Katarina Bertović

**ADSORPCIJA POLIELEKTROLITA NA NANOČESTICE CERIJEVA OKSIDA**

**Diplomski rad**

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

Zagreb, 2018. godina.

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


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

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

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

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

4.2.2. Određivanje promjera i oblika čestica na temelju transmisijeske elektronske mikroskopije …… 27
4.2.3. Određivanje hidrodinamičkog promjera…………………………………………………………28
4.2.4. Određivanje izoelektrične točke………………………………………………………………………29
4.2.5. Određivanje točke nul-naboja…………………………………………………………………………30

4.3. Karakterizacija nanočestica cerijeva oksida prekrivenih polielektrolitom…………………………32
4.3.1. Adsorpcija poli(natrijeva 4-stirensulfonata)………………………………………………………32
4.3.2. Elektrokinetička mjerenja………………………………………………………………………………32
4.3.3. Određivanje hidrodinamičkog promjera……………………………………………………………39

4.4. Interpretacija primjenom Ohshiminog modela……………………………………………………………40
4.4.1. Adsorpcijska gustoća ………………………………………………………………………………………41

§ 5. ZAKLJUČAK …………………………………………………………………………………………………………………43

§ 6. POPIS KRATICA ………………………………………………………………………………………………………………45

§ 7. LITERATURNI IZVORI …………………………………………………………………………………………………………46

§ 8. METODIČKI DIO ……………………………………………………………………………………………………………48

8.1. Uvod ……………………………………………………………………………………………………………………………48

8.2. Kemija kao nastavni predmet ……………………………………………………………………………………49

8.2.1. Organizacija i glavni ciljevi nastave kemije ………………………………………………………………49
8.2.2. Strategije, metode i postupci u poučavanju kemije ……………………………………………………49

8.2.2.1. Elementi metode istraživanja u nastavi kemije ……………………………………………………50
8.2.2.2. Sociološki oblici nastave …………………………………………………………………………51

8.3. Priprema za nastavnike ………………………………………………………………………………………………51

8.3.1. Teorijska podloga ………………………………………………………………………………………………51
8.3.2. Galvanski članci u nastavnom programu kemije ………………………………………………………53
8.3.3. Kratki osvrt na užbeničku literature ………………………………………………………………………55
8.3.4. Učenička kriva shvaćanja u nastavnoj cjelini Elektrokemija i mogući uzroci …………………………57
8.3.5. Učenička predznanja ………………………………………………………………………………………58

8.4. Priprema nastavnog sata …………………………………………………………………………………………………60

8.4.1. Priprema pokusa ………………………………………………………………………………………………62
8.4.2. Nastavna priprema ……………………………………………………………………………………………65
8.4.3. Slike, sheme i tablice kojima nastavnik nadopunjuje sadržaj………………………………………75

8.5. Zaključak ………………………………………………………………………………………………………………………78

8.6. Literaturni izvori …………………………………………………………………………………………………………79

§ 9. ŽIVOTOPIS …………………………………………………………………………………………………………………LXXXI
SAŽETAK

ADSORPCIJA POLIELEKTROLITA NA NANOČESTICE CERIJeva OKSIDA

Katarina Bertović


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

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

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

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

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

ABSTRACT

ADSORPTION OF POLYELECTROLYTES ON CERIUM NANOPARTICLES

Katarina Bertović

In the research section cerium oxide nanoparticles were synthesized and characterized by means of XRD, transmission electron microscopy, dynamic light scattering, particle charge and electrokinetic potential measurements. Electrokinetic and dynamic light scattering measurements have been used also to characterize cerium oxide nanoparticles after adsorption of a strong polyelectrolyte, poly(sodium 4-styrenesulfonate). For the interpretation of polyelectrolyte adsorption on nanoparticles in aqueous solution the modified Ohshima model was used. Finally, the adsorption parameters such as charge density of the polyelectrolyte layer, electrophoretic softness and adsorption density were determined.

In the methodological part under the title "Galvanic cell – an example of good teaching practice" a didactic-methodological preparation was made for third year high school students. The methodological preparation is based on the educational outcomes, the most common student misconceptions and with the insight into relevant literature. The prepared material is intended for educational strategy of learning by discovery.

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

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

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

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

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

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

Date of exam: 22nd of February 2018.
§ 1. UVOD

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


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

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

Cerijev(IV) oksid je prah, kemijske formule CeO\textsubscript{2}. Cerij osim oksida u ovom oksidacijskom stanju dolazi i u obliku cerijeva(III) oksida (Ce\textsubscript{2}O\textsubscript{3}). Cerijev(IV) oksid može se pripraviti zagrijavanjem cerijeva(III) nitrata ili oksalata. Struktura cerijeva(IV) oksida je fluoritna i stabilna do tališta oko 2000 °C. U vodenom mediju cerij ev oksid je gotovo netopljiv.

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

2.2. Polielektroliti

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

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

Katarina Bertović

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

2.3. Adsorpcijske ravnoteže

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

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

$$\Gamma = \frac{n_s}{S}$$

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

$$K = \frac{\Gamma_{\text{eq}}}{c_{\text{eq}}(\Gamma_{\text{max}} - \Gamma_{\text{eq}})},$$

gdje su $\Gamma_{\text{eq}}$ i $\Gamma_{\text{max}}$ ravnotežna i maksimalna površinska koncentracija adsorbenta, a $c_{\text{eq}}$ ravnotežna koncentracija adsorbenta u otopini.
§ 2. Literaturni pregled

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

\[
\log \left[ \frac{q_{\text{eq}}}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}} \right] = \log[\alpha/\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}] + \frac{1}{\beta} \log[\text{c}_{\text{eq}}/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}] . \tag{3}
\]

Koeficijent \( \alpha \) povezan je s konstantom adsorpcijske ravnoteže, a \( \beta \) ukazuje na asocijaciju, odnosno disocijaciju adsorbiranih molekula. Izraz (3) vrijedi za male površinske pokrivenosti, odnosno kad je omjer površinske koncentracije i maksimalne površinske koncentracije puno manji od jedan.\(^{10}\)

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

2.4. Električni međupovršinski sloj

Uranjanjem koloidne čestice uvodnom otopinu elektrolita dolazi do nakupljanja ionskih naboja na njenu površinu putem tri moguća procesa: ionizacijom, adsorpcijom stranih iona ili disocijacijom (otapanjem) – adsorpcijom iona čvrste faze. Površina metalnih oksida u vodnom mediju nabijena je putem adsorpcije hidroksidnog ili oksonijevog iona na amfoterne skupine nastale hidratizacijom. Kako bi se nabijena površina neutralizirala, mora doći do distribucije naboja suprotnog predznaka iz tekuće faze zbog čega se ti ioni (protuioni) približavaju površini, a istoimeni naboji (prateći ion) se odmiču od površine. Uz elektrostatsku interakciju, ioni osjećaju i interakciju povezanu s termalnim gibanjem, pa se statistički distribuiraju oko površine. Takva raspodjela naboja naziva se električni međupovršinski sloj (eng. *electric interfacial layer*, EIL), a udaljenost od nabijene površine do mjesta u otopini gdje se postiže elektroneutralnost, debljinom međupovršinskog sloja. Nabijenu površinu koja može sadržavati adsorbirane one nazivamo unutrašnjim slojem, a difuznim slojem područje oko površine nastalo pod utjecajem električne sile i nasumičnog termalnog gibanja.
Već sad se naslućuje da će električni međupovršinski sloj i distribucija naboga biti opisana pridijeljenim potencijalima. Prvi pokušaj opisa međupovršinskog sloja dao je Hermann von Helmholtz 1853 godine. U tom modelu električni dvosloj ponaša se kao kondenzator, kapaciteta $C$ kojem je jedna ploča nabijena površina potencijala $\Psi_0$, a druga sloj protuiona potencijala $\Psi$. Između ploča kondenzatora nalazi se molekularni dielektrik, permittivnosti $\varepsilon$. Potencijal unutar kondenzatora linearno pada s udaljenosti $x$:

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

gdje je $\sigma$ površinska gustoća naboga.

