. (600–350 mV) u film ulaze  $\text{H}^+$  ioni, što je u skladu s dosadašnjim činjenicama i zaključcima.

Povećanje prosječne ekvivalentne molarne mase u području potencijala **2** (350–250 mV) na  $12,4 \text{ g mol}^{-1}$  može se tumačiti na sljedeće načine:

- 1) u film konkurentno ulaze  $\text{H}^+$  i  $\text{Na}^+$  ion u omjeru 1 : 1
- 2) porast ekvivalentne mase je prividan, zbog utjecaja baze maksimuma čiji je vrh pri potencijalu oko 120 mV.

Na temelju do sada pokazanih mjerenja ne može se eliminirati ili potvrditi niti jedna od ponuđenih pretpostavki.

Prosječna ekvivalentna molarna masa ( $20,2 \text{ g mol}^{-1}$ ) izračunata iz podataka dobivenih u području potencijala označenom brojem **3** (250–50 mV) ukazuje na ulazak  $\text{Na}^+$  iona u film pri njegovoj redukciji. Navedeno je u skladu s podacima prikazanim na slici 4.19., gdje se vidi da položaj voltometrijskog maksimuma koji se javlja u navedenom području potencijala ovisi o koncentraciji natrijevih iona u elektrolitu.

U četvrtom pak području potencijala (200–(–250) mV), gdje prosječna ekvivalentna molarna masa vrsta koje ulaze u film iznosi  $13,6 \text{ g mol}^{-1}$ , procesi koji se odvijaju mogu se objasniti na sljedeće načine:

- 1) u film konkurentno ulaze  $\text{H}^+$  i  $\text{Na}^+$  ion u omjeru 1 : 1
- 2) dolazi do ulaska  $\text{Na}^+$  u film i istovremenog izlaska dijela zeolitske vode (otprilike na dva iona natrija koja uđu u film izađe jedna molekula vode).

Budući da je prva tvrdnja u suprotnosti s dobivenim voltamogramima koji su prikazani na slici 4.19., i na kojima se može vidjeti da u procesima pri potencijalima ispod 200 mV ne sudjeluju  $\text{H}^+$  ioni, ista se može odbaciti. Izlazak zeolitske vode u području potencijala označenom brojem **4** (200–(–250) mV), odnosno smanjenje prosječne ekvivalentne molarne mase u tom području u odnosu na područje **3** (250–50 mV), može se objasniti sve većom količinom natrijevih iona u rešetki tijekom redukcije filma. Budući da je u prosjeku u svakom oktantu u filmu i-PB jedna molekula vode,<sup>[13]</sup> povećanjem stupnja redukcije sve je više oktanata zaposjednuto ionima natrija, što dovodi do toga da neke zeolitske molekule vode izlaze iz rešetke.

Usporedivši podatke i izvedene zaključke iz ova dva eksperimenta, može se ustanoviti i da u području **3** tijekom prvog katodnog poluciklusa ne dolazi do ulaska hidratiziranog iona natrija u film. Nerazjašnjeno jedino ostaje što se događa u području **2** u trećem katodnom poluciklusu.

Sumarno, u navedenim područjima potencijala događa se sljedeće:

Prvi poluciklus:

Područje 1: ulazak iona  $H^+$  u film

Područje 2: ulazak iona  $Na^+$  u film

Područje 3: ulazak više od jednog iona  $Na^+$  u film (i izlazak iona  $H^+$ )

Područje 4: ulazak iona  $Na^+$  u film.

Treći katodni poluciklus:

Područje 1: ulazak iona  $H^+$  u film

Područje 2: konkurencija  $Na^+/H^+$  ili preklapanje dvaju procesa iz područja 1 i 3

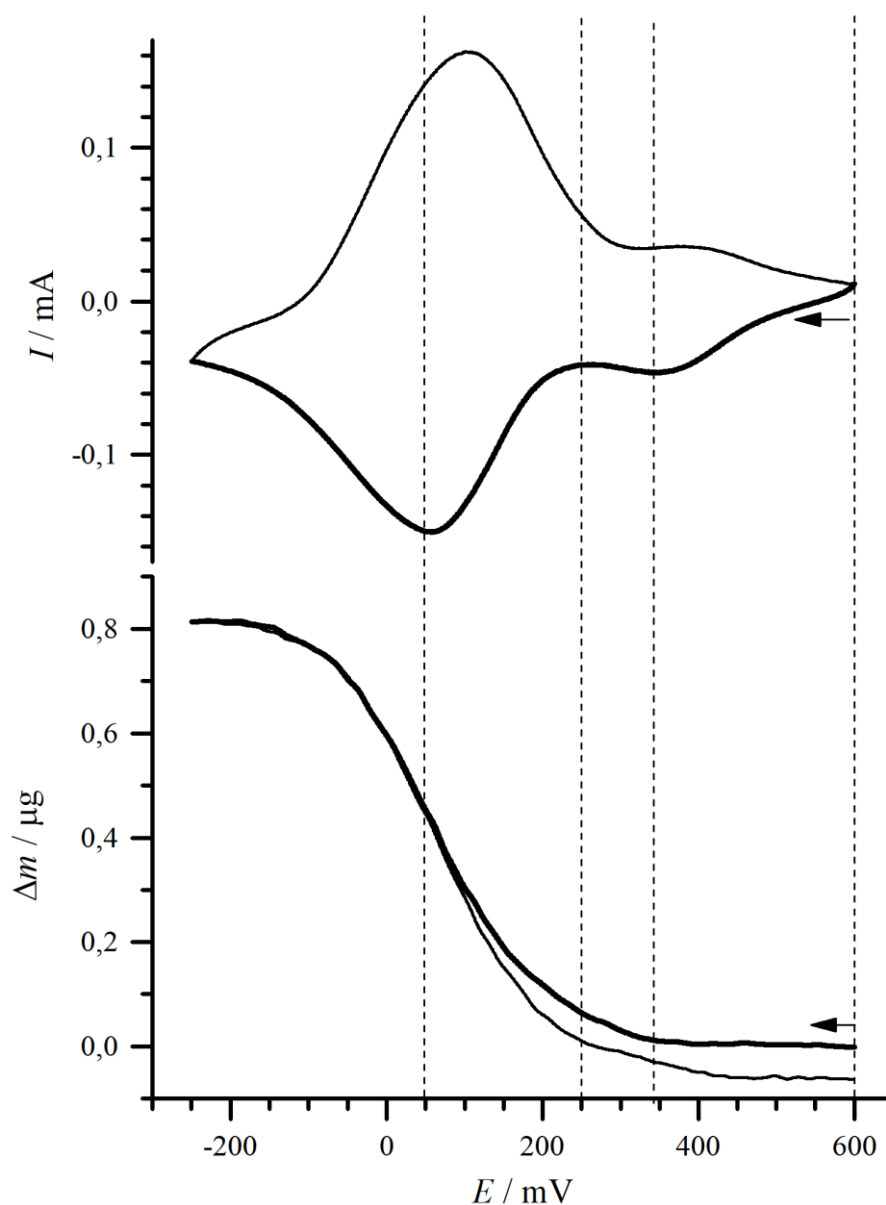
Područje 3: ulazak iona  $Na^+$  u film

Područje 4: ulazak iona  $Na^+$  u film i izlazak dijela zeolitskih molekula vode.

Također, iz dobivenih se podataka može izračunati da je nakon prvog ciklusa ukupna masa filma porasla je za 1,043  $\mu\text{g}$ , što upućuje na ireverzibilnu ugradnju natrijevih iona u film. Naboj utrošen za reoksidaciju filma iznosi 7,098 mC, što odgovara 73,57 nmol elektrona ( $n(e^-) = Q / F$ ), odnosno 18,39 nmol berlinskog modrila ( $n(e^-) / 4$ ). Proizlazi da ireverzibilni porast mase iznosi 56,7 g  $Na^+$  po molu berlinskog modrila (1,043  $\mu\text{g} / 0,01839 \mu\text{mol}$ ), odnosno 2,47 iona  $Na^+$  (56,7 g  $\text{mol}^{-1} / 23 \text{ g mol}^{-1}$ ) po jediničnoj ćeliji berlinskog modrila.

**Tablica 4.6.** Izmjerena promjena mase ( $\Delta m$ ) i izračunata promjena naboja ( $\Delta Q$ ) u područjima potencijala ( $E$ ) označenima brojevima 1–4 na slici 4.23., iz kojih je izračunata množina elektrona ( $\Delta n(e^-) = \Delta Q / F$ ) i prosječna ekvivalentna molarna masa ( $\Delta m / \Delta n(e^-)$ ) vrste koja ulazi u film berlinskog modrila tijekom trećeg katodnog poluciklusa polarizacije i-PB filma u otopini natrijeva klorida,  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ .

	$E / \text{mV}$	$\Delta m / \text{ng}$	$\Delta Q / \text{mC}$	$\Delta n(e^-) / \text{nmol}$	$\Delta m / \Delta n(e^-) / \text{g mol}^{-1}$
<b>1</b>	600–350	9,7	0,4382	4,54	2,1
<b>2</b>	350–250	56,3	0,4367	4,53	12,4
<b>3</b>	250–50	385,8	1,8401	19,07	20,2
<b>4</b>	200–(-250)	361,4	2,5615	26,55	13,6



**Slika 4.23.** Ciklički voltamogram i elektrogravimetrijska krivulja (3. ciklus) Na-PB filma deponiranog na Au elektrodu,  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Gamma = 5,1 \text{ mC cm}^{-2}$ .

Iz prosječnih ekvivalentnih molarnih masa ( $67,5\text{--}83,5 \text{ g mol}^{-1}$ ) dobivenih prilikom prvog ciklusa redukcije filma i-PB u otopini cezijevih iona (slika 4.24., tablica 4.7.) može se zaključiti da u cijelom području potencijala konkuriraju ioni  $\text{Cs}^+$  i  $\text{H}^+$  pri ulasku u film. Pritom omjer cezijevih i iona  $\text{H}^+$  varira od  $1,7 : 1$  do  $1 : 1$ . U stabilnom Cs-PB filmu (slika 4.25., tablica 4.8.) cezijevi i  $\text{H}^+$  ioni također konkurentno ulaze u film u cijelom području potencijala (700–

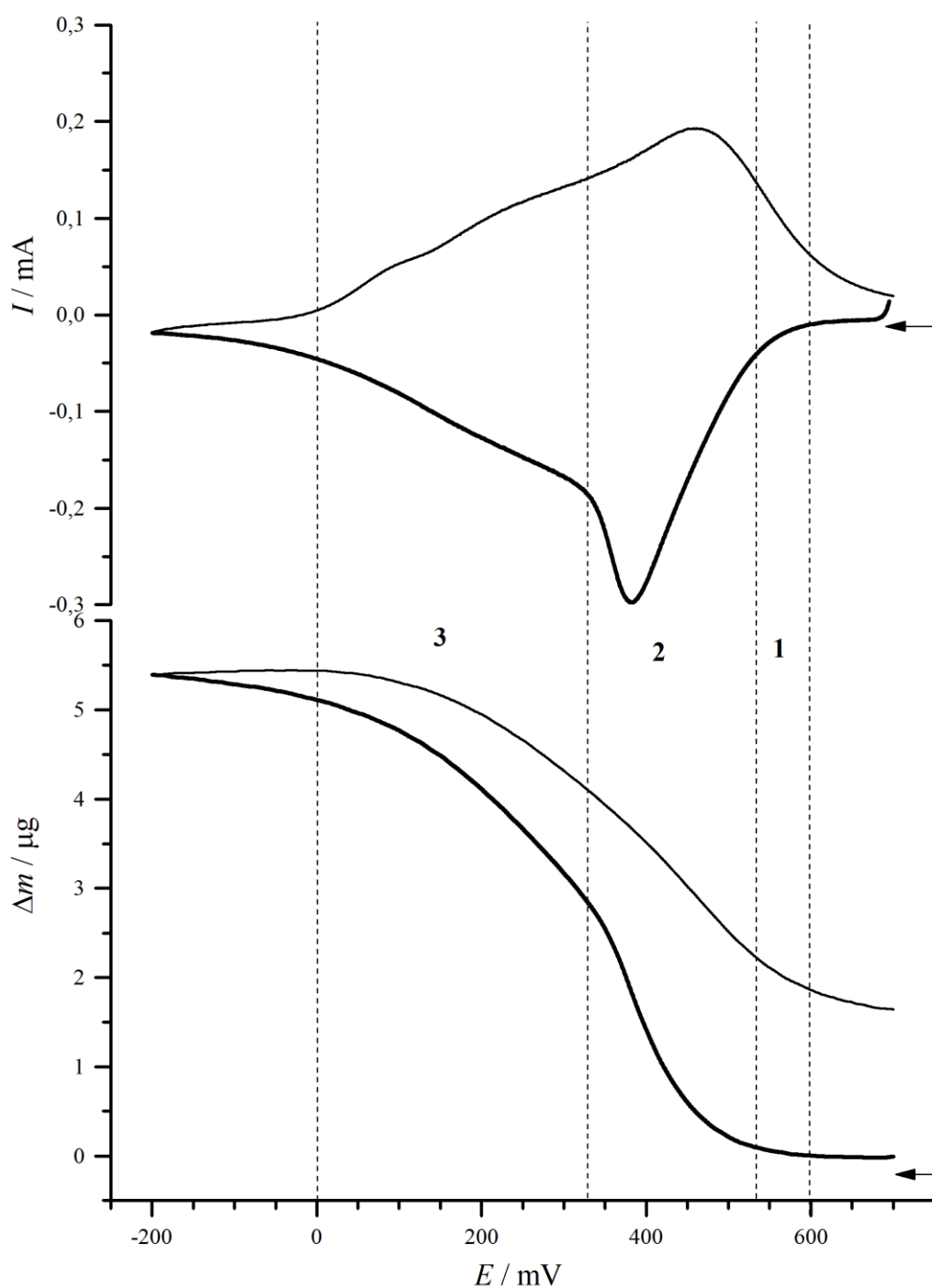


(–200) mV), a njihov omjer iznosi od  $1,56 \text{ H}^+ : 1 \text{ Cs}^+$  pri nižim potencijalima do  $1,3 \text{ H}^+ : 1 \text{ Cs}^+$  pri višim potencijalima.

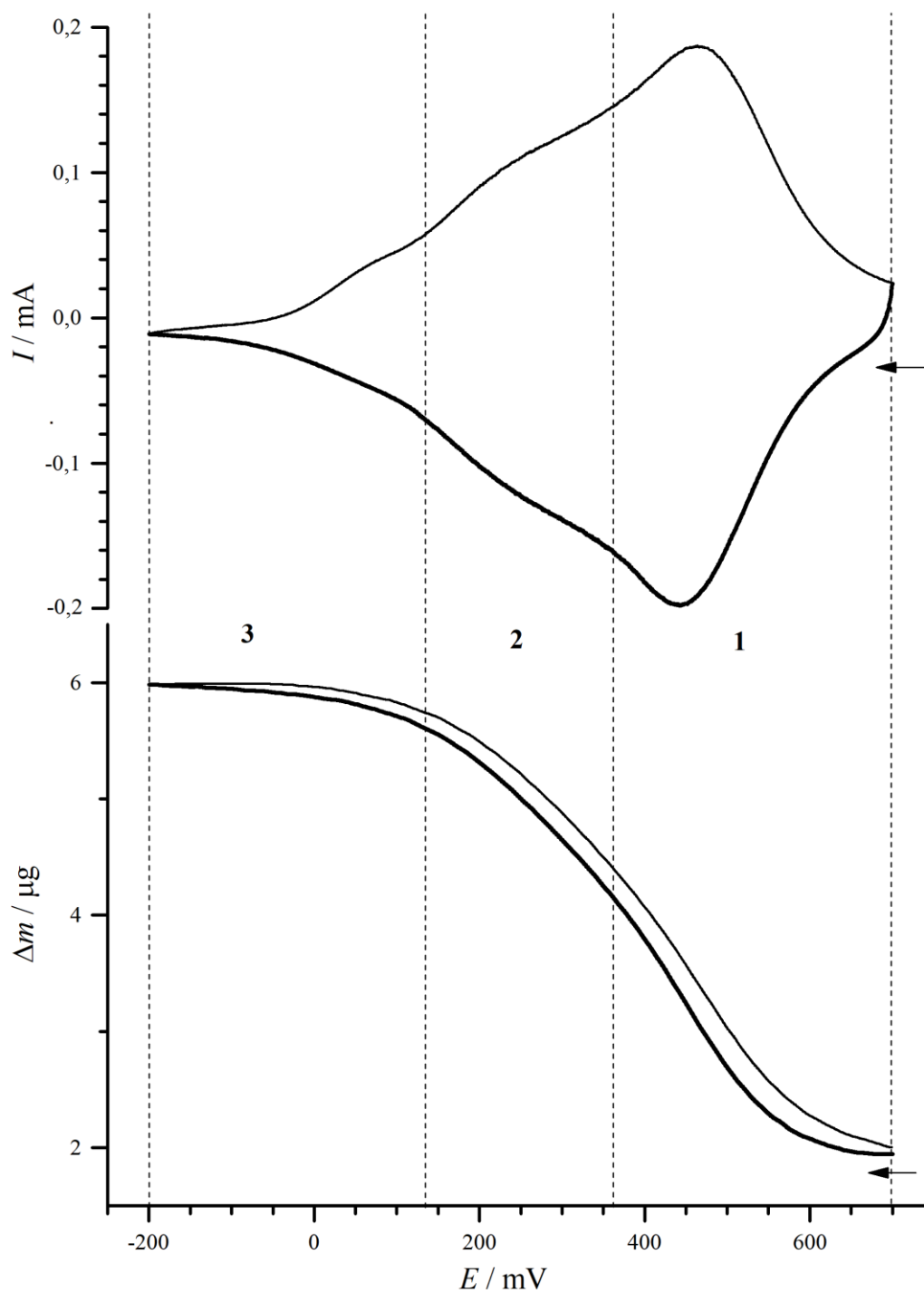
Usporedivši prosječne ekvivalentne molarne mase cijelih poluciklusa (tablice 4.7. i 4.8.), vidljivo je da je u prvom katodnom poluciklusu ona značajno veća nego u ostalima. Iz toga proizlazi da tijekom inicijalne redukcije filma dolazi do najvećih promjena u filmu, što je u skladu s opažanjima dobivenima cikličkom voltametrijom. Također, iz prikazanih se podataka može zaključiti da u prvom anodnom poluciklusu ne dolazi do gubitka filma s elektrode, budući da je prosječna molarna masa usporediva s onima dobivenim u svakom sljedećem poluciklusu. Dakle, i ovi podatci idu u prilog tvrdnji da tijekom inicijalne redukcije filma u njega ireverzibilno uđe dio iona alkalijskih metala. Da bi se odgovorilo na pitanje što se dogodi tijekom inicijalne redukcije filma, napravljena su dva neovisna eksperimenta.

**Tablica 4.7.** Izmjerena promjena mase ( $\Delta m$ ) i izračunata promjena naboja ( $\Delta Q$ ) u područjima potencijala ( $E$ ) označenima brojevima **1–3** na slici 4.24., iz kojih je izračunata množina elektrona ( $\Delta n(e^-) = \Delta Q / F$ ) i prosječna ekvivalentna molarna masa ( $\Delta m / \Delta n(e^-)$ ) vrste koja ulazi u film berlinskog modrila tijekom prvog poluciklusa polarizacije i-PB filma u otopini cezijeva klorida,  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ . Na isti je način izračunata prosječna ekvivalentna molarna masa cijelog katodnog i anodnog prvog poluciklusa.

	$E / \text{mV}$	$\Delta m / \text{ng}$	$\Delta Q / \text{mC}$	$\Delta n(e^-) / \text{nmol}$	$\Delta m / \Delta n(e^-) / \text{g mol}^{-1}$
<b>1</b>	600–540	74,6	0,0862	0,893	83,5
<b>2</b>	540–330	2755,4	3,6039	37,35	73,8
<b>3</b>	330–0	2283,7	3,2641	33,83	67,5
katodni	680–(–200)	5415,8	7,2053	74,67	72,5
anodni	–96–700	3783,4	7,0273	72,83	51,9



**Slika 4.24.** Ciklički voltamogram i elektrogravimetrijska krivulja (1. ciklus) filma berlinskog modrila deponiranog na Au elektrodu u otopini cezijeva klorida,  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Gamma = 5,1 \text{ mC cm}^{-2}$ .



**Slika 4.25.** Ciklički voltamogram i elektrogravimetrijska krivulja (5. ciklus) Cs-PB filma deponiranog na Au elektrodu,  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Gamma = 5,1 \text{ mC cm}^{-2}$ .

**Tablica 4.8.** Izmjerena promjena mase ( $\Delta m$ ) i izračunata promjena naboja ( $\Delta Q$ ) u područjima potencijala ( $E$ ) označenima brojevima 1–3 na slici 4.25., iz kojih je izračunata množina elektrona ( $\Delta n(e^-) = \Delta Q / F$ ) i prosječna ekvivalentna molarna masa ( $\Delta m / \Delta n(e^-)$ ) vrste koja ulazi u film berlinskog modrila tijekom petog poluciklusa polarizacije i-PB filma u otopini cezijeva klorida,  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ . Na isti je način izračunata prosječna ekvivalentna molarna masa cijelog katodnog i anodnog petog poluciklusa.

