

Elektrokemijske pojave u razrijeđenim otopinama osnovnog elektrolita i utjecaj na procese u električnom dvosloju: voltometrijska i elektrokemijska impedancijska studija heksacijanoferata na elektrod ...

Grgić, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:912948>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-30**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE
Organska kemija i biokemija

**ELEKTROKEMIJSKE POJAVE U RAZRIJEĐENIM OTOPINAMA OSNOVNOG
ELEKTROLITA I UTJECAJ NA PROCESSE U ELEKTRIČNOM DVOSLOJU:
VOLTAMETRIJSKA I ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA STUDIJA
HEKSACIJANOFERATA NA ELEKTRODI OD STAKLASTOG UGLJIKA**

DIPLOMSKI RAD

MARKO GRGIĆ

131

Split, listopad 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE
Organska kemija i biokemija

**ELEKTROKEMIJSKE POJAVE U RAZRIJEĐENIM OTOPINAMA OSNOVNOG
ELEKTROLITA I UTJECAJ NA PROCESSE U ELEKTRIČNOM DVOSLOJU:
VOLTAMETRIJSKA I ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA STUDIJA
HEKSACIJANOFERATA NA ELEKTRODI OD STAKLASTOG UGLJIKA**

DIPLOMSKI RAD

MARKO GRGIĆ

131

Split, listopad 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMISTRY
Organic Chemistry and Biochemistry

**ELECTROCHEMICAL PHENOMENA IN DILUTED SOLUTIONS OF THE
SUPPORTING ELECTROLYTE AND THE EFFECT ON PROCESSES IN THE
ELECTRICAL DOUBLE LAYER: VOLTAMETRIC AND ELECTROCHEMICAL
IMPEDANCE STUDY OF HEXACYANOFERATE ON A GLASSY CARBON
ELECTRODE**

DIPLOMA THESIS

MARKO GRGIĆ

131

Split, October 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij kemije: Organska kemija i biokemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na VI. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk

Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Dalibor Stanković, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Republika Srbija

ELEKTROKEMIJSKE POJAVE U RAZRIJEĐENIM OTOPINAMA OSNOVNOG ELEKTROLITA I UTJECAJ NA PROCESE U ELEKTRIČNOM DVOSLOJU: VOLTAMETRIJSKA I ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA STUDIJA HEKSACIJANOFERATA NA ELEKTRODI OD STAKLASTOG UGLJIKA

Marko Grgić , 131

Sažetak: U ovom radu detaljno su proučavani fenomeni na heterogenoj dodirnoj površini faza uz odvijanje faradejske reakcije. Prethodno su razjašnjene pojave odgovorne za uspostavu elektrokemijskog potencijala bez i u prisutnosti $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ kao elektroaktivne vrste. Detaljno su opisane pojave u dvosloju, odgovorne za različita elektrokemijska ponašanja $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ u otopinama različite koncentracije osnovnog elektrolita (KCl). Nadalje, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom dobiveni su uvidi u fenomene koji se događaju na različitim potencijalima snimljenih cikličkih voltamograma, pri različitim koncentracijama osnovnog elektrolita. Iako se ove dvije metode razlikuju u vremenskim okvirima eksperimenta, dobivene informacije daju dobar uvid u procese na elektrodi. Na kraju razjašnjeni su procesi odgovorni za različito ponašanje $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ s promjenom brzine posmika u različitim koncentracijama osnovnog elektrolita. U ovom istraživanju korištene su dvije elektrode od staklastog ugljika s različitom konstantom heterogenog prijelaza elektrona. Za uvid u procese korištena je ciklička voltametrija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

Ključne riječi: ciklička voltametrija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, heterogeni prijelaz elektrona, difuzija, dvosloj, heksacijanoferati.

Rad sadrži: 84 stranice, 50 slika, 7 tablica i 23 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc. Maša Buljac
2. prof. dr. sc. Slobodan Brinić
3. izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk

Predsjednik

Član

Mentor

Datum obrane: 28. listopada 2021.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate Study of Chemistry: Organic Chemistry and Biochemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no.6

Mentor: Associate Professor Marijo Buzuk, PhD

Technical assistance: Associate Research Professor Dalibor Stanković, PhD, Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Republic of Serbia

ELECTROCHEMICAL PHENOMENA IN DILUTED SOLUTIONS OF THE SUPPORTING ELECTROLYTE AND THE EFFECT ON PROCESSES IN THE ELECTRICAL DOUBLE LAYER: VOLTAMETRIC AND ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE STUDY OF HEXACYANOFERATE ON A GLASSY CARBON ELECTRODE

Marko Grgić, 131

Abstract: In this paper, the phenomena that occurs on the heterogeneous contact surface of phases, with an ongoing Faraday reaction, were studied in detail. The phenomena responsible for the establishment of the electrochemical potential without and in the presence $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ as an electroactive species have been previously clarified. The phenomena in the double layer, which are responsible for different electrochemical behaviors of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ in solutions with different concentrations of supporting electrolyte (KCl) are described in detail. Furthermore, electrochemical impedance spectroscopy provided insights into the phenomena that occur at different potentials of the recorded cyclic voltammograms, at different concentrations of the supporting electrolyte. Although these two methods differ in the time frames of the experiment, the obtained information gives a good insight into the processes at the electrode. Finally, the processes responsible for the different behavior of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ s with the change of the shear rate at different concentrations of the supporting electrolyte are explained. Two glassy carbon electrodes, with different heterogeneous electron transition constant, were used in this study. Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy were used for an insight of the processes.

Key words: cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, heterogeneous electron transition, diffusion, double layer, hexacyanoferates

Thesis contains: 84 pages, 50 figures, 7 tables, 23 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | | |
|----|--|---------------------|
| 1. | Assistant Professor. Maša Buljac, PhD | Chair person |
| 2. | Full Professor. Slobodan Brinić, PhD | Member |
| 3. | Associate Professor. Marijo Buzuk, PhD | Supervisor |

Defence date: October 28th 2021

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marija Buzuka u razdoblju od svibnja do rujna 2021. godine

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Mariju Buzuku i doc. dr. sc.

Daliboru Stankoviću na pomoći pri izradi rada

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Dobiti uvid u procese odgovorne za generiranje potencijala otvorenog strujnog kruga sa i bez elektroaktivne vrste.
- Proučiti i razjasniti fenomene na heterogenoj dodirnoj površini faza uz odvijanje faradejske reakcije.
- Razjasniti elektrokemijsko ponašanje i utjecaj različite koncentracije osnovnog elektrolita na fenomene koji se odvijaju na heterogenoj dodirnoj površini faza, uz odvijanje faradejske reakcije.
- Razjasniti procese odgovorne za različito elektrokemijsko ponašanje s promjenom brzine posmika u različitim koncentracijama osnovnog elektrolita

SAŽETAK

U ovom radu detaljno su proučavani fenomeni na heterogenoj dodirnoj površini faza uz odvijanje faradejske reakcije. Prethodno su razjašnjene pojave odgovorne za uspostavu elektrokemijskog potencijala bez i u prisutnosti $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ kao elektroaktivne vrste. Detaljno su opisane pojave u dvosloju, odgovorne za različita elektrokemijska ponašanja $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ u otopinama različite koncentracije osnovnog elektrolita (KCl). Nadalje, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom dobiveni su uvidi u fenomene koji se događaju na različitim potencijalima snimljenih cikličkih voltamograma, pri različitim koncentracijama osnovnog elektrolita. Iako se ove dvije metode razlikuju u vremenskim okvirima eksperimenta, dobivene informacije daju dobar uvid u procese na elektrodi. Na kraju razjašnjeni su procesi odgovorni za različito ponašanje $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ s promjenom brzine posmika u različitim koncentracijama osnovnog elektrolita. U ovom istraživanju korištene su dvije elektrode od staklastog ugljika s različitom konstantom heterogenog prijelaza elektrona. Za uvid u procese korištena je ciklička voltometrija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

SUMMARY

In this paper, the phenomena that occurs on the heterogeneous contact surface of phases, with an ongoing Faraday reaction, were studied in detail. The phenomena responsible for the establishment of the electrochemical potential without and in the presence $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ as an electroactive species have been previously clarified. The phenomena in the double layer, which are responsible for different electrochemical behaviors of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ in solutions with different concentrations of supporting electrolyte (KCl) are described in detail. Furthermore, electrochemical impedance spectroscopy provided insights into the phenomena that occur at different potentials of the recorded cyclic voltammograms, at different concentrations of the supporting electrolyte. Although these two methods differ in the time frames of the experiment, the obtained information gives a good insight into the processes at the electrode. Finally, the processes responsible for the different behavior of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ s with the change of the shear rate at different concentrations of the supporting electrolyte are explained. Two glassy carbon electrodes, with different heterogeneous electron transition constant, were used in this study. Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy were used for an insight of the processes.

SADRŽAJ

1. OPĆI DIO	1
1.1. ELEKTROKEMIJSKE METODE.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
1.2. VOLTAMetriJA.....	1
1.2.1. Ciklička voltametrija.....	2
1.2.2. Voltametrija u razrijeđenim otopinama elektrolita: migracija i ostali efekti	2
1.2.2.1. Potencijali i polja u voltametriji	2
1.2.2.2. Raspodjela iona oko nabijene elektrode	5
1.2.2.3. Međufazna granica otopina/elektroda: Iza Gouy-Chapmanove teorije.....	11
1.2.2.4. Utjecaj električnog dvosloja na elektrodnu kinetiku: Frumkinov efekt	14
1.2.2.5. Kronoamperometrija i ciklička voltametrija u otopini s niskom koncentracijom osnovnog elektrolita	15
1.2. MJERENJA ELEKTROKEMIJSKOM IMPEDANCIJSKOM SPEKTROSKOPIJOM	20
2. EKSPERIMENTALNI DIO	25
2.1. PRIPRAVA OTOPINA.....	25
2.2. APARATURA I ELEKTRODNI MATERIJAL.....	27
2.2.1. Voltametrijska mjerenja	27
2.2.2. Elektrode	28
2.2.2.1. Priprema radne elektrode.....	29
2.3. IMPEDANCIJSKA MJERENJA.....	30
3. REZULTATI	31
3.1. ELEKTROKEMIJSKI PROCESI NA OTVORENOM STRUJNOM KRUGU	31
3.2. ELEKTROKEMIJSKI FENOMENI PRI RAZLIČITIM PRENAPONIMA I RAZLIČITIM KONCENTRACIJAMA OSNOVNOG ELEKTROLITA	41
3.3. RAZLIKE CIKLIČKIH VOLTAMOGRAMA SNIMLJENIH PRI RAZLIČITIM KONCENTRACIJAMA OSNOVNOG ELEKTROLITA	45
3.4. FENOMENI U RAZRIJEĐENIM OTOPINAMA OSNOVNOG ELEKTROLITA KOJI UTJEČU NA KINETIKU HETEROGENOG PRIJELAZA ELEKTRONA (HPE).....	54
3.5. IMPEDANCIJSKA MJERENJA	57
3.6. UTJECAJ BRZINE POSMIKA NA CIKLIČKE VOLTAMOGRAME PRI RAZLIČITIM KONC. OSNOVNOG ELEKTROLITA I RAZLIČITOM KONSTANTOM HPE.....	72
4. ZAKLJUČAK	81
5. LITERATURA	82

1. OPĆI DIO

1.1. Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode predstavljaju skupinu analitičkih postupaka kod kojih informaciju, odnosno podatak o koncentraciji, aktivitetu ili nekom drugom podatku određivane molekulske vrste (atoma, iona ili molekule) dobivamo posredstvom međusobno razmjernih, odnosno analognih električnih veličina, tj. pomoću električnog napona električne struje ili električnog naboja [1].

Elektrokemijska ćelija je ključni instrument u kojem se provode elektroanalitička mjerenja, a koja se sastoji od posude koja sadrži otopinu (najčešće je to otopina elektrolita – ionski vodič) u koju su uronjene elektrode – elektronski vodiči. One imaju dvojak karakter, jer na njima može nastati dana električna veličina, dok mogu služiti i za dovođenje iste iz vanjskog izvora [2].

Elektroda ima ulogu senzora (osjetila) kada biva uronjena u otopinu, jer tada dolazi do elektrokemijske reakcije prilikom koje se promjena koncentracije molekulske vrste manifestira kao promjena razlike potencijala uspostavljene na dodirnoj površini elektroda-otopina. Pored toga, elektroda može biti sredstvo za dovođenje električne veličine koja uzrokuje promjene na dodirnoj površini elektroda-otopina. Kao produkt navedene promjene nastaje neka druga veličina koju mjerimo [3].

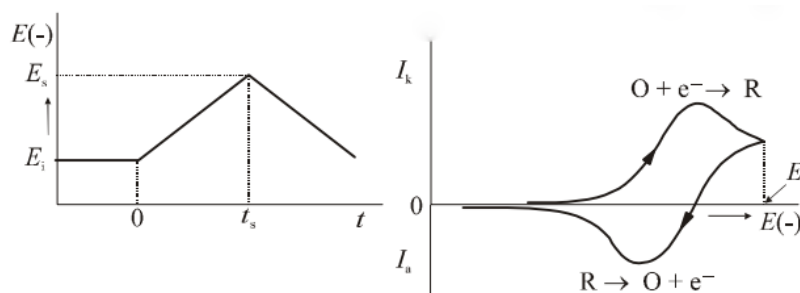
1.2. Voltometrija

Voltometrija je zajednički naziv za niz elektrokemijskih metoda koje se zasnivaju na mjerenjima odnosa struje i potencijala kod elektrokemijskog procesa na radnoj elektrodi. Signal pobude je električni napon, a signal odziva je struja ćelije, a mjeri se kao funkcija narinutog napona [4].

1.2.1. Ciklička voltimetrija

Kod cikličke voltetrije, CV (engl. *cyclic voltammetry*) kao elektrode koristimo radnu, pomoćnu i referentnu. Potencijal se povećava linearno s vremenom i mjeri se struja. Struja se povećava kako se približavamo potencijalu elektroaktivne vrste. Struja je ograničena površinom radne elektrode te stopi pri kojoj analit može difundirati na elektrodu. Ova metoda se temelji na principu da porastom napona dolazi do reakcije elektroaktivne vrste te kada vrsta izreagira dolazi do obrata smjera potencijala. Dakle, povratni posmik je sposoban odrediti bilo koji elektroaktivni produkt nastao polaznim posmikom [2].

Grafički prikaz odziva cikličke voltetrije nazivamo cikličkim voltamogramom.



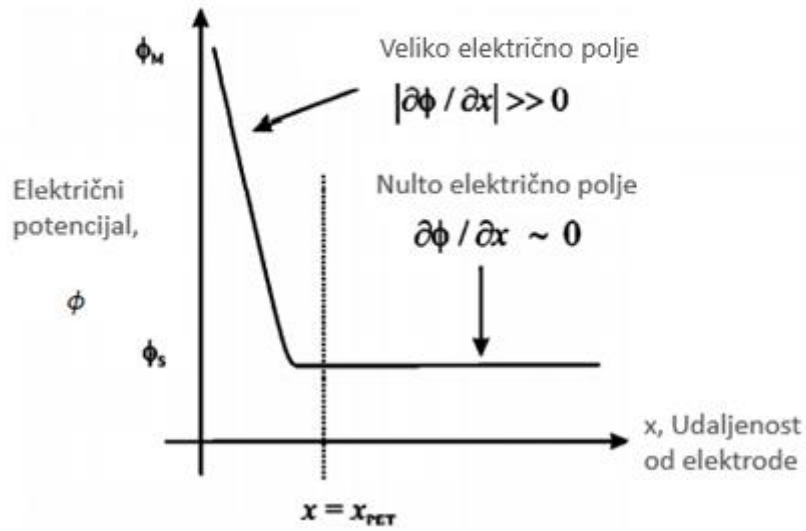
Slika 1. Signal pobude i signal odziva za cikličku voltetriju [1]

1.2.2. Voltetrija u razrijeđenim otopinama elektrolita: migracija i ostali efekti

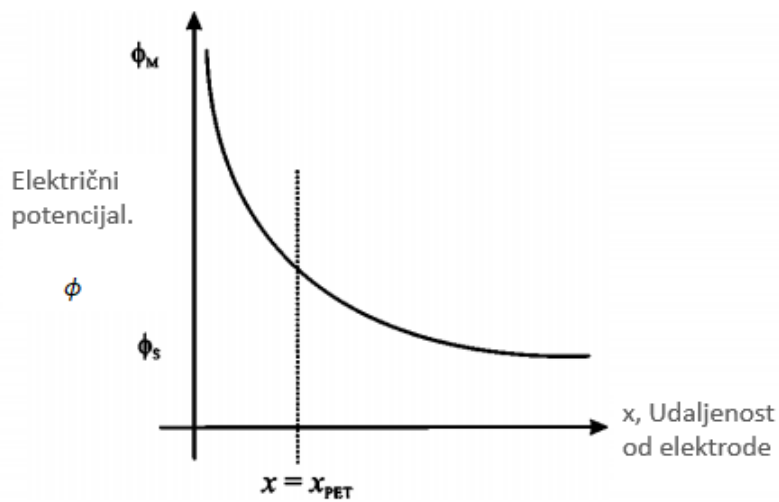
1.2.2.1. Potencijali i polja u voltetriji

Voltetrija se obično izvodi u prisutnosti tzv. osnovnog elektrolita a čija koncentracija je znatno veća od koncentracije elektroaktivne vrste koja se proučava. U tipičnoj nevodenoj voltetriji (npr. u acetonitrilu), vrsta od interesa koja se proučava može biti prisutna u milimolarnim količinama, dok bi osnovni elektrolit (npr. tetra-*n*-butilamonijev tetrafluoroborat) bio prisutan u koncentraciji od minimalno 0,1 M. Dakle razlika u koncentraciji bi trebala biti

najmanje dva reda veličine. U tim uvjetima, dostupnost iona osnovnog elektrolita rezultira njihovim privlačenjem ili odbijanjem (odnosno uspostavljanjem koncentracijskog profila) u blizini radne elektrode, ovisno o naboju. Njihova prisutnost u blizini elektrode uzrokuje pad električnog potencijala s vrijednosti karakteristične za elektrodu ϕ_M , na vrijednost elektrodnog potencijala u masi otopine ϕ_S , u vrlo malom polumjeru od oko 10-20 Å (**Slika 2**). Dakle, utjecaj električnog polja elektrode postoji još samo u uskom međufaznom području, dok je izvan toga područja, električno polje elektrode jednako nuli $\phi_S=0$. Pod ovim uvjetima, vrsta podvrgnuta elektrolizi (reakciji na elektrodi) može difundirati iz mase otopine na udaljenost $x=x_{PET}$. Ovo znači da se prijenos mase do ove udaljenosti odvija bez utjecaja električnog polja. x_{PET} predstavlja ravninu prijenosa elektrona (plane of electron transfer, PET), odnosno najdalju udaljenost od elektrode s koje se može izvršiti prijenos elektrona na/sa elektrodu/e od elektroaktivne vrste. Prema tome, pogonska sila (pad potencijala-napon tj. $(\phi_M - \phi_S)$) koji je potreban za prijenos elektrona između elektrode i elektroaktivne vrste i to pomoću kvantno-mehaničkog tuneliranja, mora se ostvariti unutar zone PET (**Slika 2**). Kvantno-mehaničko tuneliranje je učinkovito samo na malim udaljenostima $x_{PET} \approx 10-20$ Å (PET). Ukoliko je u otopini prisutna niska koncentracija osnovnog elektrolita, broj iona osnovnog elektrolita u blizini površine elektrode će biti manji. Kao rezultat toga, udaljenost prilikom koje potencijal elektrodne otopine pada od ϕ_M do ϕ_S je mnogo veća nego kod koncentriranijih otopina, kao što prikazuje **Slika 3**. Zapravo, ioni osnovnog elektrolita imaju funkciju „obaranja“ električnog polja elektrode (slijedno tome i el. potencijala). Posljedice ovoga su dvojake. Prvo, na udaljenostima na kojima se događa učinkovito elektronsko tuneliranje $x \leq x_{PET}$, samo dio maksimalnog mogućeg pada potencijala $(\phi_M - \phi_S)$ će biti dostupno za pokretanje reakcije na elektrodi. Drugo, elektroaktivna vrsta (ukoliko je nabijena ili ima jaki dipolni karakter) je izložena utjecaju (privlačenju ili odbijanju) električnog polja prilikom njenog prijenosa iz mase otopine do mjesta na kojem se događa transfer elektrona. Ovaj efekt gibanja vrsta pod utjecajem el. polja (dakle zbog elektrostatskog privlačenja) se naziva migracija. Kao posljedica ovog fenomena, transport elektroaktivne vrste se neće odvijati samo difuzijom, već i migracijom. Ovisnosti kojima se opisuju elektrokemijske pojave se temelje na 1. i 2. Fickovom zakonu. Ukoliko postoje i drugi fenomeni poput migracije, tada dolazi do odstupanja od predviđenog ponašanja. Ovo se posebno odnosi na sam doseg elektrokemijske reakcije, kao i prenapone pri kojima se ona može uočiti.



Slika 2. Raspodjela el. potencijala elektrode u ovisnosti o udaljenosti od nje u otopinama s visokom koncentracijom osnovnog elektrolita.



Slika 3. Raspodjela el. potencijala elektrode u ovisnosti o udaljenosti od nje u otopinama s niskom koncentracijom osnovnog elektrolita

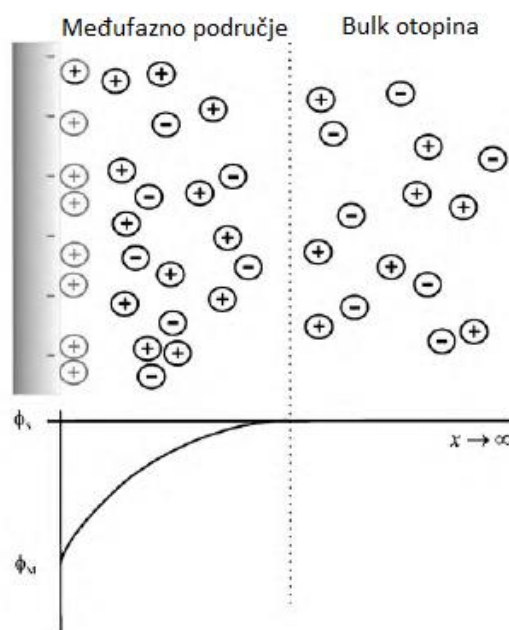
1.2.2.2. Raspodjela iona oko nabijene elektrode

Ako se elektrodi uronjenoj u otopinu iona promjeni el. potencijal, pretpostavljajući da ne dolazi do elektrolize, ioni će biti privučeni ili odbijeni od te elektrode ovisno o svome potencijalu. Primjenom negativnog potencijala na elektrodu dolazi do privlačenja kationa i odbijanja aniona, što rezultira većim brojem kationa u području u blizini elektrode (**Slika 4**). Električni potencijal, koji se definira kao hipotetski rad potreban za prijenos jediničnog naboja iz beskonačnosti do određene točke, ima različite vrijednosti u točki ϕ_S masi otopine i točki ϕ_M na elektrodi, gdje je $\phi_M < \phi_S$ zbog negativnog naboja elektrode (**Slika 4**).

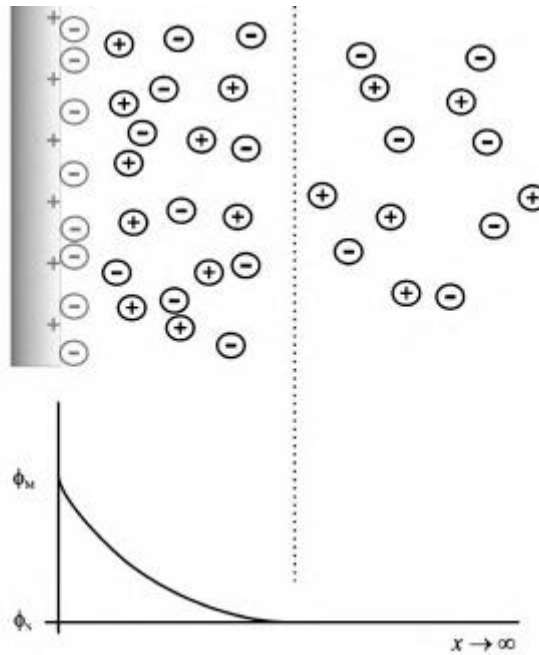
Slika 5 prikazuje situaciju pozitivno nabijene elektrode (pozitivan potencijal) što rezultira privlačenjem aniona i odbijanjem kationa. U ovom slučaju, otopina u blizini elektrode nosi višak negativnog naboja.

Općenito, gustoća naboja (naboj po jedinici volumena) u otopini $\rho(x)$ se definira izrazom:

$$\rho(x) = Z_i F c_i \text{ [C/mol]} - \text{naboj jednog iona } i \text{ koncentracije } c_i$$

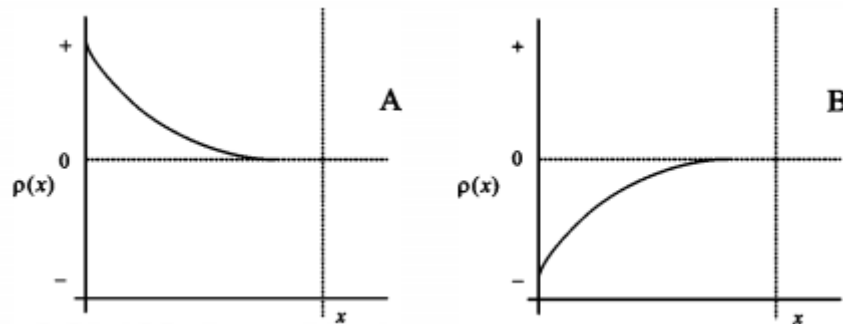


Slika 4. Raspodjela iona na elektrodi s negativnim nabojem



Slika 5. Raspodjela iona na elektrodi s pozitivnim nabojem

Na **Slici 6** prikazana je promjena vrijednosti $\rho(x)$ s promjenom udaljenosti, x , od elektrode s negativnim i pozitivnim nabojem. Ukupni naboj u otopini u blizini elektrode bit će uravnotežen (neutraliziran) s točno jednakom količinom naboja suprotnog predznaka na površini elektrode.