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

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

$$n_\pm = n_0 e^{\frac{-ze\Psi}{k_BT}}, \quad (5)$$

pod pretpostavkom da je površina pozitivno nabijena gdje je $n_0$ ukupna koncentracija pojedine ionske vrste, $z$ valentni broj, a $\Psi$ potencijal na nekoj udaljenosti. Udaljenost od međupovršine mjeri se prema konvenciji od potencijala $\Psi_0$ na površini krute faze prema vodenoj fazi. Rezultat Boltzmannove raspodjele je smanjenje koncentracije protuiona eksponencijalno s udaljenošću od međupovršine, dok se koncentracija pratećih iona povećava.

Iz Boltzmannove raspodjele (5) moguće je odrediti volumnu gustoću naboga u prostoru gdje je potencijal jednak $\Psi$:

$$\rho = ze(n_+ - n_-) = -2zene_0 \sinh\left(\frac{ze\Psi}{k_BT}\right), \quad (6)$$

koja je povezana s Poissonovom jednadžbom:
\[
\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon},
\]
\(7\)

gdje je \(\varepsilon\) permitivnost, odnosno umnožak permitivnosti vakuuma i dielektrične konstante. Rješenje ove diferencijalne jednadžbe mora zadovoljavati rubne uvjete: \(\Psi = \Psi_0\) u točki \(x = x_0 = 0\) i \(\Psi = 0\), \(d\Psi / dx = 0\) kad \(x = \infty\) i oblika je:

\[
\Psi = \frac{2k_B T}{2e} \ln \left( \frac{1 + \gamma e^{-\kappa x}}{1 - \gamma e^{-\kappa x}} \right),
\]
\(8\)

gdje je

\[
\gamma = \frac{e^{\left(\frac{ze\Psi_0}{2k_BT}\right)} - 1}{e^{\left(\frac{ze\Psi_0}{2k_BT}\right)} + 1},
\]
\(9\)

i

\[
\kappa = \left(\frac{2F^2 I_c}{eRT}\right)^{\frac{1}{2}},
\]
\(10\)

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

\[
\Psi_0 = \Psi e^{-\kappa x}
\]
\(11\)

Prema tome, potencijal se eksponencijalno smanjuje od nabijene plohe prema otapalu. Kako je eksponencijalni faktor \(\kappa x\) u jednadžbi (11) bez dimenzije, slijedi da parametar \(\kappa\) mora biti iskazan u jedinici recipročnoj duljini, a difuzni sloj se može promatrati kao kondenzator s pločama udaljenim \(1/\kappa\). Udaljenost \(1/\kappa\) naziva se Debyeova duljina. S potencijalom, povezana
je i površinska gustoća naboja. Upotrebom Poisson-Boltzmannove raspodjele i izjednačavanjem površinskog naboja s ukupnim nabojem u difuznom dijelu međusloja dobiva se izraz:

\[ \sigma_0 = (8n_0 e k_B T)^{1/2} \sinh \left( \frac{z e \Psi_0}{2 k_B T} \right), \]

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

\[ \sigma_0 = \varepsilon \kappa \Psi_0. \]

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

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

1924. godine Otto Stern predložio je model u kojem se dvosloj sastoje od dva dijela, odvojenih ravninom koja se nalazi na udaljenosti približno radijusu hidratiziranog iona. U svom modelu također je pretpostavio da je moguća adsorpcija dijela protuiona na adsorpcijski aktivna mjesta. Centri adsorbiranih iona nalaze se na Sternovoj ravnini, djelomično zasjenjujući potencijal površine. Nabijena površina zajedno s Sternovom plohom čini kondenzator, s pločama udaljenim za \( \delta \). Ioni van Sternove ravnine nalaze se u difuznom dijelu dvosloja i na njih djeluje potencijal kao i u Gouy-Chapmanovom modelu pri čemu se potencijal plohe \( \Psi_0 \) zamjenjuje s \( \Psi_d \). Gouy-Chapman-Sternov model pretpostavlja linearna ovisnost potencijala s udaljenosti unutar kompaktnog dijela, dok u difuznom dijelu potencijal pada nelinearno i kontinuirano.\[11,12\]
Opći model električnog međupovršinskog sloja

Opći model električnog međupovršinskog sloja razlikuje se od Gouy-Chapman-Sternovog modela po broju ploha koje uključuje u razmatranje. Unutarnji sloj sadrži tri plohe koje tvore dva kondenzatora, kao što je prikazano na slici 1. Prva ploha, 0-ploha, okarakterizirana je potencijalom na površini $\Psi_0$ na kojoj se nalaze naboji nastali interakcijom s potencijal-odredbenim ionima i odgovarajućom površinskom gustoćom naboja $\sigma_0$. Asocirani protuioni nalaze se na plohi $\beta$ gdje je potencijal $\Psi_\beta$. Kondenzator unutar tog prostora ima kapacitet:

$$C_1 = \frac{\sigma_0}{\Psi_0 - \Psi_\beta}.$$  \hspace{1cm} (14)

Slijedeća ploha naziva se d-plohom i karakterizirana je potencijalom $\Psi_d$. d-ploha se smatra početkom difuznog dijela međupovršinskog sloja. Budući da su difuzni dio i unutarnji dio jednaki, ali raznoimenih nabojih, slijedi da je površinska gustoća naboja u difuznom sloju, $\sigma_d$, iznosom jednaka, ali suprotnog predznaka, površinskoj gustoći naboja koja se označava sa $\sigma_s$. Između $\beta$-plohe i $d$-plohe kondenzator ima kapacitet:

$$C_2 = \frac{-\sigma_d}{\Psi_\beta - \Psi_d} = \frac{\sigma_s}{\Psi_\beta - \Psi_d}.$$  \hspace{1cm} (15)

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

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

Kao što je već bilo rečeno, površina metalnih oksida u vodenom mediju nabijena je putem adsorpcije hidroksidnog ili oksonijevog iona na amfotermne skupine nastale hidratizacijom. Time nastaju nabijena mjesta na površini, a ukupni naboj površine ovisi o omjeru pozitivnih i negativnih površinskih mjesta. Kako bi se omogućila karakterizacija i uporaba nanomaterijala kao što su metalni oksidi u vodenom mediju, potrebno je poznавati naboj i potencijal površine,
kao i potencijal na kliznoj plohi, odnosno uvjete pri kojima dolazi do elektroneutralnosti površine. Elektroneutralnost površine opisuje se pomoću tri karakteristične točke, točkom nul-naboja, nul-potencijala i izoelektričnom točkom.

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

Točka nul-potencijala (eng. *point of zero potential*, pH_{p.z.p.}) odgovara stanju kad je potencijal na površini nula, \( \Psi_0 = 0 \). 

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

### 2.6. Eksperimentalne metode

#### 2.6.1. Dinamičko raspršenje svjetlosti

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

Za sferne čestice u suspenziji, Rayleighovim raspršenjem omogućava se određivanje intenziteta svjetlosti na detektoru.
\[ I_S = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left( \frac{n - 1}{n + 2} \right)^2 r^6, \] (16)

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

\[ \overline{\Delta x^2} = D \Delta t, \] (17)

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

\[ D = \frac{k_B T}{6\pi \eta R_H}, \] (18)

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

2.6.2. Elektroforeza i elektrokinetički potencijal

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

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

\[ F_{el} = qE. \] (19)
Ispak, ubrzavanje čestice nije beskonačno. Zbog viskoznosti otapala javlja se sila otpora, \( F_{\text{vis}} \), to većeg iznosa što je iznos brzine čestice veći:

\[
F_{\text{vis}} = f \nu ,
\]

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

\[
\nu = \frac{qE}{f} = \frac{qE}{6\pi \eta r} .
\]

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

\[
\nu = \frac{qE}{f} = \frac{qE}{6\pi \eta r} .
\]

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

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

Katarina Bertović

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

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

gdje je $r$ radijus kinetičke jedinice čestice i $\varepsilon$ permitivnost elektrolitnog medija. Kako je $\kappa r$ zanemarivo mal, $\kappa r << 1$, i uz (16) i (17) dobiva se odnos elektroforetske pokretljivosti i zeta potencijala:

$$\mu = \frac{2\zeta \varepsilon}{3\eta}, \quad (24)$$

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

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

$$\mu = \frac{\zeta \varepsilon}{\eta}, \quad (25)$$

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

Generalni izraz za elektroforetsku pokretljivost čestica koje dimenzijama (radijus zakrivljenosti sfere i debljina dvosloja) ne ulaze niti u Hückelovu niti u aproksimaciju Smoluchowskog, prvi je dao Henry:
\[ \mu = \frac{e \zeta}{\eta} f(\kappa r), \]  

gdje je

\[ f(\kappa r) = 1 + \frac{(\kappa r)^2}{16} - 5 \frac{(\kappa r)^3}{48} + \ldots \]  

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

### 2.6.3. Detekcija naboja čestica i potencijal strujanja

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

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

\[ q = \frac{VcF}{m}, \]  

gdje je \( m \) masa krute faze u suspenziji, \( c \) koncentracija titranta i \( F \) Faradayeva konstanta.
2.7. Ohshimin model

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

Slika 2. Rigidna čestica radijusa $a$ prekrivena slojem polielektrolita debljine $d$.  