	$E / \text{mV}$	$\Delta m / \text{ng}$	$\Delta Q / \text{mC}$	$\Delta n(e^-) / \text{nmol}$	$\Delta m / \Delta n(e^-) / \text{g mol}^{-1}$
1	700–360	2286,4	3,7776	39,15	58,4
2	360–135	1362,6	2,3589	24,44	55,8
3	135–(-200)	369,7	0,6847	7,10	52,1
katodni	700–(-200)	4018,8	6,8213	70,70	56,8
anodni	-96–700	3988,6	6,9668	72,21	55,2

Filmovi berlinskog modrila deponirani su na grafitnu elektrodu površine  $A = 0,785 \text{ cm}^2$ , a površinska koncentracija i-PB filma iznosila je  $195 \text{ nmol cm}^{-2}$ . Ostavljeni su stajati dva sata u maloj količini ( $400 \text{ }\mu\text{L}$ ) neutralnog elektrolita koji je sadržavao cezijeve ione, čija je koncentracija iznosila  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Eksperiment je dizajniran na taj način kako bi se mogla dobiti mjerljiva promjena pH vrijednosti (debeli film, mali volumen elektrolita). Usporedbe radi, jedan je film berlinskog modrila namakan u deioniziranoj vodi i tamo nije uočena promjena pH uslijed namakanja filma i-PB. Isti je pokus napravljen u otopini kalijevih iona jednake koncentracije. Otopinama je izmjeren pH prije i nakon namakanja filma, a dobiveni su rezultati prikazani u tablici 4.9.

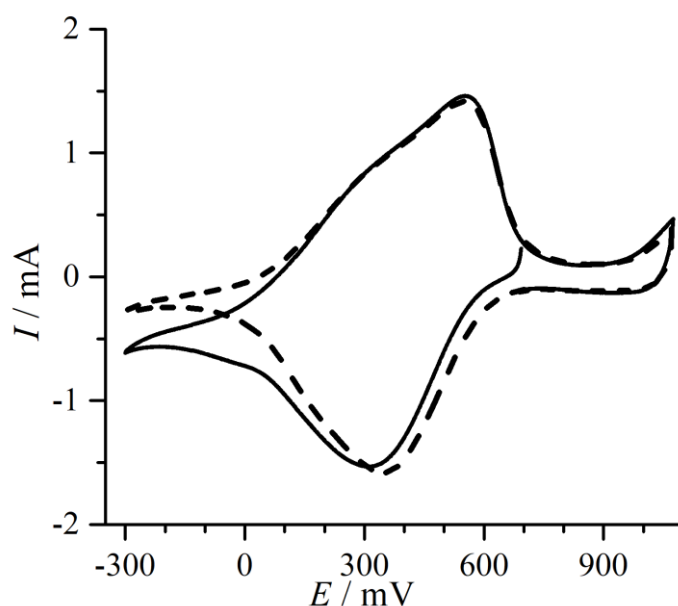
**Tablica 4.9.** Promjena pH otopine MCl uslijed kontakta s i-PB filmom,  $A = 0,785 \text{ cm}^2$ ,  $\Gamma(\text{i-PB}) = 195 \text{ nmol cm}^{-2}$ ,  $V(\text{MCl}) = 400 \text{ }\mu\text{L}$ ,  $c(\text{MCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

elektrolit	mjerenje	pH prije	pH nakon
CsCl	1.	7,88	3,67
	2.	7,88	3,30
	3.	7,00	3,40
KCl	1.	7,00	4,35
	2.	7,00	4,22
	3.	7,00	4,40

Iz prikazanih se podataka može uočiti da namakanjem filma i-PB u vodenim otopinama alkalijskih iona dolazi do izlaska  $H^+$  iona iz rešetke. Budući da elektroneutralnost mora biti očuvana, a pokazano je da iz filma izlaze  $H^+$  ioni, iz filma trebaju izaći i neki anioni ili u filmu ući kationi. Jedini anioni koji iz filma mogu izaći su fericijanidni ioni i u tom slučaju dolazi do stvaranja šupljina u kristalnoj rešetki. Međutim, navedenoj tvrdnji ne idu u prilog rezultati elektrogravimetrijskih mjerenja, koji pokazuju da tijekom namakanja i-PB filma u otopini cezijevih iona dolazi do porasta mase filma (slika 4.27.(b)). Dakle, ioni  $H^+$ , koji izađu iz kristalne rešetke i-PB filma, budu zamijenjeni nekim kationima. Budući da su jedini prisutni kationi cezijevi ioni, proizlazi da namakanjem i-PB filma u otopini cezijeva klorida dolazi do izmjene iona  $H^+$  s cezijevim ionima.

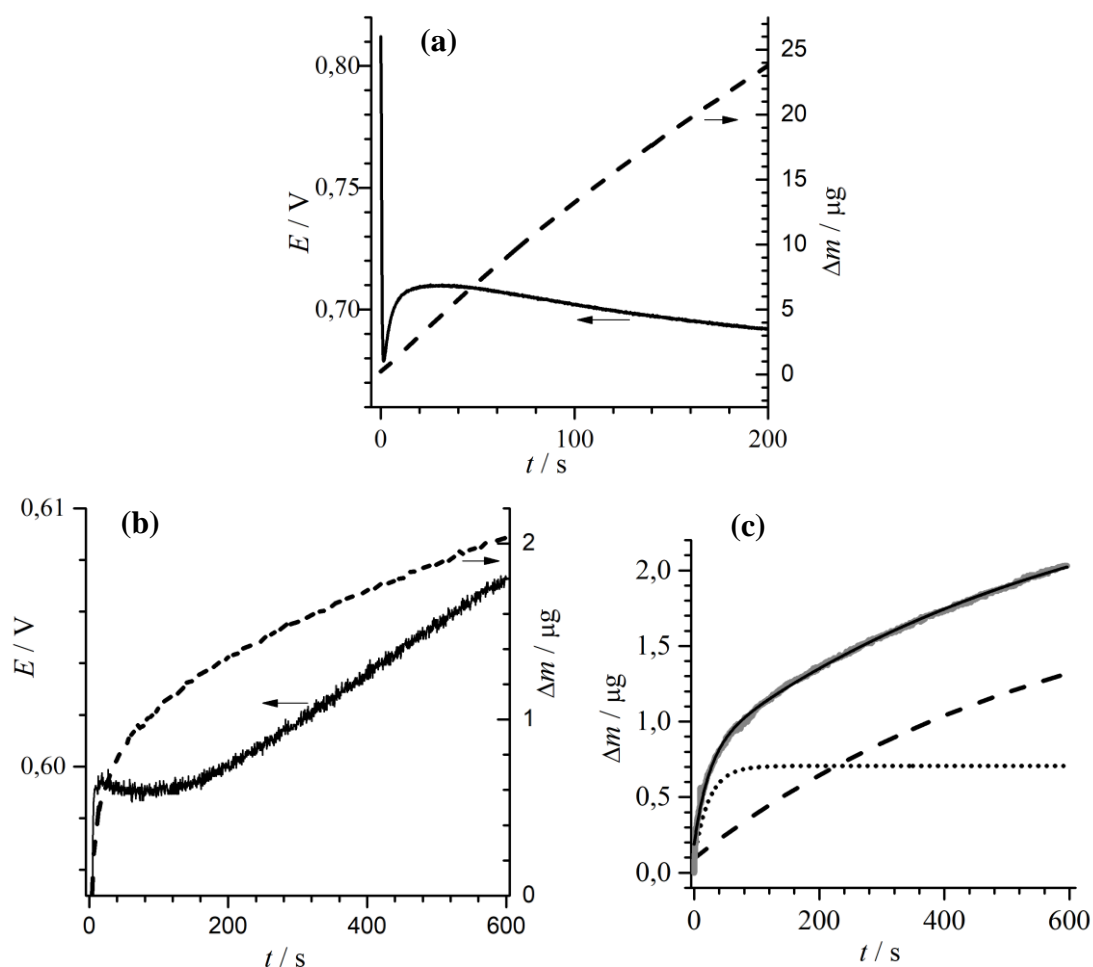
Iz tablice 4.9. može se vidjeti da u prisutnosti cezijevih iona iz kristalne rešetke izađe više iona  $H^+$ , nego je to slučaj u prisutnosti kalijevih iona. Izračuna li se količina  $H^+$  iona koja se u dva sata zamijeni alkalijskim metalom, dolazi se do podatka da u rešetku uđe 0,5–1 ion  $Cs^+$ , odnosno do 0,1 ion  $K^+$  po jediničnoj ćeliji i-PB. Prema tome, kalijevih iona zanemarivo malo uđe u film, i vrlo vjerojatno oni zamijene samo  $H^+$  ione na površini filma. Objašnjenje navedene hipoteze može se pronaći u većoj entalpiji hidratacije kalijevog iona u odnosu na cezijev ( $58 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[15]</sup> Dodatnu težinu navedenoj hipotezi daje činjenica da su filmovi i-PB topljiviji u neutralnom nego u kiselom mediju pa se određena količina filma i otopi. Stoga će u daljnjem razmatranju biti promatran samo i-PB film namakan u otopini cezijevih iona.

Ciklička polarizacija filma koji je stajao u otopini cezijevih iona dva sata provedena je u otopini cezijeva klorida koncentracije  $c(CsCl) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  čiji je pH iznosio 2. Kako je vidljivo sa slike 4.26., u prvom redukcijom poluciklusu ne uočava se karakteristični ireverzibilni porast katodne struje. Iz toga proizlazi da je s redukcijom vrste odgovornom za pojavu tog maksimuma povezan proces koji uključuje izmjenu cezijevih iona s ionima  $H^+$  iz kristala berlinskog modrila.



**Slika 4.26.** Ciklički voltamogram filma berlinskog modrila snimljen nakon 2 h stajanja filma grafitne elektrode modificirane filmom i-PB u neutralnoj otopini cezijeva klorida,  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Pri cikličkoj polarizaciji filma pH otopine iznosio je 2; Prvi ciklus (—); drugi ciklus (----);  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Gamma = 102 \text{ mC cm}^{-2}$ .

Dodatna potvrda upravo navedene hipoteze dobivena je elektrogravimetrijskom analizom filma i-PB koji je 10 minuta namakan u otopini cezijeva klorida ( $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , pH = 2), a zatim ciklički polariziran u istoj otopini. Na slici 4.27.(a) prikazana je promjena potencijala elektrode i promjena mase i-PB filma tijekom njegove depozicije. Potencijal se mijenjao od 710 do 690 mV, a tijekom 200 s na elektrodu se deponiralo 23,9  $\mu\text{g}$  i-PB filma. Na slici 4.27.(b) prikazana je promjena potencijala elektrode i mase filma tijekom njegova namakanja u zakiseljenoj otopini cezijevih iona. Iz elektrogravimetrijske se krivulje može očitati da se masa promijenila za 2,03  $\mu\text{g}$ . Međutim, dobivena se krivulja može jako dobro opisati s dvije eksponencijalne krivulje, od kojih prva ima vremensku konstantu 23,5 s, a druga 10 min. Jedino razumno objašnjenje prvog procesa je površinska adsorpcija cezija i zbog nje se masa filma povećala za 0,70  $\mu\text{g}$ . Drugim riječima, masa filma se za deset minuta povećala za 1,33  $\mu\text{g}$  zbog ulaska cezijevih iona u film i istovremenog izlaska iona  $\text{H}^+$ .



**Slika 4.27.** (a) Promjena potencijala zlatne elektrode i mase i-PB filma tijekom njegove depozicije ( $j = 25,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ ,  $\Gamma = 5,1 \text{ mC cm}^{-2}$ ); (b) promjena potencijala zlatne elektrode i mase i-PB filma tijekom njegova namakanja u otopini cezijeva klorida  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ ; (c) prikaz eksponencijalnih krivulja koje opisuju eksperimentalno dobivenu krivulju promjene mase filma tijekom namakanja i-PB filma u otopini cezijevih iona.

Tako tretirani film ciklički je polariziran u istoj otopini, pri čemu je mjerena promjena mase (slika 4.28.), a relevantni podatci prikazani su u tablici 4.10. Naboj u prvom anodnom ciklusu za 4,1 % je manji od naboja u 1. katodnom poluciklusu. Budući da je neovisnim eksperimentom (VIS-NIR spektroskopija) pokazano da se takav film može potpuno reducirati do bezbojnog (slika 4.34.), te da su naboji prvog i petog anodnog poluciklusa gotovo identični (tablica 4.10.), može se zaključiti da do gubitka filma s elektrode dominantno dolazi tijekom prvog katodnog poluciklusa.

Pretpostavi li se da se nakon pet ciklusa polarizacije filma u njega ugradila ravnotežna količina protuiona, ukupna količina ireverzibilno ugrađenog cezija može se procijeniti zbrajanjem sljedećih komponenti:

- povećanje mase filma tijekom njegova namakanja u otopini cezijevih iona; 1,33  $\mu\text{g}$
- masa filma nakon petog ciklusa polarizacije; 2,00  $\mu\text{g}$
- gubitak filma s elektrode tijekom cikličke polarizacije (naboj za redukciju filma u petom katodnom poluciklusu za 6,06 % je manji od naboja u prvom katodnom poluciklusu); 1,45  $\mu\text{g}$

što sumarno daje povećanje mase filma za 4,78  $\mu\text{g}$ , odnosno 2,20 ireverzibilno ugrađenih iona cezija po elementarnoj ćeliji berlinskog modrila ( $4,78 \mu\text{g} / [(132,91 - 18,01) \text{g mol}^{-1} \times 0,01891 \mu\text{mol}]$ ).

Iz Tablice 4.10. može se izračunati da prosječna molarna masa protuiona koja u uravnoteženom filmu berlinskog modrila ulazi u film tijekom njegove redukcije iznosi  $52,74 \text{g mol}^{-1}$ . Iz bilance mase i naboja ( $x[M(\text{Cs}^+) - M(\text{H}_2\text{O})] + yM(\text{H}^+) = 52,74 \text{g mol}^{-1}$ ;  $x + y = 1$ ) i činjenice da se po jediničnoj ćeliji reduciraju četiri  $\text{Fe}^{3+}$  iona, proizlazi da se u film tijekom njegove redukcije ugradi 1,82 ion  $\text{Cs}^+$  i 2,18 iona  $\text{H}^+$ .

Dobiveni podatci se izvrsno poklapaju:

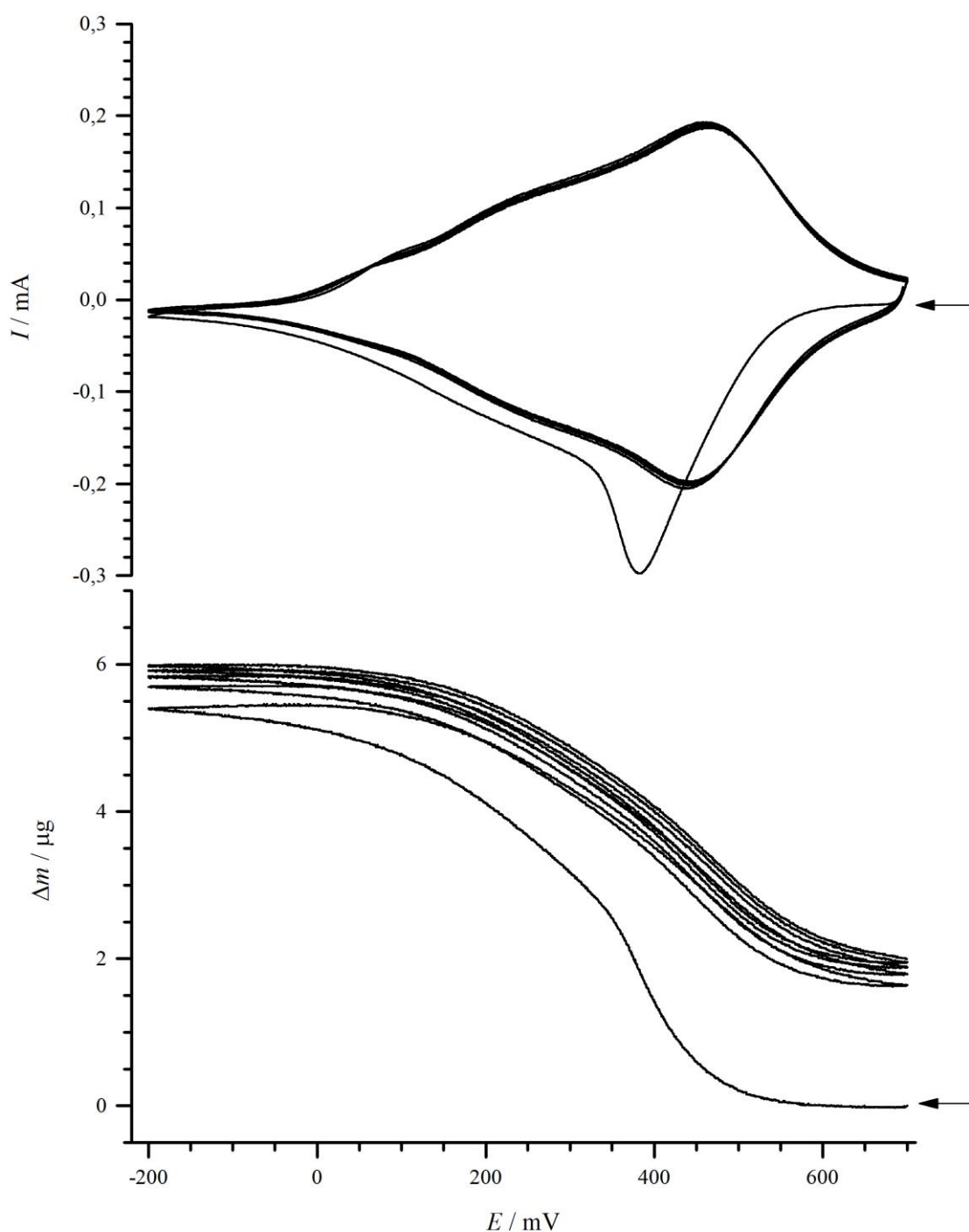
- u film berlinskog modrila ireverzibilno se ugradi 2,20 iona  $\text{Cs}^+$  po elementarnoj ćeliji, a tijekom redukcije u film uđe 1,82 ion  $\text{Cs}^+$  i 2,18 iona  $\text{H}^+$
- ukupna količina cezijevih iona u reduciranom filmu iznosi  $2,20 + 1,82 = 4,02$ .

Iz druge stavke proizlazi da se u svakom drugom oktantu u filmu berlinskog bjelila nalazi ion cezija. Prva, pak, stavka sugerira na to da ireverzibilno ugrađeni ioni cezija kompenziraju naboj  $\text{OH}^-$  skupina, nastalih disocijacijom molekule vode vezane na  $\text{Fe(III)}$  ion u susjedstvu ferocijanidne šupljine. U tom slučaju elementarna ćelija berlinskog modrila sadrži 2,20  $\text{OH}^-$  skupina. Tijekom redukcije u film se ugrađuje 2,18 iona  $\text{H}^+$  i 1,86 iona  $\text{Cs}^+$ . Tako dobro podudaranje upućuje na protoniranje  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})$  skupine tijekom njezine redukcije, pri čemu nastaje  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})$ . Navedeno je i u skladu s manjom kiselošću akva liganda vezanog na  $\text{Fe(II)}$  ion, u odnosu na  $\text{Fe(III)}$  ion ( $\text{p}K_{\text{a}}([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) = 5,9$ ;  $\text{p}K_{\text{a}}([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) = 2,2$ ).<sup>[75]</sup>

U prilog navedenoj tvrdnji, da cezij zauzima svaki drugi oktant u reduciranom filmu berlinskog modrila, idu i podaci dobiveni na temelju DFT izračuna (eng. *Density Functional Theory*), koji pokazuju da prilikom ulaska iona cezija dolazi do distorzije kuta  $\text{Fe-CN-Fe}$ . Zbog



toga se jedan oktant malo ekspandira, a susjedni kontrahira. Posljedično, ion cezija zbog svoje veličine ne stane u kontrahirane tetraedarske šupljine.<sup>[76]</sup>



**Slika 4.28.** Ciklički voltamogram i elektrogravimetrijska krivulja filma berlinskog modrila deponiranog na Au elektrodu dobiveni tijekom cikličke polarizacije elektrode u otopini cezijeva klorida,  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Gamma = 5,1 \text{ mC cm}^{-2}$ .

**Tablica 4.10.** Izmjerena promjena mase ( $\Delta m$ ) i izračunata promjena naboja ( $\Delta Q$ ) u prvom i petom ciklusu polarizacije filma berlinskog modrila, te izračunata množina elektrona ( $\Delta n(e^-) = \Delta Q / F$ ). Podatci su izračunati na temelju mjerenja čiji je rezultat prikazan na slici 4.28. Prije cikličke polarizacije, film je 10 minuta namakan u otopini u kojoj je kasnije i ciklički polariziran:  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ .

	$\Delta m / \mu\text{g}$	$\Delta Q / \text{mC}$	$\Delta n(e^-) / \text{nmol}$
1. katodni	5,40	7,77	80,53
1. anodni	3,76	7,45	75,35
5. katodni	3,99	7,30	75,66
5. anodni	3,98	7,12	73,79

Ciklički voltamogram i ekektrogravimetrijska krivulja snimljena na filmu berlinskog modrila ciklički polariziranom u otopini kalijevih iona pri pH 2 prikazana je na slici 4.29., a tablica u koju su upisani izmjereni i izračunati parametri dobiveni iz njih označena je s 4.11. U početnom dijelu katodnog poluciklusa (480–370 mV) dolazi do promjene naboja, ali masa filma je konstantna, dok se na nekim dijelovima čak lagano smanjuje. Navedeno se može događati zbog desorpcije neke vrste s površine filma ili gubitka filma s površine elektrode.