Slika 6. Gustoća naboja koja odgovara potencijalu i raspodjeli iona na Slici 4 (A) i Slici 5(B)

Raspodjela iona prikazana na **Slikama 5 i 6** nije statična, ioni se kreću unutar otopine sve dok ne dođu na određenu udaljenost od elektrode na kojoj je vrijednost primjenjenog potencijala relativno mala u usporedbi s toplinskim gibanjem iona. Prema tome, **Slika 4 i Slika 5** predstavljaju prosječnu raspodjelu u vremenu. Ako pretpostavimo da te prosječne raspodjele prate Boltzmannov zakon raspodjele, tada vrijedi:

$$c_i(x) = c_i(x \rightarrow \infty) \exp\left[-\frac{Z_i F (\Phi_x - \Phi_S)}{RT}\right] \quad (1.1)$$

$c_i(x \rightarrow \infty)$ - koncentracija iona i

Φ_S – potencijal u masi otopine

Iz toga slijedi:

$$\rho(x) = \sum_i Z_i F c_i(x \rightarrow \infty) \exp\left[-\frac{Z_i F (\Phi_x - \Phi_S)}{RT}\right] \quad (1.2)$$

Poissonova jednadžba povezuje gustoću naboja $\rho(x)$ i potencijal na udaljenosti Φ_x :

$$\frac{\partial^2 \Phi_x}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (1.3)$$

ϵ_0 – permitivnost vakuma ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$)

ϵ_r – dielektrična konstanta (relativna permitivnost)

Uvrštavanjem se dobiva:

$$\frac{\partial^2 \Phi_x}{\partial x^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i Z_i F c_i(x \rightarrow \infty) \exp\left[-\frac{Z_i F (\Phi_x - \Phi_S)}{RT}\right] \quad (1.4)$$

Problem se može pojednostaviti pretpostavljajući 1:1 elektrolit $M^{z+}X^{z-}$, pa jednadžba poprima bezdimenzijski oblik:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \chi^2} = \sinh(\theta) \quad (1.5)$$

Gdje je

$$\theta = \frac{ZF}{RT} (\Phi_x - \Phi_s) \quad (1.6)$$

$$\chi = \frac{x}{\kappa^{-1}} \quad (1.7)$$

$$\sinh \theta = \frac{1}{2} [\exp(\theta) - \exp(-\theta)] \quad (1.8)$$

A parametar

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{ZF} \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}{2c(x \rightarrow \infty)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.9)$$

Poznat kao Debyeova debljina

$$c(x \rightarrow \infty) = c_M(x \rightarrow \infty) = c_\chi(x \rightarrow \infty) \quad (1.10)$$

Za vodu pri 25°,

$$\kappa \simeq 10^{-8}[c(x \rightarrow \infty)]^{\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

c je koncentracija. Dakle, ukoliko se koncentracija mijenja od 1 mM do 1 M, κ^{-1} se mijenja od 100 do 3 Å.

Rješenje jednadžbe:

$$\tan h(\theta) = \tan h(\theta_0)\exp(-\chi) \quad (1.12)$$

Gdje su:

$$\tan\theta = \frac{\sin\theta}{\cos\theta} = \frac{\exp(\theta) - \exp(-\theta)}{\exp(\theta) + \exp(-\theta)} \quad (1.13)$$

$$\theta_0 = \frac{ZF}{RT(\Phi_M - \Phi_S)} \quad (1.14)$$

Ako se prepostavi da član $F(\Phi_M - \Phi_S)$ nije mnogo veći od RT , dobije se približan odnos:

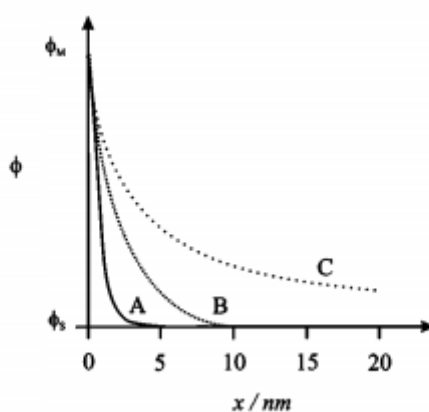
$$\Phi = (\Phi_M - \Phi_S) \exp \ker - 1pt(-\kappa x) \quad (1.15)$$

Ovaj izraz opisuje kako potencijal pada od Φ_M do Φ_S s povećanjem κ . Treba imati na umu da je udaljenost u metrima izražena kao κ^{-1} . Vrijednost električnog potencijala elektrode u

ovisnosti o udaljenosti x od elektrode za različite koncentracije osnovnog elektrolita je prikazana na **Slici 7**. Očita je približna eksponencijalna priroda pada krivulje.

Ova teorija je bazirana na neovisnom radu Guoya i Chapmana. Ona daje objašnjenje zašto je, u prisutnosti osnovnog elektrolita znatno olakšana interpretacija fenomena i rezultata eksperimenta.

Uzmimo da je $\Phi_M - \Phi_S$ pad potencijala-napon koji je potreban za odvijanje elektrokemijske reakcije. Za velike koncentracije osnovnog elektrolita ($> 0,1 \text{ M}$), pad potencijala elektrode ($\Phi_M - \Phi_S$) će se ostvariti unutar udaljenosti od samo nekoliko angstroma, tako da je cijela termodinamička pokretačka sila dostupna za odvijanje elektrodne reakcije (prijenosa elektrona) smještena na ovoj udaljenosti od elektrode, budući da je tuneliranje elektrona do i od elektrode učinkovito samo na udaljenostima maksimalno do PET-a. Suprotno, u slučaju razrijeđene otopine osnovnog elektrolita, pad potencijala elektrode ($\Phi_M - \Phi_S$ - isti iznos kao i u slučaju velike koncentracije osnovnog elektrolita) se ostvaruje kroz mnogo veću udaljenost, tako da elektroaktivna vrsta koja se nalazi u blizini elektrode, ne može ostvariti učinkovito kvantno-mehaničko tuneliranje, jer je dostupan samo mali dio vrijednosti $\Phi_M - \Phi_S$. Nadalje, kako je već prethodno naglašeno, za otopine osnovnog elektrolita visoke koncentracije, vrsta koja se podvrgava elektrolizi na mjesto na kojem se odvija prijenos elektrona (vanjska granica PET zone) dolazi isključivo procesom difuzije. To je zbog toga što električno polje izvan udaljenosti tuneliranja ima praktično vrijednost nula, tako da se kretanje vrste ne ostvaruje električnim poljem čak i ako je elektroaktivna vrsta suprotno nabijena.



Slika 7. Promjena potencijala s udaljenošću od elektrode za 3 različite koncentracije uz pretpostavku vodene otopine i $\Phi_M - \Phi_S = 100 \text{ mV}$. A=0,1 M, B=0,01 M, C=0,001 M.

1.2.2.3. Međufazna granica otopina/elektroda: Iza Gouy-Chapmanove teorije

Kao što je već rečeno, Gouy-Chapman teorija pretpostavlja da se u otopini oko elektrode nalaze raspoređeni ioni. U stvarnosti, budući da su ioni koji se nalaze oko elektrode solvatizirani, oni imaju određene promjere koji ograničavaju daljnje približavanje ka elektrodnoj površini.

Osim toga, ioni u mnogim slučajevima mogu specifično međudjelovati s određenom elektrodom, obično uključujući kemijsku reakciju nakon djelomične ili potpune desolvatacije. Anioni su podložniji gubitku vode od kationa, budući da s vodom stvaraju slabije veze.

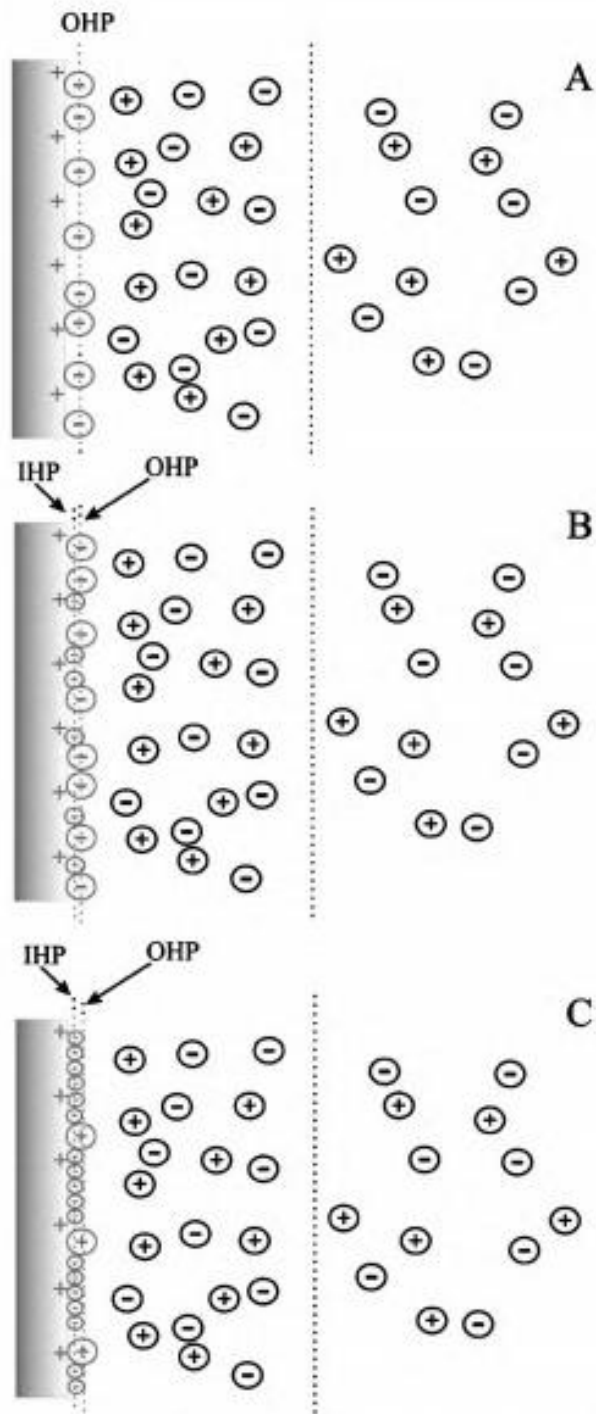
I na kraju, električno polje na dodirnoj graničnoj fazi može biti dovoljno jako da izazove orijentaciju molekula otapala koje imaju dipolni moment, tako da umjesto da rotiraju slobodno, one poprimaju određenu orijentaciju.

Slika 8 pokazuje tri različita slučaja.

Kod slučaja (A) anioni prilaze onoliko blizu elektrodi koliko im dopuštaju solvatacijske ljuske i sile električnog privlačenja. Ravnina do koje se solvatizirani anioni najbliže mogu primaknuti je tzv. "vanjska Helmholtzova ravnina" (OHP). Iza OHP-a dolazi difuzni sloj u kojem potencijal elektrode opada kako je opisano Gouy-Chapman teorijom. Ovdje se može smatrati da su ioni nespecifično "vezani" na površinu elektrode i to preko molekula otapala.

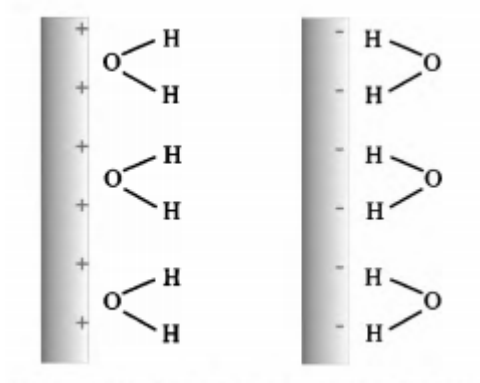
Slučaj (B) je primjer kada dolazi do specifične adsorpcije na površinu elektrode. Neki anioni su desolvatizirani i kemijski se vežu direktno na površinu elektrode. Ravnina do koje se anioni najbliže mogu primaknuti u ovom slučaju zove se 'unutarnja Helmholtzova ravnina' (IHP). Ukoliko ne postoji adsorpcija, tada se između ove ravnine i površine elektrode nalaze molekule otapala. Iza IHPa dolazi OHP te difuzni sloj.

Kod slučaja (C) dolazi do specifične adsorpcije u većem obujmu.

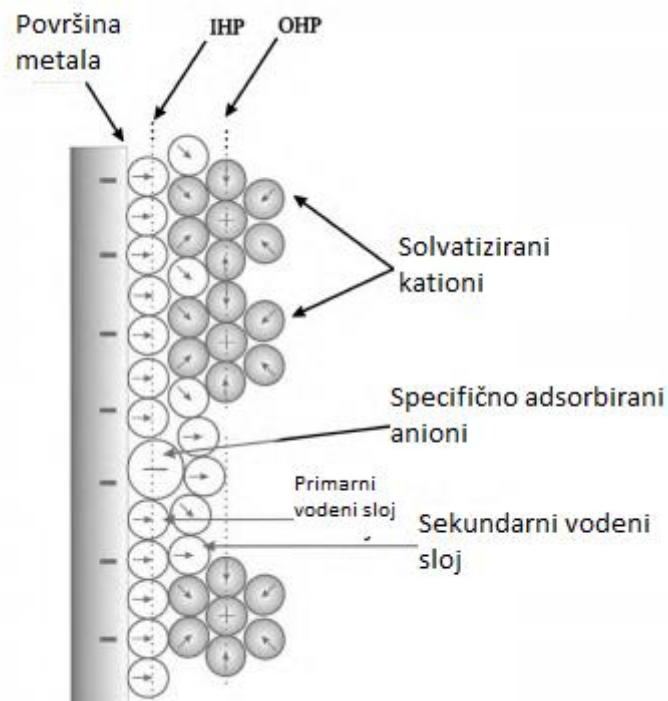


Slika 8. Tri različita slučaja na sučelju elektroda-otopina: (A) nespecifična "adsorpcija" solvatiziranih iona; (B) slaba specifična adsorpcija; (C) jaka specifična adsorpcija. Molekule otapala nisu prikazane

Treba naglasiti da na **Slici 8**, nisu prikazane molekule otapala i u međufaznom području i u masi otopine. U slučaju vode, molekula može biti orijentirana, ovisno o elektrodnom potencijalu (**Slika 9**). **Slika 10** pokazuje općenitiju i potpuniju sliku međufaznog područja i na njoj su označene različite vrste na dodirnoj površini metal/otopina, uključujući vodu u različitim orijentacijama u primarnom i sekundarnom solvatacijskom sloju.



Slika 9. Orijehtacija vodenog sloja pored elektrode ovisi o naboju elektrode



Slika 10. Moguća struktura sučelja metalnog elektrolita

1.2.2.4. Utjecaj električnog dvosloja na elektrodnu kinetiku: Frumkinov efekt

U otopinama osnovnog elektrolita niže koncentracije, može se očekivati utjecaj dva faktora na kinetiku heterogenog prijelaza elektrona (elektrolizu – Faradayska reakcija).

Prvi faktor se odnosi na već objašnjeni fenomen, a to je utjecaj na pad potencijala elektrode u zoni PET, budući je ovaj pad potencijala, na udaljenosti na kojoj se odvija transfer elektrona (PET), manji od minimalne potrebne vrijednosti $\phi_M - \phi_S$ za prijelaz elektrona.

Drugi faktor se odnosi na fenomen migracije. Naime, ukoliko je vrsta A nabijena, njena koncentracija uz površinu elektrode $[A]_0$ će se razlikovati u otopinama osnovnog elektrolita niže konc., zbog elektrostatskog privlačenja/odbijanja elektroaktivne vrste A (migracijski efekti). Ovo se događa jer koncentracija osnovnog elektrolita nije dovoljna da u potpunosti ‘zamaskira‘ ("obori potencijal elektrode") te se vrsta A nalazi pod utjecajem el. polja elektrode.

Ova dva efekta zajedno čine tzv. Frumkinove efekte (prema Comptonu).

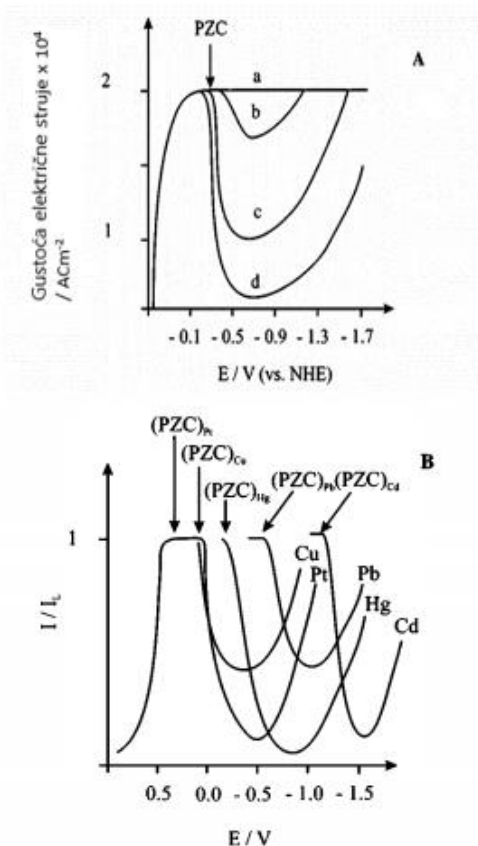
Ovi efekti se mogu ilustrirati na primjeru redukcije peroksodisulfata:



Slika 11(A) prikazuje struje redukcije 10^{-3} M peroksodisulfata u prisutnosti različitih koncentracija osnovnog elektrolita (K_2SO_4) na rotirajućoj disk elektrodi od živinog amalgama. U uvjetima visoke koncentracije osnovnog elektrolita (tj. 1,0 M K_2SO_4), na slici se uočava konstantna struja (difuzna struja) čak i pri vrlo negativnim prenaponima od formalnog. Smanjivanjem koncentracije osnovnog elektrolita, sigmoidalni oblik krivulje postaje sve više izobličen, odnosno dolazi do pada redukcijske struje. Na ovaj način odziv elektrode ima oblik vrha (pika). Ova izobličenost nastupa pri potencijalima koji su manji od potencijala nultog naboja (*Potential of Zero Charge (PZC)*). Struja počinje ponovno rasti kako se potencijal negativizira zbog HER (*Hydrogen Revolution Reaction*)

Slika 11(B) prikazuje eksperiment proveden u 10^{-3} M K_2SO_4 , s peroksidisulfatom kao elektroaktivnom vrstom na rotirajućoj elektrodi od različitih metala (prema tome radilo se s

različitim vrijednostima PZC). Primijetiti kako za svaki metal, odstupanje od difuzne struje odgovara potencijalu u onom trenutku kada potencijal elektrode postane negativniji od PZC za dati materijal. Ovo znači da peroksidisulfat biva elektrostatski odbijen od elektrode (migrira od elektrode ka masi otopine).

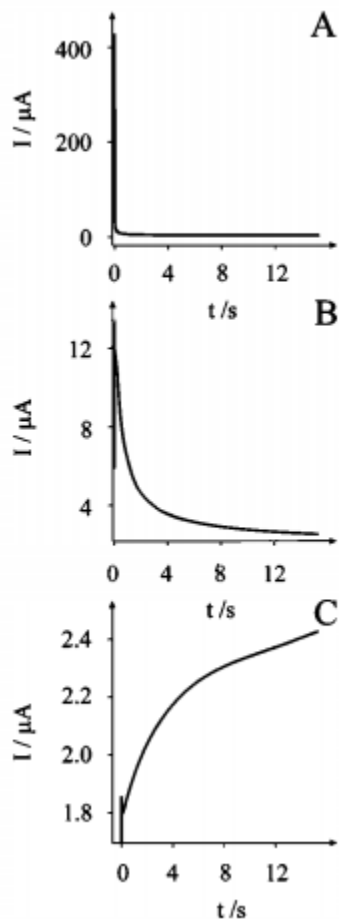


Slika 11. Eksperimenti s rotirajućim diskovima za redukciju $S_2O_8^{2-}$ (A) na živinoj amalgam elektrodi s navedenim koncentracijama K_2SO_4 : (a) 1 M, (b) 0,1 M, (c) 0,08 M, (d) 0 M; i (B) u prisutnosti 10^{-3} M K_2SO_4 za različite materijale

1.2.2.5. Kronoamperometrija i ciklička voltometrija u otopini s niskom koncentracijom osnovnog elektrolita

U slučaju makroelektroda, struja elektrokemijske reakcije opada u ovisnosti o inverznom korijenu vremena (Cottrellova jednadžba). Za razliku od makroelektroda, kod mikroelektroda s vremenom dolazi do pojave konstante struje. Ovo sugerira da je "dostupnost" čestica ne samo planarna, već i

konvergentna. Ovi zaključci su temeljeni na pretpostavkama da se prijenos mase odvija samo difuzijom (znači u uvjetima s visokom koncentracijom osnovnog elektrolita).



Slika 12. Kronoamperogrami snimljeni na potencijalu +500 mV vs Ag/Ag⁺ za oksidaciju ferocena (3 mM) u acetonitrilu pri različitim omjerima osnovnog elektrolita i ferocena: (A) SR = 33,3, (B) SR = 0,33, (C) SR = 0,033

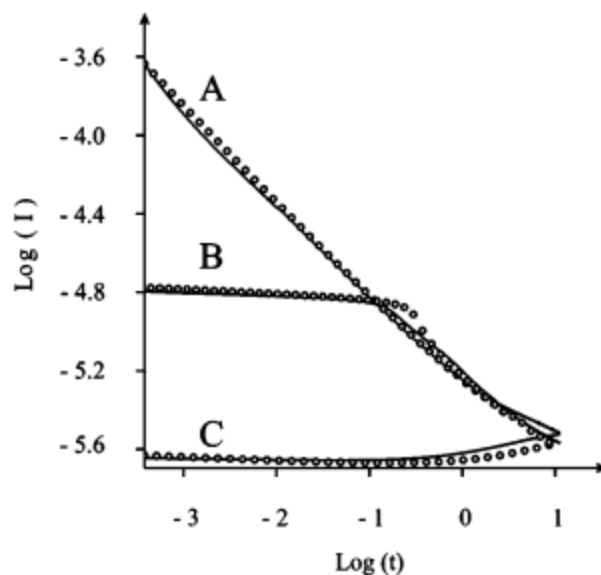
Slika 12 pokazuje tri kronoamperograma snimljena koristeći 300 μm polusfernu zlatnu elektrodu za oksidaciju ferocena u acetonitrilu (kao otapalu):



Kronoamperometrijska mjerenja su rađena pri različitim omjerima (SR) tetra-n-butilamonijevog perklorata, kao elektrolita i ferocena i to: 33,3; 0,333; 0,033.

Slika 12(A) pokazuje očekivano ponašanje za visoke koncentracije osnovnog elektrolita. Struja je proporcionalana inverznom korijenu vremena, osim za dulja vremena gdje postiže konstantnu vrijednost zbog stacionarnih uvjeta. Međutim, pri nižim koncentracijama elektrolita, snimljeni tranzijenti pokazuju značajan utjecaj migracijskih fenomena čime ovisnost odstupa od one koja je samo pod kontrolom difuzije.

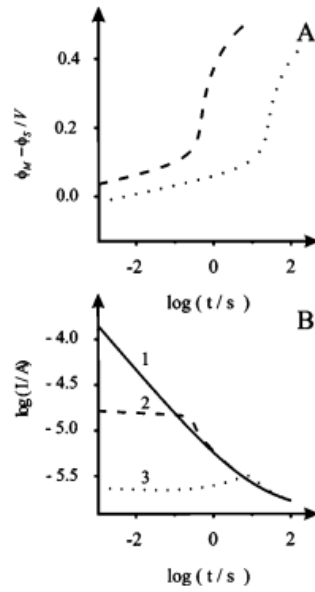
Slika 13 pokazuje odstupanje od ponašanja karakterističnog za difuzijski kontrolirani proces elektrolize prema simulacijama temeljenim na Nernst-Planckovom modelu (jednadžbi). Nadalje, **Slika 14** otkriva kako se odnosi struja prema razlici potencijala ($\phi_M - \phi_S$) blizu elektrode (u zoni PET). Krivulja A (za omjer 33,3) pokazuje samo difuzijsko ponašanje. Za niže omjere, razlika potencijala je previše mala za elektrolizu jer difuzni sloj ne može biti brzo uspostavljen. Poslije određenog vremena (cca 0,1 s za omjer 0,33 i 3 s za omjer 0,033) dolazi do koncentriranja aniona osnovnog elektrolita tj. perklorata (napomena: mjerni potencijal je +500 mV vs Ag/Ag⁺), a osiromašenja tetra-n-butylammonium kationa u blizini elektrode. Zbog toga, dolazi do pada potencijala elektrode na udaljenosti PET-a, nakon čega je sveukupni proces elektrolize kontroliran difuzijom Cp₂Fe.



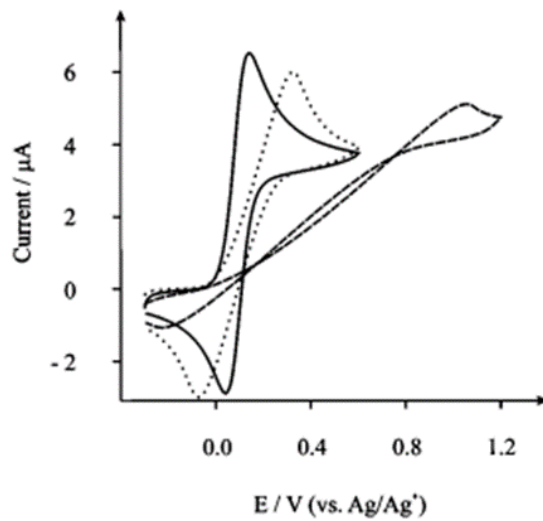
Slika 13. Usporedba simulacija (krugovi) i eksperimenta (linije) za mjerenja iz **Slike 11**. Skala je logaritamska pri različitim omjerima osnovnog elektrolita i ferocena: (A) $SR = 33,3$, (B) $SR = 0,33$, (C) $SR = 0,033$

Prema ovim kronoamperometrijskim podacima, očekuje se u slučaju oksidacije, da se strujni pik nalazi mnogo anodnije za slučaj mjerenja u nižim koncentracijama osnovnog elektrolita.

Zaključno je da za makroelektrode, omjer između osnovnog elektrolita i elektroaktivne vrste mora biti veći od 100 za izbjegavanja fenomena vezanih za pad ohmskog otpora. Mnogo manje struje, u slučaju mikroelektroda, čine ih manje osjetljivim na ove fenomene [5].