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

Katarina Bertović

Diplomski rad

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

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

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

Slika 4. Raspodjela iona a) i potencijal b) meke čestice.\(^6\)
Ohshima je za elektroforetsku pokretljivost takvih čestica dao izraz:

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

gdje funkcija $f \left( \frac{d}{a} \right)$ odgovara Henryjevoj $f \left( \kappa a \right)$ za tvrde sfere:

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

pri čemu je ionski koeficijent trenja protuiona u sloju,

$$\lambda = \frac{(\gamma)}{\eta},$$

površinski potencijal,

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

Donnanov potencijal,

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

i efektivni Debye-Hückelov parametar nabijenog površinskog sloja,

$$\kappa_m = \kappa \left[ 1 + \left( \frac{ZN}{2zn} \right)^2 \right]^{1/4},$$
koji uključuje doprinos fiksiranog naboja ZeN.

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

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

2.8. **Nanočestice cerijeva oksida i uporaba polielektrolita za stabilizaciju suspenzije**

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

Sehgal\\(^3\) i suradnici pokazali su da je moguće ostvariti stabilnu suspenziju nanočestica cerijeva oksida, u širokom pH području, ireverzibilnom adsorpcijom polielektrolita na njihovu površinu. Istraživanje se temeljilo na adsorpciji poliakrilne kiseline, pri čemu su neki od dokaza adsorpcije bili povećanje hidrodinamičkog radijusa i promjena predznaka elektrokinetičkog potencijala. Adsorpciju poliakrilne kiseline istražili su i Saraf\\(^5\) i suradnici, te su pokazali da pri adsorpciji na nanočestice cerijeva oksida ne dolazi do gubitka, već povećanja, njihove katalitičke sposobnosti. Promjena katalitičke sposobnosti ukazala je na utjecaj strukture

Katarina Bertović

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

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

3.1. Materijali

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

• cerijev(III) nitrat heksahidrat, Ce(NO₃)₃ ∙ 6H₂O, p. a. ≥ 99,0 %, Fluka,
• natrijeva lužina, NaOH, Fluka,
• klorovodična kiselina HCl, BDH PROLABO,
• natrijev klorid NaCl, p. a. Sigma Aldrich,
• poli(dialildimetilamonijev klorid), PDADMAC, M ≈ 100 000 g mol⁻¹, w = 35 %, Sigma Aldrich,
• poli(natrijev 4-stirensulfat), PSS, M ≈ 70 000 g mol⁻¹, f = 0,83, Sigma Aldrich,
• standardni pufer pH = 3, Fluka,
• standardni pufer pH = 7, Fluka,
• standardni pufer pH = 10, Fluka,
• redestilirana voda.

3.2. Metode

3.2.1. Sinteza nanočestica cerijeva oksida

Sinteza nanočestica cerijeva oksida¹⁸ provedena je hidrolizom cerijeva(III) nitrata heksahidrata (Ce(NO₃)₃ ∙ 6H₂O, Fluka p.a. ≥ 99%) u vodenoj otopini natrijeva hidroksida. 12,5 grama Ce(NO₃)₃ ∙ 6H₂O otopljeno je u 5 litara redestilirane vode. Otopini je zatim dodana otopina natrijeva hidroksida (c = 1 mol dm⁻³, V = 125 mL). Suspenzija je miješana 24 sata magnetskom miješalicom. Tokom sinteze mjeren je pH matičnice. Sintetizirane čestice cerijeva oksida ispirane su prvo destiliranom, a zatim i redestiliranom vodom dok provodnost otopine iznad čestica nije postigla vrijednost približnu vrijednosti redestilirane vode. Nakon svakog
dodavanja vode suspenzija je miješana 90 minuta, a zatim ostavljena da čestice sedimentiraju. Precipitat je tokom ispiranja odvajan od matičnice pomoću pipete. Konačno, precipitat je odvojen od matičnice preko Büchnerovog lijevka. Čestice su sušene tokom dva dana pri 80 °C, zatim usitnjene u tarioniku i vagane.

3.2.2. Karakterizacija čestica cerijeva oksida

3.2.2.1. Određivanje promjera kristalita

Za rendgensku strukturnu analizu polikristalnog uzorka nanočestica CeO₂ korišten je *Philips X’Change* difraktometar. Uzorak nanočestica je sniman pri temperaturi 25 °C. Izvor zračenja je rendgenska cijev s bakrenom anodom (λ = 0,1542 nm), pod naponom 40 kV i jakosti struje od 30 mV. Difrakcijski maksimumi bilježeni su u području 2θ kutova od 20 ° do 65 °, uz pomicanje brojača za 0,02 °.

3.2.2.2. Određivanje hidrodinamičkog promjera pri pH = 2

Pripravljena je suspenzija CeO₂ masene koncentracije 3 g dm⁻³ pri pH = 2, tako da je nakon odvage uzorak CeO₂ stavljen u otopinu klorovodične kiseline. Suspenzija je miješana električnom miješalicom 5 minuta, a potom homogenizirana ultrazvučnom sondom. Hidrodinamički promjer čestica mjeren je metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti, uređajem *90Plus Brookhaven*, svake dvije minute u 30 uzastopnih mjerenja.

3.2.2.3. Određivanje izoelektrične točke

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

Ispitan je utjecaj pH otopine na elektroforetsku pokretljivost nanočestica cerijeva oksida. Pripremljene su suspenzije masene koncentracije 1 g dm⁻³, pri dvije različite ionske jakosti \( I_c / \text{mol dm}^{-3} = 1 \cdot 10^{-2} \) i \( 1 \cdot 10^{-3} \) u klorovodičnoj kiselinii kako je opisano u poglavlju 3.2.2.2. Elektroforetska pokretljivost čestica CeO₂ mjerenja je tokom titracije otopinom natrijeva hidroksida \( c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \). Izoelektrična točka procijenjena je iz ovisnosti elektrokinetičkog potencijala o pH suspenzije.
3.2.2.4. Određivanje točke nul-naboja

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

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

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

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

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

Izmjerena je elektroforetska pokretljivost nanočestica cerijeva oksida prekrivnih PSS-om i određen zeta potencijal, ispitan je utjecaj koncentracije dodanog polielektrolita, pH suspenzije i ionske jakosti na zeta potencijal nanočestica cerijeva oksida prekrivenih PSS-om. U svim mjerenjima priprava početne suspenzije nanočestica cerijeva oksida je bila ista kako je opisano u poglavlju 3.2.2. Masena koncentracija početne suspenzije cerijeva oksida iznosila je \(\gamma = 1 \text{ g dm}^{-3}\). Pripremljena je ishodna otopina PSS-a \((c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3})\) otapanjem u redestiliranoj vodi. Koncentracija otopine izračunata je prema molarnoj masi monomera \((M = 206,186 \text{ g mol}^{-1})\) uz korekciju s faktorom funkcionalnosti polimera \(f = 0,83\).
Da bi se ispitao utjecaj koncentracije PSS-a na zeta potencijal u suspenziju se postepeno dodavala otopina PSS-a. Nakon svakog dodavanja polielektrolita suspenzija je bila mijesana 5 minuta, te joj je određen zeta potencijal. Ionska jakost otopine klorovodične kiseline je iznosila $I_c = 1 \cdot 10^{-2} \text{mol dm}^{-3}$, a početni pH $\approx 2$.