U područjima potencijala označenima brojevima **2** (370–260 mV) i **3** (260–50 mV) prosječna ekvivalentna molarna masa protuiona iznosi  $14,7 \text{ g mol}^{-1}$ , što upućuje na to da se u film barem djelomično ugrađuje kalijev ion.

U četvrtom se području potencijala (50–(-200) mV), kao i u prvom (480–370 mV) ne uočava promjena mase, ali uočava se promjena naboja. Elektrogravimetrijska krivulja anodnog poluciklusa u istom području pokazuje histerezu, dok je anodna struja gotovo u potpunosti simetrična katodnoj. Navedeno se može objasniti s dvije hipoteze:

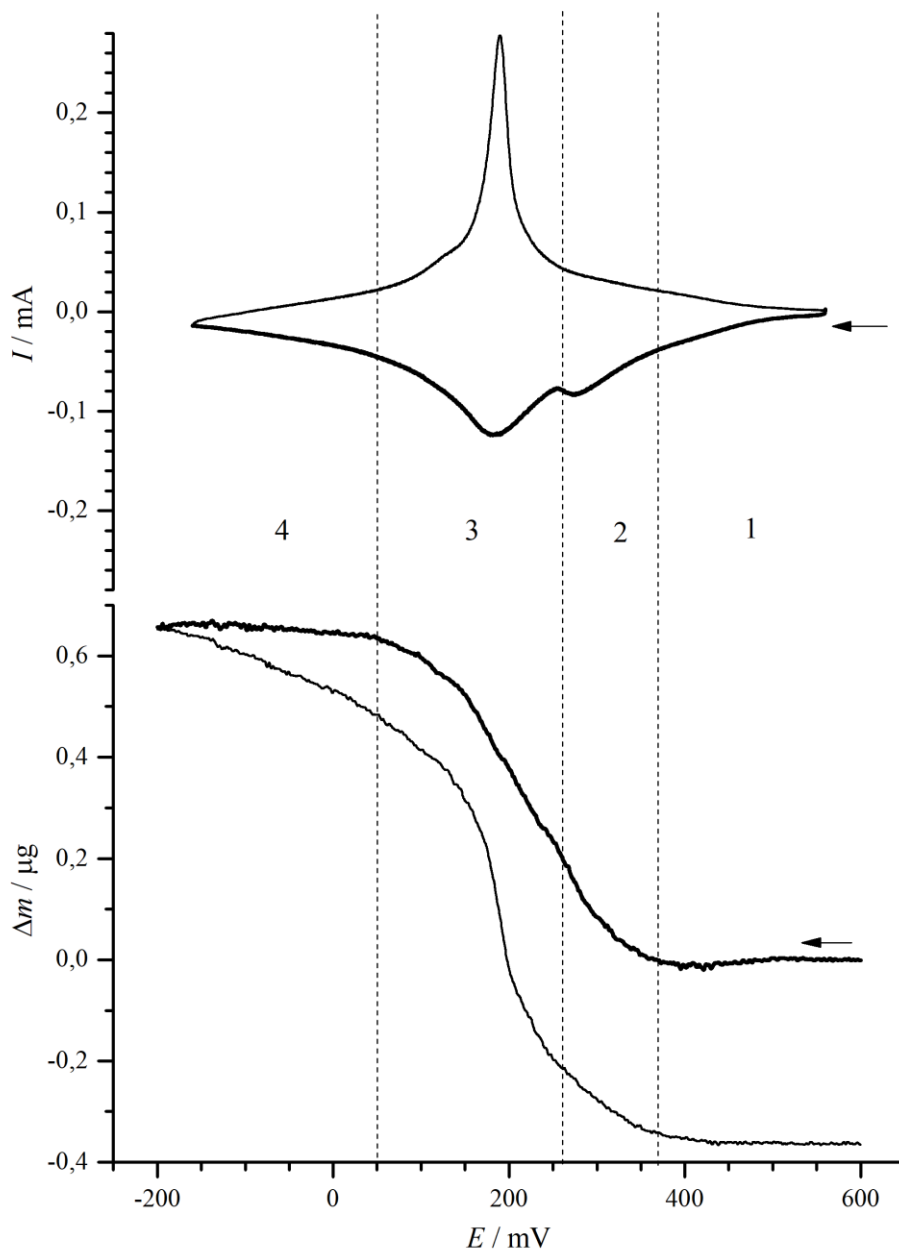
- vrsta koja u film ulazi tijekom redukcije nije i vrsta koja iz filma izlazi tijekom reoksidacije (ulazak  $\text{H}^+$  iona, izlazak molekule vode; ulazak  $\text{K}^+$  iona, izlazak dvije molekule vode)
- pri redukciji se istovremeno odvijaju dva procesa: ulazak kalijevih iona u film i gubitak filma s elektrode, pri čemu se gravimetrijski efekti tih dvaju procesa međusobno poništavaju.

U prilog drugoj tvrdnji, iako se čini manje vjerojatnom, ide i slika 4.30., koja prikazuje ciklički voltamogram i pripadnu elektrogravimetrijsku krivulju snimljenu u otopini kalijevih iona pri pH 4. Na njoj je vidljivo (osjenčani dio) da dolazi do smanjenja mase filma tijekom inicijalnog poluciklusa redukcije, što se može protumačiti gubitkom filma s elektrode. Napisano objašnjenje ujedno tumači i manju masu filma na kraju 1. ciklusa u odnosu na početnu (kako pri pH 4, tako i pri pH 2).

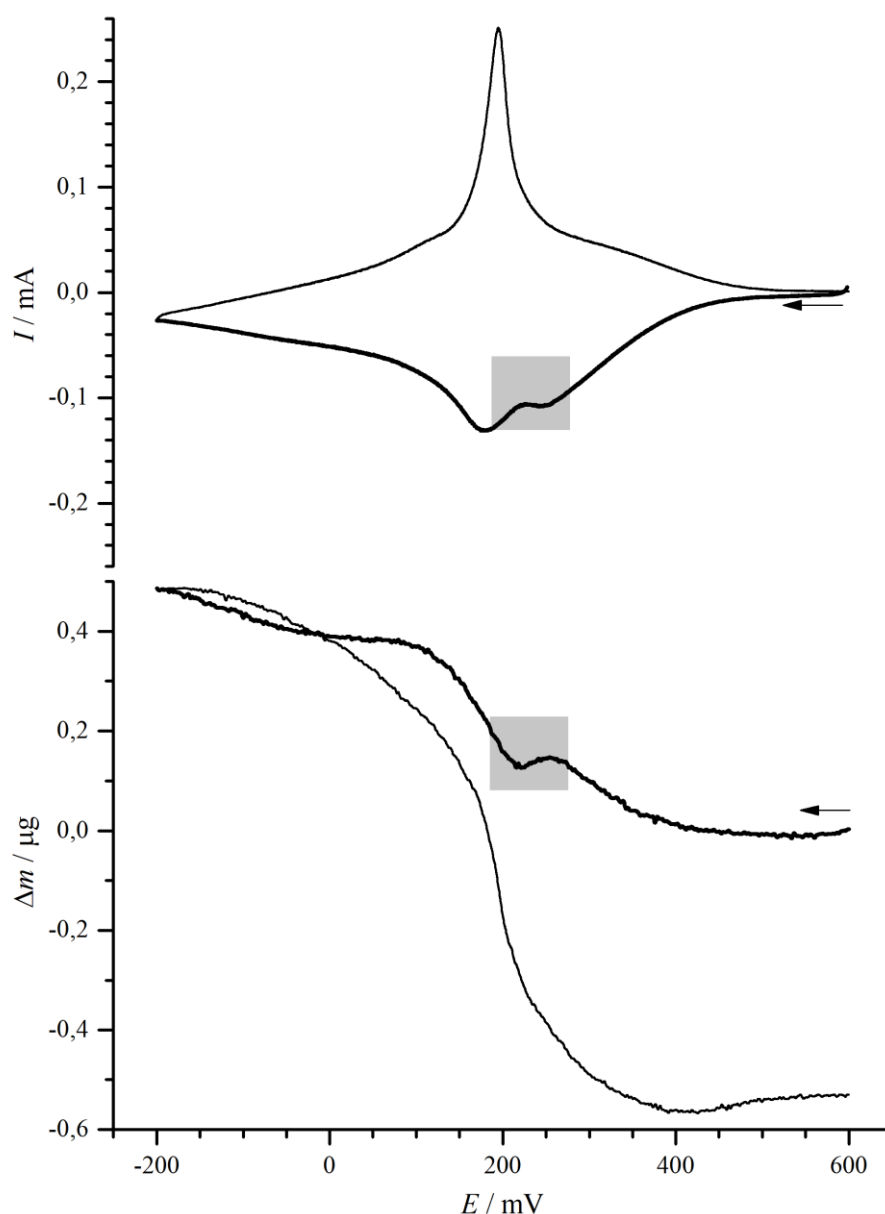
Dodatno, prvonavedenu tvrdnju opovrgava i činjenica da je u suprotnosti s opaženim voltametrijskim ponašanjem K-PB filmova s promjenom pH (slika 4.20.(a)), iz koje se vidi da elektrokemijski procesi pri potencijalima nižim od 200 mV nisu pH ovisni. Također, hipoteza koje kaže da u film uđe ion  $K^+$ , a istovremeno izađu dvije molekule vode nije u skladu s opaženim ponašanjem Na-PB i Cs-PB filmova. Budući da pri ulasku jednog iona cezija izlazi jedna molekula vode, nema smisla da pri ulasku puno manjeg kalijevog iona iz kristalne rešetke izađu dvije molekule vode.

**Tablica 4.11.** Izmjerena promjena mase ( $\Delta m$ ) i izračunata promjena naboja ( $\Delta Q$ ) u područjima potencijala ( $E$ ) označenima brojevima **1–4** na slici 4.29., iz kojih je izračunata množina elektrona ( $\Delta n(e^-) = \Delta Q / F$ ) i prosječna ekvivalentna molarna masa ( $\Delta m / \Delta n(e^-)$ ) vrste koja ulazi u film berlinskog modrila tijekom prvog poluciklusa polarizacije i-PB filma u otopini kalijeva klorida:  $c(KCl) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , pH = 2 (prvi poluciklus).

	$E / \text{mV}$	$\Delta m / \text{ng}$	$\Delta Q / \text{mC}$	$\Delta n(e^-) / \text{nmol}$	$\Delta m / \Delta n(e^-) / \text{g mol}^{-1}$
<b>1</b>	480–370	0 (–13)	0,6078	6,30	4,9
<b>2</b>	370–260	203,8	1,3370	13,86	15,5
<b>3</b>	260–50	430,1	3,393	35,17	17,6
<b>4</b>	50–(–200)	22,0	0,7848	8,13	21,9



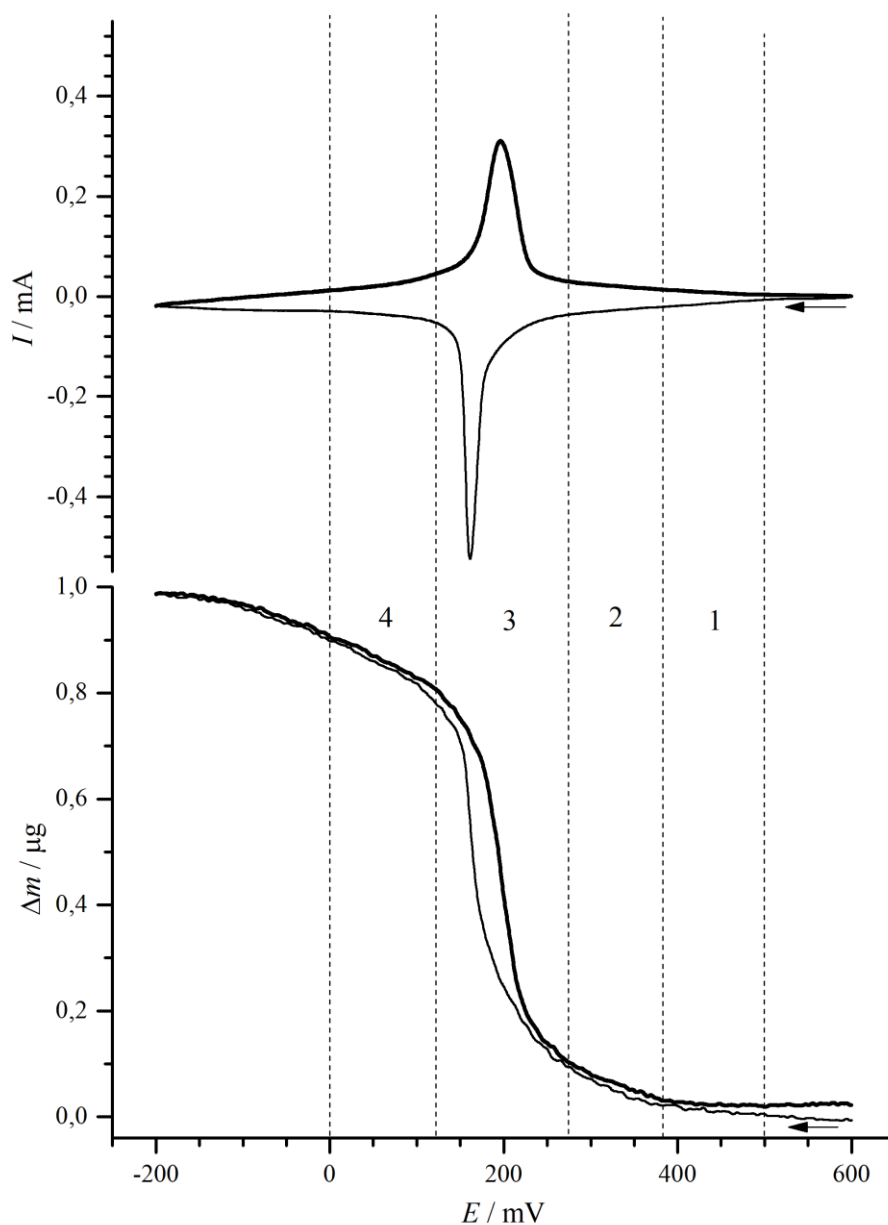
**Slika 4.29.** Ciklički voltamogram i elektrogravimetrijska krivulja (1. ciklus) filma berlinskog modrila deponiranog na Au elektrodu u otopini kalijeva klorida,  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Gamma = 5,1 \text{ mC cm}^{-2}$ .



**Slika 4.30.** Ciklički voltamogram i elektrogravimetrijska krivulja (1. ciklus) filma berlinskog modrila deponiranog na Au elektrodu u otopini kalijeva klorida,  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; pH = 4;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Gamma = 5,1 \text{ mC cm}^{-2}$ .

Stabilni voltamogram i pripadajuća elektrogravimetrijska krivulja K-PB filma prikazani su na slici 4.31. Analiziran je anodni poluciklus (i to samo područje pozitivnije od 0 V) zbog manje redukcije struje kisika te nešto šireg voltametrijskog maksimuma. Potonje je bitno jer kvarna nanovaga zbog filtera malo kasni za potenciostatom (0,4 s), što u slučaju jako uskih voltametrijskih maksimuma dovodi do veće pogreške pri izračunavanju prosječnih ekvivalentnih molarnih masa. U području potencijala između 0 i 380 mV prosječna

ekvivalentna molarna masa protuiona varira između 15 i 20 g mol<sup>-1</sup>, što sugerira na izlazak kalijevog iona i istovremeni ulazak molekule vode. Pri višim potencijalima očito dolazi do konkurentnog ulaska H<sup>+</sup> iona, budući da se prosječna molarna masa smanjuje (tablica 4.12.). Iznos od 8,5 g mol<sup>-1</sup> u području potencijala između 380 i 500 mV upućuje na to da je omjer H<sup>+</sup> i K<sup>+</sup> iona koji pri tim potencijalima uđu u film 4 : 1.



**Slika 4.31.** Ciklički voltamogram i elektrogravimetrijska krivulja (stabilni ciklus) K-PB filma deponiranog na Au elektrodi u otopini kalijeva klorida,  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Gamma = 5,1 \text{ mC cm}^{-2}$ .

**Tablica 4.12.** Izmjerena promjena mase ( $\Delta m$ ) i izračunata promjena naboja ( $\Delta Q$ ) u područjima potencijala ( $E$ ) označenima brojevima **1–4** na slici 4.31., iz kojih je izračunata množina elektrona ( $\Delta n(e^-) = \Delta Q / F$ ) i prosječna ekvivalentna molarna masa ( $\Delta m / \Delta n(e^-)$ ) vrste koja izlazi iz filma berlinskog bjelila tijekom stabilnog anodnog poluciklusa pri polarizaciji K-PB filma u otopini kalijeva klorida:  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ .

	$E / \text{mV}$	$\Delta m / \text{ng}$	$\Delta Q / \text{mC}$	$\Delta n(e^-) / \text{nmol}$	$\Delta m / \Delta n(e^-) / \text{g mol}^{-1}$
<b>1</b>	380–500	–16,2	0,1830	1,896	8,5
<b>2</b>	270–380	–73	0,4615	4,783	15,3
<b>3</b>	125–270	–692	3,409	35,33	19,6
<b>4</b>	0–125	–102	0,6058	6,279	16,2

Promatrajući cijeli anodni poluciklus, iz prosječne ekvivalentne molarne masa od  $18,3 \text{ g mol}^{-1}$  proizlazi da se po formulskoj jedinki berlinskog modrila u kristal ugradi  $3,46 \text{ K}^+$  i  $0,54 \text{ H}^+$ . Usporedbe radi, u film Cs-PB tijekom njegove redukcije uđe  $2,20 \text{ Cs}^+$  i  $1,80 \text{ H}^+$  po formulskoj jedinki berlinskog modrila.

Tablica 4.13. prikazuje udjele natrijevih, kalijevih i cezijevih, odnosno  $\text{H}^+$  iona koji uđu u film berlinskog modrila tijekom njegove redukcije. Uzme li se u obzir da se tijekom redukcije berlinskog modrila troše četiri elektrona, izračunat je prosječni broj svakog pojedinog iona koji pri  $\text{pH} = 2$  uđe u jediničnu ćeliju. Iz dobivenih se podataka vidi da u film Cs-PB pri njegovoj redukciji uđe značajno više  $\text{H}^+$  iona nego u filmove K-PB i Na-PB. Uzrok tome teža je migracija iona cezija kroz rešetku, kao i distorzija rešetke uzrokovana njihovom veličinom.<sup>[79]</sup> Budući da se Fe–N veza oko oktanta koji sadrži cezijev ion produlje, posljedično se u susjednom oktantu smanji i nije moguć ulazak  $\text{Cs}^+$  iona u takav oktant. Stoga se pri najnižim potencijalima tijekom redukcije berlinskog modrila u Cs-PB film ugrađuju i ioni  $\text{H}^+$ , dok u K-PB i Na-PB filmu kao protuioni sudjeluju alkalijski ioni.

**Tablica 4.13.** Udio alkalijskog kationa ( $M^+ = Na^+, K^+, Cs^+$ ) koji uđe u rešetku tijekom redukcije filma berlinskog modrila. Budući da se troše tijekom redukcije četiri elektrona, udio je preračunat na ukupan prosječni broj kationa koji uđe u jediničnu ćeliju tijekom redukcije filma.  $c(MCl) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $pH = 2$ .

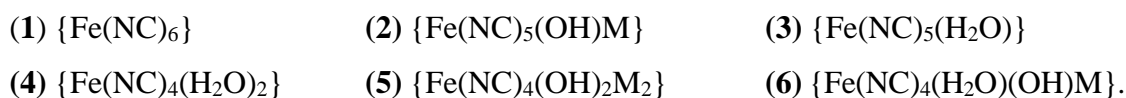
	Na-PB		K-PB		Cs-PB	
	udio	broj	udio	broj	udio	broj
$H^+$	0,37	1,47	0,14	0,55	0,54	2,18
$M^+$	0,63	2,53	0,86	3,45	0,46	1,82

Iz svih se do sada analiziranih podataka može doći do sljedećih zaključaka:

- u prvom poluciklusu, pri potencijalima pri kojima dolazi do pojave ireverzibilnog redukcijskog maksimuma, dolazi do najveće strukturne promjene u filmu berlinskog modrila, bez obzira na kation prisutan u elektrolitu;
- položaj ireverzibilnog maksimuma ovisi o vrsti i koncentraciji kationa te o pH elektrolita u području pH između 1 i 5 (u slučaju Cs-PB filma u području pH između 2 i 5);
- tijekom prvog katodnog poluciklusa dolazi do ireverzibilnog ugrađivanja  $M^+$  u film berlinskog modrila; kod Na-PB i Cs-PB filma to se vidi i na elektrogravimetrijskim krivuljama (ireverzibilno povećanje mase nakon prvog ciklusa) dok kod K-PB filma prevladava efekt gubitka filma s elektrode pa se ta pojava ne uočava;
- ioni  $M^+$  u film ulaze dehidratizirani;
- što je kation  $M^+$  veći, pri elektrokemijskoj redukciji jače konkurira  $H^+$  ion kao protuion;
- kod Na-PB filma molekula vode ne izlazi iz filma prilikom ulaska svakog  $Na^+$  iona, već samo nakon određene zaposjednutosti tetraedarskih šupljina ionima  $Na^+$  (redukcija filma pri nižim potencijalima). Kod K-PB i Cs-PB filma dolazi do izlaska jedne molekule vode iz filma ulaskom jednog  $M^+$  iona;
- kod Na-PB i K-PB filmova ion  $H^+$  jače konkurira pri višim potencijalima, dok kod Cs-PB filma ion  $H^+$  konkurira u cijelom području potencijala (700–(-200) mV), a ta je konkurencija čak malo jače izražena u katodnom, nego u anodnom području;
- stajanjem i-PB filma u otopini cezijeva klorida dolazi do ulaska oko 2,2 iona cezija po jediničnoj ćeliji u film. Navedeno ne uzrokuje velike promjene u kristalnoj rešetki pa posljedično promjene u difraktogramu u odnosu na i-PB film nisu značajne.