Slika 14. Rezultati simulacije pada potencijala elektrode (A) za prijelaz elektrona kao funkcije vremena, zajedno s tranzijentima razmatranim na **Slikama 12 i 13**, pri različitim omjerima osnovnog elektrolita i ferocena: (A) SR = 33,3 (—); (B) SR = 0,33 (---); (C) SR = 0, 033 (····)



Slika 15. Ciklički voltamogrami za oksidaciju ferocena u acetonitril pri različitim omjerima osnovnog elektrolita i ferocena: (A) SR = 33,3 (—); (B) SR = 0,33 (---); (C) SR = 0, 033 (····)

1.2. Mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) se razvila kao jedna od ključnih tehnika u fundamentalnoj i primijenjenoj elektrokemiji u područjima kao što je korozija, elektrodepozicija, organske prevlake, kemijski izvori struje, biokemija i elektrosinteza. Pored sustava koji posjeduju ionsku vodljivost impedancijskom spektroskopijom se mogu proučavati i sustavi koji imaju elektronsku vodljivost (npr. monokristalni i amorfni poluvodiči), kao i sustavi čije se električne karakteristike zasnivaju na rotaciji dipola (čvrsti i tekući elektroliti).

Prilikom EIS mjerenja elektrokemijski sustav pobuđuje se izmjeničnim naponom, e , male amplitude, E , pri čemu se kao izlazni signal bilježi izmjenična struja, i .

Obje veličine su vremenski zavisne:

$$e = E \sin(\omega t) \quad (1.18)$$

$$i = I \sin(\omega t + \theta) \quad (1.19)$$

gdje je ω -kutna frekvencija, $\omega = 2\pi f$, a f je frekvencija u Hercima (Hz), a θ predstavlja fazni pomak.

Ukoliko primjenimo Ohmov zakon na ovako izražene vrijednosti napona i struje dobivamo izraz za impedanciju

$$Z(\omega) = \frac{E \sin(\omega t)}{I \sin(\omega t + \theta)} = Z^0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \theta)} \quad (1.20)$$

Koristeći Eulerov teorem da je

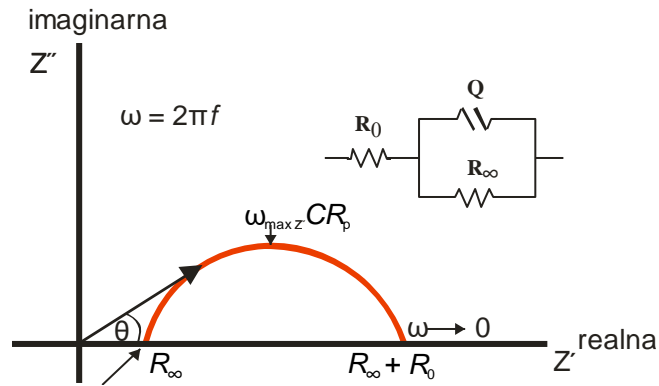
$$\exp(j\theta) = \cos \theta + j \sin \theta \quad (1.21)$$

impedancija se može prikazati kao kompleksna funkcija

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\theta) = Z_0(\cos \theta + j \sin \theta) \quad (1.22)$$

Dakle izraz za $Z(\omega)$ je sastavljen od realne, (Z_{real}), i imaginarne (Z_{im}) komponente. Ukoliko realni dio crtamo na x-osi, a imaginarni na y-osi dobivamo tzv. "Nyquistov dijagram" (**Slika 16**)

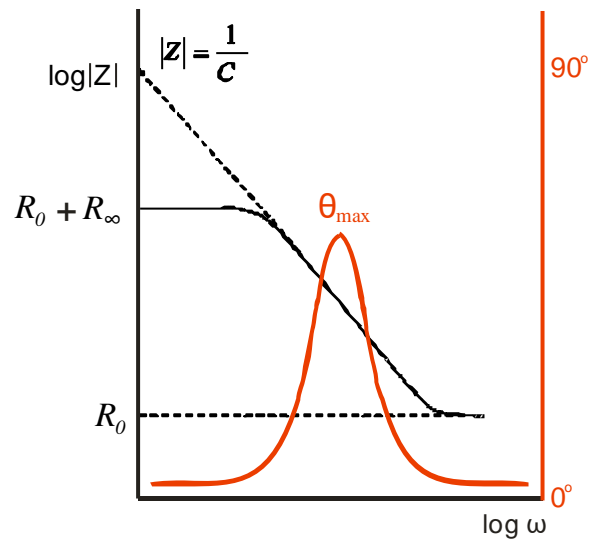
Izmjerene vrijednosti realnih i imaginarnih komponenti ucrtavaju se u koordinatni sustav, tako dobivamo skup točaka od kojih svaka odgovara određenoj frekvenciji. Skup točaka može biti predstavljen kao diskretan, ako se mjerenja izvode na diskretnim frekvencijama točku po točku, ili kontinuiran, ako se mjerenja izvode uz kontinuirano mijenjanje frekvencija u nekom rasponu (tzv. skeniranje).



Slika 16. Nyquist-ov prikaz impedancijskog spektra ekvivalentnog strujnog kruga

Dobiveni dijagrami su karakteristični za određene konfiguracije ekvivalentnih strujnih krugova (EEC) i u idealnom slučaju su sastavljeni od polukružnih i ravnih segmenata. Vrijednosti pojedinih komponenata kruga očitavaju se izravno ili se računaju pomoću vrijednosti na sjecištima krivulje s realnom osi i iznosa frekvencije u ekstremnim točkama krivulje.

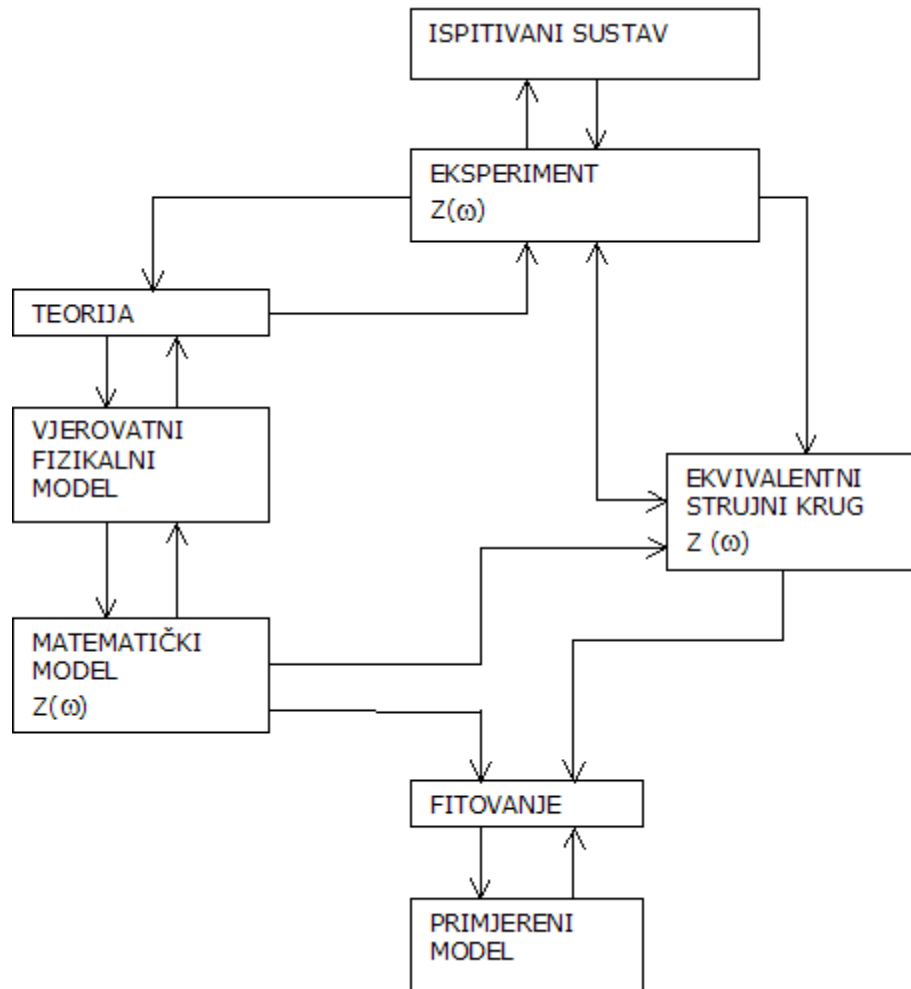
Međutim, Nyquistov dijagram ima veliki nedostatak: kada se promatra pojedina točka na dijagramu nema informacije o frekvenciji pri kojoj je ta točka određena. Kako bi se mogla pratiti frekvencijska ovisnost crta se ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije ($|Z|$) o logaritmu frekvencije ($\log f$). Ukoliko se na istom dijagramu prikaže ovisnost faznog kuta o $\log f$ onda se taj dijagram zove Bodeov dijagram.



Slika 17. Bode-ov prikaz impedancijskog spektra ekvivalentnog strujnog kruga

Kakvi će se procesi odvijati na granici faza elektrolit / elektroda, a u vezi s time i izgled ekvivalentnog strujnog kruga kojim možemo opisati promatrani sustav, ovisi o velikom nizu čimbenika (materijalu membrane, vrsti i sastavu elektrolita, potencijalu, temperaturi, pH itd.). Eksperimentalni impedancijski podaci (impedancijski frekvencijski spektar) podvrgavaju se analizi čiji je dijagram toka prikazan na **Slici 17**. Pri analizi se koristi egzaktan, teorijski izveden matematički model koji daje teorijsku impedanciju ili ekvivalentni strujni krug, sastavljen od idealnih otpornika (R), kondenzatora (C), i zavojnica (L), ukupne impedancije (Z).

Svrha analize je dobivanje primjerenog modela s optimalnim vrijednostima elemenata što se postiže korištenjem kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata, odnosno fitovanjem (prilagodnim uspoređivanjem) eksperimentalno dobivenih impedancijskih spektara teorijskim i empirijskim impedancijskim spektrima.



Slika 18. Dijagram toka analize eksperimentalno dobivenog impedancijskog spektra

Niz realnih sustava je još uvijek nedovoljno istražen, te se često ekvivalentni strujni krugovi i dobivene impedancijske jednadžbe poznatih sustava primjenjuju prilikom analize nepoznatih. Tada se često javlja problem identifikacije prave strukture ispitivanog sustava samo na osnovu eksperimentalnih podataka, jer različiti strujni krugovi mogu imati isti impedancijski spektar unutar određenog frekvencijskog područja. U tim slučajevima potrebno je izvesti više serija impedancijskih mjerenja mijenjajući neki od vanjskih uvjeta eksperimenta na osnovu kojeg se eksperimentalni spektri mogu diferencirati [6].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava otopina

Za pripravu otopina potrebnih za provedbu eksperimenta korištene su sljedeće kemikalije:

Tablica 1. Korištene kemikalije

Kemikalija	Molekulska formula	Proizvođač
kalijev klorid	KCl	T.T.T. d.o.o.
kalijev heksacijanoferrat(II) trihidrat	$K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$	Kemika d.d., Zagreb
kalijev heksacijanoferrat(III)	$K_3 [Fe(CN)_6]$	Kemika d.d., Zagreb
natrijev hidroksid	NaOH	Gram-Mol d.o.o., Zagreb

Priprava otopina:

1. $1,25 \times 10^{-3}$ M otopina $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ u 0,01 M KCl

Pripravljeno je 0,1 L, $1,25 \times 10^{-3}$ M otopine $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ u 0,01 M KCl na slijedeći način: 0,1 L otopine $K_4[Fe(CN)_6]$ koncentracije $1,25 \times 10^{-3}$ M pripravljena je otapanjem 0,052 g $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ i 0,075 g KCl s vodom u odmjernoj tikvici do postizanja volumena od 0,1 L.

2. $1,25 \times 10^{-3}$ M otopina $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ u 0,1 M KCl

Pripravljeno je 0,1 L, $1,25 \times 10^{-3}$ M otopine $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ u 0,1 M KCl na slijedeći način: 0,1 L otopine $K_4[Fe(CN)_6]$ koncentracije $1,25 \times 10^{-3}$ M pripravljena je otapanjem 0,052 g $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ i 0,75 g KCl s vodom u odmjernoj tikvici do volumena od 0,1 L.

3. $1,25 \times 10^{-3}$ M otopina $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ u $0,5$ M KCl

Pripravljeno je $0,1$ L, $1,25 \times 10^{-3}$ M otopine $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ u $0,5$ M KCl na slijedeći način: $0,1$ L otopine $K_4[Fe(CN)_6]$ koncentracije $1,25 \times 10^{-3}$ M pripravljena je otapanjem $0,052$ g $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ i $3,75$ g KCl s vodom u odmjernoj tikvici do volumena od $0,1$ L.

4. $1,25 \times 10^{-3}$ M otopina $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ u $1,0$ M KCl

Pripravljeno je $0,1$ L, $1,25 \times 10^{-3}$ M otopine $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ u $1,0$ M KCl na slijedeći način: $0,1$ L otopine $K_4[Fe(CN)_6]$ koncentracije $1,25 \times 10^{-3}$ M pripravljena je otapanjem $0,052$ g $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ i $7,5$ g KCl s vodom u odmjernoj tikvici do volumena od $0,1$ L.

5. $1,25 \times 10^{-3}$ M otopina $K_3[Fe(CN)_6]$ u $0,01$ M KCl

Pripravljeno je $0,1$ L, $1,25 \times 10^{-3}$ M otopina $K_3[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ u $0,01$ M KCl na slijedeći način: $0,1$ L, otopine $K_3[Fe(CN)_6]$ koncentracije $1,25 \times 10^{-3}$ M pripravljena je otapanjem $0,042$ g $K_3[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ i $0,075$ g KCl s vodom u odmjernoj tikvici do volumena od $0,1$ L.

6. Ekvimolarna otopina $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ (1:1), $1,25 \times 10^{-3}$ M $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ i

$1,25 \times 10^{-3}$ M $K_3[Fe(CN)_6]$ u $0,01$ M KCl.

Pripravljena je ekvimolarna otopina $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ (1:1), $1,25 \times 10^{-3}$ M $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ i $1,25 \times 10^{-3}$ M $K_3[Fe(CN)_6]$ u $0,01$ M KCl na sljedeći način:

$0,1$ L otopina pripravljena je otapanjem $0,052$ g $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$, $0,042$ g $K_3[Fe(CN)_6]$ i $0,075$ g KCl u odmjernoj tikvici do volumena od $0,1$ L.

7. $0,2$ M otopina NaOH (1 L)

Pripravljena je 1 L $0,2$ M otopine NaOH otapanjem 8 g NaOH u destiliranoj vodi do postizanja volumena od 1 L.

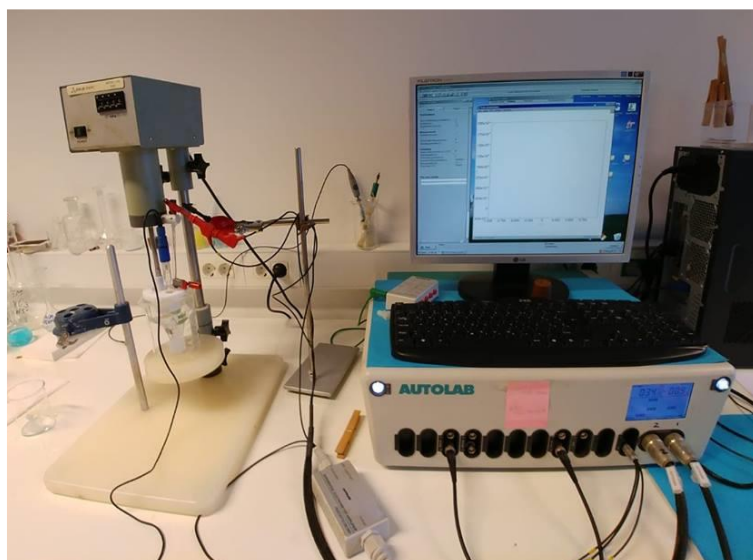
Ovako priređene otopine korištene su u elektrokemijskim mjerenjima i to na način da se od svake dodavao određeni volumen u ćeliju s 100 mL osnovnog elektrolita.

2.2. Aparatura i elektrodni materijal

2.2.1. Voltometrijska mjerenja

Sva voltometrijska mjerenja su izvršena sa potenciostatom (Autolab PGSTAT 302N) spojenim na osobno računalo (PC), a kojim se upravlja pomoću GPES 4,9 Softwarea (Eco Chemie) (**Slika 19.**). Sva mjerenja su vršena sa brzinom posmika od 100 mV s^{-1} (ukoliko nije drukčije naglašeno), u području potencijala od $-0,5 \text{ V}$ do $1,0 \text{ V}$.

Za mjerenja je korišteno magnetno miješalo kako bi se osigurala homogenost otopine.

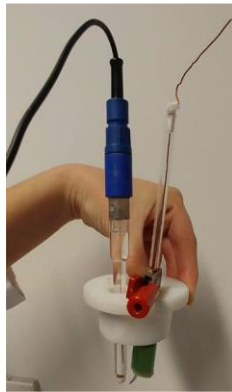


Slika 19. Uređaj za elektrokemijska mjerenja

2.2.2. Elektrode

Kao referentna elektroda korištena je srebro/srebrov-klorid (Radiometar XR 300 (3 M Ag/AgCl)) elektroda koja je prije svakog mjerenja isprana vodovodnom, te potom destiliranom vodom.

Kao protuelektroda korištena je platinska pločica koja je prije svakog mjerenja očišćena koncentriranom HNO₃, a zatim isprana vodovodnom, te destiliranom vodom. Referentna elektroda i protuelektroda prikazane su na **Slici 20**.



Slika 20. Referentna elektroda (lijevo) i protuelektroda (desno)

Kao radna elektroda korištena je elektroda od staklastog ugljika (engl. Glassy carbon electrode - GCE) uklopljena u bazu načinjenu od teflona (**Slika 21**).

Površina GCE je 0,28 cm².



Slika 21. GCE – radna elektroda

2.2.2.1. Priprema radne elektrode

Radi boljeg uvida u procese koji se događaju, GCE je modificirana radi usporavanja elektrokemijske reakcije heterogenog prijelaza elektrona i to na slijedeći način:

a) mehanička priprema

- brušenje papirima finoće 1200 i 2000 (papir se prije brušenja namoči vodom; brusi se na mekanjoj podlozi)
- poliranje pastom aluminijevog (III) oksida veličine čestica 1 μm , zatim 0,05 μm

b) odstranjivanje vezanog Al_2O_3 sa površine GCE

- umakanje u 0,2 M otopinu NaOH i ispiranje s vodom
- tretman u ultrazvučnoj kupelji (destilirana voda) 30 s
- sve ponavljano 3 puta.

c) kemijsko odmašćivanje

- ispiranje s etanolom (96%)
- ispiranje s destiliranom vodom

d) elektrokemijska modifikacija-usporavanje

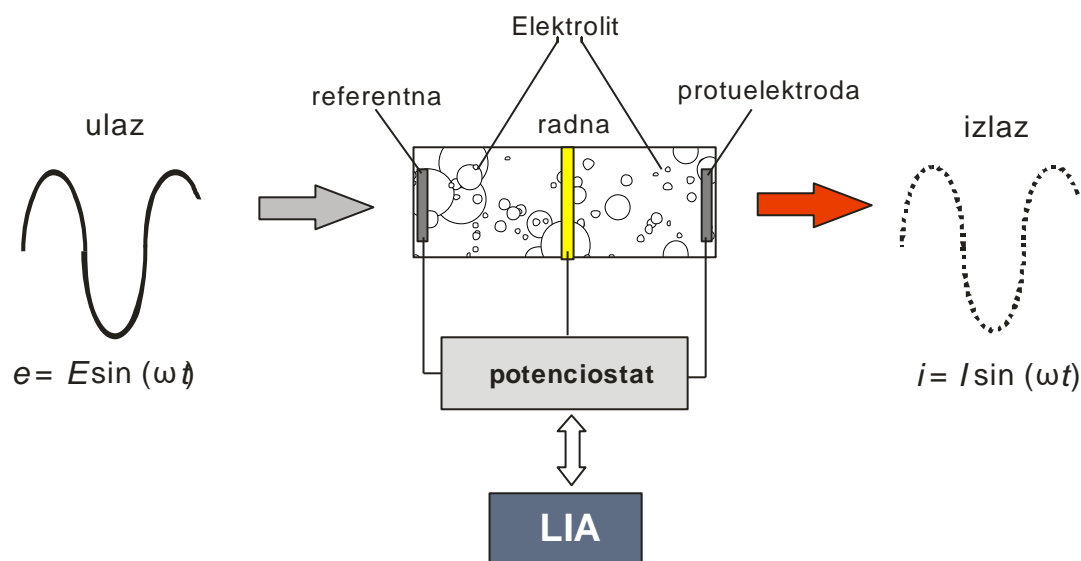
- ciklička voltometrija (5 ciklusa) u 0,01 M KCl u prisutnosti $1,25 \times 10^{-3}$ M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ u području potencijala od -0,5 V do 1,0 V.

Ovim tretmanom (opetovanom redukcijom) na površini GCE dolazi do izlučivanja heksacijanoferrat(II/III) kompleksa i/ili berlinskog modrila, što u konačnici rezultira manjom elektroaktivnošću GCE [7, 8, 9, 10]. Ova elektroda je nazvana "modificirana" (spora) elektroda.

"Čista" elektroda je pripremljena prema gornjim koracima a-c.

2.3. Impedancijska mjerenja

APARATURA: Potenciostat Solartron Electrochemical Interface SI 1287 u kombinaciji s fazno osjetljivim pojačalom Solartron HF Frequency response analyzer SI 1255. Sustav je vođen, a podaci analizirani s programom Zplot/Zview (Scribner Associates, Inc., USA).



Slika 22. Shematski prikaz aparature za izvođenje impedancijskih mjerenja (LIA – „Lock-in-amplifier“)

Mjerni sklop bio je sastavljen prema shemi prikazanoj na **Slici 22**. Korištena je troelektrodna elektrokemijska ćelija s prethodno navedenim elektrodama.

Mjerenja impedancije su izvedena u području frekvencija od 0,05 Hz do 100 kHz (10 točaka po dekadi) s amplitudom pobude na potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{ocp}) od ± 5 mV.

3. REZULTATI

3.1. Elektrokemijski procesi na otvorenom strujnom krugu

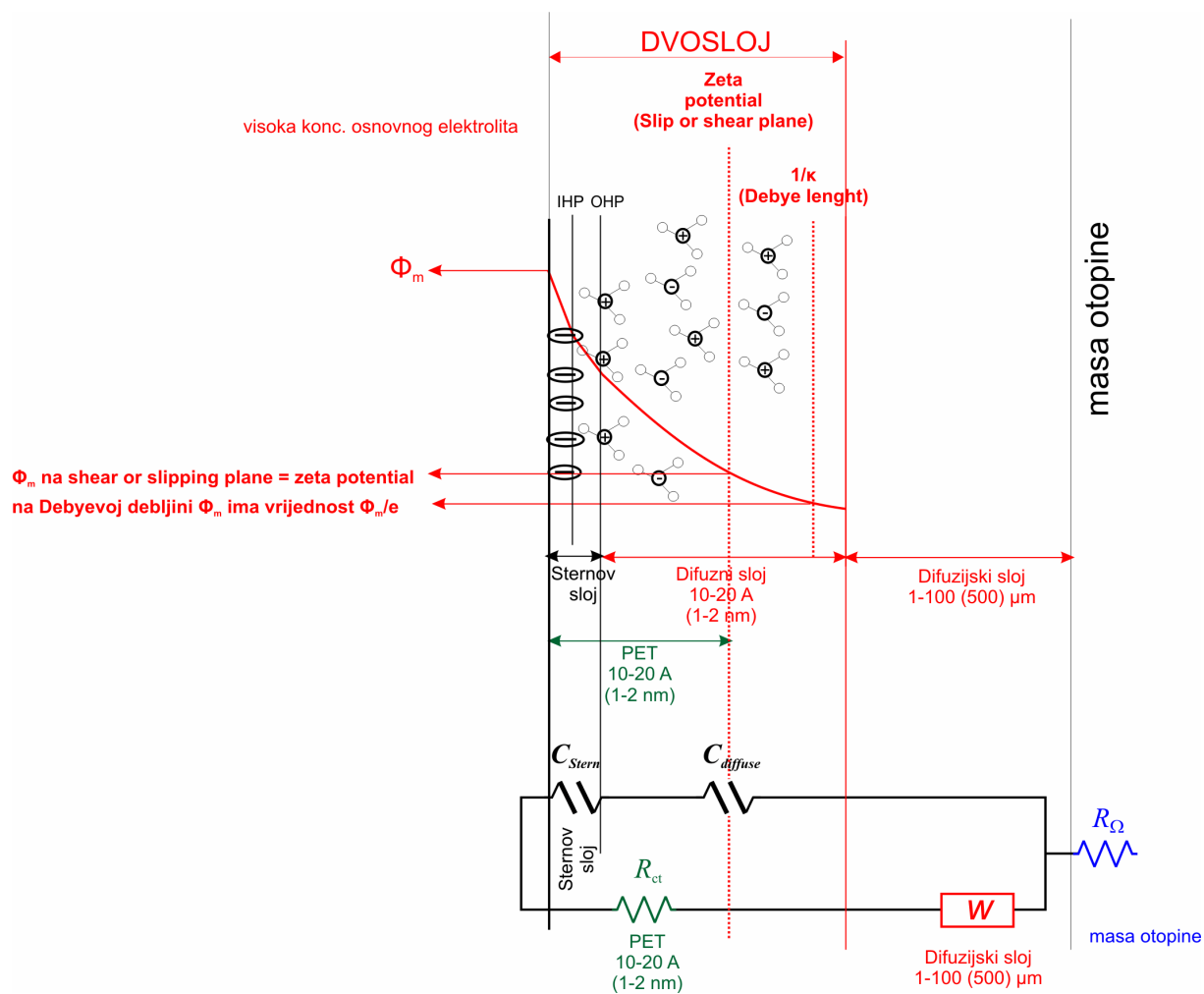
Elektrokemijska mjerenja se najčešće rade u otopinama osnovnog elektrolita. Njegova uloga je omogućavanje dovoljne vodljivosti otopine čime se izbjegava pad omskog otpora kroz ćeliju te osiguravanje homogenosti električnog polja, a koja neće biti narušena reakcijama na elektrodama. Nadalje, ioni elektrolita imaju funkciju obaranja električnog potencijala elektrode u zoni PET. No, velika koncentracija elektrolita može uzrokovati probleme poput adsorpcije elektrolita na površinu elektrode čime se mijenja nefaradejska (kapacitivna) struja. Nadalje, velika količina osnovnog elektrolita nije pogodna za elektrokemijska mjerenja bioloških molekula. Također pri visokoj koncentraciji osnovnog elektrolita naglašeniji su fenomeni ionskog sparivanja elektroaktivne vrste iona elektrolita.