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

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

4.1. **Sinteza nanočestica cerijeva oksida**

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

![Suspenzija čestica cerijeva oksida tijekom sinteze.](image-url)

Slika 5. Suspenzija čestica cerijeva oksida tijekom sinteze.

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

Slika 7. Provodnost matičnice nakon ispiranja.
4.2. Karakterizacija nanočestica cerijeva oksida

4.2.1. Određivanje promjera kristalita

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

$$D_p = \frac{k \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$  \hspace{1cm} (36)

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

![Difraktogram praha nanočestica cerijeva oksida; $k = 0.95$, $\theta = 28.25^\circ$, $\beta_{1/2} = 0.048$ rad, $\lambda = 0.1542$ nm.](image.png)
Promjer čestica cerijeva oksida iznosi približno $D_p = 3,5$ nm. Veličina čestica ovisi o sintezi, no dobiveni rezultat slaže se s literaturnim podacima za sintezu lužnatom hidrolizom pri sobnoj temperaturi gdje ovisno o početnoj soli promjeri iznose $2 \text{ nm} \leq D_p \leq 12 \text{ nm}$.

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

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

Slika 9. BF-STEM mikrografija nanočestica cerijeva oksida.

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

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

Slika 10. Vremenska ovisnost hidrodinamičkih promjera nanočestica cerijeva oksida pri čemu su mjerenja podijeljena na grupe dobivene matematičkom metodom ugrožđivanja.

\[ I_c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}, \text{ pH} = 3, \gamma = 3 \text{ g dm}^{-3}. \]

Mjerena su podijeljena na dva skupa metodom ugrožđivanja (eng. clustering), pomoću programa Wolfram Mathematica. Dobivene su dvije grupe čestica čiji su hidrodinamički promjeri \( D_{H2}(\text{CNP}) = (23.82 \pm 1.65) \text{ nm} \) i \( D_{H1}(\text{CNP}) = (10.49 \pm 4.32) \text{ nm} \). Ugrožđivanjem u dvije grupe koeficijent varijacije je \( V(D_{H2}) = 7\% \). S druge strane, da je razmatran cijeli set podataka koeficijent varijacije bi iznosio \( V(D_{Huk}) = 37\% \), odnosno raspršenost tih mjerenja bi bila značajno veća.

Hidrodinamički promjer čestica dobiven je DLS metodom, odnosno mjerenjem difuzijskog koeficijenta čestica. Difuzijski koeficijent ovisi o ponašanju čestica u tekućoj fazi, odnosno Brownovom gibanju. Iz tog razloga teško je usporediti hidrodinamički promjer s
promjerom dobivenim XRD metodom. Ipak, hidrodinamički radijus relevantna je veličina s obzirom na gibanje nanočestica u vanjskom električnom polju.

4.2.4. Određivanje izoelektrične točke


\[ \mu = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \]
\[ \mu = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \]

Slika 11. Elektroforetska pokretljivost tijekom titracije suspenzije nanočestica cerijeva oksida otopinom natrijeva hidroksida za dvije ionske jakosti; \( I_c / \text{mol dm}^{-3} = 1 \times 10^{-2} \) i \( 1 \times 10^{-3} \), \( \gamma = 1 \text{ g dm}^{-3} \).
Slika 12. Elektrokinetički potencijal tijekom titracije suspenzije nanočestica cerijeva oksida otopinom natrijeva hidroksa za dvije ionske jakosti; $I_c / \text{mol dm}^{-3} = 1 \times 10^{-2}$ i $1 \times 10^{-3}$, $\gamma = 1 \text{ g dm}^{-3}$.

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

4.2.5. **Određivanje točke nul-naboja**

§4 Rezultati i rasprava

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

Za izračun površinske gustoće naboja, $\sigma_0$, potrebno je poznavati specifičnu površinu nanočestica, $s$, koja se određuje pomoću Braunauer-Emmet-Teller (BET) adsorpcijske izotermie. U ovom radu korištena je specifična površina uzorka $s = 136,8$ m$^2$ g$^{-1}$. Ovisnost površinske gustoće naboja o pH suspenzije prikazana je na slici 14.

Slika 14. Ovisnost površinske gustoće naboja nanočestica cerijeva oksida pri različitim pH vrijednostima suspenzije; $I_c = 2 \cdot 10^{-3}$ mol dm$^{-3}$, $\gamma = 0,1$ g dm$^{-3}$.
Točka nul-naboja procijenjena je na $\text{pH}_{\text{p.z.c.}} = 4.8 \pm 0.3$. Niža vrijednost točke nul-naboja od izoelektrične točke može upućivati na veći afinitet kationa prema suprotno nabijenim površinskim skupinama nego aniona. Pomak $\text{pH}_{\text{p.z.c.}}$ u odnosu na $\text{pH}_{\text{i.e.p.}}$ također može biti posljedica specifične adsorpcije koja pak ovisi i o vrsti soli i o svojstvima metalnog oksida, zbog čega ju je teško kvantificirati.

4.3. **Karakterizacija nanočestica cerijeva oksida prekrivenih polielektrolitom**

4.3.1. *Adsorpcija poli(natrijeva 4-stirensulfonata)*

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

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

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

4.3.2. *Elektrokinetička mjerenja*

Adsorpciijom polielektrolita suprotnog naboja od naboja površine CeO$_2$ dolazi do prenabijanja površine. Koliko će se naboja površine čestice promijeniti među ostalim ovisi o koncentraciji polielektrolita u suspenziji, odnosno o adsorpciji polielektrolita. Na slici 14. prikazana je ovisnost elektrokinetičkog potencijala o koncentraciji polielektrolita, dok su izmjerene elektroforetske pokretljivosti upisane u tablici 1.
Tablica 1. Ovisnost elektroforetske pokretljivosti i zeta potencijala nanočestica cerijeva oksida (izračunatog prema jednadžbi (25)) o koncentraciji poli(natrijeva 4-stirensulfonata) u suspenziji; pH = 2, γ = 1 g dm\(^{-3}\), \(I_c = 1\times10^{-2}\) mol dm\(^{-3}\).

<table>
<thead>
<tr>
<th>10(^5) (c) (PSS) / mol dm(^{-3})</th>
<th>(\mu) / m(^2) s(^{-1}) V(^{-1})</th>
<th>(\zeta) / mV</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0</td>
<td>2.49 ± 0.31</td>
<td>31.81 ± 4.01</td>
</tr>
<tr>
<td>2</td>
<td>−0.13 ± 0.18</td>
<td>−1.06 ± 2.25</td>
</tr>
<tr>
<td>2.5</td>
<td>−2.75 ± 0.36</td>
<td>−35.23 ± 4.06</td>
</tr>
<tr>
<td>5</td>
<td>−3.92 ± 0.51</td>
<td>−50.21 ± 6.54</td>
</tr>
<tr>
<td>7.5</td>
<td>−3.56 ± 0.32</td>
<td>−45.61 ± 4.14</td>
</tr>
<tr>
<td>10</td>
<td>−4.31 ± 0.32</td>
<td>−55.15 ± 4.15</td>
</tr>
<tr>
<td>12.5</td>
<td>−3.89 ± 0.24</td>
<td>−49.82 ± 3.01</td>
</tr>
<tr>
<td>15</td>
<td>−4.68 ± 0.28</td>
<td>−59.86 ± 3.57</td>
</tr>
<tr>
<td>17.5</td>
<td>−4.34 ± 0.5</td>
<td>−55.49 ± 6.34</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Slika 14. Zeta potencijal kao funkcija koncentracije poli(natrijeva 4-stirensulfonata);
\[ \text{pH} = 2, \gamma = 1 \text{ g dm}^{-3}, I_c = 1\times10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}. \]
Već pri niskim koncentracijama polielektrolita u suspenziji, \( c(PSS) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \), elektroforeska pokretljivost (a time i zeta potencijal) promijenila je predznak. Promjena predznaka elektroforeske pokretljivosti ukazuje na promjenu naboja nanočestica cerijeva oksida uslijed adsorpcije polielektrolita. Daljnjim dodavanjem polielektrolita iznos elektroforeske pokretljivosti se ne mijenja značajno jer je polielektrolit u suvišku.