U kristalnoj rešetki filma berlinskog modrila Fe(III) ion može imati sljedeće koordinacije:



Pritom, pri najnižim potencijalima reducira se  $\{ \text{Fe}(\text{NC})_6 \}$  vrsta, pri višim potencijalima dolazi do redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  vrsta koje imaju koordiniranu molekulu vode, a pri najvišim potencijalima reduciraju se  $\text{Fe}^{3+}$  vrste u kojima je molekula vode disocirana, odnosno one u kojima postoji ionska  $\{ \text{Fe}-\text{OH}-----\text{M} \}$  interakcija.<sup>[34]</sup>

Budući da netopljivo berlinsko modrilo ne sadrži ione alkalijskih metala, u njegovoj strukturi Fe(III) ion nalazi se samo o koordinacijama opisanim brojevima (1), (3) i (4). Procesi koji se događaju s vrstama (3) i (4) su analogni pa će daljnja razmatranja biti samo na vrstama (3). Elektrogravimetrijskim i voltametrijskim mjerenjima je pokazano da pri najvišim potencijalima u redukciji berlinskog modrila sudjeluju ioni  $\text{H}^+$  koji se smještaju na zeolitske molekule vode u blizini reduciranog Fe centra. Taj se proces može opisati zapisom [2.9]:<sup>[30]</sup>



Daljnijim smanjenjem potencijala dolazi do pojave ireverzibilnog maksimuma. Budući da se on pomiče prema višim potencijalima sa smanjenjem pH (u području između pH = 1 i 5), može se pretpostaviti da u redukciji vrste koja je odgovorna za njegovu pojavu sudjeluju ioni  $\text{H}^+$ . Dodatnu potvrdu toj tvrdnji daje činjenica da u svakom sljedećem poluciklusu redukcije Na-PB i K-PB filma pri tim potencijalima ne sudjeluju ioni  $\text{H}^+$ . Nadalje, pri potencijalima pri kojima se javlja taj maksimum postignuta je dovoljna energija da se svlada entalpija hidratacije kationa. Takav kation dehidratiziran ulazi u kristalnu rešetku i zamjenjuje ion  $\text{H}^+$ , koji je u rešetku ušao u procesu opisanom jednačbom [2.9]:



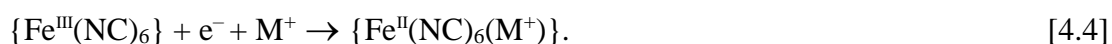
U slučaju prisutnosti cezijevih iona u elektrolitu, situacija je nešto drukčija nego u slučaju natrijevih i kalijevih iona. Već na samom početku redukcije i-PB filma, u kristalnu rešetku konkurentno ulaze  $\text{H}^+$  i  $\text{Cs}^+$  ioni (proces se, uz jednačbu [2.9], može opisati jednačbom):



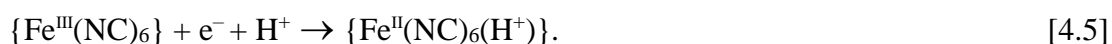
Premda bi bilo za očekivati da u film ulaze samo ioni cezija, budući da je u prethodnom odjeljku opisano da ioni alkalijskih metala zamjenjuju  $H^+$  ione koji su pri redukciji  $\{Fe^{III}(NC)_5OH_2\}$  vrste ušli u film kada se postigne dovoljna energija za svladavanje entalpije hidratacije, uzrok konkuriranja  $H^+$  iona može se potražiti u sporijoj migraciji cezijeveih iona kroz rešetku te manjoj energiji potrebnoj za ulazak iona  $H^+$ .

U povratnom procesu, pri oksidaciji ovih vrsta, iz filma izlaze ioni  $H^+$  vezani na molekulu vode i nastaju vrste (2), (5) i (6). Tome u prilog idu rezultati elektrogravimetrijskih mjerenja, koji pokazuju da je masa filma nakon prvog ciklusa redovito veća (izuzev K-PB filma, koji se otapa), kao i rezultati XPS mjerenja, iz kojih je vidljivo da filmovi berlinskog modrila nakon cikličke polarizacije u otopini alkalijskog kationa sadrže taj kation.

Daljnijim smanjenjem potencijala dolazi do redukcije vrste označene brojem (1). U tom procesu sudjeluju ioni alkalijskih metala, koji se smještaju u blizini reduciranog Fe centra (tetraedarska šupljina):



Opet je u slučaju prisutnosti cezijeveih iona u elektrolitu drukčija situacija, budući da cezijev ion zbog svoje veličine deformira kristalnu rešetku i po jediničnoj ćeliji u film ne može ući više od četiri iona cezija. Zato pri redukciji sudjeluju i ioni  $H^+$ , koji se smještaju na zeolitske molekule vode u blizini reduciranog Fe centra:



Mogući utjecaj veličine iona na količinu strukturnih defekata, odnosno omjer centara (1) i centara (2)–(6) u filmovima berlinskog modrila u koje su ugrađeni ioni  $Na^+$ ,  $K^+$  i  $Cs^+$  bit će ispitan u sljedećem poglavlju spektroelegrokemijskim mjerenjima.

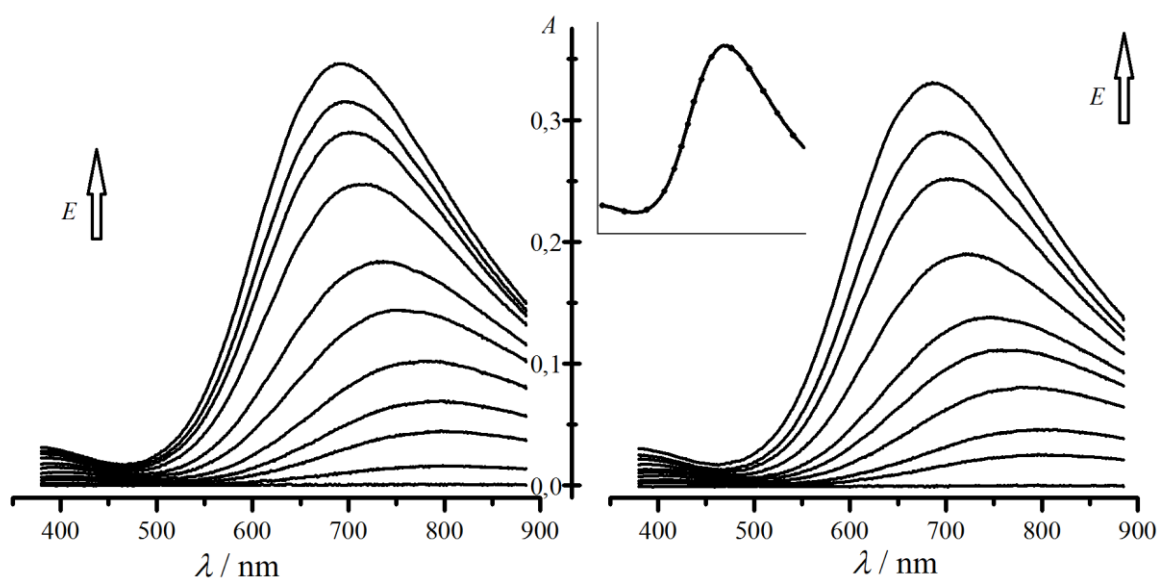
### 4.7. Spektroelektrokemijska mjerenja

Spektroelektrokemijska mjerenja omogućuju praćenje promjena u spektrima tijekom elektrokemijske redukcije ili oksidacije tankog filma. Kako bi se dobili profili elektronskih prijelaza te dodatne informacije o koordinaciji  $\text{Fe}^{3+}$  centara u K-PB i Cs-PB filmovima, napravljena su spektroelektrokemijska mjerenja na Na-PB, Cs-PB i K-PB filmovima pri  $\text{pH} = 2$ .

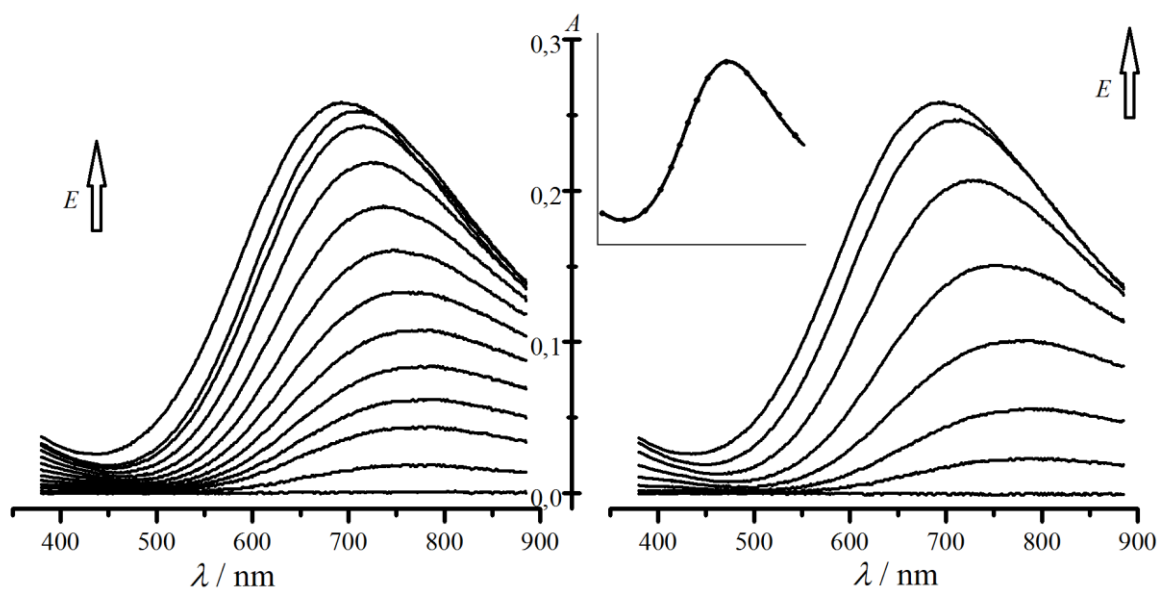
Spektri snimljeni na filmu K-PB tijekom redukcije i ponovne oksidacije filma u otopini kalijeva klorida koncentracije  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ , pokazani su na slici 4.32. Umetnuti graf prikazuje spektar snimljen na početku katodnog i na kraju anodnog poluciklusa. Budući da se oni u potpunosti preklapaju, može se zaključiti da redukcijom K-PB filma te njegovom ponovnom oksidacijom ne dolazi do promjena u spektru. Na prikazanim grafovima spektar najvišeg intenziteta snimljen je pri najvišim potencijalima (oko 600 mV) i ima maksimum na  $\lambda = 687 \text{ nm}$ , dok je onaj najnižeg intenziteta snimljen pri najnižim potencijalima (oko  $-200 \text{ mV}$ ). Može se uočiti da se redukcijom K-PB filma spektralni maksimum pomiče prema višim valnim duljinama.

Kako je opisano u literaturnom dijelu ovog rada (str. 21), Feldman i Murray<sup>[34]</sup> su na temelju elektrodnih potencijala heksaakvaferatnog(III) i heksacijenoferatnog(III) iona pretpostavili da zamjenom atoma dušika atomom kisika u prvoj koordinacijskoj sferi željezova(III) iona dolazi do pomaka voltametrijskog maksimuma prema višim potencijalima. Dakle, redukcija  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NC})_6\}$  centra događa se pri najnižim potencijalima. Sukladno tome i opažanjima zapisanim u prethodnom odjeljku, dolazi se do zaključka da se elektronski prijelaz za koji je odgovoran upravo tako koordinirani Fe(III) ion događa pri najvišim valnim duljinama.

Na spektrima se može vidjeti još jedan apsorpcijski maksimum koji se javlja pri valnim duljinama nešto nižim od 380 nm, a kao i onome pri 690 nm, apsorpcija mu se smanjuje tijekom redukcije filma.



**Slika 4.32.** Spektri K-PB filma snimljeni na različitim potencijalima (od 600 do  $-200$  mV) tijekom redukcije (lijevo) i reoksidacije (desno) filma u otopini kalijeva klorida,  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $\Gamma = 4,5 \text{ mC cm}^{-2}$ . Umetnuta skica prikazuje prvi spektar snimljen u katodnom poluciklusu (—) i posljednji spektar snimljen u anodnom poluciklusu (----).

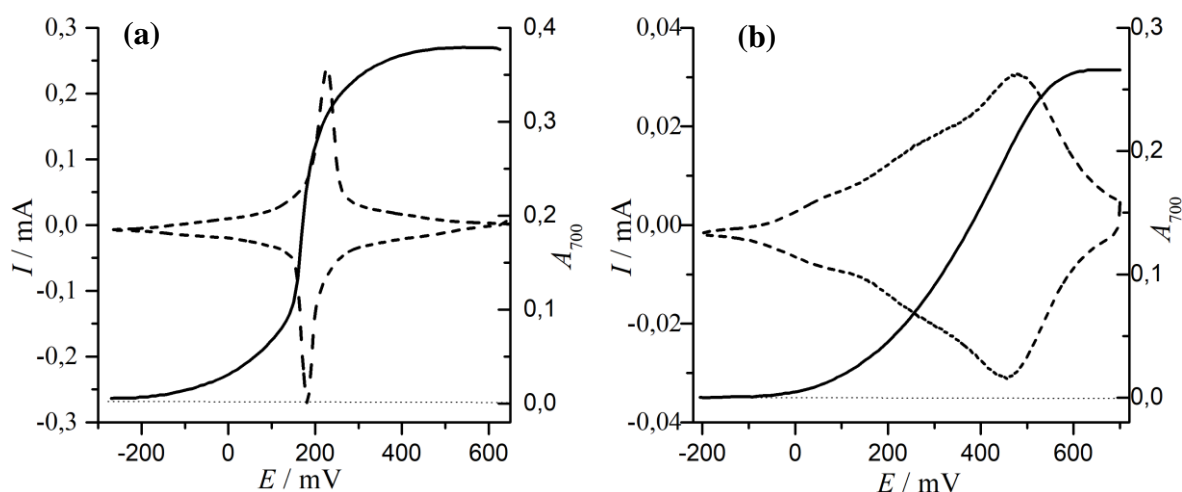


**Slika 4.33.** Spektri Cs-PB filma snimljeni na različitim potencijalima (od 600 do  $-200$  mV) tijekom redukcije (lijevo) i reoksidacije (desno) filma konstantnog voltometrijskog odziva u otopini cezijeva klorida,  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $\Gamma = 4,5 \text{ mC cm}^{-2}$ . Umetnuta skica prikazuje prvi spektar snimljen u katodnom poluciklusu (—) i posljednji spektar snimljen u anodnom poluciklusu (----).

Slika 4.33. pokazuje spektre Cs-PB filma snimljene na način analogan onome koji je napravljen na K-PB filmu. Apsorpcijski se maksimum također nalazi pri valnim duljinama nešto nižim od 700 nm (695 nm), međutim, za razliku od K-PB filma, gdje se on u početku redukcije sporo pomiče, u Cs-PB filmu puno ranije se pomakne na valne duljine iznad 700 nm. Također, može se uočiti da su spektri Cs-PB filma „razvučeniji“ od spektara K-PB filma.

I u ovom slučaju apsorpcijski se maksimum pomiče prema višim valnim duljinama tijekom redukcije filma. Međutim, spektrima snimljenim na K-PB filmu od početka redukcije smanjuje se apsorbancija na cijelom području valnih duljina, dok na Cs-PB filmu pri najvišim potencijalima ne dolazi do značajnog smanjenja apsorbancije na valnim duljinama većim od 760 nm. Uočeno će biti objašnjeno pri kraju ovog poglavlja.

Upravo opisani spektri dobiveni su snimanjem apsorbancije filmova pri različitim potencijalima tijekom redukcije i reoksidacije filma. Stoga je moguće odabrati neku valnu duljinu i na toj valnoj duljini promatrati što se događa s apsorbancijom tijekom promjene potencijala. Slike 4.34.(a) i (b) prikazuju promjenu apsorbancije na 700 nm s potencijalom na filmovima K-PB i Cs-PB (pH 2). Iz prikazanih se voltapsorptograma može uočiti da se oba filma mogu u potpunost reducirati, budući da apsorbancija pri niskim potencijalima pada na nulu. Kod K-PB filma svi su Fe(III) centri pri pH 2 reducirani pri potencijalima nižim od  $-50$  mV, a u K-PB filmu pri potencijalima nižim od  $-200$  mV.



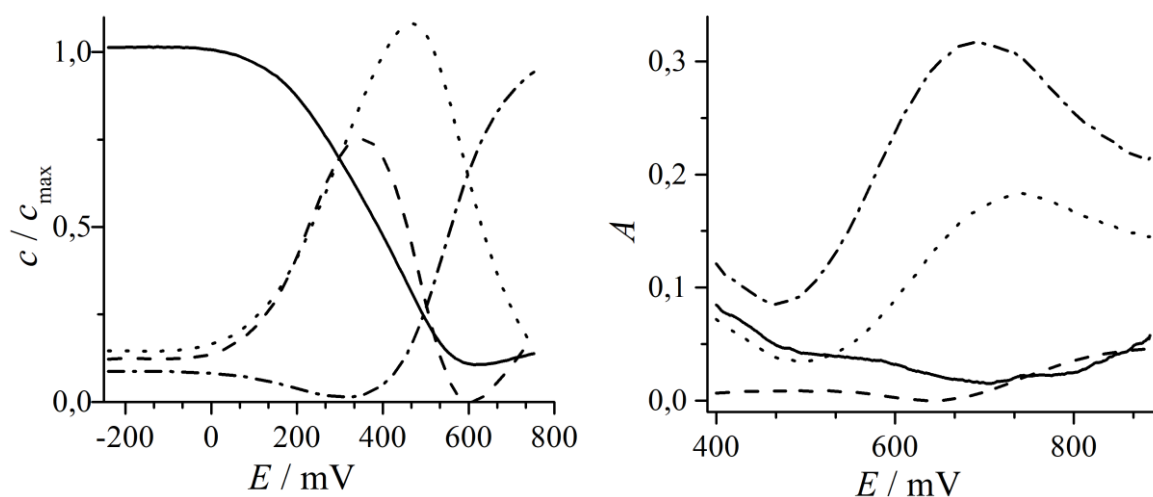
**Slika 4.34.** Ciklički voltamogrami (----) i voltapsorptogrami (—) na  $\lambda = 700$  nm snimljeni na različitim potencijalima tijekom redukcije filmova (a) K-PB i (b) Cs-PB .  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $c(\text{MCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $\Gamma = 4,5 \text{ mC cm}^{-2}$ .

#### 4.7.1. Razdvajanje spektara

Metoda evolucijske faktorske analize (EFA) nametnula se kao moguća metoda za razdvajanje snimljenih spektara na umnožak matrice koncentracija i jediničnih spektara različito koordiniranih Fe(III) vrsta. Budući da logaritam singularnih vrijednosti (efektivni rang matrice spektara) daje tri pozitivna rješenja, dok je četvrto znatno više od petog, kao mogući broj komponenti u Cs-PB filmu prilikom rastavljanja matrice spektara uzeto je 3 i 4. Međutim, ni u kojem slučaju EFA nije davala smisljena rješenja, a često je dolazilo do toga da rješenje nije konvergentno. Jedno od karakterističnih konvergentnih rješenja prikazano je za Cs-PB film na slici 4.35. Iz dobivenih bi prikaza koncentracijskih profila slijedilo:

- Niti jedna vrsta prisutna u filmu ne reducira se potpuno, odnosno i pri potencijalu od  $-200$  mV u filmu su prisutne sve vrste. Navedeno nije točno jer film pri tom potencijalu nije obojen, a boja je uzrokovana prijenosom naboja između hesacijanoferatnog(II) i željezovog(III) iona. Budući da film nije obojen, logično je pretpostaviti da su svi Fe(III) ioni reducirani.
- Nakon što se Fe(II) ion kod nekih vrsta u filmu oksidira, toj se vrsti počinje ponovo smanjivati koncentracija. To bi moglo značiti da se nastala vrsta dalje oksidira, što je nelogično u ovome sustavu. Također, moguće objašnjenje koncentracijskih profila koji imaju oblik vrha može se potražiti u tome da dolazi do strukturne promjene pri čemu se mijenja koordinacija oko Fe centra. Navedeno nije u skladu s elektrogravimetrijskim mjerenjima jer bi u tom slučaju masa filma neprestano trebala padati zbog izlaska cijanidnih iona. Dakle, sustav dobiven ovom metodom mogao bi se opisati nizom jednadžbi:  $A \rightarrow B$ ,  $A \rightarrow C$ ,  $B \rightarrow D$ ,  $C \rightarrow D$ . S druge strane, oksidacijom reduciranog filma berlinskog modrila dolazi do reakcija koje se mogu opisati jednadžbama:  $A_{\text{red}} \rightarrow A_{\text{ox}}$ ;  $B_{\text{red}} \rightarrow B_{\text{ox}}$ ;  $C_{\text{red}} \rightarrow C_{\text{ox}}$ ..., gdje A, B, i C predstavljaju različito koordinirane Fe(III) ione.