U ovom radu predstavljeni su rezultati istraživanja utjecaja koncentracije osnovnog elektrolita na procese koji se događaju na radnoj elektrodi.

Ovi procesi u odabranom sustavu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ u otopini osnovnog elektrolita (KCl) različite koncentracije su proučavani uz nekoliko osnovnih pretpostavki:

1. Elektrokemijske reakcije heterogenog prijelaza elektrona za reakcije oksidacije i redukcije se odvijaju na svim narinutim potencijalima, ali u različitim opsezima.
2. Redoks reakcija redoks para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ je reverzibilna.
3. Dominantna reakcija je određena:
 - a) koncentracije $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ i $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ u zoni PET.
 - b) padom potencijala elektrode u zoni PET.
4. Radi jednostavnosti objašnjenja pretpostavka je da se heterogeni prijelaz elektrona (HPE) odvija sa OHP-a.
5. Model kemijske reakcije je zasnovan na Guy-Chapman-Stern (GCS) modelu.
6. Zanimareni su migracijski efekti.
7. Konstanta reakcije HPE (k^0) je neovisna o koncentraciji osnovnog elektrolita.
8. Kompetitivne reakcije su reakcija razvijanja vodika (HER) i reakcija razvijanja kisika (OER) (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*; OER – *Oxidation Evolution Reaction*).
9. Ekvivalentni električni krug je zasnovan na modelu GCS modela dvosloja.
10. Sva mjerenja su rađena s modificiranom GCE (sporom) zbog lakšeg uvida u sve procese koji se događaju, ukoliko nije drukčije naglašeno u tekstu.

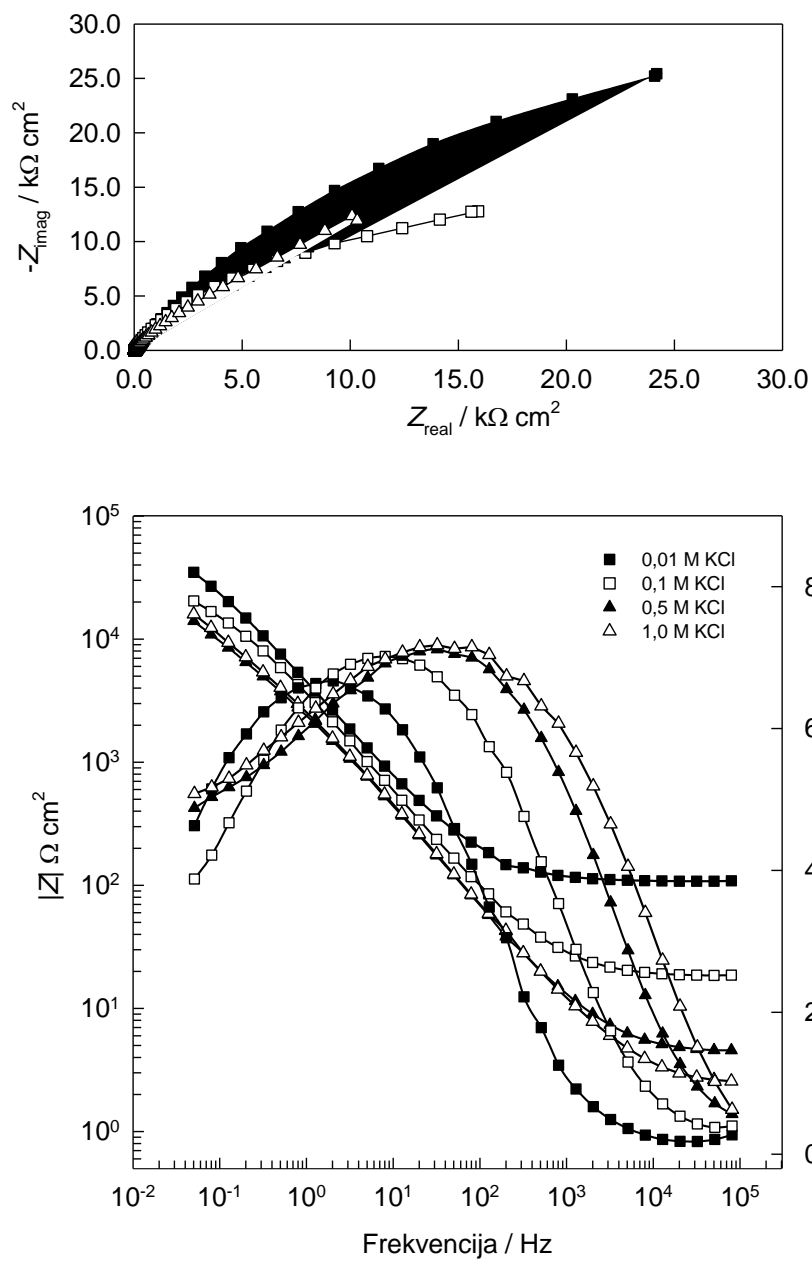
Za uvid u ponašanje $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ u otopinama različite koncentracije KCl-a korištena je ciklička voltometrija i elektrokemijska impednacijska spektroskopija.



Slika 23. Model dvosloja korišten u razmatranjima. PET-plane of electron transfer, područje s kojega može doći do prijelaza elektrona sa/na elektrodu

Za uvid u procese kada otopini KCl-a različite koncentracije dodamo toliko $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ za postizanje njegove koncentracije od $1,25 \times 10^{-3}$ M, snimljeni su impedancijski spektri na E_{OCP} . Impedancijski spektri su prikazani na **Slici 24**, a vrijednosti elemenata ekvivalentnog strujnog

kruga (EEC) (**Tablica 2**) su dobiveni modeliranjem sa strujnim krugom prikazanim na **Shemi 1**.

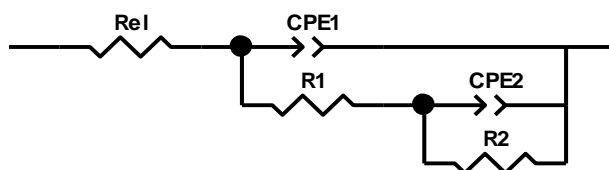


Slika 24. Impedancijski spektri snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, na E_{OCP} u otopinama različite koncentracije osnovnog elektrolita (KCl-a) i koncentracije $Fe(CN)_6^{4-}$ od $1,25 \times 10^{-3}$ M

Tablica 2. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog strujnog kruga (EEC) za impedancijske spektre prikazane na **Slici 24**, dobiveni modeliranjem sa strujnim krugom prikazanim na **Shemi 1**

	R_s (Ω)	Q_{dl} ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^n$)	n	R_{ct} (Ω)	Q ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^n$)	n	R^* (Ω)
0,01 M ($E_{OCP}=90$ mV)	108,2	53,8	0,76	85 886	-	-	-
0,1 M ($E_{OCP}=107$ mV)	18,6	63,1	0,79	28 409	377,7	1	20 780
0,5 M ($E_{OCP}=128$ mV)	4,5	82,4	0,80	8 954	111,1	0,69	56 558
1,0 M ($E_{OCP}=140$ mV)	2,5	81,5	0,79	12 535	97,3	0,75	54 813

*nepouzdan podatak, ali pomaže boljem fitu druge vremenske konst



Shema 1. Ekvivalentnog strujnog kruga (EEC) korišten za modeliranje impedancijskih spektara prikazanih na **Slici 24**.

U **Tablici 2** se uočava da su vrijednosti E_{OCP} različiti iako svi sustavi sadržavaju istu koncentraciju $Fe(CN)_6^{4-}$. Za razjašnjenje ovog fenomena potrebno je objasniti način na koji dolazi do uspostave potencijala.

Vrijednosti E_{OCP} kod otopina KCl-a različitih koncentracija, bez $Fe(CN)_6^{4-}$, (**Tablica 3**) su takve da je mogućnost spontane oksidacije $Fe(CN)_6^{4-}$ (vidi **Sliku 28** za potencijal oksidacije) to veći što je otopina manje konc. KCl-a.

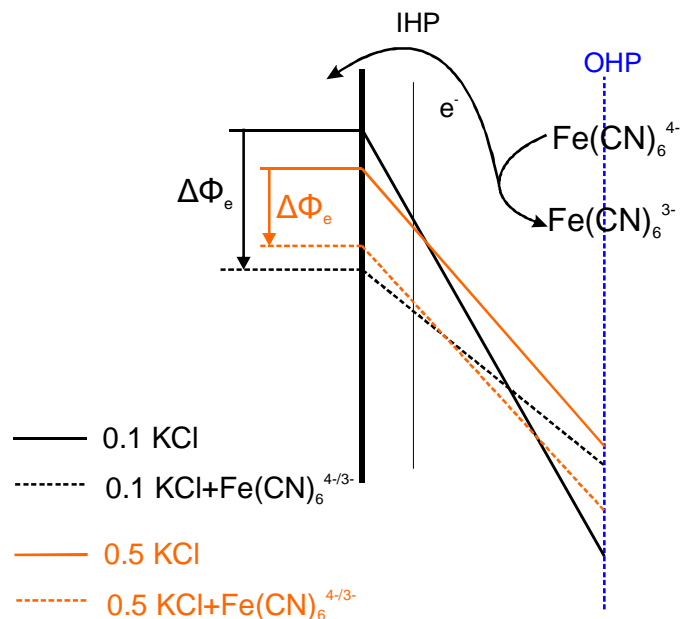
Budući se reakcijom $Fe(CN)_6^{4-}$ na elektrodi, elektroni prijenose na GCE (oksidacija), to će elektrodni (membranski) potencijal biti manje pozitivan u prisutnosti $Fe(CN)_6^{4-}$. Prema tome,

za očekivati je da će pad potencijala na elektrodi ($\Delta\Phi_e$) biti to veći što je otopina niže koncentracije KCl-a. Bez obzira na doseg (koliko se elektrona izmjeni) reakcije (3.1), pri OCP-u, a slijedeći Nernstov izraz, trebala bi se uspostaviti ravnoteža koncentracija $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ na OHP-u, koja će kompenzirati membranski pad potencijala.



Ovo znači da uz nastanak Fe(CN)_6^{3-} na OHP-u reakcijom (3.1), istovremeno se događa i reakcija redukcije (3.2). Ova reakcije redukcije je moguća jer je pad membranskog potencijala toliki da predstavlja dovoljan prenapon za odvijanje reakcije (3.2) (vidi **Sliku 28** za potencijale oksidacije/redukcije $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$). Ovo ujedno znači pozitiviranje membranskog (elektrodnog) potencijala.

U ravnoteži, bez obzira na koncentracije KCl-a u otopini, prema Nernstovom izrazu, E_{OCP} u slučaju svih koncentracija KCl bi trebao biti isti jer su jedine vrste koje mogu utjecati na njega heksacijanoferatni anioni.



Slika 25. Pad elektrodnog potencijala GCE zbog elektrokemijske reakcije $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ u otopinama s različitim koncentracijama osnovnog elektrolita. Koncentracija $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ od $1,25 \times 10^{-3}$ M. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ nastaje oksidacijom $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Budući nema kinetičkih ograničenja za odvijanje reakcija HPE, objašnjenje ove pojave moramo dakle tražiti u profilu konc. vrsta na OHP-u.

Jasno je da difuzijski procesi ovise o ukupnoj ionskoj jakosti. Što je ona veća, ovisno o vrstama koje se nalaze u otopini, između vrsta djeluju kako elektrostatske sile, odnosno van der Waalsova privlačenja. Ovo u konačnici kao rezultat može imati otežane difuzijske procese.

Na osnovu gore iznesenog, jasno je da će se difuzijski procesi u sustavima s nižom koncentracijom osnovnog elektrolita to lakše odvijati.

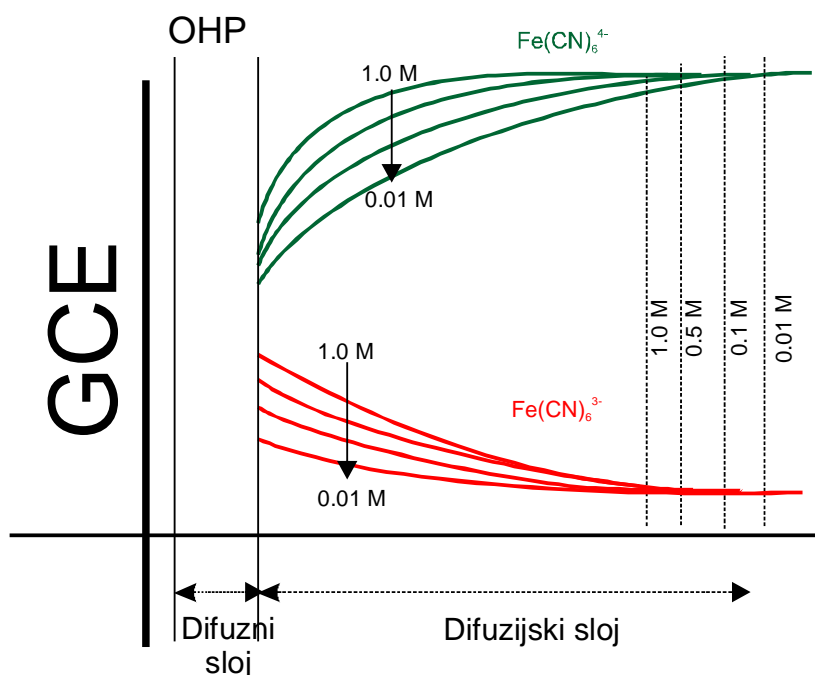
Za uspostavu E_{OCP} su bitna dva difuzijska procesa:

1. difuzija $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ iz mase otopine ka OHP-u
2. difuzija $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sa OHP-a ka masi otopine

S obzirom na gore opisane pojave, u različitim koncentracija osnovnog elektrolita će postojati i različiti profili $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ i $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Tako će za niže koncentracije osnovnog elektrolita difuzijski sloj biti deblji nego kod viših koncentracija osnovnog elektrolita. Razlog ove pojave

je lakoća pristupa elektrodi, a s time i reakcija HPE, čime se lakše stvara difuzijski profil i povećanje debljine difuzijskog sloja.

Profili vrsta nakon uspostavljanja E_{OCP} su prikazani na **Slici 26**. Radi pojednostavljenja, koncentracija $Fe(CN)_6^{4-}$ na OHP-u je predstavljena neovisno o koncentraciji osnovnog elektrolita jer ima konstantu koncentraciju u masi otopine.



Slika 26. Koncentracijski profil heksacijanoferata kroz difuzijski sloj za različite koncentracije osnovnog elektrolita na potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{OCP}

Zbog razlike u koncentraciji KCl-a u otopini, postoji razlika u difuziji obje željezove vrste.

Kako smo rekli, koncentracija $Fe(CN)_6^{4-}$ u masi otopine možemo smatrati konstantnom, a njegov koncentracijski profil ovisnim o koncentraciji osnovnog elektrolita. No, uslijed razlike u lakoći difuzije, koncentracijski profil $Fe(CN)_6^{3-}$ nije isti za različite konc. KCl-a u otopini. Tako će za niže koncentracije KCl-a u otopini, koncentracije $Fe(CN)_6^{3-}$ na OHP-u (kod uspostavljenog E_{OCP}) biti niža nego li za više koncentracije KCl-a u otopini (**Slika 26**), što ima direktan utjecaj na vrijednost E_{OCP-a} jer olakšana difuzija ove vrste s OHP-a ima za posljedicu i manji doseg katodne reakcije. Stoga je potencijal pri nižim koncentracijama osnovnog elektrolita negativniji. Ili drugim riječima rečeno, manja koncentracija $Fe(CN)_6^{3-}$ na OCP-u

znači da ga se manje reducira, što kao posljedicu ima manju pozitiviranje membranskog (elektrodnog) potencijala, odnosno E_{OCP} ima pozitivniju vrijednost.

U konačnici ove pojave se jednostavnije mogu objasniti u kontekstu ravnotežnih koncentracija heksacijanoferata. U slučaju visoke koncentracije osnovnog elektrolita koncentracija $Fe(CN)_6^{3-}$ na OHP-u je veća, a $Fe(CN)_6^{4-}$ manja što za posljedicu ima pozitivniji E_{OCP} , te suprotno za niske koncentracije osnovnog elektrolita, a što je u skladu s Nernstovom jednažbom:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{Fe(CN)_6^{3-}}{Fe(CN)_6^{4-}} \right] \quad (3.3)$$

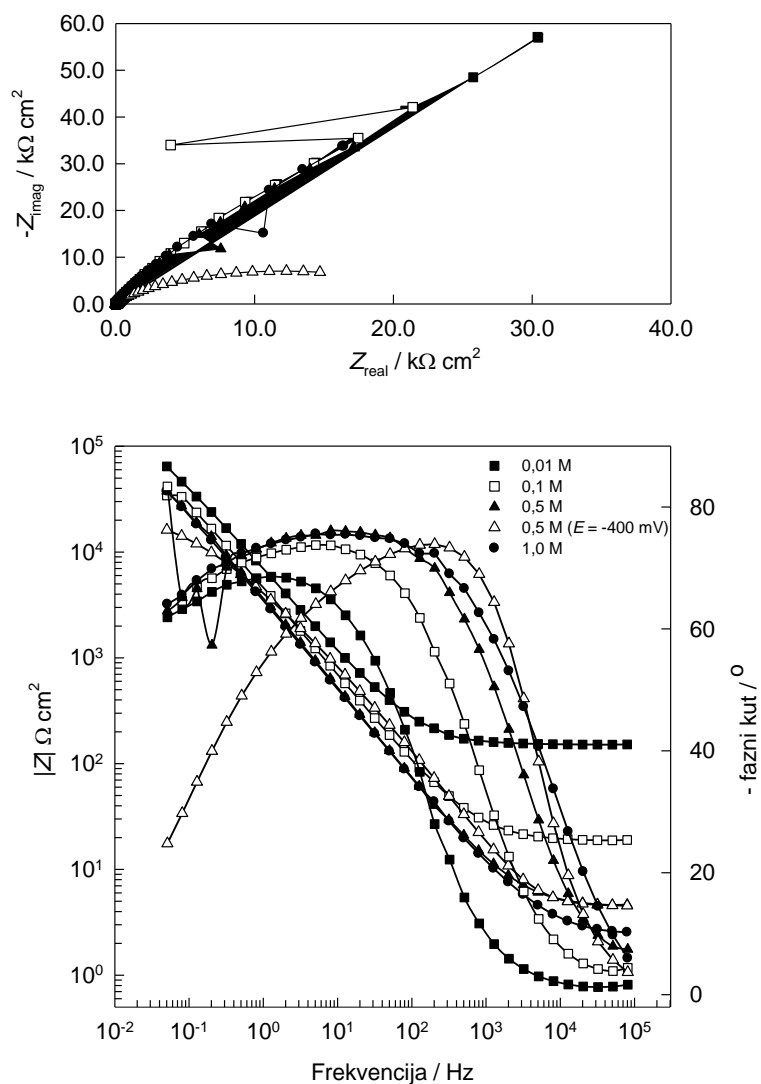
Prema tome, E_{OCP} je direktno pod utjecajem difuzije.

Treba još napomenuti da je brzina uspostave E_{OCP} (empirijski utvrđeno) obrnuto proporcionalna koncentraciji KCl-a u otopini. To je direktna posljedica naglašenijih difuzijskih procesa što za posljedicu ima sporiju uspostavu ravnotežnih profila. Ovo je posebno uočljivo kada se sustav izbaci iz ravnoteže, npr. potenciostatskim mjerenjima.

Kao što je spomenuto, E_{OCP} čistih otopina KCl različitih koncentracija su se također razlikovali. Naime, povećanjem koncentracije KCl-a u otopini E_{OCP} su imali manje vrijednosti. Za uvid u razloge ovih razlika snimljeni su impedancijski spektri (**Slika 27**) i u čistim otopinama KCl-a različitih koncentracija a podaci dobiveni modeliranjem s EEC (**Shema 1**) su prikazani u **Tablici 3**.

Tablica 3. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog strujnog kruga (EEC) za impedancijske spektre prikazane na **Slici 27**, dobiveni modeliranjem sa strujnim krugom prikazanim na **Shemi 1**

	R_s (Ω)	Q_{dl} ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^n$)	n	R_{ct} (Ω)	Q ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^n$)	n	R (Ω)
0,01 M (320 mV)	150	24,2	0,82	845,9	11,1	0,64	-
0,1 M (192 mV)	18,8	13,7	0,93	30,5	35,6	0,75	240 290
0,5 M (187 mV)	4,6	12,2	0,96	7,7	48,6	0,78	161 060
0,5 M na $E = -400$ mV	4,5	10,1	0,97	5,5	56,0	0,61	25 000
1,0 M (179 mV)	2,5	16,0	0,93	8,5	47,8	0,78	171 670



Slika 27. Impedancijski spektri snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, na E_{OCP} i pri $E = -400$ mV u 0,5 M KCl za otopine različite koncentracije osnovnog elektrolita (KCl)

Ovu pojavu također možemo objasniti faradejskim reakcijama koje se odvijaju na GCE. Naime, faradejska reakcija koja u "inertnim" elektrolitima određuje vrijednost E_{OCP} na GCE je HER (hydrogen evolution reaction).

Dokaz ovome su podaci dobiveni impedancijskim mjerenjima. Vrijednosti dobiveni modeliranjem sa ovim strujnim krugom su najbolje odgovarali eksperimentalnim podacima i predstavljaju relevantne vrijednosti za prvu vremensku konstantu, dok se druga vremenska konstanta odnosi na kapacitivnu i/ili difuznu komponentu.

Prva vremenska konstanta može se pripisati reakciji razvijanja vodika (HER). Stoga ne čude razlike u vrijednostima R_{CT} jer su se mjerenja radila na različitim E_{OCP} (**Tablica 3**). On je najniži za 1,0 M otopinu, a najviši za 0,01 M KCl. Kako je E_{OCP} katodniji za više koncentracije KCl, pretpostavka je da se s povišenjem koncentracije KCl lakše odvija i HER.

Druga vremenska konstanta predstavlja kapacitet i/ili difuzijske fenomene pri niskim frekvencijama. Vidljivo je da kapacitivno ponašanje postaje to naglašenije s porastom koncentracije osnovnog elektrolita (vrijednosti Q i n). Razlog ovome je u činjenici da su pri nižim koncentracijama osnovnog elektrolita fenomeni vezani za difuziju to više naglašeniji (n (0,01 M)= 0,64), odnosno da pri višim koncentracijama osnovnog elektrolita dolazi do izraženijeg fenomena postizanja stacionarnog stanja (odnosno manje izražene difuzije) zbog međudjelovanja iona osnovnog elektrolita i hidronijevih iona.

Dakle, kod najniže koncentracije KCl-a (0,01 M), manje je zapreka difuziji hidronijevim kationima. Budući je izvor hidronijevih kationa voda, to se proces difuzije odvija nesmetano te u vremenskom okviru eksperimenta imamo stalan proces produljenja difuznog sloja.

Za dokaz da se radi o HER reakciji, snimljen je impedancijski spektar na -400 mV, a podaci dobiveni modeliranjem, jasno pokazuju da se radi o reakciji HER te jasnom difuzijskom komponentom u niskofrekventnom području.

3.2. Elektrokemijski fenomeni pri različitim prenaponima i različitim koncentracijama osnovnog elektrolita

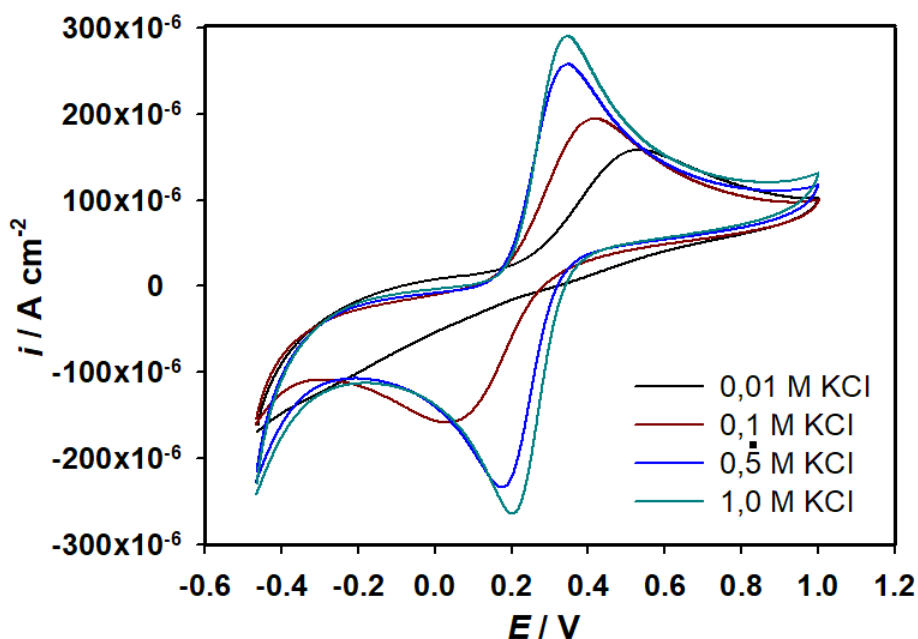
Mnogi znanstvenici koji koriste GCE u svrhu razvoja senzora, koriste EIS kao dijagnostički alat za karakterizaciju u procese koji se događaju na GCE ili modificiranim GCE. Najčešće se kapacitet dvosloja izračunava iz vrijednosti konstantnog faznog elementa (CPE), pri srednjim frekvencijama, dobivenog modeliranjem Randlesovog strujnog kruga. Nadalje, uobičajeno se karakterizacija radi i zbog dobivanja informacija o otporu (električnom) prijenosa naboja preko heterogene granice faza (R_{CT}). Budući se karakterizacija najčešće radi na E_{OCP} , i u različitim elektrolitima ili različitim koncentracijama elektrolita, tada se zapravo ne mogu usporediti navedene vrijednosti. Naime, iako bi R_{CT} trebao biti neovisan o koncentraciji elektrolita, dobro je poznato da razlozi "kinetičkih ograničenja" kojima se pripisuju razlike u cikličkim voltamogramima nastalim zbog različite koncentracije osnovnog elektrolita, leže u procesima difuzije [11]. Ovo je pokazano i u poglavlju 3.1. Jedini način na koji bi se impedancijski rezultati mogli usporediti je taj da se snimanje spektra radi pri ekvimolarnim otopinama oksidiranog i reduciranog oblika (i to pri istoj koncentraciji i vrsti osnovnog elektrolita), ukoliko se radi o reverzibilnom sustavu. Za kvazireverzibilne i ireverzibilne sustave ovaj uvjet je teško postići. Drugi način je da se snimanje spektra radi na određenom potencijalu prema referentnoj elektrodi.