Ovisnost elektroforeske pokretljivost CNP o pH suspenzije, promatrana je u mjerenjima pri dvije ionske jakosti (slika 11.). Istri pristup primijenjen je pri ispitivanju ovisnosti elektrokinetičkog potencijala CNP-PSS o pH suspenzije. Koncentracija polielektrolita \( c(PSS) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \) odabrana je jer je za te koncentracije pretpostavljena potpuna prenabijenost čestica u vodenoj otopini NaCl, a radi mogućnosti usporedbe odabrana ionska jakost suspenzije iznosila je \( I_c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \). Pri pH = 2 napravljena su dva mjerenja, u prvom slučaju (CNP 2) u suspenziju nije dodan polielektrolit, dok je u drugom dodan (CNP-PSS). Mjerenja elektroforeske pokretljivosti i pripadni elektrokinetički potencijal s standardnim devijacijama dana su tablično. Funkcija ovisnosti zeta potencijala CNP-PSS o pH otopine prikazana je na slici 15., a radi usporedbe na slici su prikazana i mjerenja zeta potencijala CNP kao funkcije ovisnosti o pH.
Tablica 2. Ovisnost elektroforetske pokretljivosti i zeta potencijala nanočestica cerijeva oksida (izračunatog prema jednadžbi (25)) o pH suspenzije;
\[ \gamma = 1 \text{ g dm}^{-3}, \ I_c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \ c(PSS) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \]

<table>
<thead>
<tr>
<th>pH</th>
<th>( \mu / \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1} )</th>
<th>( \zeta / \text{mV} )</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>2</td>
<td>2,8 ± 0,29</td>
<td>35,83 ± 3,74</td>
</tr>
<tr>
<td>3</td>
<td>−5,26 ± 0,37</td>
<td>−67,36 ± 4,72</td>
</tr>
<tr>
<td>4</td>
<td>−5,05 ± 0,16</td>
<td>−64,66 ± 2,06</td>
</tr>
<tr>
<td>5</td>
<td>−4,77 ± 0,19</td>
<td>−61,07 ± 2,43</td>
</tr>
<tr>
<td>6</td>
<td>−4,89 ± 0,17</td>
<td>−62,59 ± 2,11</td>
</tr>
<tr>
<td>7</td>
<td>−4,77 ± 0,1</td>
<td>−60,99 ± 1,22</td>
</tr>
<tr>
<td>8</td>
<td>−4,22 ± 0,1</td>
<td>−54,05 ± 1,32</td>
</tr>
<tr>
<td>9</td>
<td>−4,39 ± 0,25</td>
<td>−56,24 ± 3,15</td>
</tr>
<tr>
<td>10</td>
<td>−4,18 ± 0,15</td>
<td>−53,43 ± 1,97</td>
</tr>
<tr>
<td>11</td>
<td>−3,88 ± 0,18</td>
<td>−49,69 ± 2,24</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Slika 15. Zeta potencijal kao funkcija pH suspenzije;
\[ \gamma = 1 \text{ g dm}^{-3}, \ I_c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \ c(PSS) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \]
Nakon dodatka polielektrolita u suspenziju, elektroforetska pokretljivost mijenja predznak što se i očekivalo prema prijašnjim mjerenjima. Tijekom titracije, ne dolazi do značajne promjene elektroforetske pokretljivosti. Elektroforetska pokretljivost čestica prekrivenih polielektrolitom ne ovisi znatno o pH suspenzije. Blagi porast elektroforetske pokretljivosti pri višim vrijednostima pH može se pripisati porastu ionske jakosti zbog dodavanja ionskih vrsta tijekom titracije.

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

Tablica 3. Ovisnost elektroforetske pokretljivosti i zeta potencijala nanočestica cerijeva oksida prekrivenih poli(natrijevim 4-stirensulfonatom) (izračunatog prema jednadžbi (25)) o ionskoj jakosti; \( y = 1 \text{ g dm}^{-3}, c(\text{PSS}) = 5\times10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \).

<table>
<thead>
<tr>
<th>pH</th>
<th>(10^3 I_c / \text{mol dm}^{-3})</th>
<th>(\mu / \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1})</th>
<th>(\zeta / \text{mV})</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>2</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>3</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>1</td>
<td>(-5,8 \pm 0,2)</td>
<td>(-74,25 \pm 2,52)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>5</td>
<td>(-4,81 \pm 0,33)</td>
<td>(-61,61 \pm 4,24)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>7,5</td>
<td>(-4,39 \pm 0,18)</td>
<td>(-56,18 \pm 2,33)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>10</td>
<td>(-4,34 \pm 0,24)</td>
<td>(-55,51 \pm 3,31)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>25</td>
<td>(-4,40 \pm 0,16)</td>
<td>(-51,14 \pm 2,09)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>50</td>
<td>(-3,27 \pm 0,15)</td>
<td>(-41,89 \pm 1,92)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>75</td>
<td>(-3,07 \pm 0,13)</td>
<td>(-39,28 \pm 1,68)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>100</td>
<td>(-3,08 \pm 0,29)</td>
<td>(-39,4 \pm 3,67)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>10</td>
<td>(-4,69 \pm 0,19)</td>
<td>(-60,07 \pm 2,44)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>25</td>
<td>(-4,04 \pm 0,25)</td>
<td>(-51,73 \pm 3,23)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>50</td>
<td>(-3,36 \pm 0,3)</td>
<td>(-43,00 \pm 3,83)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>75</td>
<td>(-3,76 \pm 0,14)</td>
<td>(-48,18 \pm 1,78)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>100</td>
<td>(-3,08 \pm 0,28)</td>
<td>(-39,41 \pm 3,63)</td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>
Slika 16. Zeta potencijal nanočestica cerijeva oksida prekrivenih polielektrolitom kao funkcija ionske jakosti a) pri pH = 3 b) pri pH = 2; $\gamma = 1\text{ g dm}^{-3}$, $c(\text{PSS}) = 5 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$.

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

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

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

Slika 17. Vremenska ovisnost hidrodinamičkih promjera nanočestica cerijeva oksida prekrivenih polielektrolitom pri čemu su mjerenja podijeljena na grupe dobivene matematičkom metodom ugroživanja; \( I_e = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}, \) pH = 2, \( \gamma = 3 \text{ g dm}^{-3}. \)

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

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

<table>
<thead>
<tr>
<th></th>
<th>$D_{H}$ (CNP)/nm</th>
<th>$D_{H}$ (CNP-PSS)/nm</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Grupa 1</td>
<td>10,49 ± 4,32</td>
<td>10,26 ± 3,52</td>
</tr>
<tr>
<td>Grupa 2</td>
<td>23,82 ± 1,65</td>
<td>32,88 ± 4,69</td>
</tr>
</tbody>
</table>

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

4.4. Interpretacija primjenom Ohshiminog modela

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

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

Parametri, elektroforetska mekoća i gustoća naboja sloja polielektrolita, dobiveni su postupkom prilagodbe krivulje funkcije elektroforetske pokretljivosti kao funkcije ionske jakosti (slika 18.), prema modificiranom Ohshiminom modelu (27). Matematička analiza provedena je u programu Wolfram Mathematica.20
Slika 18. Elektroforetska pokretljivost nanočestica cerijeva oksida prekrivenih polielektrolitnim slojem kao funkcija ionske jakosti:

\[ c(\text{PSS}) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \text{pH} = 2, \gamma = 1 \text{ g dm}^{-3}. \]

Elektroforetska mekoća iznosi \( \lambda^{-1} = 3.03 \text{ nm} \), a gustoća naboja sloja polielektrolita \( \text{ZeN} = -0.0319 \text{ mol dm}^{-3} \).

4.4.1. Adsorpcijska gustoća

Elektroforetska mekoća \( \lambda^{-1} \) i gustoća naboja sloja polielektrolita \( \text{ZeN} \) su parametri iz kojih je moguće procijeniti adsorpcijsku gustoću PSS-a na CNP. Gustoća naboja posljedica je ioniziranih sulfonatnih skupina na monomernim jedinicama PSS-a. Množinska gustoća monomernih jedinica unutar polielektrolitnog sloja \( (N) \) iznosi 0.0319 mol dm\(^{-3}\), a dobivena je iz gustoće naboja sloja polielektrolita. Svaka monomerna jedinica pridonosi naboju u sloju s jediničnim nabojem. Adsorpcijska gustoća PSS-a na CNP može se izračunati prema jednadžbi:

\[
\Gamma = N \frac{(D_{\text{CNP}} + 2\delta)^3}{(D_{\text{CNP}})^2} M, \quad (37)
\]
gdje je $M$ molarna masa monomera ($M = 183,196 \text{ g mol}^{-1}$), $D_{\text{CNP}}$ hidrodinamički promjer nanočestica dobiven DLS metodom, a $\delta$ debljina sloja PSS-a. Debljina sloja dobivena je razlikom hidrodinamičkog radijusa CNP-PSS i CNP dobivenih ugrožđivanjem.