Jedan od mogućih uzroka nedobivanja kemijski logičnih rezultata evolucijskom faktorskom analizom je taj da se neke komponente u sustavu vrlo slično elektrokemijski ponašaju (reduciraju/oksidiraju pri približno jednakim potencijalima) i imaju slične spektre. EFA se u tom slučaju, zajedno s iterativnom metodom, ne može primijeniti, budući da ima ograničenje da su komponente u sustavu međusobno ortogonalne. Također, evolucijskom je faktorskom analizom automatski pretpostavljeno da se sustav ponaša po Lambert-Beerovom zakonu.

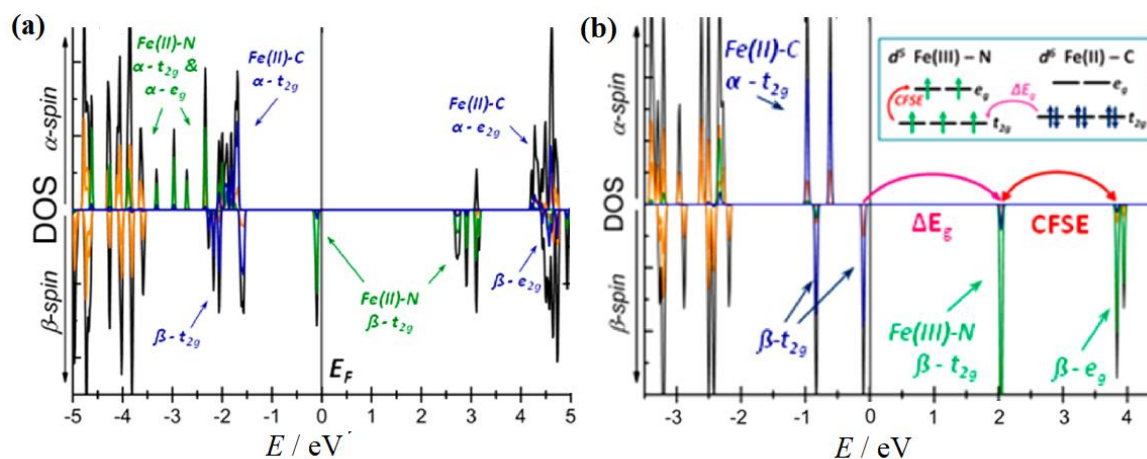


**Slika 4.35.** Rezultati razdvajanja spektara dobiveni evolucijskom faktorskom analizom u kombinaciji s iterativnom metodom na Cs-PB filmu pri pH = 2. (a) Koncentracijski profili; (b) spektralni profili.

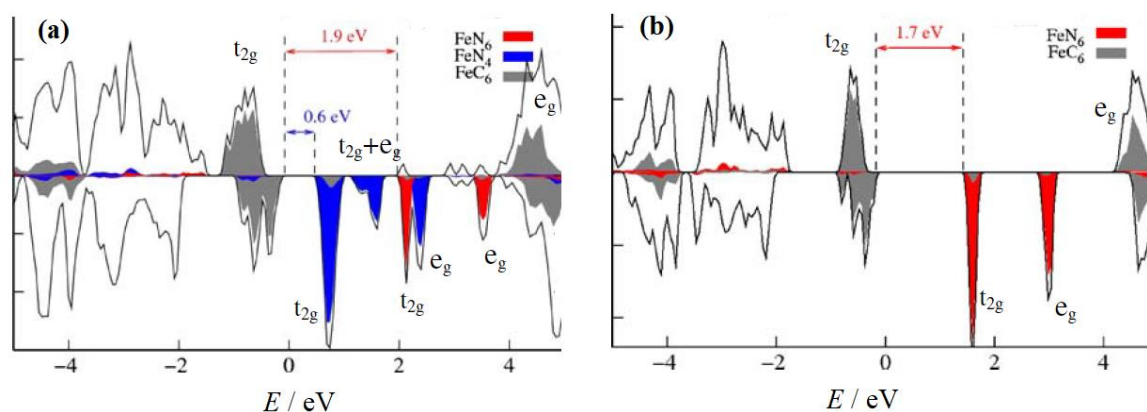
Unatoč tome što su proteklih tridesetak godina svi znanstveni radovi vezani uz berlinsko modrilo polazili od pretpostavke da se taj sustav ponaša spektroskopski linearno, na temelju sličnih sustava opravdano je razmotriti i mogućnost spektroskopski nelinearnog ponašanja filma berlinskog modrila. Primjerice, pokazano je da kod grafitnih oksida, gdje pri redukciji u film ulaze alkalijski ioni, apsorbancija filma ne ovisi linearno o naboju utrošenom pri redukciji filma.<sup>[78]</sup> Stoga su dobiveni spektroelektrokemijski podatci pokušani biti rastavljeni na jedinične spektralne i koncentracijske profile u Excelu pomoću Solvera, pri čemu je dopušteno da prilikom optimiranja parametara Gaussove funkcije, osim koncentracije ( $c$ ), i parametri  $w$  (širina Gaussove krivulje na polovici njezine visine) i  $x_0$  (valni broj pri kojem je maksimum apsorbancije prijelaza koji uzrokuje apsorpciju) budu promjenjivi s promjenom potencijala. Pri razdvajanju spektara, dobrim rezultatom proglašen je onaj čija suma kvadrata odstupanja između eksperimentalne i izračunate krivulje nije bila reda veličine većeg od  $10^{-5}$ .

Model koji pretpostavlja promjenu parametara  $w$  i  $x_0$  može se opravdati činjenicom da se redukcijom filma mijenja struktura i relativni položaj elektronskih vrpca berlinskog modrila (slika 4.36).<sup>[33]</sup> Promjene u elektronskoj strukturi, a time i energija potrebna za prijelaz elektrona između orbitala, ovise o stupnju redukcije filma.<sup>[33,79]</sup> U berlinskom modrilu  $t_{2g}$  (odnosno  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ ), kao ni  $e_g$  orbitale ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) nisu degenerirane, što je slučaj u oktaedarskom kompleksu. To je posljedica smanjenja simetrije uzrokovane ulaskom kationa u kristalnu rešetku, a odnosi se samo na smanjenje simetrije elektronske strukture, dok ukupna

simetrija kristalne rešetke ostaje tetraedarska.<sup>[33]</sup> Redukcijom filma berlinskog modrila, odnosno ulaskom elektrona u  $t_{2g}$  orbitalu  $N$ -koordiniranog Fe iona mijenja se energija orbitala tako da nema velikog energijskog procjepa između  $t_{2g}$  i  $e_g$  orbitala.<sup>[33]</sup> Ujedno, redukcijom berlinskog modrila dolazi do malog povećanja konstante rešetke (oko 1 %), što uzrokuje povećanje Fe–CN udaljenosti, odnosno manje preklapanje 3d orbitala Fe iona te  $\pi^*$  orbitala cijanidnog iona, a posljedično i manji energijski procjep između vrpca.<sup>[79]</sup>



Slika 4.36. Gustoće stanja (DOS) za (a) berlinsko bjelilo; (b) berlinsko modrilo.<sup>[33]</sup>



Slika 4.37. Gustoće stanja (DOS) za (a) berlinsko modrilo koje sadrži  $\text{FeN}_6$  i  $\text{FeN}_4\text{O}_2$  koordinirane ione željeza(III); (b) samo  $\text{FeN}_6$  koordinirane ione željeza(III).<sup>[80]</sup>

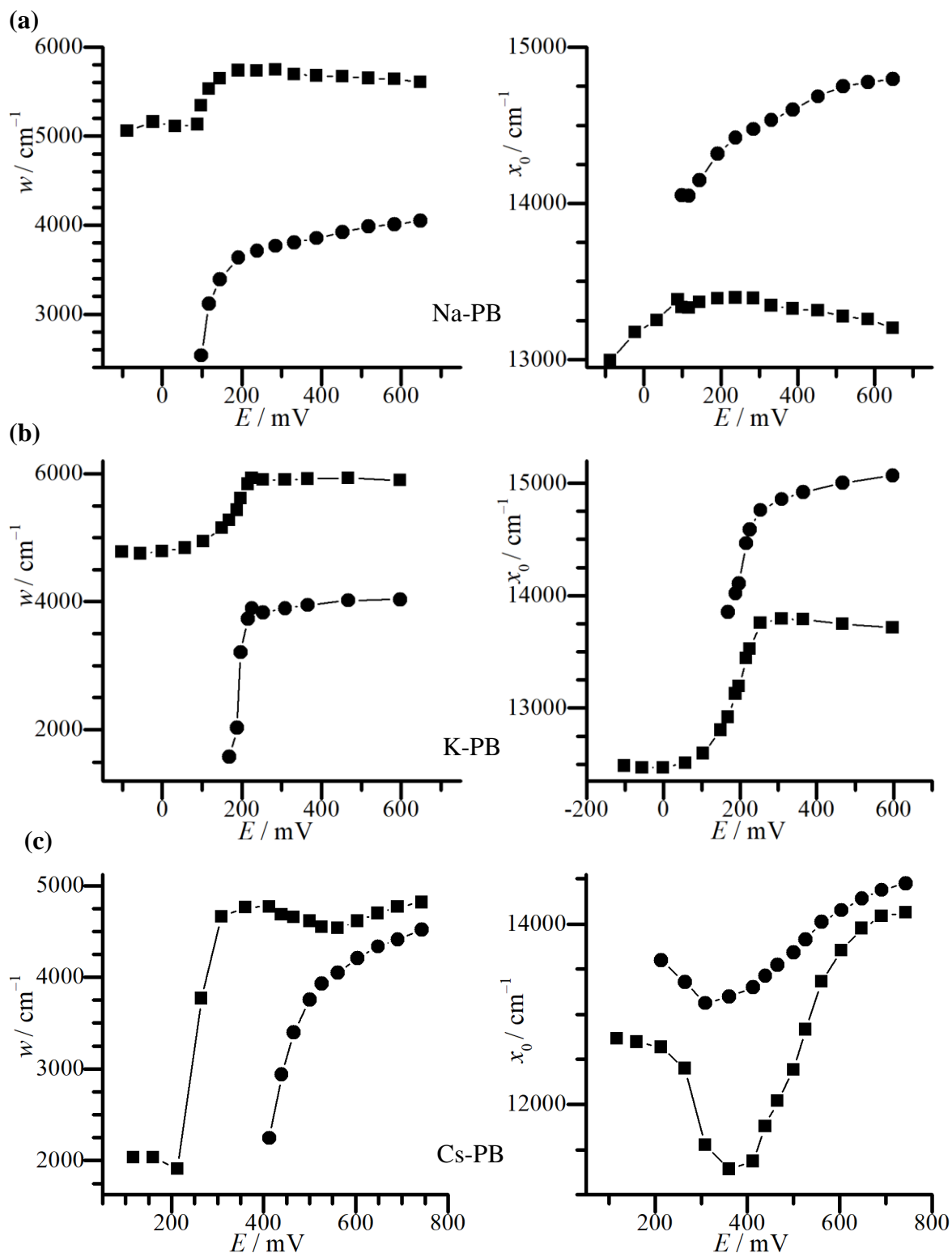
Prema Watanabeu i suradnicima, u filmovima berlinskog modrila apsorpcijski su maksimumi posljedica elektronskih prijelaza između Fe(II) i Fe(III) te između orbitala Fe(III) iona.<sup>[77]</sup> Energije orbitala koje formiraju gornji rub i donji rub elektronske vrpce definiraju njezinu širinu.



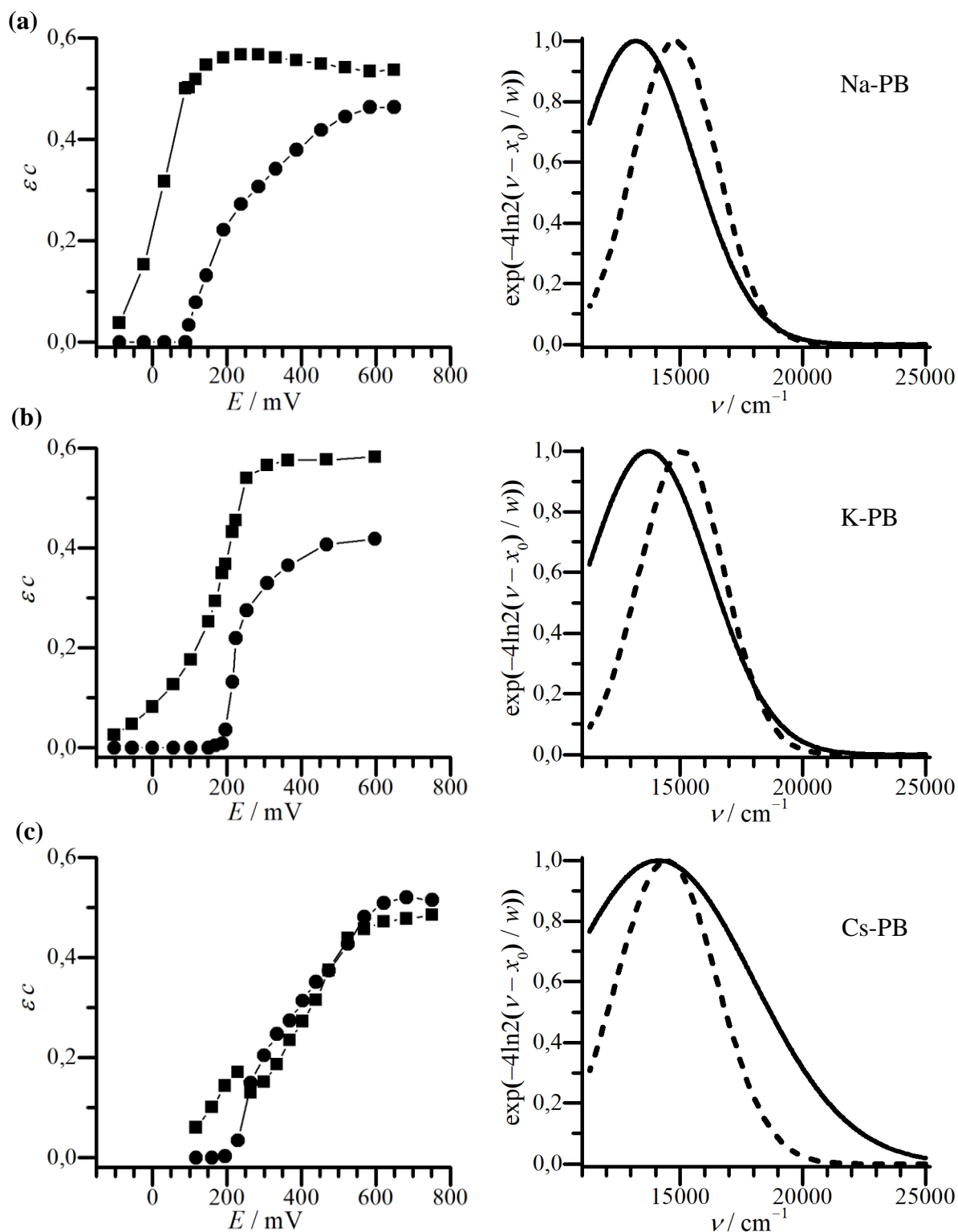
U slučaju  $\text{FeN}_6$  koordinacije, vodljiva vrpca je uža te je veći energijski procjep između popunjenih  $t_{2g}$  orbitala  $C$ -koordiniranog  $\text{Fe(II)}$  iona i nepopunjenih  $t_{2g}$  orbitala  $N$ -koordiniranog  $\text{Fe(III)}$  iona, u odnosu na  $\text{FeN}_{6-x}\text{O}_x$  koordinaciju. Razlog tome je što kisikovi atomi iz molekule vode vezani na  $\text{Fe(III)}$  ion uzrokuju veće cijepanje energija  $d$ -nivoa, a time i širu elektronsku vrpcu, budući da su  $\text{Fe-O}$  veze slabije od  $\text{Fe-N}$  veza.<sup>[80]</sup> Stoga je potrebna manja energija da bi elektron prešao iz valentne u vodljivu vrpcu kod  $\text{FeN}_{6-x}\text{O}_x$  vrsta, nego kod  $\text{FeN}_6$  vrsta. Posljedično, ti se prijelazi zbivaju pri višim valnim duljinama (nižim valnim brojevima) nego prijelazi koji uključuju  $\text{FeN}_6$  koordinaciju. Radi lakšeg uočavanja opisanog, na slici 4.37.(a)<sup>[80]</sup> prikazani su rezultati DFT izračuna gustoće stanja (DOS, eng. *Density of States*) za  $\text{FeN}_6$  i  $\text{FeN}_4\text{O}_2$  koordinaciju.<sup>[80]</sup> Budući da se film berlinskog modrila može promatrati kao uređene nanodomene unutar kojih se koordinacija iona  $\text{Fe(III)}$  može opisati kao  $\text{FeN}_6$  i  $\text{FeN}_{6-x}\text{O}_x$ , prikazane su i gustoće stanja za nanodomenu u kojoj se  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ion nalazi samo u  $\text{FeN}_6$  koordinaciji (4.37.(b)).<sup>[80]</sup>

Slika 4.38. prikazuje optimirane parametre  $x_0$  (širine Gaussovih krivulja) i  $w$  (položaji maksimuma), dobivene pri razdvajanju spektara Na-PB, K-PB i Cs-PB filmova, snimljenih u anodnom poluciklusu pri  $\text{pH} = 2$ . Može se vidjeti povećanje širine Gaussovih krivulja koje opisuju spektralne prijelaze s povećanjem potencijala (oksidacijom filma). Također, uočava se i pomak položaja maksimuma prema višim valnim brojevima (nižim valnim duljinama) s porastom potencijala, što je u skladu sa zaključcima istraživanja Woydela i Bromleya o promjenama u strukturi i relativnom položaju elektronskih vrpca,<sup>[79]</sup> opisanima nekoliko odjeljaka ranije (slika 4.36.). Međutim, nije nužno da se promjene događaju linearno sa stupnjem oksidacije berlinskog bjelila, što se može i pretpostaviti iz skokovite promjene u parametrima  $w$  i  $x_0$  pri određenom stupnju oksidacije filma.

Dobiveni „koncentracijski“ profili (slika 4.39.) ne predstavljaju realne koncentracije  $\text{FeN}_6$ , odnosno  $\text{FeN}_{6-x}\text{O}_x$  koordiniranih centara u filmu, budući da nije poznata vrijednost apsorpcijskog molarnog koeficijenta ( $\epsilon$ ). Upravo se zbog toga ne mogu unutar istog filma uspoređivati udjeli  $\text{FeN}_6$  i  $\text{FeN}_{6-x}\text{O}_x$  koordiniranih centara, ali, uz pretpostavku da se  $\epsilon$  podjednako mijenja neovisno o kationu, te uz činjenicu da su sintetizirani filmovi podjednake debljine, mogu se uspoređivati spomenuti udjeli u različitim filmovima. Pretpostavka da promjenom kationa ne dolazi do većih promjena u molarnom apsorpcijskom koeficijentu temeljena je na proračunima koji su pokazali da promjena kationa ne uzrokuje značajne promjene u elektronskoj strukturi berlinskog modrila.<sup>[33]</sup>



**Slika 4.38.** Prikaz promjene vrijednosti izračunatih parametara  $w$  (širina Gaussove krivulje na polovici njezine visine) i  $x_0$  (valni broj pri kojem je maksimum apsorpcije prijelaza koji uzrokuje apsorpciju) u filmovima berlinskog modrila između orbitala FeN<sub>6</sub> (■), odnosno FeN<sub>6-x</sub>O<sub>x</sub> (●) koordiniranih centara; (a) Na-PB, (b) K-PB i (c) Cs-PB pri pH = 2.



**Slika 4.39.** Prikaz izračunatih „koncentracijskih“ ( $\varepsilon \cdot c$ ) (lijevo) i spektralnih (desno) jediničnih profila elektronskih prijelaza u filmovima berlinskog modrila između orbitala  $\text{FeN}_6$  (■, —), odnosno  $\text{FeN}_{6-x}\text{O}_x$  (●, ----) koordiniranih centara; (a) Na-PB, (b) K-PB i (c) Cs-PB; pH = 2.

Stoga se, promatrajući istovrsne „koncentracijske“ profile, može zaključiti da je njihov udio u svim analiziranim filmovima podjednak. Dakle, u sva tri filma ima podjednako  $\text{FeN}_6$ , odnosno  $\text{FeN}_{6-x}\text{O}_x$  koordiniranih centara. U dobivenom koncentracijskom profilu Cs-PB filma ističe se pad koncentracije vrste koja se prva počinje oksidirati točno pri potencijalima pri kojima dolazi do pojave druge vrste (oko 250 mV). Navedeno se može objasniti promjenom molarnog apsorpcijskog koeficijenta, uzrokovanog promjenama u elektronskoj strukturi filma tijekom njegove oksidacije.

Uočava se i da se povećanjem radijusa kationa u M-PB filmu jednako koordinirani  $\text{Fe}^{\text{III}}$  centar reducira pri višim potencijalima. Najveći doprinos tome je entalpija hidratacije, koja je manja za veći ion (tablica 2.1.), a u kojoj u manjoj mjeri doprinosi i to da se dio energije pri ulasku kationa u kristalnu rešetku berlinskog modrila utroši na deformaciju veza u filmu zbog narušavanja idealne kubične geometrije.