Mnogi radovi su se bavili utjecajem koncentracije osnovnog elektrolita na elektrokemijsko ponašanje (mahom voltametrijsko) reverzibilnih i kvazireverzibilnih redoks sustava. Oni su osim difuzije uključivali i pojave poput migracije (Levich efekt) i/ili adsorpcije (Frumkin efekt) [12, 13] mogućnosti postizanja potpuno difuzijski kontroliranog mehanizma na makroelektrodama [14], utjecaju koncentracije osnovnog elektrolita na kinetiku HPE metalnih kompleksa mehanizmom vanjske sfere [15], a mogu se naći i u edukacijskim radovima za početnike koji se žele baviti elektrokemijom, gdje se utjecaj koncentracije osnovnog elektrolita uglavnom referira na njegovu ulogu u sprječavanju migracije i povećanju električne vodljivosti radi sprječavanja ohmskog pada potencijala [16].

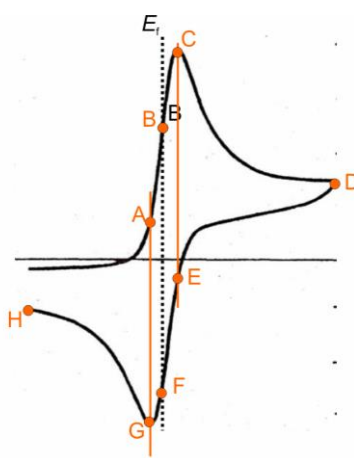
Radovi od prethodno navedenih autora su usko specijalizirani za danu tematiku i često opisuju pojave na kompleksan način.

Ovdje ćemo pristupiti rasvjetljavanju fenomena kroz jednostavan pristup uz objašnjenje pojava, koje se događaju na različitim točkama cikličkog voltamograma, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, ukoliko su mjerenja rađena pri različitim koncentracijama osnovnog elektrolita.

Potencijali (**Slika 29**) na kojima su snimani impedancijski spektri su odabrani na osnovu snimljenih cikličkih voltamograma prikazanih na **Slici 28**.

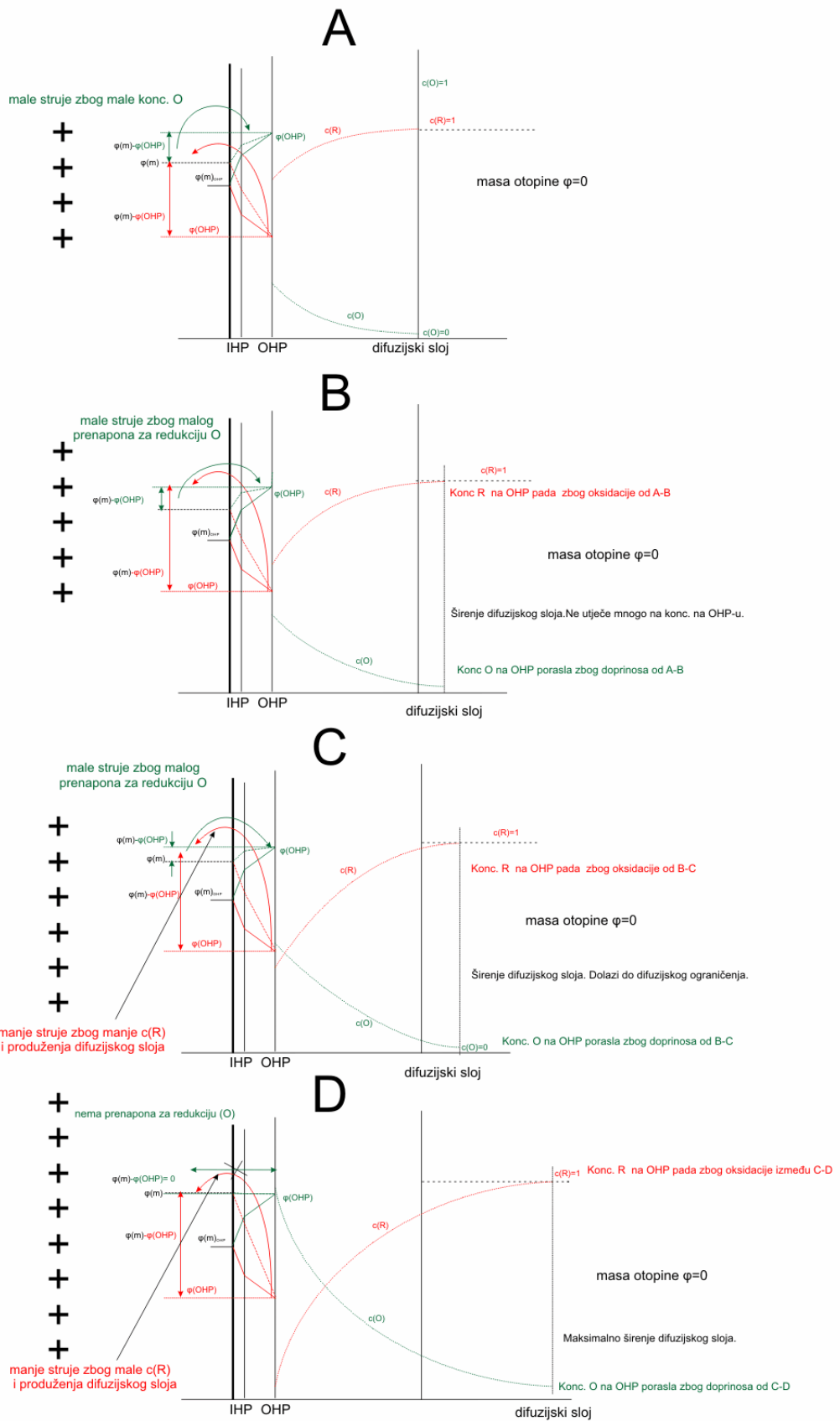


Slika 28. Ciklički voltamogrami snimljeni pri koncentraciji Fe(CN)_6^{4-} od $1,25 \times 10^{-3}$ M u otopinama KCl-a različite koncentracije

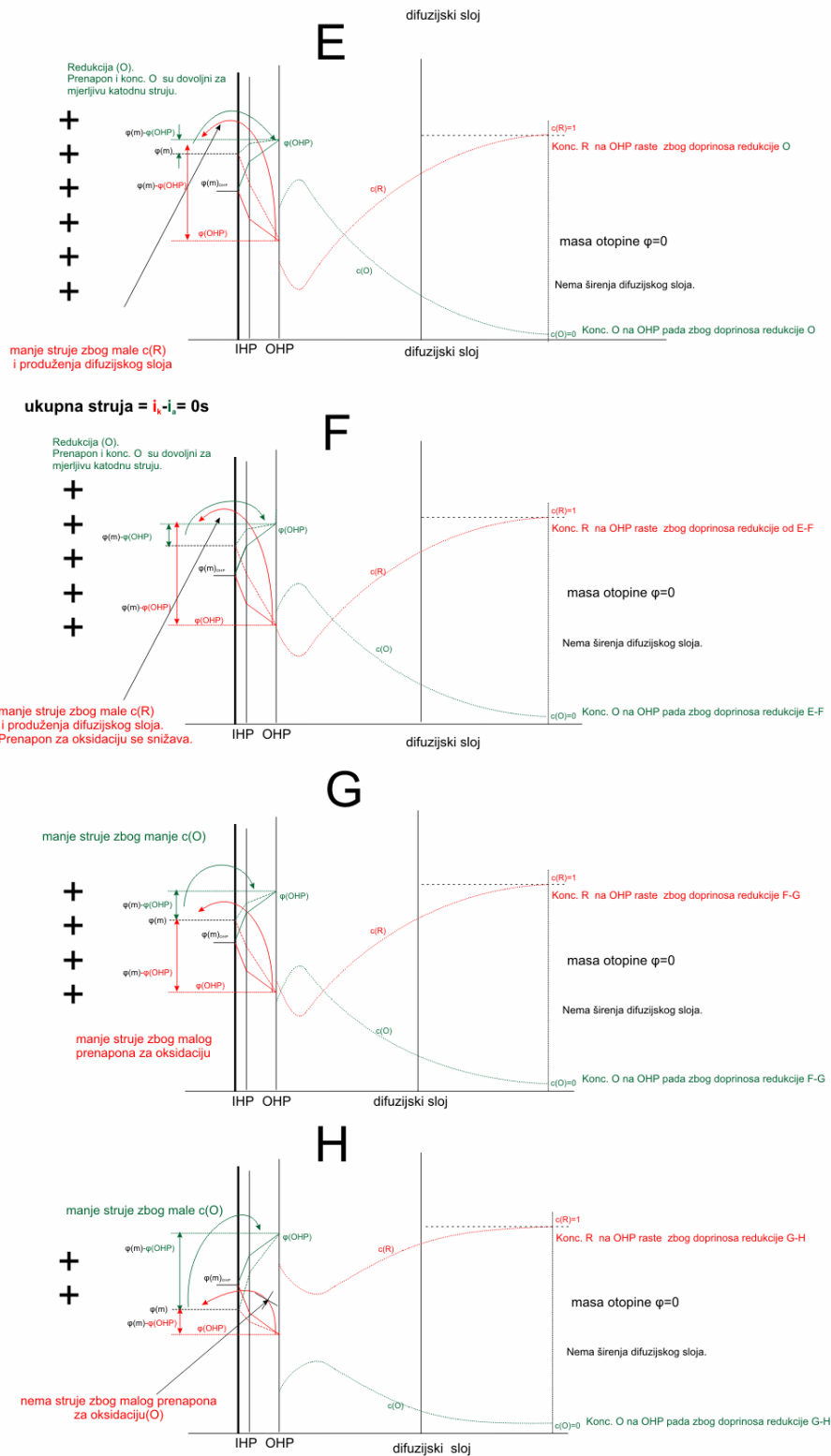


Slika 29. Položaj potencijala pri kojima su snimani spektri EIS

UKUPNE STRUJE SU ANODNE



UKUPNE STRUJE SU KATODNE



Slika 30. Koncentracijski profili oksidiranog i reduciranog oblika; promjena (pad) elektrodnog potencijala za katodnu i anodnu reakciju na različitim točkama (prema **Slici 29**) cikličkog voltamograma. Prikaz podrazumijeva prisutnost samo reduciranog oblika u otopini.

3.3. Razlike cikličkih voltamograma snimljenih pri različitim koncentracijama osnovnog elektrolita

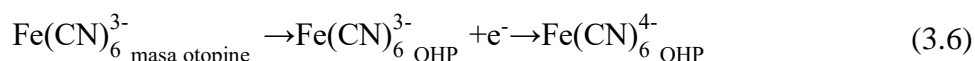
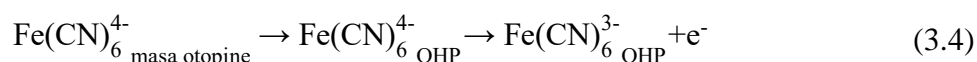
Budući je konstanta prijenosa elektrona (k^0) neovisna o koncentraciji osnovnog elektrolita (vidi poglavlje 3.1.), tada se fenomeni koji se javljaju pri različitim koncentracijama osnovnog elektrolita mogu svesti na dva parametra:

a) difuzija (koja je ovisna o koncentraciji osnovnog elektrolita).

b) (pre)napon (pad potencijala elektrode) potreban za odvijanje katodne/anodne reakcije.

U ovisnosti o ova dva parametra CV će imati specifičan oblik.

Elektrokemijske reakcije, kao i procesi (difuzije) koji se odvijaju u difuzijskom sloju se mogu prikazati slijedećom shemom reakcija:



Na ovim snimljenim CV-ima (**Slika 28**) se može izdvojiti 4 područja.

Prvo područje gdje anodna struja raste linearno (**Slika 28**; **Slika 29**: područje od A do B). Ovaj porast struje je neovisan o koncentraciji elektroaktivnih vrsta jer slijedi Butler-Volmerovu ovisnost. Doseg faradayske reakcije ovisi samo o konstanti heterogeneog prijelaza elektrona (k^0). Prema tome fluks je u ovom području konstantan (predviđa minimalnu promjenu debljine difuznog sloja), ukoliko se debljina difuzijskog sloja i koncentracijski gradijent ne mijenjaju u većem obujmu (Fickov 1. zakon).

$$J = D \frac{dc}{dx} = D \frac{c_0 - c_e}{dx} = [mol s^{-1} cm^{-2}] = [m^2 s^{-1}] \left[\frac{mol m^{-3}}{m} \right] \quad (3.7)$$

Ako je fluks konstantan, tada bi i struja trebala biti konstanta. No anodna struja raste. Rast anodne struje s povećanjem anodnog potencijala u ovom području je posljedica:

a) većeg doseg (broja izmjenjenih elektrona s elektrodom) oksidacije $Fe(CN)_6^{4-}$ po jedinici površine zbog većeg prenapona

b) prenapon katodne redukcije nastalog $Fe(CN)_6^{3-}$ na OHP-u oksidacijom smanjuje, čime se smanjuju i katodne struje što dovodi do porasta ukupnih anodnih struja, bez obzira na povećanje njihove koncentracije na OHP-u zbog nastanka putem oksidacije $Fe(CN)_6^{4-}$.

No, nagib ovog pravca je direktno ovisan o debljini difuzijskog sloja. Vidljivo je iz **Slike 28** da je linearno područje u većem području potencijala i s manjim nagibom to što je niža koncentracija osnovnog elektrolita. Naime, budući je struja rezultanta kompetivnosti (faktor Λ), između vrijednosti k^0 i difuzijskih faktora (sadržanih u nazivniku izraza 3.8), tada će za veće debljine difuzijskog sloja ona ovisiti o fluksu (J) $Fe(CN)_6^{4-}$ (donos na OHP), dok će za manje debljine difuzijskog sloja ona će više ovisiti o k^0 . Naravno, difuzijski faktori su ovisni o vremenu (brzina posmika).

$$\Lambda = \frac{k^0}{(Dfv)^{0,5}} \quad (3.8)$$

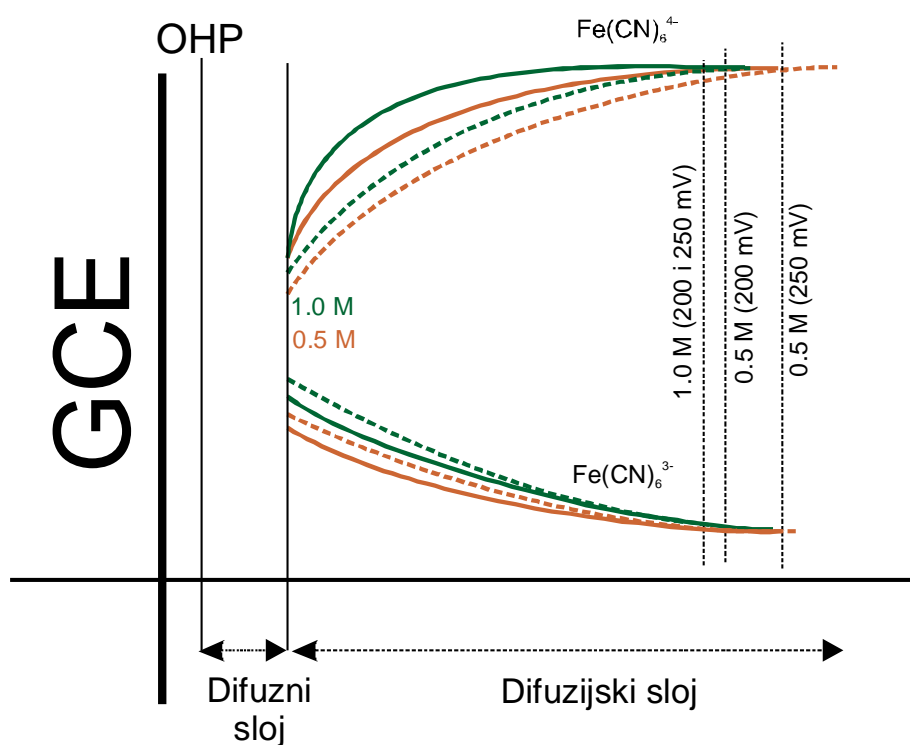
$$f = \frac{zF}{RT}$$

v - brzina posmika

D - koeficijent difuzije

Tako za konc. osnovnog elektrolita od 0,5 M i 1,0 M struja ovisna samo o k^0 . S obzirom da se s vremenom difuzijski sloj širi, njegovo širenje će biti manje pri većoj konc. osnovnog elektrolita. Tako će oko 250 mV (**Slika 28**: vrh pika), difuzijski sloj u 0,5 M otopini osnovnog elektrolita već biti takav da će HPE biti kontroliran i fluksom (J) $Fe(CN)_6^{4-}$ na OHP-u.

Ovaj efekt kasni kod 1,0 M otopine osnovnog elektrolita zbog sporijeg širenja difuzijskog sloja u konc otopinama, a sa nešto manjim konc. gradijentom $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, nego kod 0,5 M otopine, što se manifestira povećanjem anodne struje (bez pomaka potencijala strujnog pika) zbog većeg fluksa. Dakle, dva efekta kontroliraju povećanje anodne struje kod 1,0 M otopine KCl-a i oba su vezana za fluks (J) čestica. To su debljina sloja i konc. gradijent. U ovisnosti o odnosu ove dvije veličine će se vladati i struja. Tako će kod 0,5 M otopine konc. gradijent $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ biti veći, ali će duljina difuzijskog sloja isto biti veća. Konačan rezultat bit će manje struje i brži prestanak ovisnosti prema Butler-Volmerovoj ovisnosti.



Slika 31. Koncentracijski profili $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ i $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ u difuzijskom sloju za dvije konc. osnovnog elektrolita i pri različitim prenaponima sa **Slike 28** (iz **Slike 29**: točka A za 200 mV i točka B za 250 mV). Isprekidane crte prikazuju koncentracijski profil pri 250 mV.

Prije početka porasta anodne struje oksidacije $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, prenapon za redukciju $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ je velik, no njegova konc. na OHP-u je minimalna. Sav $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, u ovim otopinama, koji se nalazi na OHP-u potječe od reakcije oksidacije. Budući nema difuzijske ograničenosti

(prvenstveno se misli na $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ iz mase otopine ka OHP-u) i s obzirom da s vremenom prenapon za katodnu reakciju biva sve manji, to anodna struja raste s pozitiviranjem prenapona.

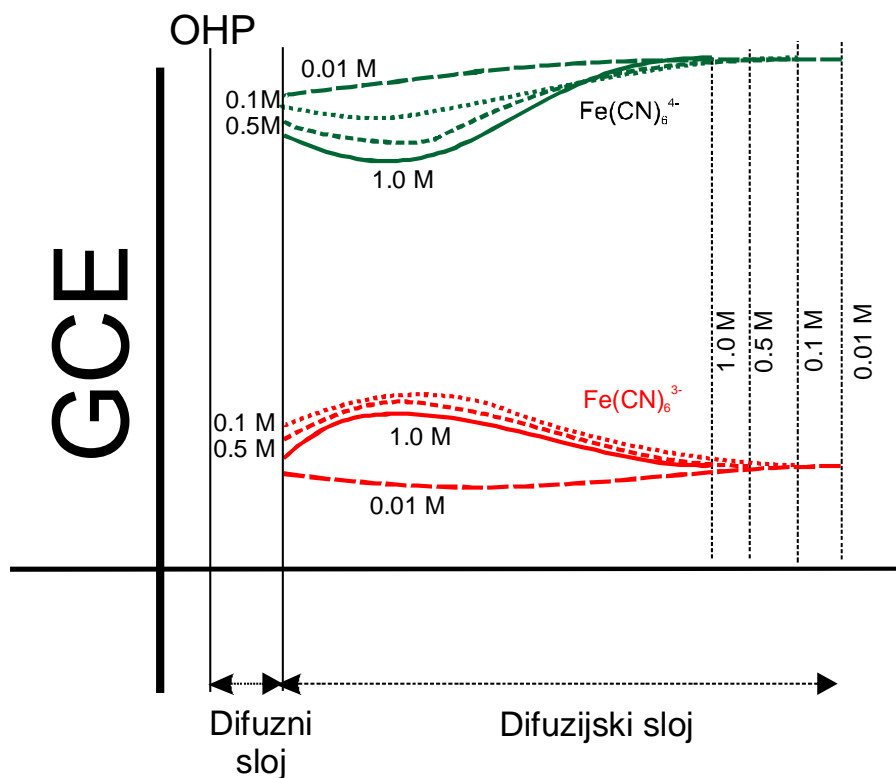
Kod otopine s konc. osnovnog elektrolita od 0,1 M, difuzijski sloj je deblji što uzrokuje manji fluks (J) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ka OHP-u i slijedno manje struje u poredbi s višim konc. osnovnog elektrolita (**Slika 28**). Posljedica ovog donosa, je ta da na OHP-u ima manje $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ nego li se može oksidirati prema k^0 . Ovo uvjetuje da se oksidacije događa kroz šire područje potencijala jer je konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na OHP-u direktno ovisna o proširenju difuzijskog sloja.

Nadalje, može se primijetiti da je pri ovoj konc. osnovnog elektrolita elektrokemijska reverzibilnost manja. S obzirom da je k^0 ista za sve konc. osnovnog elektrolita, tada su razlozi ireverzibilnosti u difuzijskim fenomenima, odnosno u dominaciji veličina iz nazivnika u izrazu 3.8.

Za utjecaj na ovo područje, važno je promotriti i područje između točki H (**Slika 29**) i početka anodne oksidacije (početak rasta anodne struje).

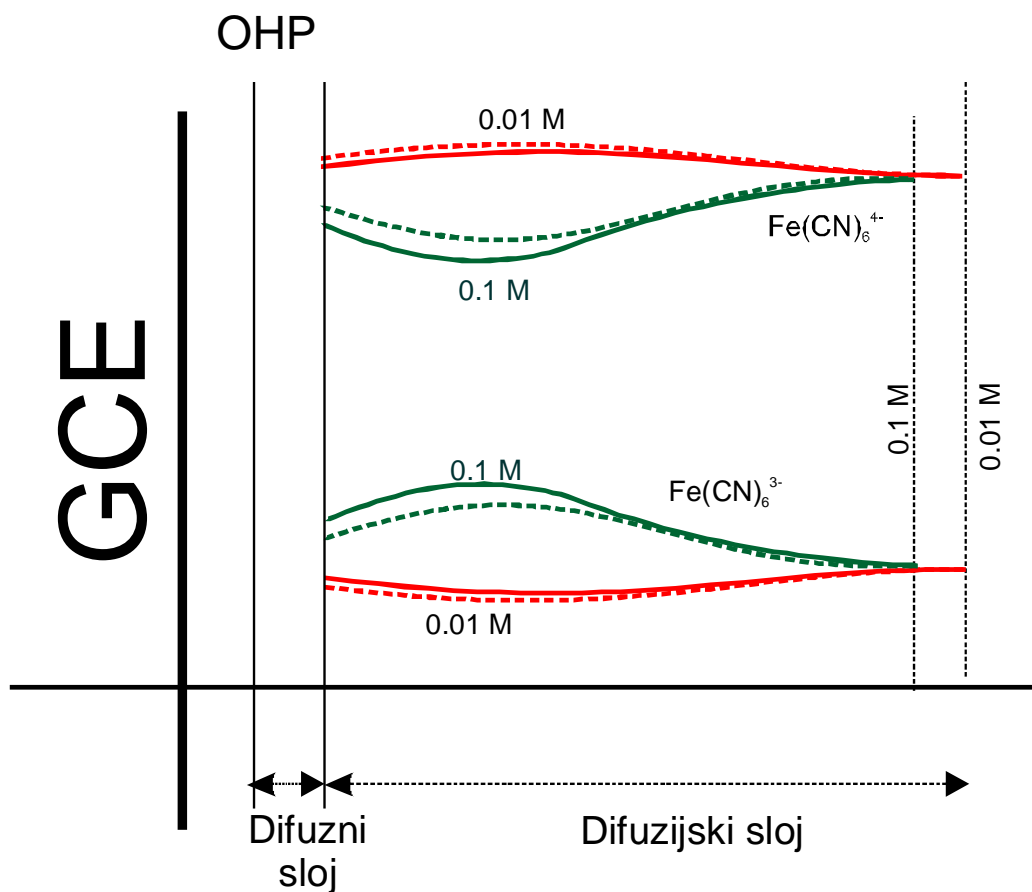
Tako su struje u "anodnoj" grani u ovom području najveće za 0,01 M otopinu KCl-a.

Kako je pri nižim konc. KCl-a difuzijski sloj najdulji, to proizlazi da je i konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ u točki H (**Slika 29**) najmanja za 0,01 M otopinu KCl-a (**Slika 32**). Ovo ne znači da je redukcija potpunija, već sugerira da je spomenuto, posljedica produljenja difuzijskog sloja. S obzirom da se na ovim prenaponima ne odvija značajnija oksidacija $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, to su sve promijene ukupnih struja direktno posljedica dosega (broja izmjenjenih elektrona) katodne reakcije. Tako će porast anodnih struja u ovom području, značiti manju katodnu redukciju $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Dodatni dokaz ovoj tvrdnji su vrijednosti struja CV-a (iz **Slike 28**) u ovom području za sve konc. osnovnog elektrolita, a koje su negativne, što sugerira da je ukupna struja-katodna).