Prema navedenim parametrima adsorpcijska gustoća iznosi $\Gamma = 0.72 \text{ mg m}^{-2}$. 
Nanočestice cerijeva oksida sintetizirane su lužnom hidrolizom cerijeva(III) nitrata heksahidrata, a dobiveni produkt sinteze prah je žute boje. Za određivanje veličine kristalita korištena je difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, dok je promjer određen pomoću Scherrerove jednadžbe i iznosi približno \( D_p = 3,5 \) nm. Kako bi se potvrdilo da je produkt sinteze prah sastavljen od nanočestica sfernog oblika, uzorka je snimljen transmisijском elektronskom mikroskopijom. Na temelju dobivene slike potvrđen je sfern oblik čestica.

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

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

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

<table>
<thead>
<tr>
<th>Kratica</th>
<th>Opis</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>CNP</td>
<td>nanočestice cerijeva(IV) oksida</td>
</tr>
<tr>
<td>CNP-PSS</td>
<td>nanočestice cerijeva(IV) oksida prekrivenih slojem poli(natrijev 4-stirensulfonatom)</td>
</tr>
<tr>
<td>DLS</td>
<td>dinamičko raspršenje svjetlosti</td>
</tr>
<tr>
<td>PDADMAC</td>
<td>poli(dialildimetilamonijev klorid)</td>
</tr>
<tr>
<td>PSS</td>
<td>poli(natrijev 4-stirensulfonat)</td>
</tr>
<tr>
<td>XRD</td>
<td>difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku</td>
</tr>
</tbody>
</table>
§ 7. LITERATURNI IZVORI

§ 8. METODIČKI DIO

Galvanski članak – primjer dobre nastavne prakse

8.1. Uvod


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

8.2.1. Organizacija i glavni ciljevi nastave kemije

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

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

8.2.2. Strategije, metode i postupci u poučavanju kemije

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

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

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

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

3) *Programirano poučavanje* (programirani tekst, nastavni listići, rad na pisanom tekstu….)
Strategija učenja otkrivanjem okrenuta je prema učeniku. Učenik sam ili u grupi ostvaruje obrazovne ishode uz minimalnu intervenciju nastavnika. Obrazovne metode koje se koriste su:

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

8.2.2.1. *Elementi metode istraživanja u nastavi kemije*

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

8.2.2.2. **Sociološki oblici nastave**

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

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

8.3. **Priprema za nastavnike**

8.3.1. **Teorijska podloga**

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

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

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

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

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

Na temelju standardnog redukcijskog potencijala može se zaključiti koja od dvije moguće redukcijske reakcije će se dogoditi. Što je standardni redukcijski potencijal redoks-sustava pozitivniji, to je njegov oksidirani oblik jači oksidans i oksidacijsko je sredstvo u odnosu na oksidirani oblik redoks-sustava čiji je standardni elektrodni potencijal negativniji.
Jednako tako jače reducijsko sredstvo je reducirani oblik redoks-sustava čiji je standardni elektrodni potencijal negativniji.5,6

8.3.2. Galvanski članci u nastavnom programu kemije

Prije početka nastave, nastavnik mora biti upoznat s nastavnim programom kako bi se uspješno ostvarili zadani obrazovni ishodi. Nastavni plan i program2,3 propisuje niz tema koje se na nastavi moraju obraditi. U pripremi za nastavu obavezno je zadati ciljeve koji se žele postići. U ovom diplomskom radu predložena je obrada nastavne teme Galvanski članci. Galvanski članci su, prema trenutnom programu kemije za gimnazije, dio nastavne cjeline Elektrokemija koja se obrađuje u trećem razredu gimnazije.2 Kako bi se dobio širi pogled u nastavnu cjelinu, nastavne teme i sadržaje, isti su dani u tablici 1.

Tablica 1. Nastavna cjelina Elektrokemija podijeljena na nastavne teme i sadržaje, prema planu i programu za gimnazije2

<table>
<thead>
<tr>
<th>Nastavne teme</th>
<th>Elektrokemija</th>
<th>Nastavni sadržaji</th>
<th>Elektroliza</th>
</tr>
</thead>
</table>

Sličan pregled nastavne cjeline dan je u Ispitnom katalogu iz kemije7, iskazan preko ključnih pojmova te sukladnih ishoda učenja u tablici 2.
§ 8. Metodički dio

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

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

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

![Slika 2. Aparatura za demonstraciju galvanskog članka 'cink-bakar'.¹¹](image)

Pokus u ovakvoj izvedbi je dobar i zoran primjer galvanskog članka, ali na žalost ne zaživi često unutar nastavne prakse kao učenički pokus. Razlog tome je zahtjevna materijalna priprema dijelova aparature i značajna potrošnja kemikalija. Isti pokus, s manje kemikalija i manjim vremenom pripreme, predložili su M. Sikirica i B. Korpar-Čolig (slika 3.).⁶ Pokus je izveden uranjanjem polučlanaka u čašu s elektrolitnom otopinom. Polučlanci se pripreme pomoću injekcijske štrcaljke, komada vate, vodene otopine soli metala i pripadne metalne elektrode.
Kao zamjenu za otopine elektrolita u galvanskom članka neki udžbenici navode voće kao što je limun ili jabuka. „Limunska baterija“ može poslužiti kao uvodna motivacija ali i kao tema projektne nastave.

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

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

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

Tablica 3. Učenička kriva shvaćanja vezana za pojmove nastavne cjeline Elektrokemija

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

Ogude i Bradley upozoravaju da bi izvor alternativnih učeničkih koncepcija u elektrokemiji mogli biti neprimjereni udžbenici koji nude polovična objašnjenja. Polovična objašnjenja često ne rade vezu između makroskopskog i čestičnog prikaza, pa učenici ponuđena objašnjenja
nadopunjuju svojim pretpostavkama. Tvrdnja: „elektrolitni most spaja strujni krug“, interpretira
se gibanjem elektrona kroz otopinu soli. Također su prepoznali da učenici mogu riješiti zadatke
na kvantitativnoj razini, ali ne znaju odgovoriti na pitanja koja se odnose na kvalitativnu razinu.
Nastavnicima savjetuju da naglasak stave na opisivanje elektrodih procesa na čestičnoj razini.

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

Garnett i Treagust,¹⁷ pioniri u istraživanju učeničkih krivih shvaćanja, napravili su
mnogobrojna istraživanja vodeći razgovore s učenicima koji su učili elektrokemiju. Jedan od
rezultata istraživanja je zaključak učenice: „Struja u fizici je drugačija...“ i upućuje na manjak
predznanja potrebnih za razumijevanje galvanskih članaka. Veza elektrokemije i fizike je očita
nastavniku, ali ne i učenicima. Većina učeničkih krivih shvaćanja u elektrokemiji proizlazi
upravo zbog manjka naglaska na tu vezu. Garnett i Treagust¹⁷ također predlažu da nastavnici
moraju poznavati nastavne poteškoće ne samo u nastavnom predmetu koji predaju, nego i u
srodnim predmetima. Nastavnicima savjetuju da tijekom nastave ne pretpostavljaju usvojenost
koncepata srodnih premeta, već da ih provjeravaju.