Jedinični spektri na slici 4.39. opisuju elektronske prijelaze koji uključuju orbitale  $\text{FeN}_6$  vrste te prijelaze u kojima sudjeluju  $\text{FeN}_{6-x}\text{O}_x$  centri. Može se vidjeti da u Cs-PB filmu u području niskih valnih duljina apsorbiraju i  $\text{FeN}_6$  i  $\text{FeN}_{6-x}\text{O}_x$  vrste, što bi na prvi dojam moglo biti u kontradikciji sa spektrima prikazanim na slici 4.33., gdje se uočava da pri višim potencijalima nema promjene apsorpcije iznad 760 nm (ispod  $13\,150\text{ cm}^{-1}$ ). Uočeno je samo privid, budući da se pri višim potencijalima maksimum apsorpcije jedne vrste pomiče prema višim valnim brojevima (slika 4.38.).

Na kraju još treba definirati koji parametri dobiveni razdvajanjem spektara pripadaju kojem okruženju  $\text{Fe}^{\text{III}}$  iona. Iz do sada opisanih zaključaka i literaturnih navoda, dolazi se do oprečnih argumenata:

- $\text{FeN}_6$  centri reduciraju se pri nižem potencijalu nego  $\text{FeN}_{6-x}\text{O}_x$  centri
- Između orbitala  $\text{FeN}_6$  centara veći je energijski procjep nego između orbitala  $\text{FeN}_{6-x}\text{O}_x$  centara, što znači da prvonavedeni apsorbiraju pri višim valnim brojevima.

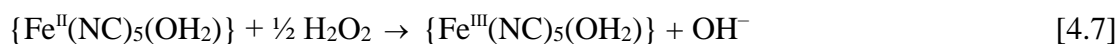
S te se dvije tvrdnje nikako ne mogu opisati rezultati prikazani na slikama 4.38. i 4.39. Međutim, pogledaju li se gustoće stanja na slici 4.37., može se vidjeti da je energija koja odgovara apsorpciji u vidljivom području spektra, a potrebna za prijelaz elektrona iz  $t_{2g}(\text{C})$  u  $t_{2g}(\text{N})$  orbitalu kod  $\text{FeN}_6$  koordinacije manja (1,7 eV; 730 nm) nego za prijelaz elektrona iz  $t_{2g}(\text{C})$  u  $e_g(\text{N})$  orbitalu (2,2 eV; 600 nm) kod  $\text{FeN}_4\text{O}_2$  koordinacije. Posljedično, u vidljivom dijelu spektra  $\text{FeN}_6$  vrste apsorbiraju pri nižim valnim brojevima, što se jasno može uočiti na slici 4.39. za filmove Na-PB i K-PB.

Također, na slikama 4.39. može se vidjeti da povećanjem radijusa kationa dolazi do pomaka apsorpcijskog maksimuma svakog prikazanog spektralnog prijelaza prema višim valnim brojevima. Uočeni je pomak u skladu s predviđanjima dobivenim na temelju DFT izračuna. Naime, povećanje radijusa kationa uzrokuje produljenje Fe–NC veze i distorziju kuta, što rezultira smanjenjem energijskog procjepa. Promatrajući filmove K-PB i Cs-PB, razlika u energijskom procjepu iznosi 73 eV, odnosno Cs-PB film ima maksimum apsorpcije na valnoj duljini koja je za 17 nm veća nego K-PB film.<sup>[79]</sup>

Razdvajanje dobivenih spektroelektrokemijskih podataka na koncentracijske i spektralne profile FeN<sub>6</sub> i FeN<sub>6-x</sub>O<sub>x</sub> koordiniranih centara u Na-PB, K-PB i Cs-PB filmovima rezultiralo je zaključkom da se ispitivani filmovi suštinski ne razlikuju u strukturi kristalne rešetke. U sva tri filma podjednaka je koncentracija FeN<sub>6-x</sub>O<sub>x</sub> koordiniranih centara, a elektrogravimetrijskim i voltometrijskim metodama je pokazano da u film ulazi različita količina iona H<sup>+</sup> pri njegovoj redukciji. Na temelju tako dobivenih podataka u sljedećem će poglavlju biti protumačena uočena elektrokatalitička svojstva.

#### 4.8. Elektrokatalitičke karakteristike filmova berlinskog modrila

Elektrokatalitička svojstva berlinskog modrila prema redukciji i oksidaciji vodikova peroksida prepoznata su još sredinom osamdesetih godina prošlog stoljeća, što je i opisano u literaturnom pregledu ovog rada. U biosenzorima, a kasnije i u gorivnim člancima, korišteni su filmovi berlinskog modrila koji su u sebi imali ugrađene ione kalija. Na gornjem prikazu na slici 4.40. prikazan je ciklički voltamogram filma K-PB (—), kao i voltamogram istog filma snimljen uz dodatak vodikova peroksida ( $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) (----). Može se uočiti da uz vodikov peroksid struja redukcije počinje rasti na potencijalima oko 440 mV. U tom području potencijala počinje se reducirati vrsta  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NC})_5(\text{OH}_2)\}$  pri čemu nastaje  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NC})_5(\text{OH}_2)\}$ , koji reducira vodikov peroksid pri čemu se sama reoksidira:

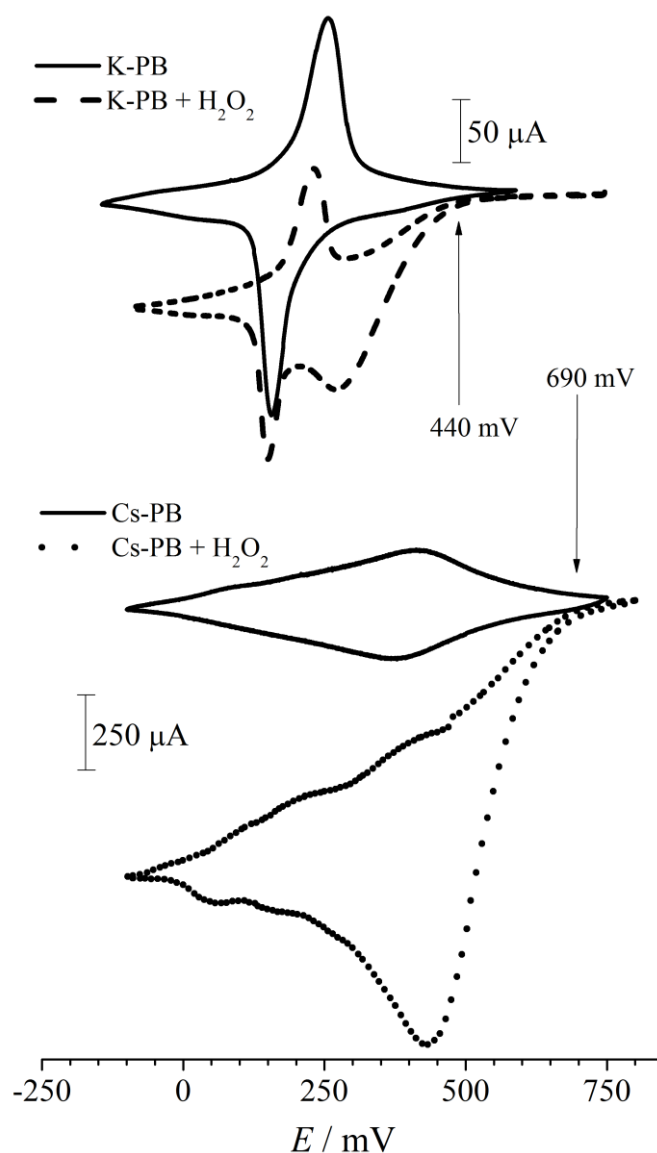


Pri svim potencijalima nižim od 440 mV zbiva se gore opisani proces. Nadalje, može se uočiti da je pri potencijalima nižim od 150 mV redukcijski poluciklus voltamograma dobivenog u prisutnosti vodikova peroksida po obliku sličan voltamogramu K-PB filma. Porast katodne struje u tom je području vidljiv jer elektrokemijski reduciranu vrstu vodikov peroksid vraća u oksidirani oblik koji se onda opet reducira zbog vanjski narinutog potencijala. U tom području potencijala dolazi i do redukcije  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NC})_6$  katalitičkih centara:



U povratnom poluciklusu potencijostat u gotovo cijelom području potencijala do 440 mV mjeri katodnu struju, što ukazuje na to da se na centru  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NC})_5(\text{OH}_2)$  odvija najveći dio elektrokatalitičkog procesa.

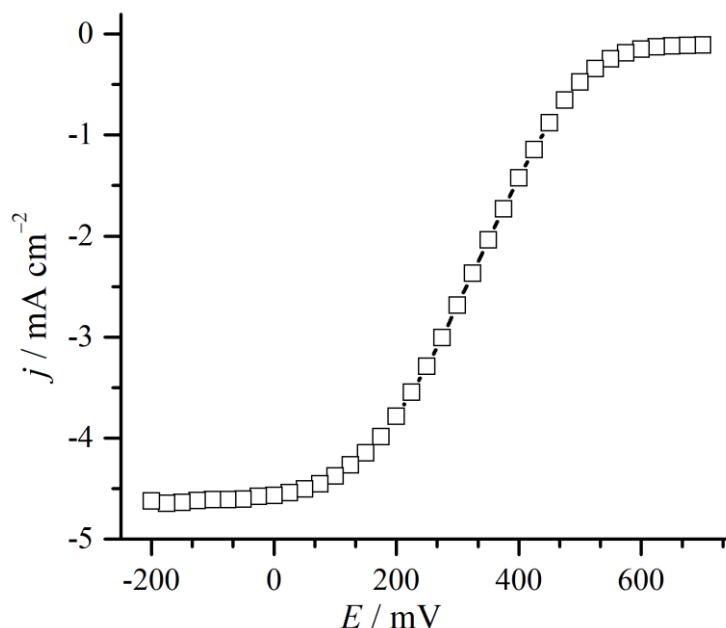
Na donjem dijelu slike 4.40. prikazani su ciklički voltamogrami filma Cs-PB (—) te istog filma uz prisutnost vodikova peroksida (····). Na slici se može uočiti da redukcija vodikova peroksida počinje pri potencijalima oko 690 mV, odnosno pri oko 250 mV višem potencijalu od redukcije na filmovima K-PB. Usporedbe radi, redukcija vodikova peroksida na elektrodi od staklastog ugljika počinje pri značajno nižim potencijalima (ispod  $-100 \text{ mV}$ ).<sup>[42]</sup>



**Slika 4.40.** Ciklički voltamogrami (gore) K-PB filma deponiranog na GC elektrodu bez (—) i uz dodatak vodikova peroksida (---); (dolje) Cs-PB filma bez (—) i uz dodatak vodikova peroksida (····).  $c(\text{MCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 1$ .

Hidrodinamički voltamogram dobiven na Cs-PB filmu u prisutnosti vodikova peroksida prikazan je na slici 4.41. Iz njega se može vidjeti da se plato redukcijske struje postiže na potencijalima nižim od  $0 \text{ mV}$ . Pogledavši elektrogravimetrijska mjerenja (slika 4.24.), uočava se da u području potencijala nižem od  $0 \text{ mV}$  nema ni promjene mase. Isto tako, na voltapsorptogramu Cs-PB filma pri  $705 \text{ nm}$ , apsorbancija u tom području potencijala iznosi  $0$  (slika 4.34.). Svi podatci upućuju na to da su pri potencijalima nižim od  $0 \text{ mV}$  svi redoks centri

prisutni u Cs-PB filmu reducirani, odnosno, u području potencijala ispod 0 mV svi Fe centri prisutni u Cs-PB filmu sudjeluju u redukciji vodikova peroksida.

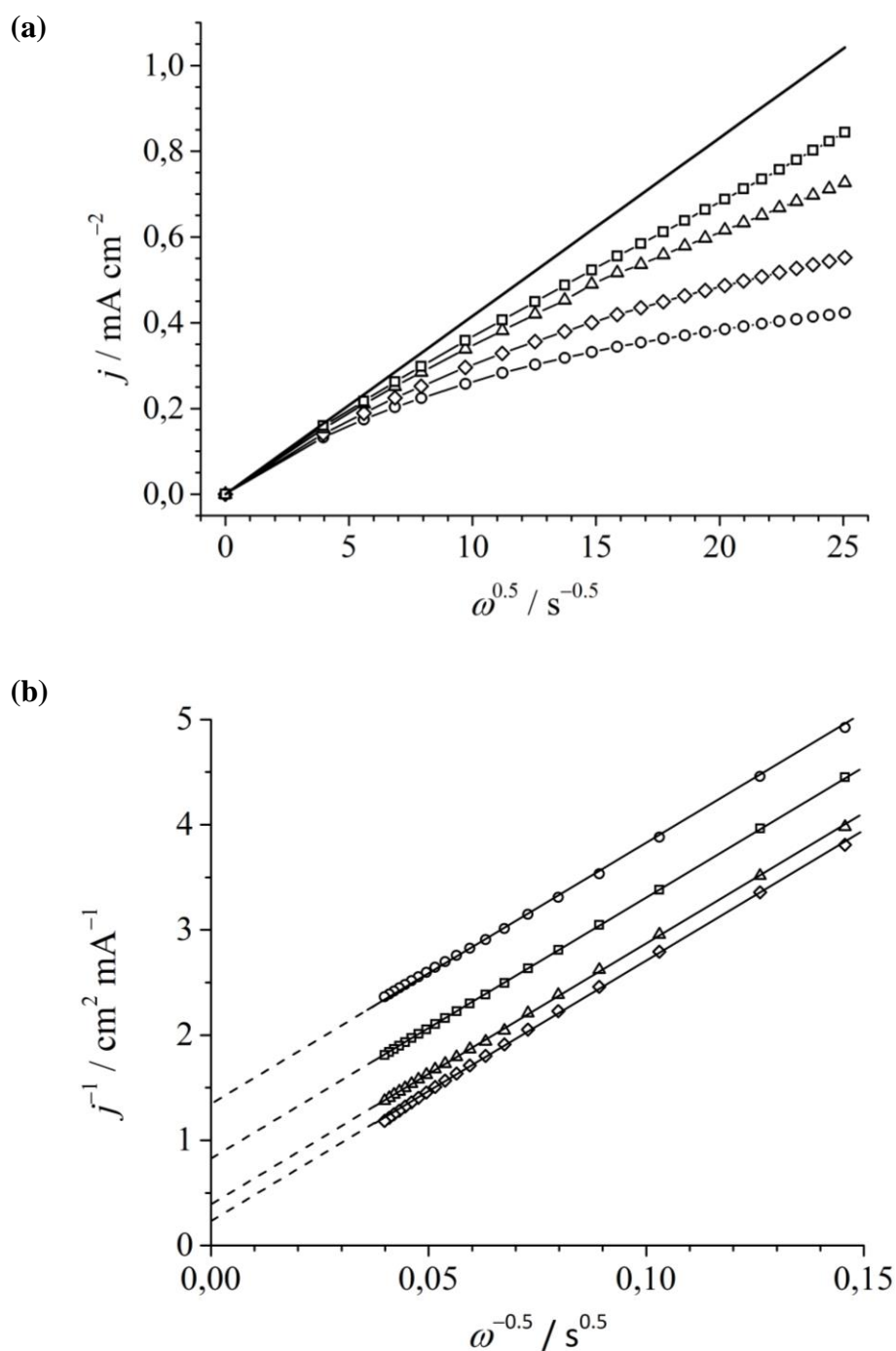


**Slika 4.41.** Hidrodinamički voltamogram redukcije vodikova peroksida na Cs-PB filmu deponiranom na GC elektrodi.  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,75 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ ; brzina rotacije elektrode: 25 Hz.

Budući da redukcija vodikova peroksida na Cs-PB filmu počinje pri višim potencijalima nego na K-PB filmu (slika 4.40.), može se zaključiti da je u tom pogledu Cs-PB film bolji elektrokatalizator za redukciju vodikova peroksida nego K-PB film. Nadalje, konstanta brzine katalitičke reakcije za oba filma izračunata je prema modelu Andrieuxa i Saveanta, opisanom u eksperimentalnom dijelu ovog rada (poglavlje 3.9.).<sup>[64]</sup>

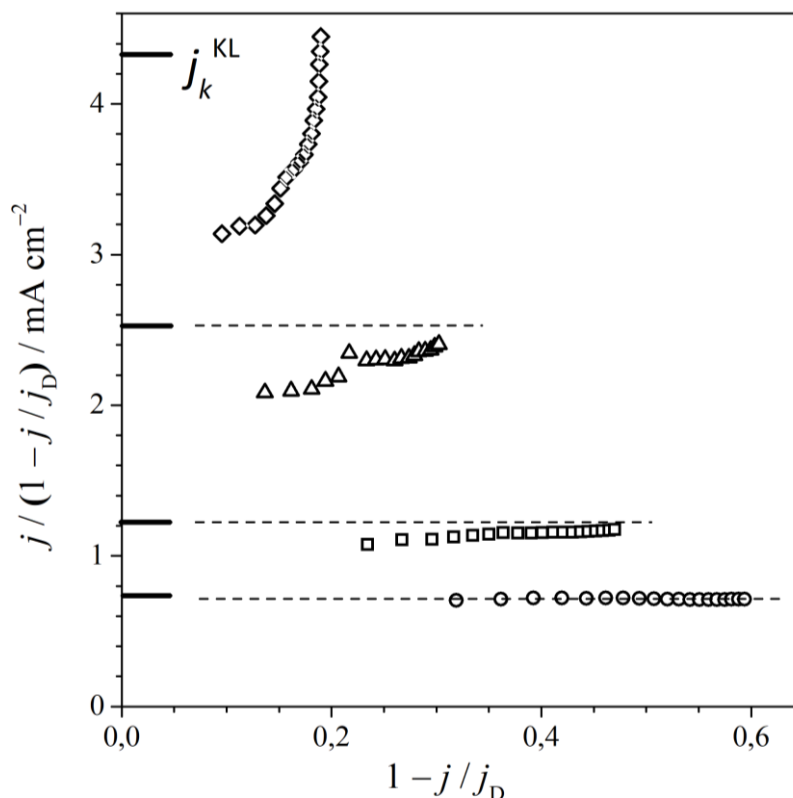
Ovisnost granične gustoće struje redukcije vodikova peroksida o brzini rotacije elektrode modificirane Cs-PB filmom, pri različitim debljinama filmova, prikazana je na slici 4.42.(a). U svim je slučajevima koncentracija vodikova peroksida iznosila  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,25 \text{ mmol dm}^{-3}$ . S prikazanog se grafa može vidjeti da pri istoj brzini rotacije elektrode granična struja raste s porastom debljine filma (od 7,5 do 120 nm). Uočena je pojava očekivana, budući da je poznato da se elektrokataliza događa unutar cijelog filma, a ne samo na njegovoj površini.<sup>[42]</sup> Međutim, iz grafa se može vidjeti i da granična struja za svaku pojedinu debljinu filma nije linearna s korijenom brzine rotacije elektrode, to upućuje da elektrokatalitički proces nije kontroliran isključivo difuzijom vodikova peroksida.





**Slika 4.42.** (a) Ovisnost gustoće struje redukcije vodikova peroksida ( $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,25 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) snimljene na Cs-PB filmovima različite debljine o drugom korijenu brzine rotacije elektrode. Difuzijom limitirana gustoća struje koju predviđa Levicheva jednadžba prikazana je punom linijom.  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $E = -200 \text{ mV}$ ; debljine Cs-PB filmova: (○) 7.5 nm; (□) 14.3 nm; (Δ) 28.5 nm; (◇) 56.8 nm. (b) Koutecky-Levichevi dijagrami prikazani za podatke na slici 4.42.(a).

Koutecky-Levichevi grafovi dobivenih podataka prikazani su na slici 4.42.(b). Svi dobiveni pravci imaju odsječak različit od nule, što potvrđuje miješanu kontrolu elektrokatalitičke redukcije vodikova peroksida. Iz nagiba dobivenih pravaca ( $24,7 \pm 0,4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{0.5} \text{ mA}^{-1}$ ), a prema jednadžbi [3.20], izračunat je difuzijski koeficijent vodikova peroksida u otopini i on iznosi  $D = (1,58 \pm 0,03) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Izračunata je vrijednost u izvrsnom slaganju s publiciranom ( $D = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) pri  $\text{pH} = 2$ .<sup>[82]</sup>



**Slika 4.43.** Analiza kinetičkih podataka sa slike 4.42. prema Andrieuxovom i Saveantovom modelu. Crtkane linije označavaju vrijednosti Koutecky-Levichevih odsječaka dobivenih na slici 4.42.(b); debljine Cs-PB filmova: (○) 7.5 nm; (□) 14.3 nm; (Δ) 28.5 nm; (◇) 56.8 nm.