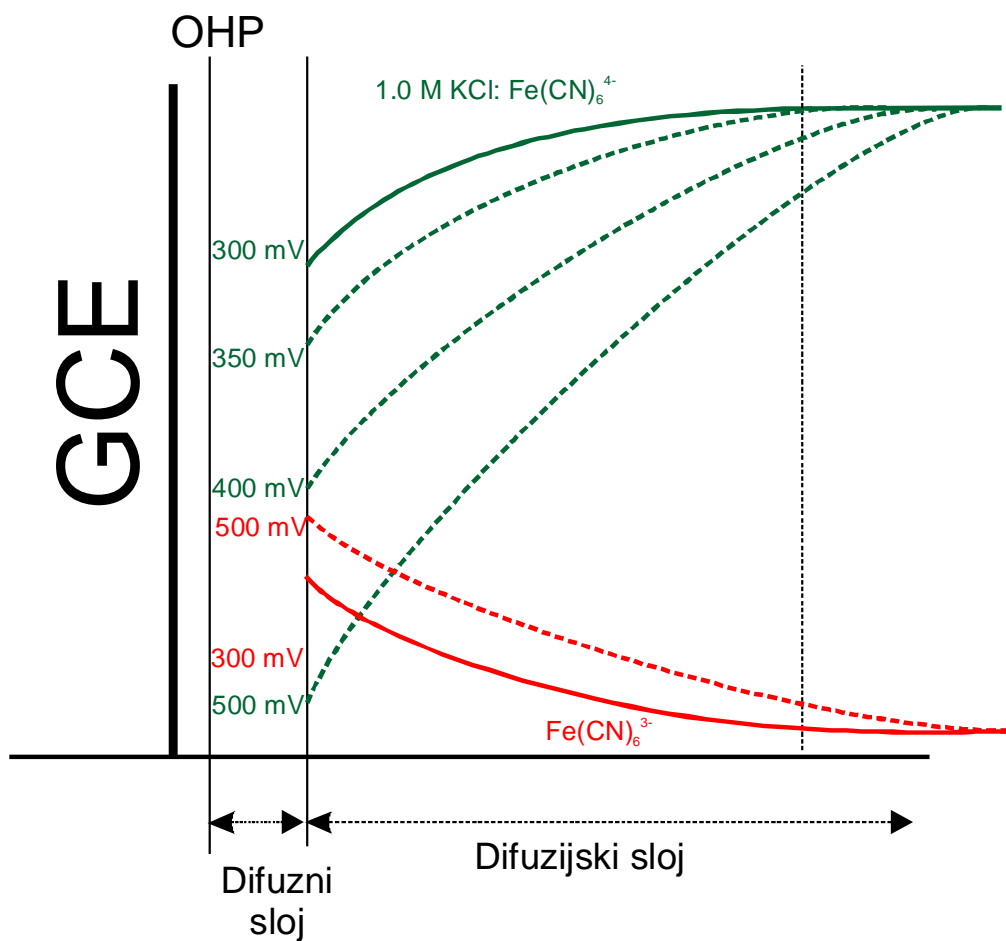
Slika 32. Koncentracijski profili Fe(CN)_6^{4-} i Fe(CN)_6^{3-} u difuzijskom sloju za različite konc. osnovnog elektrolita za točku H

Za konc. od 0,1 M do 1,0 M postoji inverzna ovisnost, odnosno trend povećanja katodnih struja, a koja je direktno proporcionalna smanjenju konc. osnovnog elektrolita. Naime, kod većih konc. osnovnog elektrolita, nema potpune redukcije Fe(CN)_6^{3-} pri mjerenoj brzini posmika. Ona je potpunija (glede OHP-a) što je konc. KCl-a veća (vidi položaj katodnih pikova na **Slici 28** i vrijednosti katodnih struja u području E-H na **Slici 29**), ali je debljina difuzijskog sloja tolika da je mogući donos Fe(CN)_6^{3-} na OHP difuzijom. To se i događa i anodnoj grani CV-a u području potencijala od H do A. Prema tome, katodne struje u ovom dijelu "anodne" grane će biti direktno ovisne o difuziji Fe(CN)_6^{3-} (**Slika 33**).



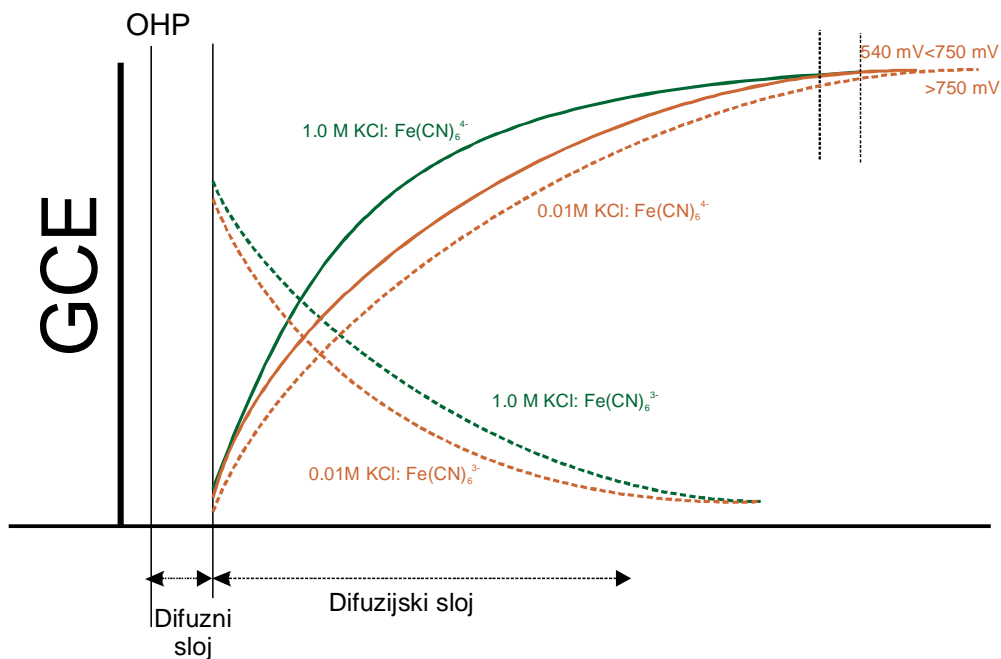
Slika 33. Promjena koncentracijskog profila Fe(CN)_6^{4-} i Fe(CN)_6^{3-} u difuzijskom sloju za različite konc. osnovnog elektrolita za točke H (puna crta) do točke A (isprekidana crta)

Drugo područje (područje C do D-**Slika 34**) je područje anodnije od anodnog strujnog vrha. Od anodnog strujnog vrha na ukupnu struju utječe samo donos Fe(CN)_6^{4-} , budući je prenapon za katodnu redukciju Fe(CN)_6^{3-} mali. U ovom području se difuzijski sloj za 1,0 i 0,5 M otopinu osnovnog elektrolita jako brzo širi, što uzrokuje nagli pad struje. Ovdje se sustav vlada prema Cottrellovoj ovisnosti (struja opada obrnuto proporcionalno korijenu vremena). Ovaj pad je linearan do 500 mV (**Slika 28**).



Slika 34. Promjena koncentracijskog profila $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ i $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ u difuzijskom sloju za konc. osnovnog elektrolita od 1,0 M za različite prenapone od točke C do D.

Između 540 mV i 750 mV konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na OHP-u za 0,01 M i 1,0 M otopinu je ista (**Slika 35**). No nakon 750 mV, s sniženjem konc. osnovnog elektrolita, difuzijski sloj se nastavlja širiti (struja i dalje opada) dok za 1,0 M otopinu ovaj proces prestaje (struje postaju konst.)-vidi **Sliku 28**.



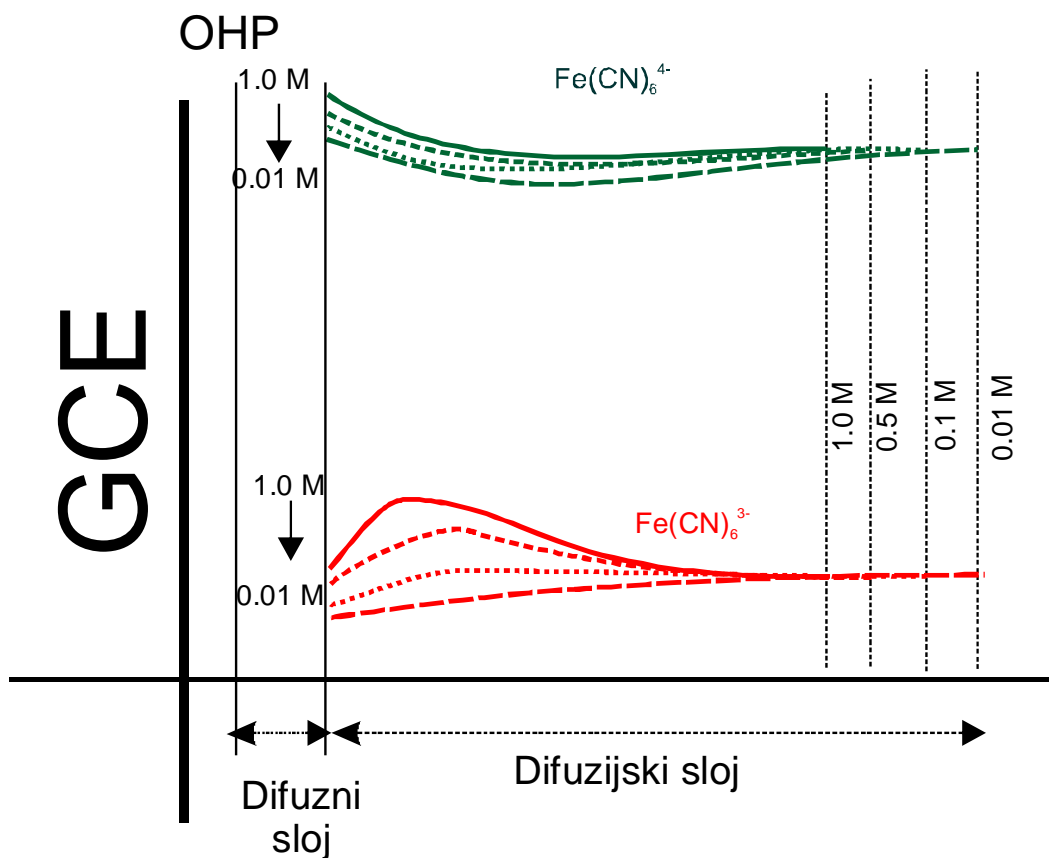
Slika 35. Promjena koncentracijskog profila $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ i $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ u difuzijskom sloju za konc. osnovnog elektrolita od 1,0 M i 0,01 M za različite prenapone od točke C do D

Na osnovu objašnjenog može se zaključiti da osnovni elektrolit ima ulogu sprječavanja "beskonačnog" širenja difuzijskog sloja, i stalnog donosa $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na OHP, što za posljedicu ima oštrij zvonasti oblik anodnog dijela CV-a.

Budući je na anodnom povratnom potencijalu (točka D), konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ minimalna, a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ maksimalna, tada je katodna redukcija $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ jedina reakcija koja se može događati. Budući je prenapon za ovu reakciju mali, to se ona ne događa. Također zbog male konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na OHP-u, ne događa se niti anodna oksidacija.

Negativiziranjem prenapona raste vjerojatnost katodne redukcije, no zbog njegove male vrijednosti, ukupna struja u katodnoj grani od točke D do početka rasta (treće područje) katodnog strujnog pika je anodna. Ovo sugerira da je u ovom području rezultanta struja posljedica anodnog procesa, a koji je difuzijski kontroliran. Za konc. osnovnog elektrolita od 0,5 M i 1,0 M ova redukcija počinje 340 mV i 375 mV, slijedno. Razlozi ovog pomaka se mogu naći u difuzijskim uvjetima koji kontroliraju anodnu oksidaciju $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Difuzijski sloj je to

uži što je konc. osnovnog elektrolita veća (no i koeficijent difuzije D je manji u konc. otopinama zbog mogućih međumolekulskih privlačenja/odbijanja $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ i iona osnovnog elektrolita). Ovo za posljedicu ima da je u 1,0 M otopini osnovnog elektrolita konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (fluks iz mase ka OHP-u-imati na umu da je u otopini "neiscrpan" izvor $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ budući je njegova konc. $1,25 \times 10^{-3}$ M) je nešto veći nego li za 0,5 M otopinu (Slika 36). Kao posljedica javlja se veći doprinos anodne struje oksidacije $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ukupnoj struji, pa je i struja u ovom području anodnija s porastom konc. osnovnog elektrolita. Ovo za posljedicu ima i porast konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ na OHP-u, što konačno dovodi do ranijeg porasta katodne struje kada se sustav približi formalnom potencijalu.



Slika 36. Koncentracijskog profila $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ i $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ u difuzijskom sloju za različite konc. osnovnog elektrolita od točke D do E.

U slučaju otopine s konc. osnovnog elektrolita od 0,1 M, katodna struja počinje biti mjerljiva tek kada je prenapon za anodnu reakciju mali (niže od 200 mV).

Prema tome, i ovdje je vidljiv efekt "štita" osnovnog elektrolita koji zadržava nastali $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, što u konačnici omogućava reverzibilnije ponašanje.

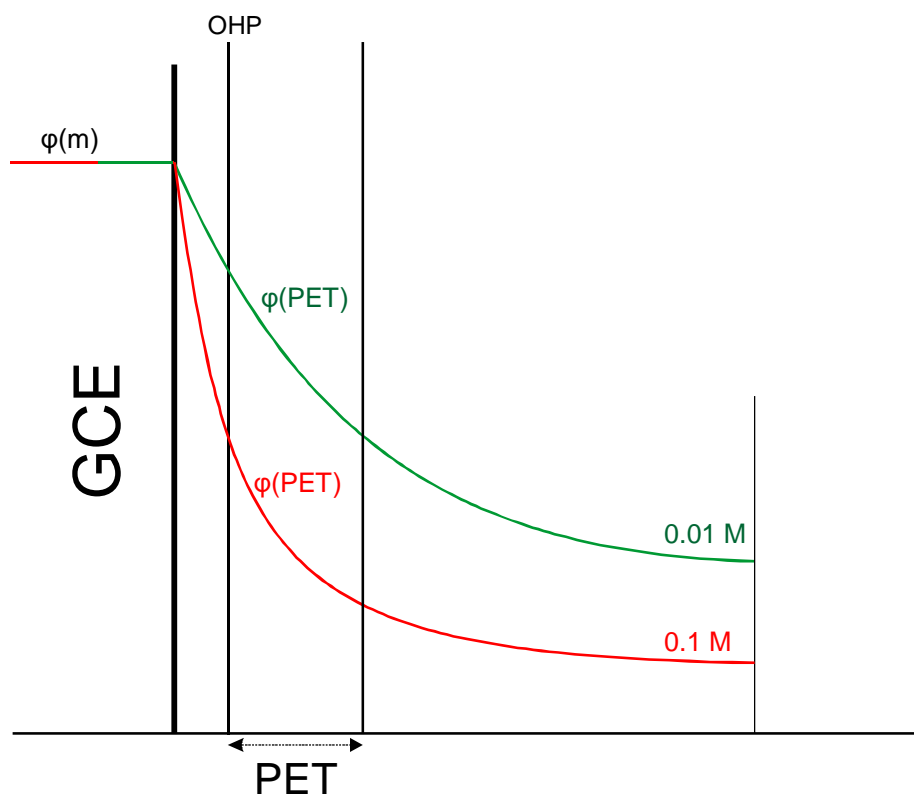
Pri najnižoj konc. osnovnog elektrolita ovo područje je obilježeno manjom vrijednosti struja u katodnoj grani (ukupne struje su anodne), sugerirajući ne veću anodnu oksidaciju u prethodnom području, već proširenje difuzijskog sloja (napomenuli smo da se iz **Slike 35** vidi da nisu postignuti stacionarni uvjeti za 0,01 M otopinu KCl-a). Kada se sustav približi formalnim potencijalima redukcije $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ tada se ona javlja kao difuzna struja kroz ostatak katodne grane CV-a.

Četvrto područje CV-a se nalazi na katodnim potencijalima (točke G do H) gdje se događaju isti procesi kao u drugom području. Ono što je vidljivo da je pri višim konc. osnovnog elektrolita pad katodne struje mnogo brži zbog osiromašenja OHP-a sa $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Ujedno, pri mjerenoj brzini posmika, prijenos mase difuzijom je zanemariv. Difuzne struje su vidljivije kod 0,1 M otopine osnovnog elektrolita indicirajući produženje difuzijskog sloja, dok je za 0,01 M otopinu na snazi difuzna kontrola bez postizanja stacionarnog stanja.

3.4. Fenomeni u razrijeđenim otopinama osnovnog elektrolita koji utječu na kinetiku heterogenog prijelaza elektrona (HPE)

Iako su na početku ovih razmatranja istaknuti uvjeti pod kojima će se fenomeni objašnjavati, ovdje ćemo objasniti fenomene koje se događaju zbog različite konc. osnovnog elektrolita na osnovu fenomena migracije i "*tunneling electron transfer*" fenomena.

Kod ovog razmatranja važno je razumjeti fenomene vezane za pad potencijala u ovisnosti o udaljenosti od površine elektrode.



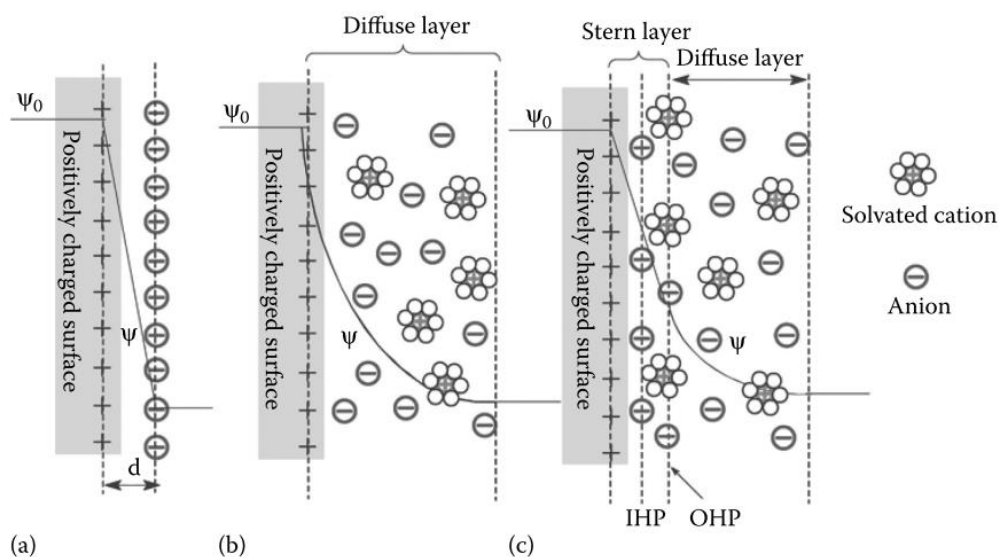
Slika 37. Pad potencijala elektrode u ovisnosti o konc. osnovnog elektrolita

Na Slici 37 prikazan je pad potencijala za dvije konc. osnovnog elektrolita. PET ("*plane of electron transfer*") simbolizira udaljenost od elektrode s koje je moguć transfer elektrona s elektroaktivne vrste na elektrodu i obrnuto. Za HPE potrebno je razviti dovoljnu razliku potencijala na PET. Kao što je vidljivo ona je to veća što je konc. osnovnog elektrolita viša. Kod nižih konc. osnovnog elektrolita samo mali dio razlike potencijala je razvijen. Ovo znači da je potrebno povećati razliku potencijala između potencijala membrane $\varphi(m)$ i vrijednosti potencijala membrane na PET-u tj. $\varphi(\text{PET})$ što u ovim uvjetima znači povećavanje elektrodnog potencijala, a što se manifestira kao povećanje prenapona za HPE. Tijekom ovog povećavanja prenapona dolazi do migracije kontra-iona osnovnog elektrolita ka površini elektrode, što uzrokuje veći pad potencijala pri njoj površini, te na takav način otopina postaje koncentriranija pri površini elektrode u odnosu na njenu masu.

Drugi efekt koji se javlja kod niske konc. osnovnog elektrolita je da se povećanjem prenapona snižava konc. elektroaktivne vrste u PET ravni zbog efekta migracije. Budući da ne postoji dovoljno elektrolita da kompenzira jakost električnog polja to će elektroaktivne vrste u točki PZC elektrode (point of zero charge) migrirati od elektrode, što će uzrokovati manji doseg reakcije HPE (Levichev efekt).

Zanimljivo je da je objašnjenje ovih efekata dano za Guy-Chapmanov model dvosloja. Ukoliko se uključi Stern-Guy-Chapmanov model (SGC) postoji nekoliko nedostataka. Naime, prema SGC modelu, pad potencijala elektrode do OHP-a (tj. do PET-a) je kontroliran samo prirodom otapala i eventualnom specifičnom adsorpcijom na IHP-u (**Slika 38 c**). Prema tome, na veći pad potencijala mogu utjecati i fenomeni specifične adsorpcije vrsta na površini elektrode, a koji su poznati pod imenom Frumkinovi efekti [5].

Stoga pri tumačenju pojava dosta je važno naglasiti koji se model dvosloja koristio.



Slika 38. Shematski prikaz a) Helmholtzovog modela dvosloja; b) Guy-Chapmanovog modela dvosloja, c) Stern-Guy-Chapmanov model dvosloja

3.5. Impedancijska mjerenja

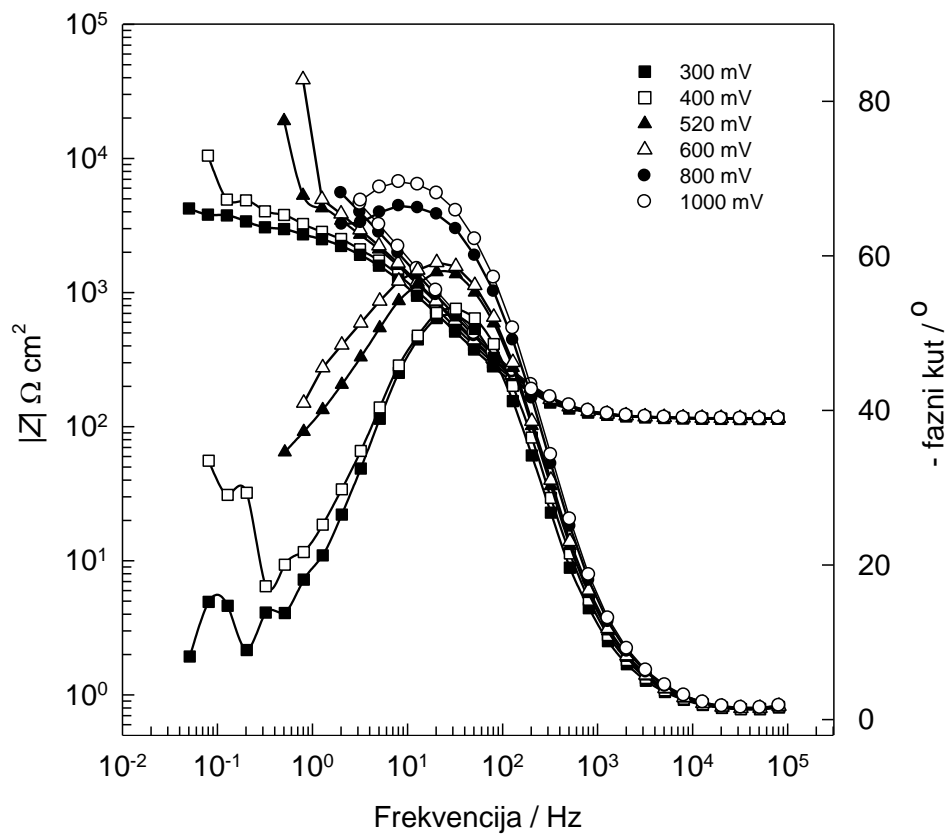
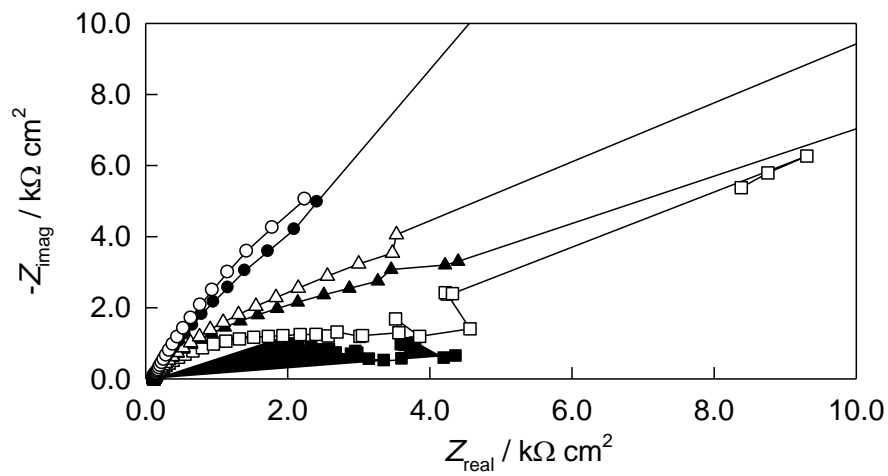
Impedancijski spektri (**Slike 39-41**) su snimljeni na različitim anodnim potencijalima, a koje su određeni prema snimljenim CV (**Slika 28**) za različitu konc. osnovnog elektrolita. Rezultati dobiveni modeliranjem s EEC (**Shema 1**) se nalaze u **Tablicama 4-7**.

Spektri se sastoje od dvije vremenske konstante od kojih je jedna odgovorna za HPE, dok je druga odgovorna za difuzijske procese. Na osnovu vrijednosti n u drugoj vremenskoj konst. koja opisuje difuziju, anodni dio CV-a je podijeljen u tri područja.