8.3.5. Učenička predznanja

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

• odrediti oksidacijski broj atoma u zadanom primjeru,
• povezati pojmove oksidacije i redukcije s promjenom oksidacijskog broja,
• odrediti oksidacijsko i redukcijsko sredstvo u zadanom primjeru reakcije,
• napisati jednadžbe polureakcije za zadanu oksidaciju i redukciju te napisati ukupnu
  jednadžbu redoks-reakcije te zadani redoks-proces.⁷
Elektrokemija je usko povezana s temeljnim pojmima iz fizike. Već u osmom razredu osnovne škole, učenici se susreću s strujnim krugom. Učenici bi trebali moći prepoznati pretvorbu kemijske energije u električnu energiju. U drugom razredu gimnazije učenici proširuju svoje znanje o elektricitetu na nastavi fizike. Potrebni usvojeni obrazovni ishodi za nastavnu cjelinu *Elektrokemija* iz područja nastavnog predmeta Fizika su:

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

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

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

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

Prilikom odabira nastavnih pomagala vođeno je računa o racionalnom korištenju kemikalija te su predložena nastavna pomagala (Pokus 2) načinjena po uzoru na Chatmontree i suradnike. Uloga ovog pokusa je uvesti pojmove vezane za galvanski članak (polučlanak, elektrolitni most, katoda (+ pol), anoda, (‒ pol), galvanski članak), poredati odabrane elektrode po rastućem redukcijskom potencijalu i objasniti elektrokemijski (Voltin) niz redoks sustava.

Priprema je osmišljena kao uvodna tema u nastavnu cjelinu Elektrokemija. Time se daje prednost sljedeću obrade sadržaja od galvanskog članka prema elektroliznim članacima. Razlog odabira ovog slijeda između ostalog je i to što je reakcija u galvanskom članku egzotermna i lako ju je povezati uz ranije usvojene pojmove koncepta (nositelj naboja, razdvajanje iona, redoks-reakcije, termokemijske promjene) kao pojam pretvorbe kemijske u električnu energiju.

Krene li se pak od elektroliznih članaka, nastavnik će morati objasniti da se na elektrodama događa reakcija za koju je potrebno manje energije, a učenici će tek kasnije biti upoznati s elektrokemijskim nizom. Predvidjeti moguće reakcije do kojih će doći na elektrodama moguće je samo na temelju elektrokemijskog niza, odnosno standardnog redukcijskog potencijala elektrode.

S ciljem povezivanja submikroskopske razine s makroskopskim opažanjima i simboličkim zapisom odabran je čestični prikaz galvanskog članka kojeg su predložili Cullen i Pentecost. Uloga ovog model je ispravljanje učeničkih shvaćanja o gibanju nabijenih čestica u galvanskom članku. Model shematski prikazuje glavne dijelove galvanskog članka: elektrode,
polupropusnu membranu i otopine elektrolita (vidjeti Slike, sheme i tablice kojima nastavnik nadopunjuje sadržaj, slika 11.). Na dijelovima galvanskog članka dani su modelni prikazi elektrona, iona i atoma. Modelni prikaz u pripremi je korišten nakon učeničkog opažanja u demonstracijskom pokusu i mjerenja napona galvanskog članka. Na temelju modela moguće je predvidjeti do kojih će promjena na elektrodama doći uslijed rada galvanskog članka. Atomi iz kristalne strukture metalne anode otpuštaju elektrone i prelaze u otopinu (koncentracija iona se povećava) i time se smanjuje masa elektrode (anode). Elektroni vodičem putuju prema katodi gdje dolazi do redukcije iona i prelaska iona metala iz otopine u kristalnu strukturu elektrode (katode) povećavajući time njenu masu. Istodobno će se koncentracija tih iona u otopini smanjiti. Kroz polupropusnu membranu omogućeno je gibanje iona kako bi se uspostavila struja kroz cijeli strujni krug.

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

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

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

<table>
<thead>
<tr>
<th>Kemikalije, ( c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3} )</th>
<th>Uzorci metala</th>
<th>Ostali materijali</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Demonstracijski pokus (Pokus 1 u Radnom listiću)</td>
<td>Cu(SO(_4)) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}, Zn(SO(_4)) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}</td>
<td>Zn (granula), Cu (strugotina)</td>
</tr>
<tr>
<td>Učenički pokus (Pokus 2 u Radnom listiću)</td>
<td>KNO(_3), MgSO(_4), CuSO(_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}, ZnSO(_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}, FeSO(_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}, Pb(NO(_3))(_2)</td>
<td>Cu, Pb, Zn i Fe (metalne elektrode), Mg (vrpca)</td>
</tr>
</tbody>
</table>

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

4.a.

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

4.b.

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

4.c.

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

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

4.d.

Slika 4. Slijed radnji prilikom izrade papirnatog „uredaja“.⁴
Ispod filter papira mora se staviti rešetka i kadica u koju može kapati višak otopine. U ovom diplomskom radu, rešetka i kadica napravljene su od dva plastična tanjura, od kojih je tanjur s rupicama imao ulogu rešetke, prikazano na slici 5.

Slika 5. Potreban pribor za izvedbu pokusa.

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

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

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

8.4.2. Nastavna priprema

**Nastavna cjelina:** Elektrokemija

**Nastavna tema:** Galvanski članci

**Cilj:** Razvijati ideju galvanskog članka kao izvora energije uslijed spontanih elektrodnih procesa. Poredati odabrane elektrodne procese prema redukcijskom potencijalu, te na temelju redukcijskog potencijala pretpostaviti moguće oksidacijsko-reducijske procese. Usporediti relativnu jakost oksidirajućeg i reducirajućeg svojstva dviju kemijskih vrsta.
**Potrebna predznana i vještine:**
- Odrediti oksidacijska stanja atoma pojedinih kemijskih vrsta
- Imenovati reducens ili oksidans u zadanom redoks procesu
- Napisati ukupnu jednadžbu kemijske reakcije za redoks proces

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

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

<table>
<thead>
<tr>
<th><strong>ETAPA NASTAVNOG SATA</strong></th>
<th><strong>Aktivnosti učitelja/nastavnika</strong></th>
<th><strong>Aktivnosti učenika</strong></th>
<th><strong>Sociološki oblici rada</strong></th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>15 minuta</td>
<td>Nastavnik provjerava rješenja i prema potrebi kroz raspravu pomaže učenicima povezati makroksopske promjene s čestičnim prikazom, a potom i s simboličkim zapisom. Promjena boje otopine ukazuje na smanjenje</td>
<td>Učenici sudjeluju u raspravi.</td>
<td>Frontalni</td>
</tr>
</tbody>
</table>
Katarina Bertović

\textbf{§ 8. Metodički dio}

**Središnji dio**

| 60 minuta | | |

- **Nastavnik** traži od učenika da ispune tablicu 1 (Pokus 2) prema uputama u grupi, pomaže učenicima odrediti vrstu metala, ako je potrebno. Nastavnik se uvjerava da su sve grupe točno prepoznale metale i upućuje učenike da slijede upute u Koraku 1.

- **Rad u grupama** se prekida i proziva se učenika da skicira jednu jažicu na ploču.


- **Nastavnik** traži rezultate učeničkog pokusa. Proziva učenika da nadopuni prvu skicu tako da pripaže mjerenje napona između dva polučlanka.

- **Učenici** popunjavaju tablicu 1.


- **Učenici** nastavljaju rad u grupama.

- **Učenici** na ploči skiciraju mjerenje, te zapisuje simboličkim prikazom redoks-par drugog polučlanka.

**Individualni oblik**

- **Učenici** zapisuju svoje pretpostavke u \textit{Radni listić}. Nekoliko učenika čita svoje pretpostavke.

- **Učenici** odgovaraju na pitanje 5. Učenici sudjeluju u raspravi.

- **Učenici** nude rješenja i sudjeluju u raspravi.

**Frontalni oblik**

- **Učenici** izvodi pokus i od učenika traži da odgovore na pitanje 5.

- **Nakon demonstracijskog pokusa slijedi rasprava. Nastavnik će pitanja učenicima prilagoditi trenutnoj situaciji s ciljem povezivanja spontanosti reakcije s reaktivnosti pojedinog metala. Tijekom rasprave nastavnik od učenika traži da usporede reaktivnost metala te na ploču simbolički zapisuje rezultate pokusa.

- **Nastavnik** zatim vraća pažnju učenika na povećanje temperature tijekom reakcije i vođenom raspravom dolazi po pretvorbe kemijske energije u dugi oblik energije. Ideja pretvorbe kemijske energije u električnu potencijalnu energiju u učenicima nije nova, stoga se nastavnik može pozvati na bateriju.

- **Učenici** zapisuju svoje pretpostavke u \textit{Radni listić}. Nekoliko učenika čita svoje pretpostavke.

- **Učenici** sudjeluju u raspravi.