Linearni Koutecky-Levichevi grafovi prema Saveantovom i Andrieuovom modelu mogu se dobiti u nekoliko kinetičkih modela, a da bi se odgonetnulo o kojem je modelu riječ, potrebno je izmjerene gustoće struje normalizirati dijeljenjem s  $(1 - j / j_D)$  i prikazati u ovisnosti o  $(1 - j / j_D)$ . Na slici 4.43. može se vidjeti tako dobiveni graf. Konstantne vrijednosti  $j / (1 - j / j_D)$  dobivaju se u dva slučaja:<sup>[64]</sup> u području isključivo kinetičke kontrole te u području miješane difuzijske i kinetičke kontrole (brzinu reakcije određuju i brzina difuzije

supstrata iz otopine u film i brzina kinetičke reakcije; dok je najbrži proces prijenos elektrona s elektrode na film). Podatci dobiveni na Cs-PB filmovima različite debljine pokazuju da se linearan graf dobiva jedino u slučaju najtanjeg filma (7,5 nm), a jedino su u tom slučaju i dobivene  $j / (1 - j / j_D)$  vrijednosti jednake nagibu dobivenom iz Koutecky-Levichevog grafa. Pri većim debljinama filma tek pri višim brzinama rotacije prikazani podatci poprimaju konstantnu vrijednost, ali ona je uvijek niža od odgovarajućeg Koutecky-Levichevog odsječka. Upravo to upućuje da se film ne ponaša prema modelu koji uključuje miješanu difuzijsku i kinetičku kontrolu. Drugim riječima, elektrokatalitička redukcija vodikova peroksida na Cs-PB filmu debljine 7,5 nm u području je isključivo kinetičke kontrole. Za takav slučaj vrijedi da je  $j_k^* = j / (1 - j / j_D)$ , pa iz jednadžbe [3.18] proizlazi da vrijednost  $\kappa k'$  iznosi  $3,1 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  za Cs-PB film. Analogno je izračunata  $\kappa k'$  vrijednost za K-PB film i ona iznosi  $2,3 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Vrijednost tako dobivene konstante  $\kappa k'$  pokazuje da je Cs-PB film učinkovitiji katalizator za redukciju vodikova peroksida od K-PB filma.

U prethodnim je poglavljima pokazano da se u Cs-PB filmu paralelno reduciraju  $\text{FeN}_6$  i  $\text{FeN}_{(6-x)}\text{O}_x$  centri. Budući da se propagacija elektrona odvija *hopping* mehanizmom,<sup>[20]</sup> navedeno sigurno doprinosi povećanju brzine katalitičke reakcije, budući da se statistički povećava vjerojatnost preskoka elektrona s najbližeg  $\text{Fe}^{2+}$  centra na katalitički centar.

S druge strane, katalitička reakcija podrazumijeva migraciju iona  $\text{H}^+$  kroz kristalnu rešetku berlinskog modrila. Ako pri redukciji vodikova peroksida kao izvor  $\text{H}^+$  iona služi neki  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion ili akva ligand koji se nalazi u blizini katalitičkog centra, onda je takva katalitička reakcija brža nego u slučaju da redukcija peroksida inicira odgovarajuću dinamiku protuiona u rešetki. Razumno je za pretpostaviti da je kinetika koja uključuje gibanje intersticijskih alkalijskih kationa po rešetki sporija od one koja uključuje migraciju iona  $\text{H}^+$  po mreži zeolitskih i koordiniranih molekula vode unutar rešetke berlinskog modrila. Elektrogravimetrijska su mjerenja pokazala da u rešetku Cs-PB filma prilikom njegove redukcije uđe značajno više  $\text{H}^+$  iona, nego u slučaju K-PB i Na-PB filma, što također doprinosi većoj brzini elektrokatalitičke reakcije.

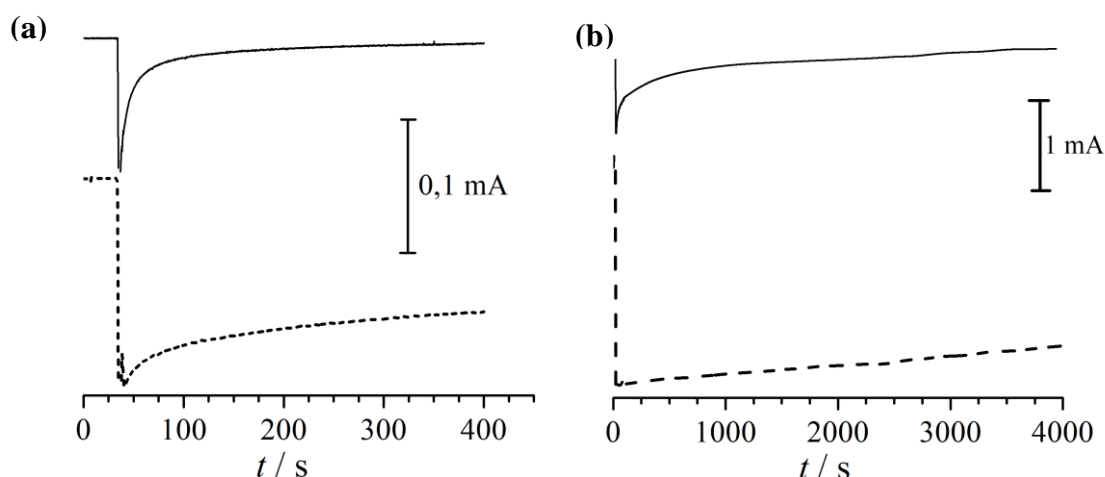
Na kraju, valja uočiti i da nisu različito koordinirani  $\text{Fe}^{3+}$  katalitički centri jednako aktivni. Budući da na  $\text{FeN}_{(6-x)}\text{O}_x$  centrima redukcija vodikova peroksida može ići mehanizmom unutarnje sfere, dok se zbog rigidnosti konfiguracije liganada oko  $\text{FeN}_6$  centra redukcija vodikova peroksida na njima odvija mehanizmom vanjske sfere, logično je pretpostaviti da su

$\text{FeN}_{(6-x)}\text{O}_x$  centri aktivniji. Budući da supstitucija molekule vode molekulom vodikova peroksida na takvom centru ne zahtijeva veliku energiju, opravdana je pretpostavka da je redukcija mehanizmom unutarnje sfere brža od redukcije koja se odvija mehanizmom vanjske sfere.

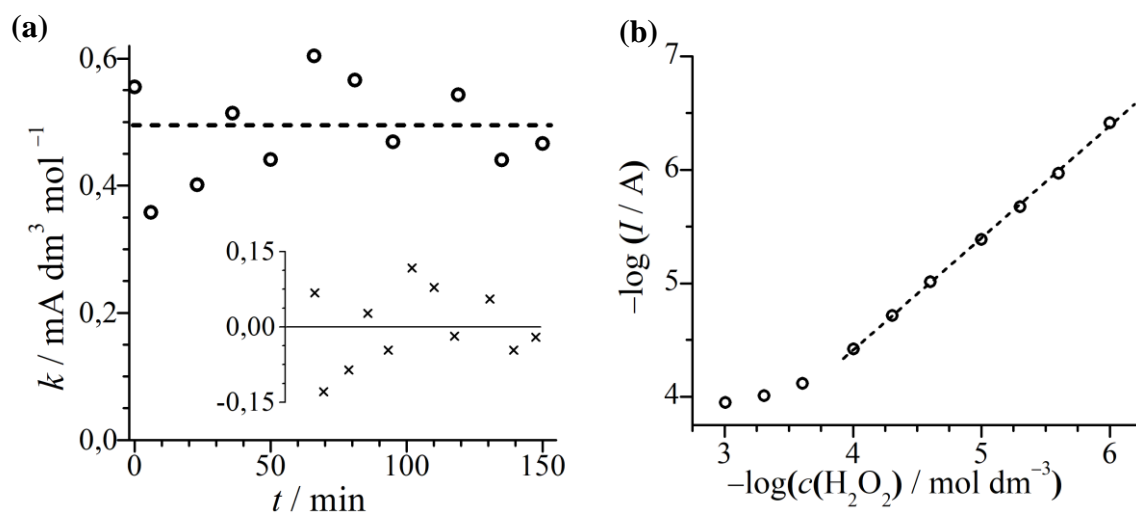
#### 4.8.1. Redukcija vodikova peroksida na Cs-PB filmovima u lužnatom mediju i pri koncentracijama vodikova peroksida $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

Poznato je da K-PB filmovi pri višim pH vrijednostima gube elektrokatalitičku aktivnost budući da dolazi do njihove degradacije.<sup>[59]</sup> Međutim, provedeni su eksperimenti pokazali da Cs-PB film pokazuje veću stabilnost u lužnatom mediju (slika 4.44.(a)). Dok prilikom redukcije vodikova peroksida na K-PB filmu u lužnatom mediju redukcijska struja gotovo trenutno padne na nulu, na Cs-PB filmu se to ne dogodi.

Kako bi se ispitala stabilnost Cs-PB filma pri redukciji vodikova peroksida u lužnatom mediju, mjerena je redukcijska struja vodikova peroksida pri 0 mV u otopini čiji je pH iznosio 9,5, a  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  (slika 4.45.(a)). Mjerenje je napravljeno tako da je otopina u kojoj je film reduciran mijenjana svakih 10–15 minuta, budući da je raspad vodikova peroksida veći pri višim pH i da njegovim raspadom nastaju hidroksidni ioni, koji povećavaju pH. Uranjanjem elektrode u novu otopinu cezijeva klorida koncentracije  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  čiji je pH prethodno podešen na 9,5, u obrocima je dodavan vodikov peroksid do konačne koncentracije  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ , tako da je svaki puta elektroda „baždarena“ (graf  $I_{\text{red}}$  prema  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ ), a zatim je pri navedenoj koncentraciji mjerena redukcijska struja tijekom desetak minuta. Iz dobivenih je nagiba, čije su vrijednosti prikazane na slici 4.45.(a) moguće je zaključiti da je tijekom 150 minuta pri pH 9,5 struja redukcije vodikova peroksida koncentracije  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  na filmu Cs-PB filmu konstantna. Navedena je tvrdnja provjerena i testom signifikantnosti, čiji su rezultati prikazani na umetnutnom grafu na slici 4.45.(a). Kao procijenjena vrijednost zavisne varijable uzeta je srednja vrijednost izračunatih nagiba ( $\hat{y} = 0,487$ ) na temelju koje je napravljena analiza reziduala ( $e_i = y_i - \hat{y}_i$ ). Iz priloženog je grafa vidljivo da je broj pozitivnih i negativnih reziduala približno jednak te da su oni nasumično raspoređeni oko nule, što potvrđuje ispravnost navedene tvrdnje.



**Slika 4.44.** Kronoamperometrijske krivulje dobivene prilikom redukcije vodikova peroksida na K-PB (—) i Cs-PB (----) filmovima deponiranim na GC elektrode,  $c(\text{MCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ M} = \text{K}^+, \text{Cs}^+$ . (a)  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 9$ ; (b)  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 1$ . Brzina rotacije elektrode = 25 Hz.



**Slika 4.45.** (a) Vrijednost nagiba baždarnog pravca ( $I_{\text{red}}$  prema  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ ) dobivenog redukcijom vodikova peroksida koncentracije  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  na filmu Cs-PB pri  $\text{pH} 9,5$  tijekom 150 minuta, pri čemu je unesena vrijednost  $k$  mjerena pri svakoj promjeni elektrolta;  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $E = 0 \text{ mV}$ ; umetnuti graf – provjera valjanosti regresijskog modela; (b) baždarni dijagram redukcije vodikova peroksida na filmu Cs-PB pri  $\text{pH} = 9,5$ ,  $E = 0 \text{ mV}$ .

Prethodno je ustanovljeno da je odziv elektrode pri  $\text{pH} = 9,5$  linearan s koncentracijom vodikova peroksida u ispitivanom rasponu koncentracija (slika 4.45.(b)). Pri koncentracijama vodikova peroksida većim od  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  odziv elektrode prestaje biti linearan.

Slika 4.44.(b) prikazuje kronoamperometrijske krivulje dobivene prilikom redukcije vodikova peroksida na K-PB i Cs-PB filmovima u kiselom mediju pri višoj koncentraciji peroksida ( $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). I ovdje se može uočiti da je Cs-PB stabilniji film. Navedeno je bilo i za očekivati, budući da je u svim dosadašnjim eksperimentima pokazano da je Cs-PB film značajno stabilniji u prisutnosti  $\text{OH}^-$  iona, koji nastaju i redukcijom vodikova peroksida, u odnosu na K-PB film.

Kako je već navedeno u prethodnom poglavlju, a pokazano elektrogravimetrijskim mjerenjima, prilikom redukcije Cs-PB filma u kristalnu rešetku ulazi značajno više  $\text{H}^+$  iona nego je to slučaj s K-PB filmom. Budući da katalitička redukcija vodikova peroksida podrazumijeva migraciju  $\text{H}^+$  iona kroz rešetku, stabilnost Cs-PB filma može se objasniti tim što se  $\text{H}^+$  ioni nalaze u blizini katalitičkog centra, neutraliziraju nastali hidroksidni ion i ne dolazi do razaranja rešetke hidroksidnim ionima, što je slučaj u K-PB filmu.

Sumarno, Cs-PB film se pokazao kao bolji elektrokatalizator pri redukciji vodikova peroksida od K-PB filma u sljedećim karakteristikama:

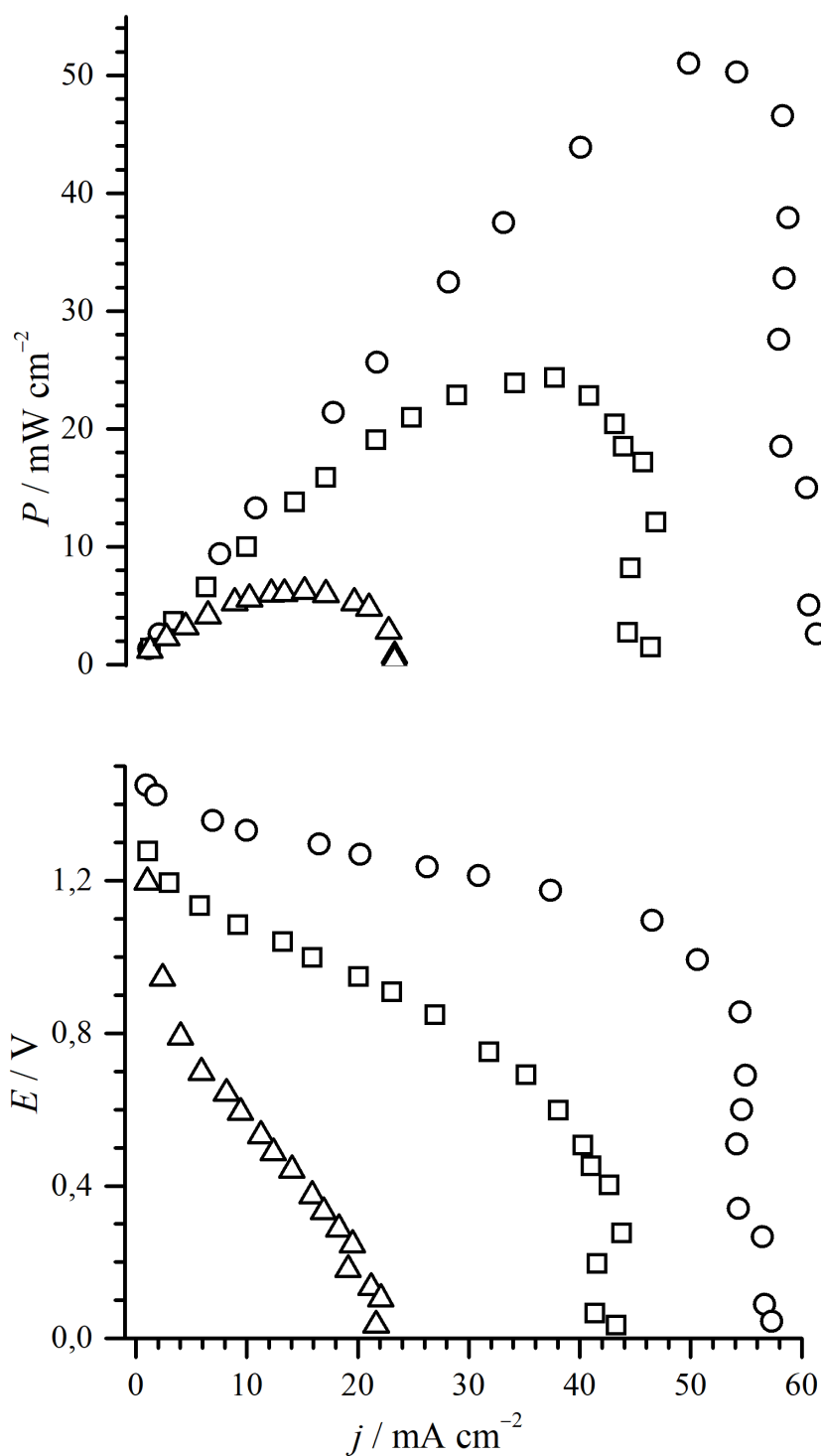
- kinetika katalitičke reakcije – kinetička je konstanta veća za Cs-PB film
- redukcija vodikova peroksida počinje pri višim potencijalima
- Cs-PB film je stabilniji pri višim koncentracijama vodikova peroksida i pri višim pH vrijednostima nego K-PB film.

#### 4.8.2. Gorivni članak s Cs-PB filmom kao katodom

Uočeno svojstvo Cs-PB filmova da se ponašaju kao bolji elektrokatalizatori u odnosu na K-PB film iskorišteno je u konstrukciji gorivnog članka koji kao oksidans koristi vodikov peroksid, a kao katodu, a ujedno i katalizator za redukciju oksidansa, Cs-PB film. Konstrukcija gorivnog članka i način sinteze filmova opisani su u poglavlju 3.10. Usporedbe radi, snimljene su i polarizacijske krivulje članaka u kojima su kao katode korišteni K-PB te i-PB filmovi. Rezultati dobiveni na i-PB filmu usporedivi su s literaturnim podacima.<sup>[19,62]</sup>

Kao anoda u svim je eksperimentima korištena pločica od aluminijske, budući da aluminijev ion daje visoku specifičnu snagu, a u kombinaciji s vodikovim peroksidom potencijal članka iznosi 3,43 V. Reakcija koja se zbiva na anodi opisana je jednadžbom [2.20].

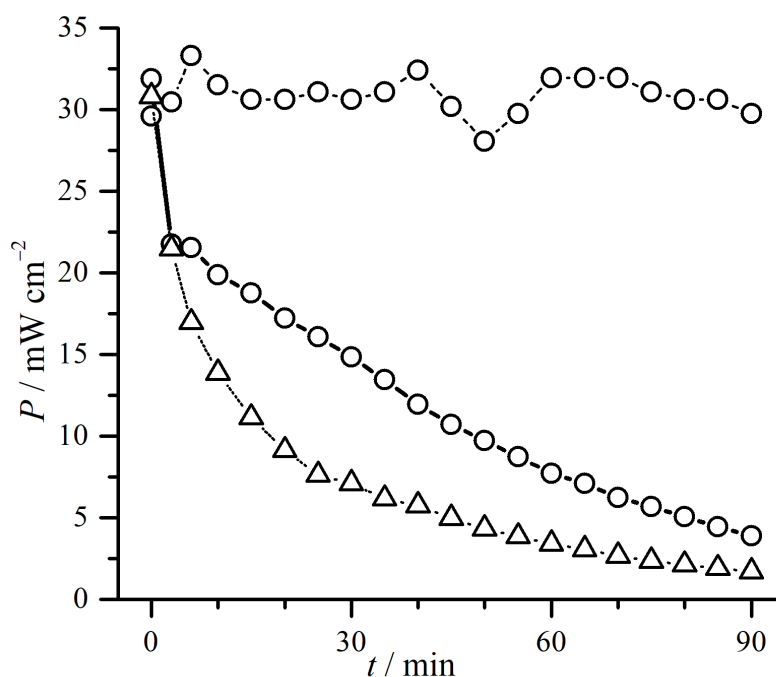
Donji graf na slici 4.46. prikazuje polarizacijske krivulje za filmove „netopljivog“ berlinskog modrila ( $\Delta$ ) te za K-PB ( $\square$ ), odnosno Cs-PB ( $\circ$ ) filmove. Iz njega se, prema očekivanjima, može vidjeti da se najveće gustoće struje (oko  $55 \text{ mA cm}^{-2}$ ) postižu kada se kao katoda koristi Cs-PB film, a potencijal članka tada iznosi 0,85 V. U slučaju kada se K-PB film koristi kao katoda, maksimalna gustoća struje 25 % je manja nego u slučaju Cs-PB filma, a ako se koristi i-PB film, maksimalna gustoća struje čak je 62 % manja nego u slučaju Cs-PB filma. Posljedično, specifična snaga članka (gornja slika) najveća je u slučaju Cs-PB filma ( $51 \text{ mW cm}^{-2}$ ), a postiže se kada potencijal članka iznosi 1,1 V. Veća je za 110 % nego kada se K-PB film koristi kao katoda ( $P = 24,3 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $E = 0,7 \text{ V}$ ), odnosno  $8,5\times$  veća nego u slučaju upotrebe i-PB filma ( $P = 6,2 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $E = 0,44 \text{ V}$ ). Treba napomenuti da su podatci snimljeni nakon što je gorivni članak radio pri najvećoj specifičnoj snazi 20 minuta, u slučaju kada su i-PB i K-PB korišteni kao katoda, odnosno 90 minuta, kada je za katodu upotrijebljen film Cs-PB. Vrijeme od 90 minuta odabrano je jer je prethodno ispitana stabilnost sva tri članka tijekom 90 minuta. Rezultati su prikazani na slici 4.47.



**Slika 4.46.** Karakteristike gorivnog članka koji kao oksidans koristi vodikov peroksid, a kao katodu i-PB ( $\Delta$ ), K-PB ( $\square$ ); odnosno Cs-PB ( $\circ$ ) film deponiran na grafitnu elektrodu.  $\Gamma = 20,1 \text{ mC cm}^{-2}$ .  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ , za slučaj K-PB i Cs-PB  $c(\text{MCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  (M = K, Cs).