1. Dio gdje je $n \approx 0,5$
2. Dio gdje je $0,5 < n < 1$
3. Dio gdje je $n \approx 1$

Ove vrijednosti n nam govore o tome koliko su elektrokemijski procesi pod utjecajem difuzije. Ukoliko je $n \approx 1$ sustav se ponaša kao kondenzator, te možemo reći da je debljina difuzijskog sloja maksimalne duljine da je sustav u stacionarnom stanju, te je reakcija HPE ograničena i kontrolirana količinom elektroaktivne vrste koja dolazi do OHP-a. Količina elektroaktivne vrste koja dolazi na OHP je minimalna te se sustav u tom slučaju ponaša najbližije EDLC modelu (ukoliko zanemarimo sporedne elektrodne reakcije –npr. OER).

Na **Slikama 39 i 41** prikazani su spektri snimljeni do različite frekvencije, ovisno o pojavi "šuma". Što je potencijal na kojemu su snimljeni spektri bio pozitivniji, šumovi su se pojavljivali na višim frekvencijama.

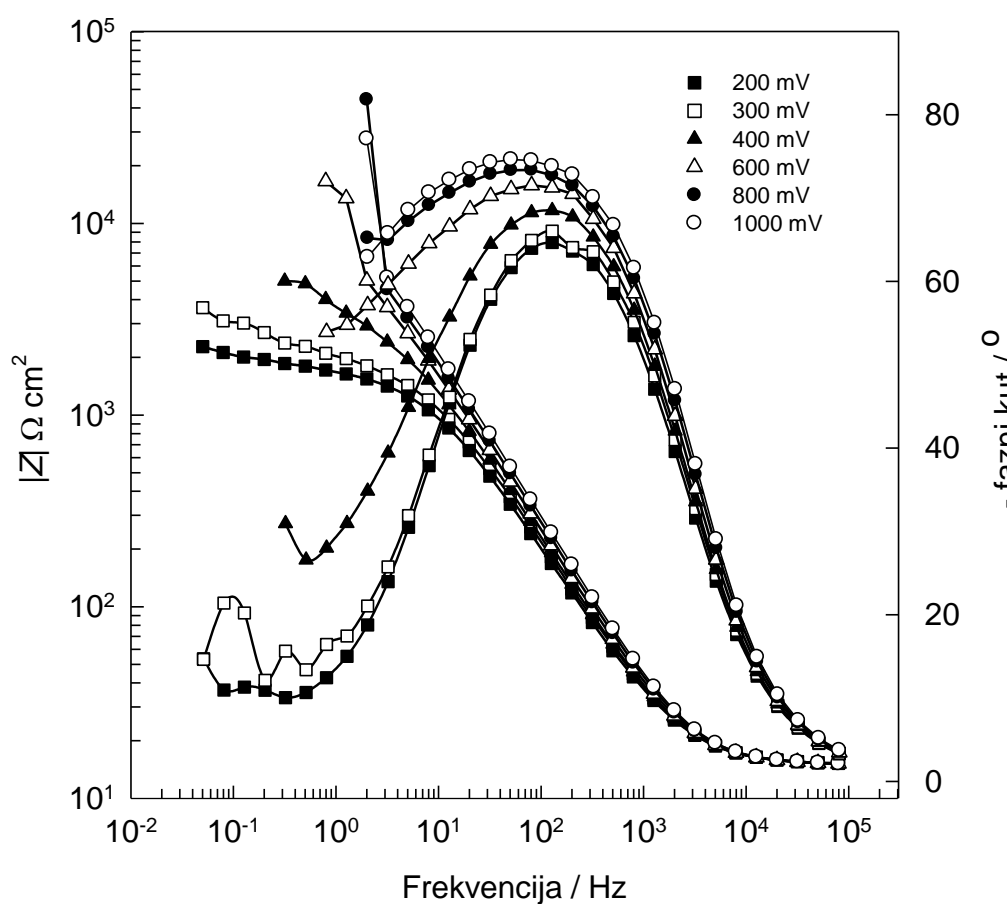
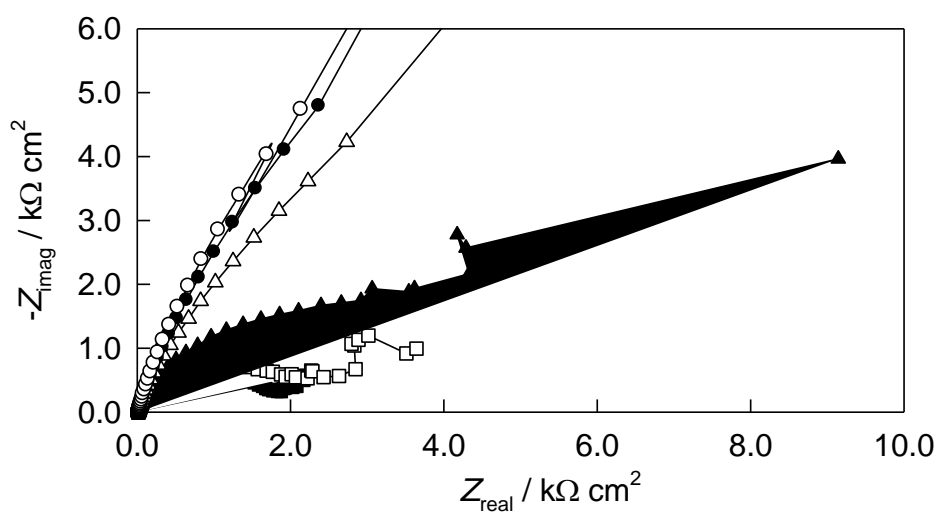


Slika 39. Impedancijski spektri snimljeni u otopini osnovnog elektrolita koncentracije 0,01 M u prisutnosti $1,25 \times 10^{-3}$ M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na različitim prenaponima.

Tablica 4. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog strujnog kruga (EEC) za impedancijske spektre prikazane na **Slici 39**, dobiveni modeliranjem sa strujnim krugom prikazanim na **Shemi 1**

potencijal /mV	bez šuma do f (Hz)	R_s (Ω)	Q_{dl} ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^n$)	n	R_{ct} (Ω)	C (μF)	Q ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^n$)	n	R (Ω)
300	0,5	114	26,2	0.82	2 447	14,5	827	0,39	3000
400	0,25	114	21,6	0.84	2 282	12,7	250	0,45	4000
520 (anodni pik)	0,63	115	20,2	0.84	3 749	12,3	90	0,57	14 309
600	1,25	115	19,7	0.83	4 310	11,8	59	0,57	27 239
700	2,00	115	17,8	0.84	4 282	10,9	18	0,61	18 858
800	2,00	115	17,7	0.84	10 220	12,7	12	0,64	36 000
900	2,50	115	16,9	0.84	17 107	13,4	6	0,67	20 045
1000*	2,50	115	16,6	0.84	26 135	14,1	112	0,06	71 255

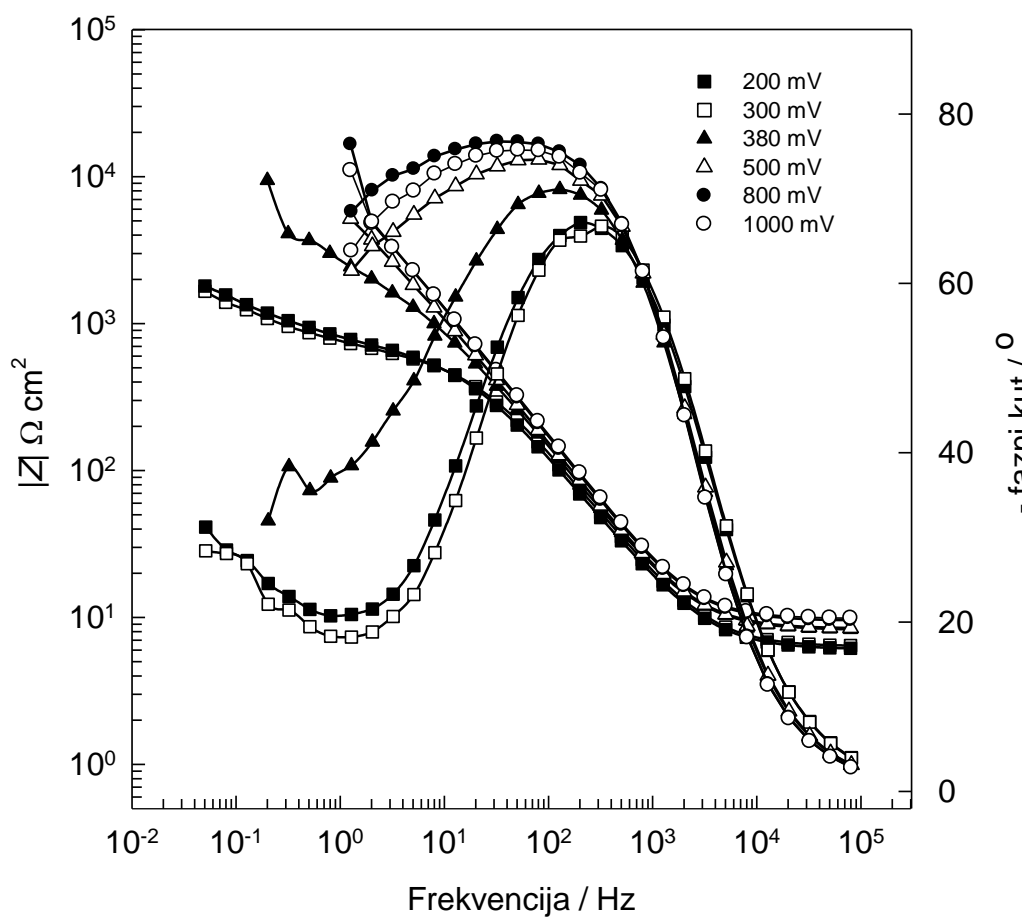
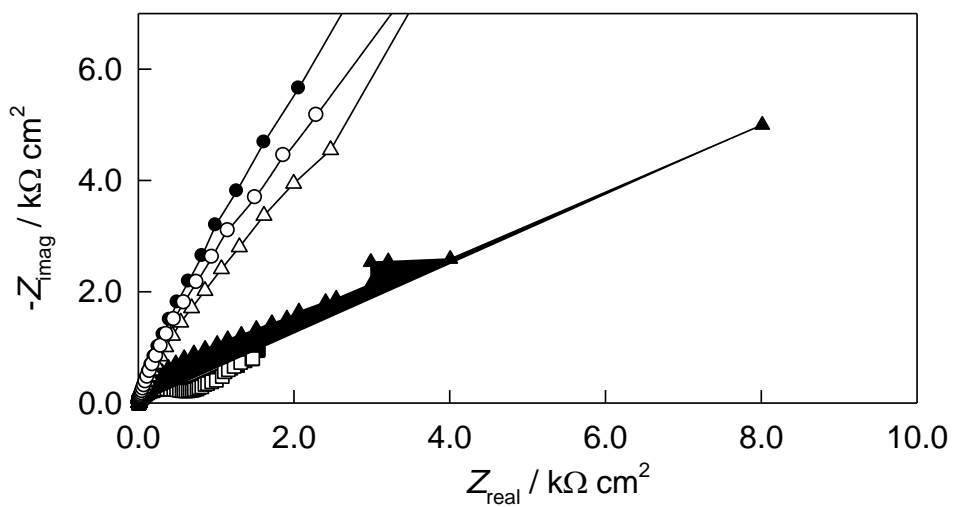
*Vjerovatno O₂



Slika 40. Impedancijski spektri snimljeni u otopini osnovnog elektrolita koncentracije 0,1 M u prisutnosti $1,25 \times 10^{-3}$ M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na različitim prenaponima

Tablica 5. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog strujnog kruga (EEC) za impedancijske spektre prikazane na **Slici 40**, dobiveni modeliranjem sa strujnim krugom prikazanim na **Shemi 1**

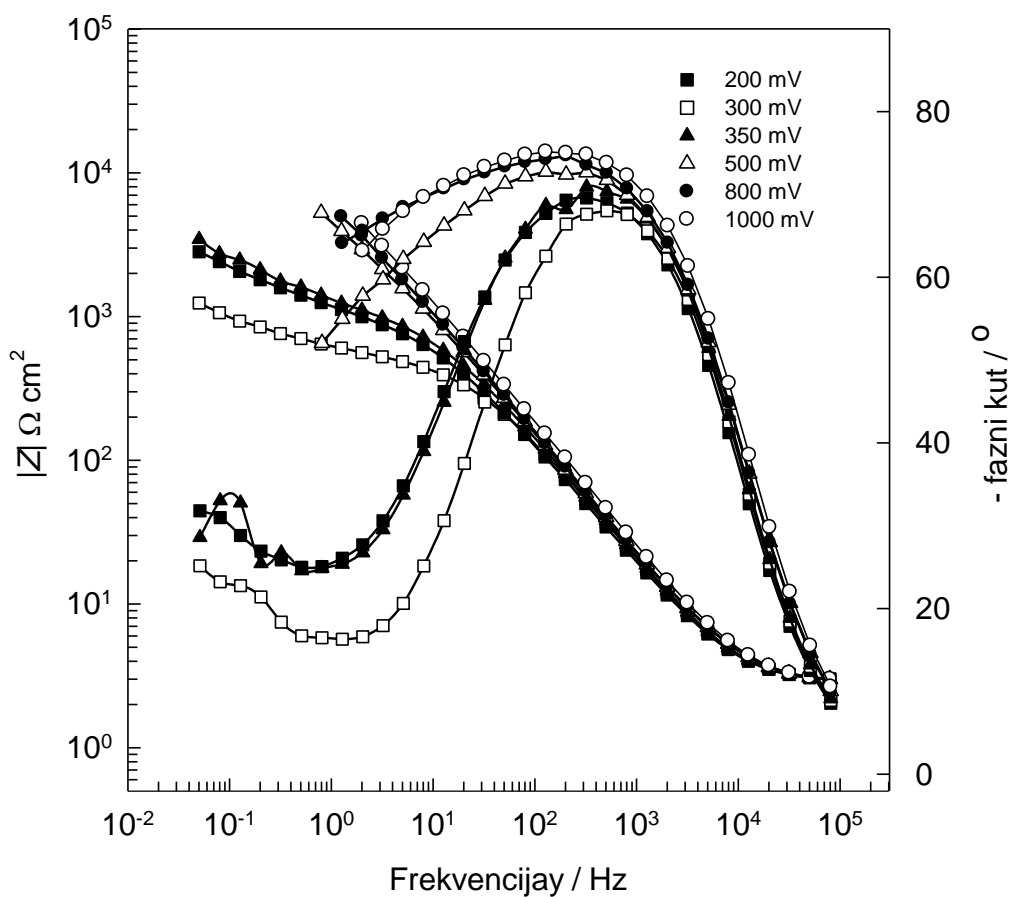
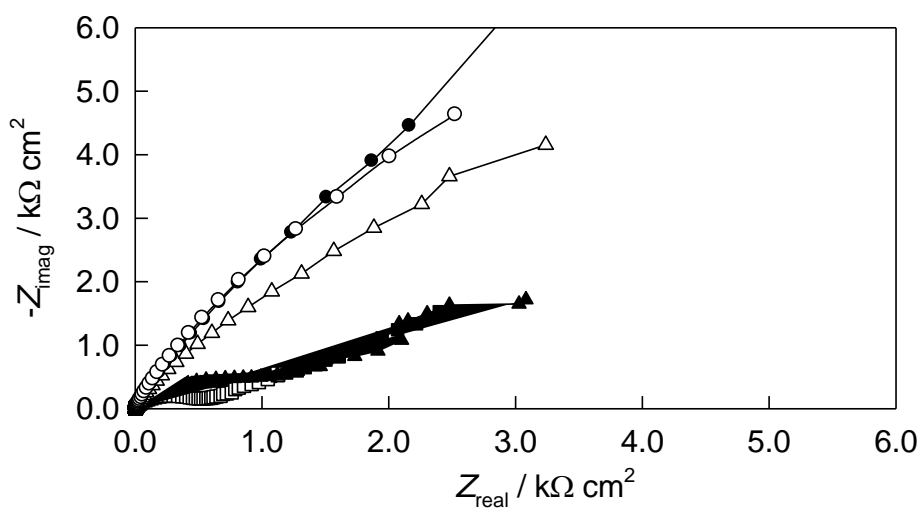
potencijal /mV	bez šuma do f (Hz)	R_s (Ω)	Q_{dl} ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^n$)	n	R_{ct} (Ω)	C (μF)	Q ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^n$)	n	R (Ω)
200	0,05	15	23,3	0,83	1 633	11,9	2 311	0,47	-
300	0,05	15	19,9	0,84	1 812	10,5	850	0,47	4000
400 (anodni pik)	0,30	15	18,1	0,84	3 097	10,4	187	0,57	14 772
500	1,25	15	17,0	0,85	4 526	10,8	48	0,68	12 553
600	2,00	15	15,9	0,85	6 643	10,7	14	0,84	11 733
700	2,50	15	15,1	0,86	10 014	11,1	9	0,88	15 747
800	2,50	15	14,0	0,86	11 233	10,3	7,1	0,90	15 000
900	3,00	15	13,3	0,86	14 618	10,1	6,2	0,90	12 964
1000	3,10	15	15,4	0,87	16 057	12,5	5,2	0,98	9 747
u čistom KCl-u na 1000	0,05	20	16,0	0,88	17 093	13,4	10,8 (8 μF)	0,80	27 181



Slika 41. Impedancijski spektri snimljeni u otopini osnovnog elektrolita koncentracije 0,5 M u prisutnosti $1,25 \times 10^{-3}$ M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na različitim prenaponima

Tablica 6. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog strujnog kruga (EEC) za impedancijske spektre prikazane na **Slici 41**, dobiveni modeliranjem sa strujnim krugom prikazanim na **Shemi 1**

potencijal /mV	bez šuma do f (Hz)	R_s (Ω)	Q_{dl} ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^n$)	n	R_{ct} (Ω)	C (μF)	Q ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^n$)	n	R (Ω)
200	0,05	6,0	30,7	0,86	601,8	16,0	1 290	0,48	-
300	0,05	6,3	26,8	0,87	576,4	14,3	1 419	0,51	10 733
380 (anodni pik)	0,25	8,2	24,0	0,87	1 773	14,9	167,5	0,57	15 030
500	1,25	8,4	22,4	0,88	5 482	16,8	15,8	0,78	17 397
600	1,60	9,2	21,2	0,88	11 147	17,4	5,4	0,96	17 886
700	-	-	-	-	-	-	-	-	-
800	1,60	9,5	18,9	0,89	14 394	16,1	3,9	1	18 949
900	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1000	1,60	9,8	18,5	0,89	10 956	15,2	6,4	1(f)	13 090



Slika 42. Impedancijski spektri snimljeni u otopini osnovnog elektrolita koncentracije 1,0 M u prisutnosti $1,25 \times 10^{-3}$ M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na različitim prenaponima

Tablica 7. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog strujnog kruga (EEC) za impedancijske spektre prikazane na **Slici 42**, dobiveni modeliranjem sa strujnim krugom prikazanim na **Shemi 1**

potencijal /mV	bez šuma do f (Hz)	R_s (Ω)	Q_{dl} ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^n$)	n	R_{ct} (Ω)	C (μF)	Q ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^n$)	n	R (Ω)
200	0,05	2,8	33,1	0,84	835,1	16,7	760	0,45	-
300	0,05	2,8	28,2	0,85	475,6	13,2	1 967	0,47	7 909
350 (anodni pik)	0,05	2,8	26,5	0,85	911	13,8	602	0,49	20 607
400	0,05	2,8	29,2	0,84	1 812	16,7	179	0,54	17 226
500	0,80	2,8	27,3	0,84	3 234	17,2	38	0,64	19 440
600	1,25	2,8	25,6	0,85	5 321	18,0	18	0,63	41 704
700	-	-	-	-	-	-	-	-	-
800	1,25	2,8	22,2	0,86	5 934	16,0	14	0,69	42 077
900	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1000	1,50	2,8	20,1	0,86	6 467	14,4	9	0,82	13 400

U prvom području ($n \approx 0,5$) vidljivo je da porastom konc. osnovnog elektrolita pada i vrijednost R_{CT} . R_{CT} obuhvaća prijenos elektrona za reverzibilnu reakciju, odnosno za reakcije (3.9) i (3.10).



Općenito, R_{CT} je to niži s porastom konc. osnovnog elektrolita. Razlozi ove ovisnosti leže u činjenici da je s povećanjem konc. osnovnog elektrolita veći pad potencijala elektrode u zoni PET ($\varphi(\text{elektrode}) - \varphi(\text{PET})$). Dakle, EIS mjerenja registriraju reverzibilnu struju (unutar PET) prema reakcijama 3.9 i 3.10 (iako EIS radi tako da "mjeri"-proračunava impedanciju). *(Teza: Za visoke konc. osnovnog elektrolita difuzijski koeficijent bi trebao biti manji (zbog težeg "probijanja" heksacijanoferatnih iona kroz takvu otopinu). Budući da EIS spektri se mjere s pereturbacijom potencijala oko odabranog potencijala, tada kao posljedicu imamo smanjenju mogućnost difuzije produkata oksidacije/redukcije od/ka PET ka otopini čime je i veći doprinos katodne/anodne reakcije u ukupnom prijelazu elektrona što se manifestira kao pad R_{CT} .)*

Za sve koncentracije elektrolita, pri nižim frekvencijama, vrijednost n u konstantnom faznom elementu (Q) druge vremenske konstante ima vrijednost karakterističnu za difuzijske procese tj. oko 0,5. No, postoje male razlike u njegovoj vrijednosti kada su mjerenja vršena pri različitoj konc. osnovnog elektrolita. Naime, pri višoj konc. osnovnog elektrolita zbog male debljine difuzijskog sloja, omogućava se puno veći fluks (J) heksacijanoferatnih vrsta. U ovom slučaju vrijednost n u drugoj vremenskoj konstanti je bliži 0,5. Tako za 0,5 M otopinu KCl-a ima vrijednost 0,48 i 0,50. Kod nižih koncentracija osnovnog elektrolita, difuzijski sloj je znatno deblji, što za posljedicu ima detekciju difuzijskih fenomena na nešto nižim frekvencijama, ali i odstupanje vrijednosti n ka nižim vrijednostima (n za 0,01 M otopinu KCl-a je 0,39 i 0,45)

Sve izloženo navodi na zaključak da struja u prvom području **nije ograničena** difuzijskim procesima, budući se u ovom području sustav vlada prema Butler-Volmerovoj ovisnosti, odnosno ne ovisi o konc. elektroaktivne tvari na PET-u, jer je njena konc. na njemu konstantna. Ovo znači da eventualno podebljanje difuzijskog sloja nema efekta na broj izmijenjenih elektrona. Ovo je posebno uočljivo na snimljenim CV-ima pri konc. osnovnog elektrolita od 0,5 i 1,0 M (vidi nagib linearnog dijela CV u prvom području). Iz podataka dobivenih modeliranjem, vidljivo je da su vrijednosti prve vremenske konstante u redu veličine za ove dvije koncentracije. Za konc. KCl-a od 0,1 M i 0,01 M vrijednosti prve vremenske konstante su znatno veće, uglavnom zbog velikog R_{CT} , što sugerira sporije procese.

Veći strujni pikovi, kao i bolja reverzibilnost na snimljenim CV-ima (**Slika 28**), pri visokim konc. KCl-a su posljedica oba gore navedena fenomena. Nadalje, ovi fenomeni su objašnjeni i u rasvjetljavanju pojava koji se događaju kroz cijeli snimljeni CV.

Nadalje, kao jedno od svojstava reverzibilnih sustava u kojima se odvija faradejska reakcija, je ta da se s pojavom faradejske struje, vrijednost kapaciteta dvosloja opada. Naime, faradejska reakcija ometa određivanje kapaciteta dvosloja time da se on ponaša sve manje slično EDLC sustavu (budući u EDLC sustavima nema faradejske reakcije).

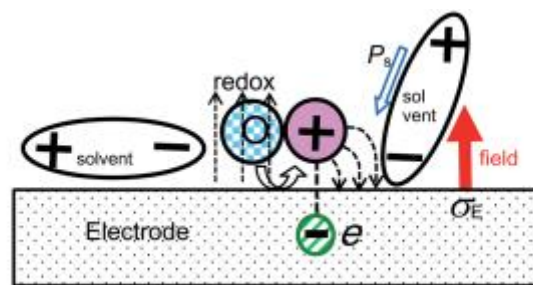
Nekoliko studija je bilo usmjereno na istraživanje ove pojave, a sadržajan pregled razloga ove pojave može se naći u radu Aokija et al. [17]. Uglavnom se ova pojava pripisivala utjecaju elektrolita (koncentracije i vrste) na kinetiku HPE ili adsorbiranje elektrolita na elektrodu. Efekti su znani kao Frumkinov efekt.

Nadalje, kapacitet dvosloja je neovisan o koncentraciji soli, tipu soli, i DC potencijalu [18], i jedini parametar koji utječe na njegovu vrijednost je priroda otapala.

Nadalje, Aoki i autori su istraživali smanjenje kapaciteta dvosloja uz odvijanje faradejske reakcije ali i ovisnosti vrijednosti kapaciteta dvosloja o frekvenciji za sustave u kojima se ne odvija faradejska reakcija [19, 20]. U prvom primjeru su uzeli derivat ferocena, kao reverzibilnu redoks vrstu (s zanemarujućim efektima pri HPE), a koja se oksidirala na platinskoj elektrodi u njegovu pozitivno nabijenu vrstu. Primijetili su da je faradejska reakcija praćena

smanjenjem kapaciteta dvosloja (C_{DL}). Oni su razloge ovoga tražili (pretpostavili) u dvama fenomenima:

(i) Maloj gustoći dipolnog momenta koja je odgovorna za kapacitet dvosloja. U svojim radovima Aoki i autori [17], su zaključili da promjena dielektrične konstante unutar Sternovog sloja zbog npr. promijene orijentacije molekula otapala nije toliko izražena. Citat: "Za kapacitet dvosloja najodgovornija je orijentacija molekula vode utjecajem vanjskog električnog polja. No, ova orijentacija je spriječena kako vodikovim vezama, tako i "image force" dipola na elektrodi. Budući je energija orijentacije vode vanjskim električnim poljem red veličine manja od energije vodikovih veza i "image force", koncentracija orijentiranih molekula je manja 10 000 puta od konc. vode u masi otopine, što predstavlja konc. u mM. Prema tome, kapacitet dvosloja je ovisan o drugim promjenama, poput faradejske struje."