- **Učenici** sudjeluju u raspravi.

**Grupni rad**

- **Nastavnik** traži od učenika da predvide što će se dogoditi kad strugotinu bakra uroni u otopinu koja sadrži cinkove ioni.

- **Nastavnik** traži od učenika da predvide što će se dogoditi kad strugotinu bakra uroni u otopinu koja sadrži cinkove ione.

- **Učenici** sudjeluju u raspravi.

- **Učenici** sudjeluju u raspravi.

- **Učenici** sudjeluju u raspravi.
**§ 8. Metodički dio**

<table>
<thead>
<tr>
<th>Nastavnik ukratko objašnjava gradu standardne vodikove elektrode i pokazuje njen schematski prikaz. Navodi da je potencijal standardne vodikove elektrode dogovorno nula.</th>
<th>Učenici slušaju izlaganje nastavnika.</th>
</tr>
</thead>
</table>

**Završni dio**

| --- | --- |

15 minuta

| --- | --- |

**Radni listić:**

**Galvanski članci**

**POKUS 1**

1. Promatrajte demonstracijski pokus kojeg izvodi nastavnik i zapišite opažanja.

**Nakon uranjanja uzorka cinka u modru otopinu bakrova(II) sulfata, modra otopina gubi boju i otopina se obezboji (postaje svjetlija). Na dnu epruvete nalazi se crvenonarančasti talog. Temperatura epruvete se povisila tijekom reakcije.**

2. Nabrojite glavne ionske vrste u otopini prije i nakon uranjanja granule cinka u VODENU otopinu bakrova(II) sulfata.

**Prije:** Cu$^{2+}$, SO$_4^{2-}$

**Poslije:** Zn$^{2+}$, SO$_4^{2-}$

3. Na temelju opažanja napišite jednadžbe polureakcija redoks procesa i odredite koja je kemijska vrsta oksidans, a koja reducens.

   Zn $\rightarrow$ Zn$^{2+}$ + 2e$^-$

   Cu$^{2+}$ + 2e$^-$ $\rightarrow$ Cu

   Atom cinka je reducens, a ion bakra(II) oksidans.

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

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

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

**POKUS 2:**

Katarina Bertović

*Diplomski rad*

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

Tablica 1

<table>
<thead>
<tr>
<th>Oznaka metala</th>
<th>Naziv metala i kemijski simbol</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A</td>
<td>CINK, Zn</td>
</tr>
<tr>
<td>B</td>
<td>OLOVO, Pb</td>
</tr>
<tr>
<td>C</td>
<td>ŽELJEZO, Fe</td>
</tr>
<tr>
<td>D</td>
<td>BAKAR, Cu</td>
</tr>
<tr>
<td>E</td>
<td>MAGNEZIJ, Mg</td>
</tr>
</tbody>
</table>

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

Sve jažice imaju metalnu elektrodu i otopinu soli pripadajućeg metala.

**KORAK 2.**
Upute za rukovanje digitalnim voltmetrom:

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

Žicu priključnicu spojenu na pozitivan pol voltmetra dovedite u kontakt s elektrodom označenom slovom D. Drugu žicu spojenu na negativan pol voltmetra dovedite u kontakt s elektrodom označenom slovom A. Izmjerite napon i skicirajte aparaturu, odnosno elektrode D i A između kojih mjerite napon. $U_{DA} = 0$ V
Slika 7. Skica aparature u Koraku 2.

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

Skicirajte ponovo aparaturu.

Slika 8. Skica aparature u Koraku 3.

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

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

4.a) Prema kojoj elektrodi bi se elektroni gibali u vašem slučaju kad biste ih spojili vodičem? Na temelju čega možete to zaključiti?

Jer elektroni nose negativan naboj, gibati će se prema pozitivnom polu. Kad je bakrena elektroda spojena na pozitivan pol instrumenta očitanje je pozitivna veličina i ona je pozitivan pol članka.

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

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

d) Na kojoj elektrodi se događa proces oksidacije, a na kojoj proces redukcije? Napišite reakcije oksidacije i redukcije koje se događaju na pojedinim elektrodama kad spojite elektrode vodičem.

\[ \text{A(-)}: \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^- \]
\[ \text{K(+)}: \text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu} \]

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

\[ \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) || \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) | \text{Cu} \]

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

**Tablica 2**

<table>
<thead>
<tr>
<th>Negativan pol instrumenta</th>
<th>Pozitivan pol instrumenta</th>
<th>( U / V )</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A</td>
<td>B</td>
<td>+0,60</td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>C</td>
<td>+0,30</td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>D</td>
<td>+1,10</td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>E</td>
<td>-1,43</td>
</tr>
<tr>
<td>C</td>
<td>B</td>
<td>+0,31</td>
</tr>
</tbody>
</table>

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

**Tablica 3**

<table>
<thead>
<tr>
<th>Metal</th>
<th>Relativni redukcijski potencijal / V</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A</td>
<td>0</td>
</tr>
<tr>
<td>B</td>
<td>+0,60</td>
</tr>
<tr>
<td>C</td>
<td>+0,30</td>
</tr>
<tr>
<td>D</td>
<td>+1,10</td>
</tr>
<tr>
<td>E</td>
<td>-1,43</td>
</tr>
</tbody>
</table>

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

Katarina Bertović  
*Diplomski rad*
poredajte redoks-parove elektroda prema redukcijskim potencijalima od najpozitivnijeg do najnegativnijeg.

\[
\begin{align*}
Cu^{2+} | Cu > Pb^{2+} | Pb > Fe^{2+} | Fe > Zn^{2+} | Zn > Mg^{2+} | Mg
\end{align*}
\]

Na temelju jednodimenzionalnog dijagrama odredite napon članka D-B.
\[ U_{DB} = E_D - E_B = 0.5 \text{ V} \]

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

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

Oksidacija). Odredite pomoću relativnih reducijskih potencijala elektroda prema standardnoj vodikovoj elektrodi, napon između olovne i elektrode od magnezija.

a) koristeći podatke iz mjerenja \( E_{\text{cl}} = E_{\text{red}} - E_{\text{oks}} = 0,6 \, \text{V} - (-1,43) \, \text{V} = 2,03 \, \text{V} \)

b) koristeći podatke iz tablice koju vam je dao nastavnik.

\[ E_{\text{cl}} = E_{\text{red}} - E_{\text{oks}} = -0,13 \, \text{V} - (-2,19) \, \text{V} = 2,23 \, \text{V} \]
8.4.3. *Slike, sheme i tablice kojima nastavnik nadopunjuje sadržaj:*

![Diagram of Daniellov članak](image1.png)

*Slika 10. Daniellov članak.*

![Diagram of electrochemical cell](image2.png)

*a)*
Slika 11. Modelni prikaz čestične razine galvanskog članka a) prije spajanja galvanskog članka b) nakon spajanja galvanskog članka c) modelni prikazi iona i elektrona.\textsuperscript{20}

Slika 12. Standardna vodikova elektroda.\textsuperscript{24}
Tablica 6. Standardni redukcijski potencijali pri t = 25°C.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Redukcijski proces</th>
<th>$E^*/V$</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$</td>
<td>$-2,36$</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$</td>
<td>$-1,66$</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$</td>
<td>$-0,76$</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$</td>
<td>$-0,44$</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$</td>
<td>$-0,14$</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$</td>
<td>$-0,13$</td>
</tr>
<tr>
<td>$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$</td>
<td>$0$</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$</td>
<td>$0,34$</td>
</tr>
<tr>
<td>$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$</td>
<td>$1,69$</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Plan ploče:

Slika 13. Plan ploče prema nastavnoj pripremi.
8.5. Zaključak

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

Cilj metodičkog dijela ovog diplomskog rada bio je razviti ideju galvanskog članka kao izvora energije uslijed spontanih elektrodnih procesa, poredati odabrane elektrodne procese prema redukcijskom potencijalu, te na temelju redukcijskog potencijala pretpostaviti moguće oksidacijsko-redukcijske procese. Nastavna priprema za jedinicu Galvani članci temeljena je na zadanim obrazovnim ishodima prema planu i programu trećeg razreda gimnazije, najčešćim učeničkim krivim shvaćanjima pojmovu koncepata 

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

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

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Katarina Bertović
Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

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

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

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