Može se vidjeti da članak koji sadrži Cs-PB film kao katodu, uz otpor koji daje maksimalnu specifičnu snagu, tijekom 90 minuta ne gubi na svojim značajkama. S druge strane, gorivni članci koji sadrže K-PB i i-PB filmove kao katodu, u prvih 30 minuta rada izgube polovicu maksimalne vrijednosti specifične snage.



**Slika 4.47.** Specifična snaga gorivnih članaka koji kao katodu koriste i-PB ( $\Delta$ ), K-PB ( $\square$ ); odnosno Cs-PB ( $\circ$ ) film deponiran na grafitnu elektrodu ( $\Gamma = 20,1 \text{ mC cm}^{-2}$ ) mjerena tijekom 90 minuta uz otpor koji daje maksimalnu specifičnu snagu ( $R = 16 \text{ }\Omega$ ).  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; za slučaj K-PB i Cs-PB  $c(\text{MCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$ ).

Budući da je cilj aktualnih znanstvenih istraživanja konstrukcija jeftinog, ekološki prihvatljivog gorivnog članka male mase i velike specifične energije, gorivni se članak koji koristi vodikov peroksid kao oksidans, aluminij kao anodu, a Cs-PB film kao katodu i katalizator, nameće kao moguće rješenje. Svoju primjenu takav bi gorivni članak mogao naći u konstrukciji samostalnih podvodnih vozila (eng. *Autonomous Underwater Vehicles*),<sup>[84]</sup> budući da redukcijom vodikova peroksida nastaje ekološki prihvatljiv produkt – voda.

## § 5. ZAKLJUČAK

U ovom je radu ispitan utjecaj strukturnih defekata na elektrokatalitička svojstva berlinskog modrila. Proveden je niz voltametrijskih, elektrogravimetrijskih i spektroelektrokemijskih mjerenja kojima je zaključeno sljedeće:

- Elektrogravimetrijska su mjerenja pokazala kako u prvom redukcijском poluciklusu u film ulazi dio alkalijskih kationa koji pri reoksidaciji filma ne izlazi iz kristala;
- Pri redukciji berlinskog modrila u otopini cezijevih iona pri  $\text{pH} = 2$  u filmu se nalaze maksimalno četiri iona cezija po jediničnoj ćeliji;
- Redukcijom M-PB filmova u otopini MCl pri  $\text{pH} = 2$ , gdje M predstavlja ion  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ili  $\text{Cs}^+$ , osim alkalijskih iona, kao protuion u kristal ulazi i ion  $\text{H}^+$ . Najviše  $\text{H}^+$  iona u film ulazi pri redukciji Cs-PB filma. Omjer u kojem  $\text{H}^+$  ioni konkuriraju s alkalijskim ionima pri ulasku u kristalnu rešetku tijekom redukcije filma za Na-PB, K-PB i Cs-PB film je sljedeći:  $N(\text{H}^+) : N(\text{Na}^+) = 0,58$ ;  $N(\text{H}^+) : N(\text{K}^+) = 0,16$ ;  $N(\text{H}^+) : N(\text{Cs}^+) = 1,11$ . Izračunati omjer u Na-PB filmu moguće ima i nižu vrijednost, budući se ne može jednoznačno odrediti broj molekula vode koje sudjeluju u procesu;
- U filmovima Na-PB i K-PB ion  $\text{H}^+$  sudjeluje u redukciji kao protuion pri višim potencijalima ( $E > 250$  mV), dok pri nižim potencijalima kao protuioni sudjeluju alkalijski ioni. S druge strane, u filmu Cs-PB u cijelom području potencijala između 700 i 0 mV kao protuioni sudjeluju i  $\text{H}^+$  i  $\text{Cs}^+$  ioni. Navedeno je pripisano tome kako u kristal berlinskog modrila ne mogu ući više od četiri iona cezija po jediničnoj ćeliji;
- Spektroelektrokemijskim je mjerenjima pokazano kako je u sva tri filma, Na-PB, K-PB i Cs-PB jednak udio  $\text{FeN}_6$ , odnosno  $\text{FeN}_{(6-x)}\text{O}_x$  koordiniranih vrsta;
- Redoks prijelazi koji uključuju  $\text{FeN}_6$  vrste odvijaju pri istim potencijalima kao i prijelazi koji uključuju  $\text{FeN}_{(6-x)}\text{O}_x$  vrste u filmu Cs-PB pri  $\text{pH} = 2$  (400–600 mV). S druge strane, u filmovima K-PB i Na-PB redukcija  $\text{FeN}_6$  centara odvija se pri nižim potencijalima (100–250 mV);
- Film Cs-PB učinkovitiji je elektrokatalizator pri redukciji vodikova peroksida od K-PB filma, u vidu veće stabilnosti pri višim koncentracijama vodikovog peroksida ( $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i višeg pH otopine ( $\text{pH} = 9$ ); većih struja redukcije i višeg potencijala

pri kojem redukcija peroksida počinje (pri 690 mV u Cs-PB filmu; 440 mV u K-PB filmu). Uzroci tome pripisani su većoj koncentraciji  $H^+$  iona u Cs-PB filmu nego u K-PB filmu, redukciji  $FeN_{(6-x)}O_x$  i  $FeN_6$  centara pri istim potencijalima u Cs-PB filmu (što statistički povećava vjerojatnost preskoka elektrona sa susjednog  $Fe^{II}$  centra na katalitički centar); te manjoj entalpiji hidratacije cezijevega iona. Konstante brzine katalitičke reakcije na Cs-PB i K-PB filmovima iznose  $k(\text{Cs-PB}) = 3,1 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k(\text{K-PB}) = 2,3 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;

- Cs-PB se može s uspjehom upotrijebiti za izradu katalitičkih katoda za primjenu u gorivnim člancima koji koriste vodikov peroksid kao oksidans. Testni gorivni članak sa žrtvovanom aluminijskom anodom i grafitnom katodom modificiranom tankim filmom Cs-PB te elektrolitom sastava  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{CsCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , i  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ , pokazivao je maksimalni potencijal od 0,85 V (u uvjetima otvorenog kruga), te maksimalnu specifičnu snagu od  $51 \text{ mW cm}^{-2}$ .

## § 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

Cs-PB = tanki film berlinskog u čijim se intersticijama nalaze ioni cezija

DFT = teorija funkcionala gustoće (eng. *Density Functional Theory*)

DOS = gustoća stanja (eng. *Density Of State*)

EDX = energijski razlučujuća rentgenska spektrometrija (eng. *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*)

EFA = evolucijska faktorska analiza

EQCM = elektrogravimetrijska mjerenja na kvarcnoj nanovagi

GC = elektroda od staklastog ugljika (eng. *glassy carbon*)

GIXRD = difrakcija rentgenskog zračenja snimljena pod malim upadnim kutem (eng. *eng. grazing incidence X-ray Diffraction*)

i-PB = tanki film netopljivog berlinskog modrila (eng. *insoluble Prussian Blue*)

ITO = elektroda načinjena od stakla s naparenim vodljivim slojem indijeva kositrova oksida

K-PB = tanki film berlinskog u čijim se intersticijama nalaze ioni kalija

M-PB = tanki film berlinskog u čijim se intersticijama nalaze ioni alkalijskog metala

Na-PB = tanki film berlinskog u čijim se intersticijama nalaze ioni natrija

PB = berlinsko modrilo (eng. *Prussian Blue*)

PW = berlinsko bjelilo (eng. *Prussian White*)

PY = berlinsko žutilo (eng. *Prussian Yellow*)

SCE = zasićena kalomelova elektroda (SCE, eng. *saturated calomel electrode*)

SEM = pretražna elektronska mikroskopija (eng. *Scanning Electron Microscopy*)

SHE = standardna vodikova elektroda (eng. *Standard Hydrogen Electrode*)

s-PB = tanki film topljivog berlinskog modrila (eng. *soluble Prussian Blue*)

STEM-HAADF = skenirajuća transmisijska elektronska mikroskopija snimljena pod visokim kutem u tamnom polju

TEM = transmisijska elektronska mikroskopija (eng. *Transmission Electron Microscopy*)

UV-VIS-NIR = apsorpcijska spektroskopija u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infra-crvenom području spektra (eng. *Ultraviolet, Visible and Near Infrared Absorption Spectroscopy*)

XPS = rentgenska fotoelektronska spektroskopija (eng. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

XRD = rentgenska difrakcija (eng. *X-ray Diffraction*)

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. D. Ellis, M. Eckhoff, V. D. Neff, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 1225–1231.
2. S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, 378, 701–703.
3. C. P. Krap, J. Balmaseda, B. Zamora, E. Reguera, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35, 10381–10386
4. N. L. Torad, M. Hu, M. Imura, M. Naito, Y. Yamauchi, *J. Mat. Chem.* **2012**, 22, 18261–18267.
5. H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2704–2710.
6. K. Itaya, K. Shibayama, H. Akahoshi, S. Toshima, *J. Appl. Phys.* **1982**, 53, 804–805.
7. R. J. Mortimer, A. L. Dyer, R. J. Reynolds, *Displays* **2006**, 27, 2–18.
8. G. N. Newton, M. Nihei, H. Oshio, *Eur. J. Inorg. Chem* **2011**, 3031–3042.
9. M. Ishizaki, S. Akiba, A. Ohtani, Y. Hoshi, K. Ono, M. Matsuba, T. Togashi, K. Kananizuka, M. Sakamoto, A. Takahashi, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Watanabe, M. Arisaka, T. Nankawa, M. Kurihara, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16049–16055.
10. D. F. Thompson, *Pharmacotherapy* **2001**, 21, 1364–1367.
11. G.-R. Chen, Y.-R. Chang, X. Liu, T. Kawamoto, H. Tanaka, A. Kitajima, D. Parajuli, M. Takasaki, K. Yoshino, M.-L. Chen, Y.-K. Lo, Z. Lei, D.-J. Lee, *Sep. Purif. Technol.* **2015**, 143, 146–151.
12. J. F. Keggin, F. D. Miles, *Nature* **1936**, 137, 577–578.
13. F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, W. Hälg, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 956–959.
14. M. B. Robin, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 337–342.
15. K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4767–4772.
16. R. E. Wilde, S. N. Gnosh, B. J. Marshall, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2512–2516.
17. A. L. Crumbliss, P. S. Lugg, J. W. Childers, R. A. Palmer, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 482–488.
18. V. D. Neff, *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125, 886–887.
19. D. M. F. Santos, P. G. Saturnino, R. F. M. Lobo, C. A. C. Sequeira, *J. Power Sources* **2012**, 208, 131–137.
20. K. Itaya, I. Uchida, S. Toshima, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 105–112.
21. R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2059–2061.
22. C. A. Lundgren, R. W. Murray, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 933–939.
23. K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima, T. Shinohara, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 2415–2418.
24. B. J. Feldman, O. R. Melroy, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 234, 213–227.

25. J. J. García-Jareno, A. Sanmatías, F. Vicente, A. Gabrielli, M. Keddám, H. Perrot, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3765–3776.
26. J. J. García-Jareno, D. Giménez-Romero, F. Vicente, C. Gabrielli, M. Keddám, H. Perrot, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11321–11330.
27. K. Itaya, I. Uchida, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 389–392.
28. J. J. García-Jareno, J. Navarro-Laboulais, A. Sanmatías, F. Vicente, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1045–1052.
29. V. Plichon, S. Besbes, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *284*, 141–153.
30. J. Agrisuelas, J. J. García-Jareno, F. Vicente, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1935–1947.
31. C. Gabrielli, J. J. García-Jareno, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3182–3191.
32. J. J. García-Jareno, A. Sanmatías, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 395–405.
33. F. S. Hegner, J. R. Galan-Mascaros, N. Lopez, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12851–12862.
34. B. J. Feldman, R. W. Murrey, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1702–1708.
35. H. E. Williams, *The Chemistry of Cyanogen Compounds and Their Manufacture and Estimation*, J. & A. Churchill, London, **1915.**, 141–144.
36. K. Itaya, I. Uchida, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 162–168.
37. G. B. Seifer, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1962**, *5*, 621–622.
38. J. J. García-Jareno, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1473–1480.
39. A. Dostal, G. Kauschka, S. Jayarama Reddy, F. Scholz, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *406*, 155–163.
40. T. Ikeshoji, T. Iwasaki, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1123–1124.
41. M. K. Carpenter, R. S. Conell, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 2257–2247.
42. K. Itaya, N. Shoyi, I. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3423–3429.
43. A. A. Karyakin, O. V. Gitelmacher, E. E. Karyakina, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2419–2423.
44. S. J. Lao, H. Y. Qin, L. Q. Ye, B. H. Liu, Z. P. Li, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4135–4138.
45. F. Yang, K. Cheng, X. Liu, S. Chang, J. Yin, C. Du, L. Du, G. Wang, D. Cao, *J. Power Sources* **2012**, *217*, 569–573.
46. S. A. M. Shaegh, N.-T. Nguyen, S. M. M. Ehteshami, S. H. Chan, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8225–8228.
47. V. Neff, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 1382–1384.
48. P. R. Bueno, D. Giménez-Romero, C. Gabrielli, J. J. García-Jareno, H. Perrot, F. Vicente, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 17146–17152.

49. D. Giménez-Romero, J. Agrisuelas, J. J. García-Jareno, J. Gregori, C. Gabrielli, H. Perrot, F. Vicente, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7121–7126.
50. P. R. Bueno, F. F. Ferreira, D. Giménez-Romero, G. O. Setti, R. C. Faria, C. Gabrielli, H. Perrot, J. J. García-Jareno, F. Vicente, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13264–13271.
51. J. Agrisuelas, J. J. García-Jareno, D. Giménez-Romero, F. Vicente, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8438–8446.
52. P. R. Bueno, D. Giménez-Romero, F. F. Ferreira, G. O. Setti, J. J. García-Jareno, J. Agrisuelas, F. Vicente, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9916–9920.
53. J. Agrisuelas, J. J. García-Jareno, D. Giménez-Romero, F. Vicente, *ECS Trans.* **2009**, *16*, 23–36.
54. L. Samain, F. Grandjean, G. J. Long, P. Martinetto, P. Bordet, D. Strivay, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9693–9712.
55. R. Araminaite, R. Garjonyte, A. Malinauskas, *Central Eur. J. Chem.* **2009**, *7*, 739–744.
56. R. Maziėkiene, G. Niaura, A. Malinauskas, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *660*, 140–146.
57. R. Araminaite, R. Garjonyte, A. Malinauskas, *J. Solid State Electrochem.* **2010**, *14*, 149–155.
58. R. Araminaite, R. Garjonyte, A. Malinauskas, *Central Eur. J. Chem.* **2008**, *6*, 175–179.
59. F. Ricci, G. Palleschi, *Biosens. Bioelectron.* **2005**, *21*, 389–407.
60. A. A. Karyakin, *Electroanalysis* **2001**, *13*, 813–819.
61. L. An, T. Zhao, X. Yan, X. Zhou, P. Tan, *Sci. Bull.* **2015**, *60*, 55–64.
62. S. A. M. Shaegh, S. M. M. Ehteshami, S. H. Chan, N.-T. Nguyen, S. N. Tan, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 37284–37287.
63. J. J. García-Jareno, A. Sanmatías, D. Benito, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, *Int. J. Inorg. Mat.* **1999**, *1*, 343–349.
64. C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *169*, 9–21.
65. Y. Yamada, M. Yoneda, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11733–11741.
66. Y. Shen, Y. Lou, Z. Wang, X. Xu, *Coatings* **2017**, *7*, 212–219.
67. T. Ikeshoji, T. Iwasaki, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1124–1126.
68. E. J. M. Vertelman, *Electron transfer properties in the Prussian Blue analogues RbxMn[Fe(CN)6]y·zH2O*, Sveučilište u Gronigenu, doktorska disertacija, **2009**.
69. E. Desimoni, B. Brunetti, *Materials* **2015**, *3*, 70–117.
70. A. Karyakin, u *Electrochemical Sensors, Biosensors and their Biomedical Applications* (urudnici: X. Zhang, H. Ju, J. Wang), Academic Press, Amsterdam, **2008**.
71. P. A. Christensen, A. Hamnett, S. J. Higgins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1990**, 2223–2238.
72. J. Agrisuelas, J. J. García-Jareno, D. Giménez-Romero, F. Vicente, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, 149–156.
73. <https://xpsimplified.com/periodictable.php> (preuzeto 15. veljače 2018. god.)

74. R. J. Ross, *Microelectronics failure analysis*, ASM International, Ohio, **2011**, 515–517.
75. [https://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx) (preuzeto 25. kolovoza 2018. god.)
76. J. C. Wojdel, I. de P. R. Moreira, F. Illas, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 014702-1–014702-7.
77. S. Watanabe, Y. Sawada, M. Nakaya, M. Yoshino, T. Nagasaki, T. Kameyama, Y. Inaba, H. Takahashi, K. Takeshita, J. Onoe, *J. Appl. Pshyics* **2016**, *119*, 235102–23510.
78. E. K. Walker, D. A. Vanden Bout, K. J. Stevenson, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 8190–8197.
79. J. C. Wojdel, S. T. Bromley, *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 24294–24298.
80. J. C. Wojdel, *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 567–572.
81. D. R. Rosseinsky, H. Lim, H. Jiang, J. W. Chai, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6015–6023.
82. V. G. Prabhu, L. R. Zarpkar, R. G. Dhaneshwar, *Electrochim. Acta* **1981**, *26*, 725–729.
83. E. R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry*, 2. izdanje, J. Wiley & Sons, New York, **1991**.
84. A. Mendez, T. J. Leo, M. A. Herreros, *Energies* **2014**, *7*, 4676–4693.



## § 8. ŽIVOTOPIS

Sandra Čičić rođena je 25. siječnja 1988. godine u Slavonskom Brodu, gdje je završila opći smjer Gimnazije „Matija Mesić“. Godine 2006. upisala je Preddiplomski studij kemije na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, a 2009. na istom je fakultetu započela i Istraživački studij diplomskog studija kemije – smjer Anorganska i Fizikalna kemija. Uz njega je, u naredne dvije godine, odslušala i položila i kolegije nastavničkog modula. Diplomski je studij završila 2011. radom „Međumolekulske interakcije u kristanim strukturama adicijskih spojeva halogeniranih bakrovih(II) karboksilata s *N*-donornim ligandima“, koji je izradila pod stručnim vodstvom izv. prof. dr. sc. Nenada Judaša. Iste godine upisala je Poslijediplomski studij kemije na PMF-u u Zagrebu, smjer Anorganska i strukturna kemija. Svoju je doktorsku disertaciju izradila u Laboratoriju za opću i anorgansku kemiju i elektroanalizu na Prehrambeno-biotehnoškome fakultetu Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom izv. prof. dr.sc. Damira Ivekovića, gdje je tijekom šest godina i izvodila nastavu u obliku seminara i laboratorijskih vježbi na predmetima Uvod u kemiju i kemijsku analizu, Opća kemija te Instrumentalna analiza.

Nakon šestomjesečnog rada u XII. gimnaziji, od rujna 2018. godine zaposlena je kao stručna suradnica u Razvoju poslovanja u Belupu, gdje se bavi pronalaskom i odabirom proizvođača djelatnih tvari.

Također, od 2011. godine radi kao tehnička urednica u znanstvenom časopisu *Croatica Chemica Acta*, a godinu kasnije postaje članica Zbora rukometnih sudaca Zagreb, u kojem je od 2017. dio Upravnog odbora. Uz to je i aktivna igračica rukometa na pijesku u Akademskom klubu rukometa na pijesku Zagreb, u kojem je i izvršna direktorica, te je dio organizacijskog odbora svih većih rukometnih događanja u Hrvatskoj. Volontirala je na mnogim sportskim projektima, između ostalog, na Europskim sveučilišnim igrama održanim u Zagrebu i Rijeci 2016. te Svjetskim igrama u Wrocławu 2017. Također, aktivno je sudjelovala u organizaciji Čarolija u kemiji te Otvorenog dana Kemijskog odsjeka od njihovih početaka.

**Znanstveni radovi u časopisima:**

E. Rešetar, S. Čičić, D. Iveković, *Kinetic evaluation of the charge migration and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> transport rates during the electrocatalytic reduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on thin Prussian blue films*, *Croat. Chem. Acta* **2019**, 92, 403–410.

**Priopćenja na znanstvenim skupovima:**

1. S. Čičić, F. Topić, N. Judaš, *Kokristali bakrova(II) kloracetata i fenazina*, XXII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, 2011., Zagreb, Hrvatska
2. S. Čičić, F. Topić, N. Judaš, *Bakrov(II) jodoacetat kao građevna jedinica u supramolekulskoj sintezi*, XXII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, 2011., Zagreb, Hrvatska
3. S. Čičić, F. Topić, N. Judaš, *Slabe interakcije u koordinacijskim polimerima bakrovih(II) haloacetata*, XX. hrvatsko-slovenski kristalografski skupu, 2011., Baška, Hrvatska
4. S. Čičić, D. Iveković, *Utjecaj intersticijskih kationa na stabilnost i elektrokatalitička svojstva berlinskog modrila*, XXIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, 2013., Osijek, Hrvatska
5. S. Čičić, D. Iveković, *Utjecaj strukture, intersticijskih kationa i strukturnih defekata na elektrokatalitička svojstva i stabilnost analoga berlinskog modrila za primjenu u biosenzorima*, 15. Međunarodna elektrokemijska konferencija, Zavod za analitičku kemiju Švedskog kemijskog društva, 2014., Malmö, Švedska
6. S. Čičić, D. Iveković, *Utjecaj intersticijskih kationa na elektrokatalitička svojstva berlinskog modrila*, Simpozij doktoranada Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2016., Zagreb, Hrvatska.