Slika 43. Shematski prikaz stvaranja pozitivnog naboja oksidacijom koji povećava polje protivno orijentaciji molekula otapala [17]

(ii) reverzibilnoj faradejskoj reakciji koja generira pozitivan naboj. Zanimljivo, autori nisu naglasili u kojem području dvosloja se ovo događa. Najvjerojatnije se misli na OHP-u jer je to najmanja udaljenost s koje se može vršiti prijenos elektrona iz otopine ukoliko nema adsorpcije. Kao što je vidljivo, **Slika 43** (iz navedenog rada) ne prikazuje točno na kojoj udaljenosti od elektrode se odvija reakcija, ali se čini da se ona odvija unutar Sternovog sloja—što bi značilo adsorpcijski kontrolirani mehanizam, iako autori tvrde da se radi o difuzijski kontroliranom mehanizmu (vidi zaključak u radu), koji uzrokuje da se molekule vode orijentiraju na takav način da "relaksiraju" vanjsko električno polje. U slučaju nastanka naboja oksidacijom, dolazi do povećanja jakosti polja. Ovo ponašanje je suprotno orijentaciji dipola, te kapacitet dvosloja pada (vjerojatno lijeva molekula vode na **Slici 43**).

Usporedo sa snižavanjem vrijednosti R_{CT} (povećanjem konc. otopine KCl) neznatno raste i kapacitet dvosloja. Kapacitet dvosloja je izračunat prema izrazu 3.11 [22] i njegove vrijednosti su dane u **Tablicama 4-7**:

$$C = \frac{(Q_0 * R)^{(1/n)}}{R} \quad (3.11)$$

Ovo je neočekivano ponašanje, jer bi ovaj kapacitet trebao biti isti (za istu konc. $Fe(CN)_6^{4-}$), budući da ne ovisi o konc. osnovnog elektrolita, kako je prethodno izloženo.

Kapacitet dvosloja raste s povećanjem konc. KCl-a u otopini jer je ukupna konc. vrsta u blizini OHP-a (odnosno u difuznom sloju, koji je dio dvosloja-vidi **Sliku 23**) to veća što je konc. otopine KCl veća. Dakako, ovoj razlici pridonosi ponajviše konc. profil nastalog $Fe(CN)_6^{3-}$ u blizini OHP-a (u difuznom sloju), budući je konc. $Fe(CN)_6^{4-}$ određena konc. profilom iz mase otopine i neznatno se mijenja (**Slika 4**). Fizikalno ovo znači da će preturbacijom napona OHP (difuzni sloj) više puniti s ionima u slučaju kada je konc. KCl-a veća. Ovo se manifestira kao povećanje kapaciteta dvosloja s porastom konc. KCl-a. Ovo se može shvatiti i kroz razmatranje ekvivalentnog električnog kruga dvosloja. **Iz Slike 23** je jasno da se dvosloj sastoji od dva serijski vezana kapaciteta. Ukupni kapacitet se tada može prikazati kao spoj dva kapaciteta u seriji. Onog Helmholtzovog (Sternov sloj) i difuznog (Gouy-Chapmanov sloj):

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_{Helmholtz}} + \frac{1}{C_{diffuse}} \quad (3.12)$$

Vrijednost $C_{Helmholtz}$ je neovisna o potencijalu, no vrijednost $C_{diffuse}$ ovisi o koncentraciji osnovnog elektrolita. Dakle, ukoliko je $C_{Helmholtz} \ll C_{diffuse}$ tada je doprinos ukupnom kapacitetu C_d većinom od $C_{diffuse}$ [23].

Ova pojava se može tumačiti i razmatranjem frekvencijskog pomaka kapaciteta dvosloja koja je to manja što je otopina manje konc. osnovnog elektrolita i to kako slijedi: 3,16 Hz za 0,01 M; 6,3 Hz za 0,1 M; 15 Hz za 0,5 M; 20 Hz za 1,0 M otopinu. S obzirom da se radi o paralelnom spoju to će neumitno kapacitet dvosloja ovisiti i o R_{CT} . Što je on veći, veća je vremenska konstanta paralelnog spoja. Dakle, povećanjem dosega (količine prijenosa elektrona) faradejske reakcije, ohmski otpor je to manji. Budući je kapacitet kondenzatora u paralelnom spoju ovisan o R_{CT} to će se on brže prazniti ukoliko je ovaj otpor manji. Ovo brže smanjenje se manifestira kao viša frekvencija na kojoj se detektira kapacitet dvosloja. Zanimljivo je da je ovo smanjenje najveće za najviše konc. osnovnog elektrolita, jer su tamo i najmanji ohmski otpori HPE.

Ova pojava se može promatrati i iz aspekta vremena potrebnog da se kondenzator napuni. S obzirom da je difuzni sloj to deblji što je otopina niže konc. osnovnog elektrolita, to se može zaključiti da je potrebno više vremena za punjenje kondenzatora uz faradejsku reakciju.

Na osnovu svega može se zaključiti da se difuzni sloj, pri viskom konc. osnovnog elektrolita, se ponaša kao brana, kojom je moguće kontrolirati fluks čestica kroz difuzijski sloj u oba smjera, te da se ne može zanemariti i njegova uloga u fenomenima snižavanja vrijednosti kapaciteta dvosloja uz istovremeno odvijanje faradejske reakcije.

Drugo područje je karakterizirano sa vrijednosti n druge vremenske konstante između $0,5 < n < 1,0$.

U ovom području, vrijednosti R_{CT} su veće od njegovih najmanjih vrijednosti snimljenih u prvom području. Ovo područje za sve konc. osnovnog elektrolita počinje od potencijala vrha anodnog strujnog pika, osim za konc. osnovnog elektrolita od 1,0 M. Ovo će biti prokomentirano kasnije.

Razlog povećanja R_{CT} leži u činjenici da je doprinos reakcije redukcije $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (Time 3.10) manji nego li u prvom području. To je vidljivo i iz katodnih grana voltamograma na **Slici 28**. Naime, prenapon za reakciju (3.10) je toliko mali da manje doprinosi ukupnom prijelazu elektrona. Istovremeno se produljuje difuzijski sloj za $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, te je njegov fluks sve manji. Sve ovo doprinosi porastu R_{CT} .

U odnosu na prvo područje, za spektre mjerene na potencijalu vrha anodnog pika, kapaciteti dvosloja za 0,5 M i 1,0 M otopinu su nešto veće vrijednosti, nego li oni snimljeni na 300 mV, uglavnom zbog većeg R_{CT} (vidi jednadžbu 3.11).

Za otopine manje konc. osnovnog elektrolita kapacitet dvosloja je u blagom padu unatoč porastu R_{CT} . Ovo se može objasniti olakšanim fluksom vrsta sa OHP-a ka masi otopine, čime se njihova konc. u difuznom sloju snižava. Ovo se manifestira kao veći pad Q prve vremenske konstante. Na ovaj način se produžuje difuzijski sloj, a s time se snižava konc. vrsta u njemu. Ova dva suprotna (za vrijednost kapaciteta) efekta rezultiraju blagim padom vrijednosti kapaciteta u difuznom sloju. U slučaju viših konc. osnovnog elektrolita ovaj pad Q nije toliko izražen zbog efekta štita.

Ovo područje se proteže kroz različito područje potencijala, za različite konc. osnovnog elektrolita. Tako se ono proteže čak do 0,9 V za 0,01 M otopinu osnovnog elektrolita. Ovo je praćeno na CV-u stalnim padom anodne struje bez postizanja stacionarnog stanja. Jasno da u razrijeđenim otopinama, difuzijski sloj stalno raste, što uz lakšu difuziju dovodi do nemogućnosti uspostave stacionarnog stanja u vremenskom okviru eksperimenta.

Kod konc. osnovnog elektrolita od 0,1 M i 0,5 M ovo područje je do 600 mV odnosno do 500 mV, što je u skladu s linearnim padom anodnih struja u ovom dijelu CV.

Kod konc. osnovnog elektrolita od 1,0 M, kao i u slučaju najniže konc. osnovnog elektrolita nemoguće je postići stacionarno stanje zbog stalnog širenja difuznog sloja. Stalno širenje kod 1,0 M je posljedica sporosti širenja difuznog sloja, dok je kod 0,01 M otopine to posljedica "beskonačnog" širenja difuznog sloja. Stoga kod njih ne postoji treće područje.

Zanimljivo je da dok god postoji iole mali utjecaj difuzije u ovom području on se manifestira s blagim porastom kapaciteta dvosloja. Čak i kod konc. osnovnog elektrolita od 0,01 i 1,0 M pri vrijednosti n druge vremenske konstante do cca 0,7 raste kapacitet dvosloja, nakon čega slijedi njegov pad.

Treće područje karakterizira vrijednost $n \approx 1$ druge vremenske konstante, koja opisuje difuziju i to za koncentracije KCl-a od 0,1 M i 0,5 M. Ona upućuje na ponašanje elektrode kao da se radi o EDLC sustavu. Dakle sustav se, pri niskim frekvencijama, više ne ponaša kao da se u njemu odvija faradejska reakcija. Moguće faradejske reakcije su supresirane ili produljenjem i

otežanim fluksom $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ili malim prenaponima za redukciju $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Jedina reakcija koja se može odvijati je OER. Za potvrdu ove teze snimljen je spektar u čistoj 0,1 M otopini KCl-u pri prenaponu od 1 V. Vidljivo je da je spektar moguće bilo mjeriti čak do 0,5 Hz, indicirajući da je dostizanje stacionarnog stanja u manjem opsegu nego li kad su prisutne željezove vrste. Ovo ne čudi jer voda predstavlja stalan izvor vodikovih kationa.

Ono što je zamjetno da u ovom području, kapacitet dvosloja neznatno opada s povećanjem anodnog prenapona. Zajedno s činjenicom da je vrijednost n druge vremenske konstante jednaka 1, možemo dobiti uvid o procesima koji se događaju na ovim potencijalima. Dakle, prva vremenska konstanta nam pokazuje kapacitet dvosloja dok se odvija faradejska reakcija, dok drugu vremensku konstantu možemo smatrati čistim kapacitetom na koji ne utječe faradejska reakcija. Ovu pretpostavku se može temeljiti na činjenici da je, pri niskim frekvencijama preturbacije i visokim prenaponima, difuzijski sloj toliko debeo da je konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na OHP-u jednaka 0. Budući je debljina difuzijskog sloja to veća što je konc. osnovnog elektrolita manja, to ne čudi da su kapaciteti pri srednjim frekvencijama, izmjereni pri visokim anodnim prenaponima to manji kako opada konc. osnovnog elektrolita. Postoje odstupanja za 0,1 M otopinu osnovnog elektrolita, ali to je u skladu s već objašnjenim fenomenima koji se događaju u ovoj otopini.

3.6. Utjecaj brzine posmika na cikličke voltamograme pri različitim konc. osnovnog elektrolita i različitom konstantom HPE

U narednom poglavlju, prikazana su mjerenja obavljena pri različitoj brzini posmika za elektrode koje imaju različit k^o (konstanta HPE za elektrokemijsku reakciju). Kako je navedeno, sva prethodna mjerenja su se radila na "modificiranoj" (sporoj) GCE, a koja je pripremljena (modificirana) kako je opisano u eksperimentalnom dijelu. Ovim pasiviranjem na površini GCE nastaju feri-fericijanidni kompleksi ili čak netopljivo berlinsko modriilo (vidi poglavlje 2.2.2.1). Brža k^o je postignuta čišćenjem i poliranjem GCE, čime se skinuo sloj gore navedenih željeznih spojeva. Ovaj postupak je opisan u eksperimentalnom dijelu.

Utjecaj brzine posmika se na cikličkom voltamogramu, snimljenom za difuzijski režim, može manifestirati kroz nekoliko fenomena:

a) porast rezultatnih struja

Porast rezultatnih struja je u direktnoj vezi s proširenjem difuzijskog sloja. Naime, pri višim brzinama posmika, difuzni sloj se sporije širi (difuzni sloj se širi u ovisnosti o korijenu vremena.

$$\delta = (2Dt)^{1/2} \quad (3.12)$$

pa su stoga i struje veće prema Cotrellovom izrazu:

$$i = \frac{1}{t^{1/2}} \quad (3.13)$$

Prema tome, sustav u danom području potencijala (npr. do vrha strujnog pika) je više pod kontrolom Butler-Volmerovog režima, zbog kraćeg vremena u kojem se pređe to područje potencijala. Ovo je u pravilu uvijek točno ako se radi o difuzno kontroliranim procesima. Nadalje, zbog velike brzine posmika (u slučaju elektrokemijskih reverzibilnih procesa), npr. ka anodnim potencijalima, uzrokuje manji doseg katodne reakcije, te su parcijalne struje katodne reakcije manje, dok su parcijalne anodne struje veće.

b) pomak potencijala vrha strujnog pika

Pomak potencijala vrha strujnog pika je u direktnoj ovisnosti o kompeticiji između kinetičkih i difuzijskih parametra izraženih preko faktora:

$$\Lambda = \frac{k^0}{(Df\nu)^{0,5}} \quad (3.14)$$

k^0 - konstanta HPE za elektrokemijsku reakciju

D - difuzijski koeficijent

f - zF/RT

v - je brzina posmika

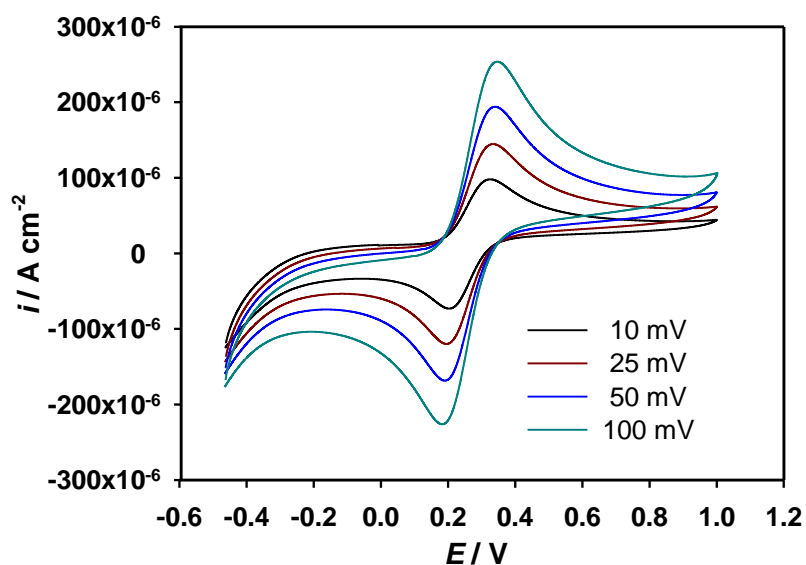
Reverzibilna elektrokemijska reakcija: $\Lambda \geq 15$

Kvazi-reverzibilna elektrokemijska reakcija: $15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$

Ireverzibilne elektrokemijska reakcija: $\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$

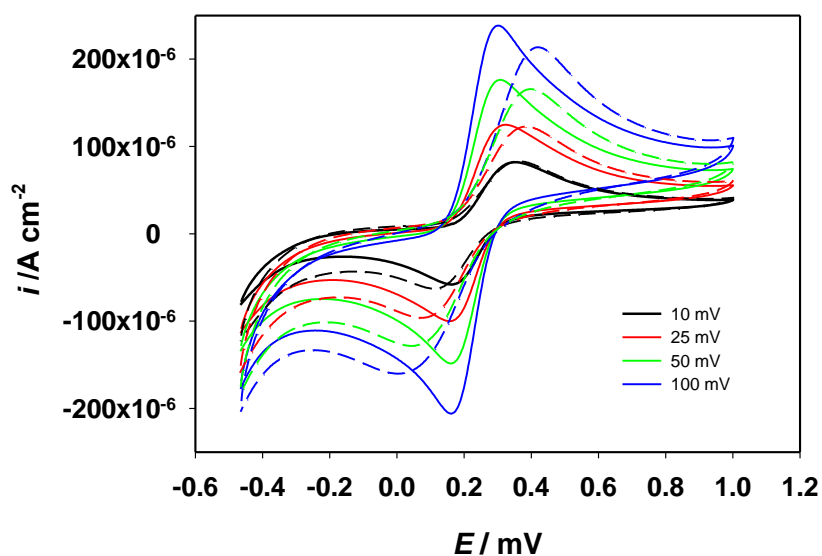
Prema tome, za očekivati je da s povećanjem brzine posmika, usko grlo reakcije bude kinetika HPE (k^0), s obzirom da se difuzijski sloj sporije širi. Iz ovog razmatranja se može zaključiti da se na ekstremno velikim brzinama posmika može dogoditi da reakcija HPE ostane nezabilježena.

Na **Slici 44** je prikazana ovisnost snimljenih CV o brzini posmika u 0,5 M otopini osnovnog elektrolita. Kao što se može primijetiti pomak potencijala strujnog vrha s brzinom posmika postoji i za anodnu i za katodnu granu CV indicirajući ovisnost o k^0 . Ovisnost o brzini posmika nije puno ovisila o pripremi elektrode (usporavanje ili ne) zbog naglašenog efekta "štita" pri ovim konc. osnovnog elektrolita, odnosno da reakcije HPE nisu ovisile o fluksu iz mase otopine.



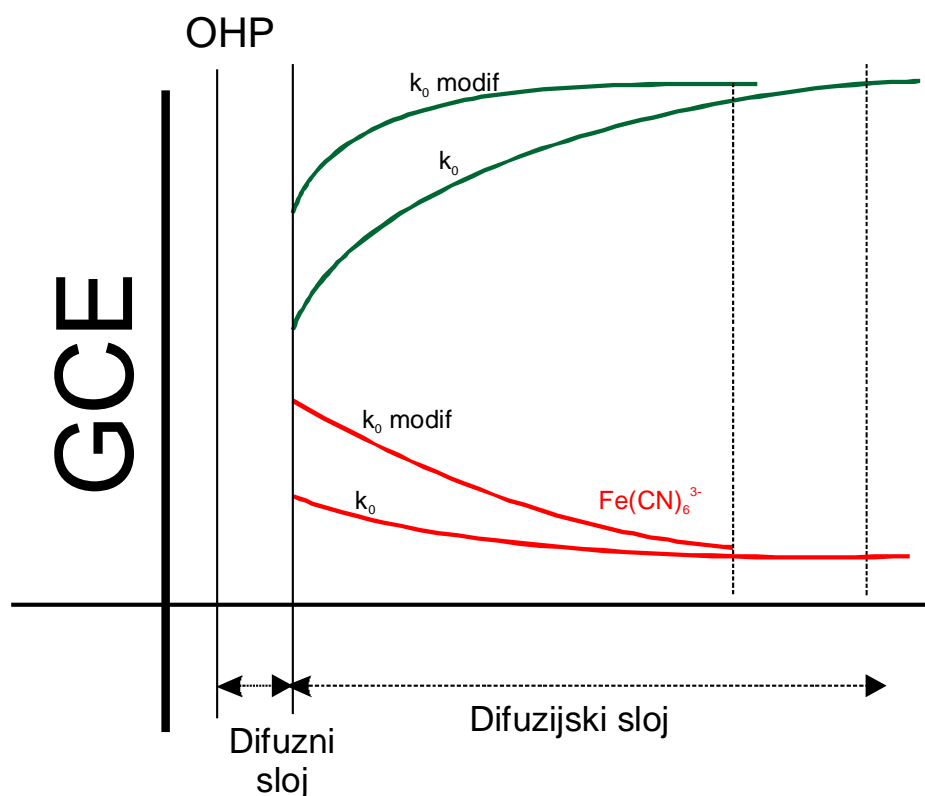
Slika 44. Ciklički voltamogrami snimljeni u 0,5 M otopini KCl (za modificiranu elektrodu) u prisutnosti $1,25 \times 10^{-3}$ M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ pri različitim brzinama posmika

Zanimljivo je ponašanje u 0,1 M otopini osnovnog elektrolita. U ovoj otopini je znatno veća razlika u CV za elektrodu koja je modificirana (usporena) i elektrodu koja je "čista".



Slika 45. Ciklički voltamogrami snimljeni u 0,1 M otopini KCl u prisutnosti $1,25 \times 10^{-3}$ M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ pri različitim brzinama posmika. Isprekidane crte predstavljaju CV-e snimljene za modificiranu elektrodu

Naime, za modificiranu elektrodu je vidljiv značajniji pomak potencijala strujnih vrhova, uz povećanje njihovog razmaka. Ovo sugerira povećanje ireverzibilnosti. Razlozi leže u sporijoj kinetici reakcije HPE. Uz ovaj fenomen, može se uočiti izraženija difuzijska struja kod modificirane elektrode, kao posljedica manje k^0 što uzrokuje manje osiromašenje s vrstama na OHP-u, te je i u difuzijskom dijelu CV-a struja nešto veća. Ovo je posebno naglašeno za katodni dio CV-a, zbog činjenica da je porijeklo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ samo od anodne oksidacije $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Tako je konc. nastalog $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, u zoni PET, veća kroz dulje vrijeme (odnosno kroz širi raspon potencijala) nego li u slučaju brze elektrode. Ovome u prilog ide i činjenica da su kod čiste elektrode katodni strujni pikovi puno veći, što sugerira veće osiromašenje PET-a s $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

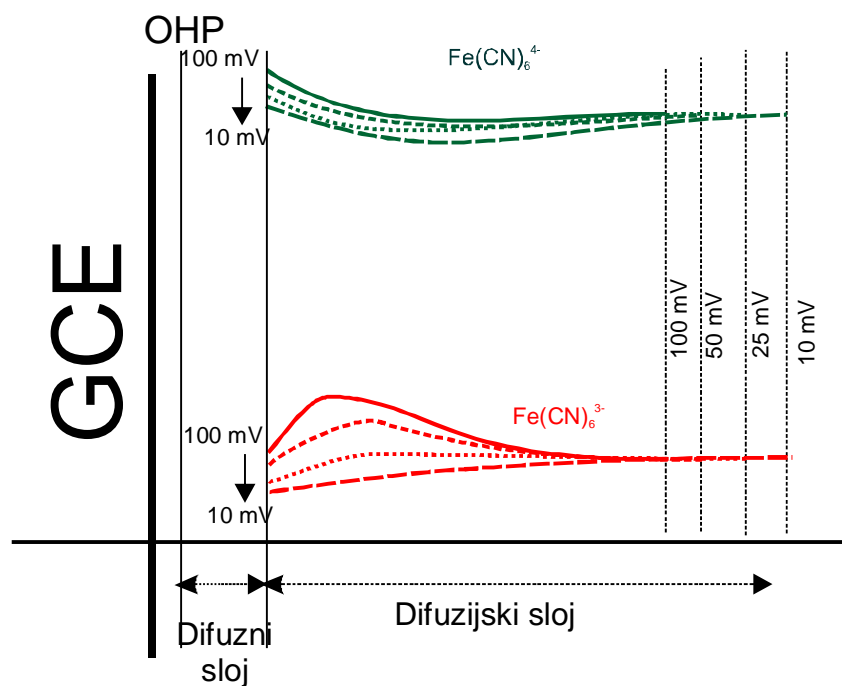


Slika 46. Koncentracijski profil $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ i $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ u difuzijskom sloju za modificiranu i čistu elektrodu u području gdje je elektrokemijska reakcija se vlada prema Butler-Volmerovoj jednačini.

Kod elektrode koja pokazuje veću k^0 (čista elektroda) vidljiv je pomak potencijala anodnog strujnog pika ka katodnijim vrijednostima. Uzrok ovom neobičnom ponašanju leži u difuzijskim fenomenima vezanim za $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

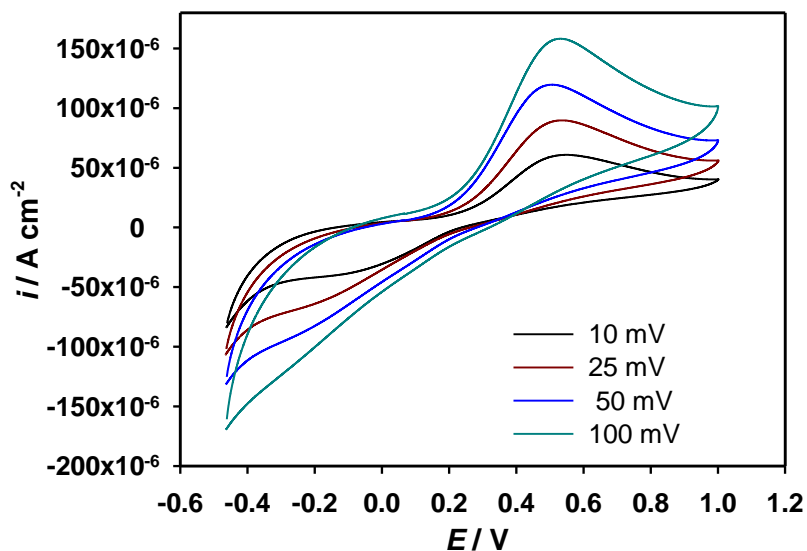
Vidljivo je da su za obje elektrode (**Slika 45**), struje u području katodnih potencijala (od točke H do početka rasta anodne struje-**Slika 29**) to anodnije što je brzina posmika manja. U ovom području se može smatrati da je konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ maksimalna, a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ minimalna. Shodno navedenom, ova razlika je to veća što je brzina posmika manja i posljedica je ne potpunije redukcije $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, već proširenja difuzijskog sloja, odnosno činjenice da je struja ovisna o fluksu i ne podliježe Butler-Volmerovoj ovisnosti.

Povećanjem brzine posmika, u katodnom dijelu ovog područja prenaponi za anodnu oksidaciju $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ su mali pa je ukupna struja rezultanta redukcije nereduciranog $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ kroz prethodno područje. Pri svim konc. osnovnog elektrolita može se uočiti da to što je njegova konc. niža da je ukupna struja anodnija (npr. **Slika 28**). Tako ukupna struja postaje anodna na nižim potencijalima što je brzina posmika manja. Iako je konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ u zoni PET to veća što je brzina posmika veća ona nema utjecaja na ukupnu struju zbog malog prenapona reakcije anodne oksidacije.



Slika 47. Koncentracijski profili, u kinetičkom dijelu CV, za $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ i $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ u difuzijskom sloju u ovisnosti o brzini posmika

Ovaj efekt je još vidljiviji kod mjerenja pri 0,01 M otopini osnovnog elektrolita (**Slika 48**)



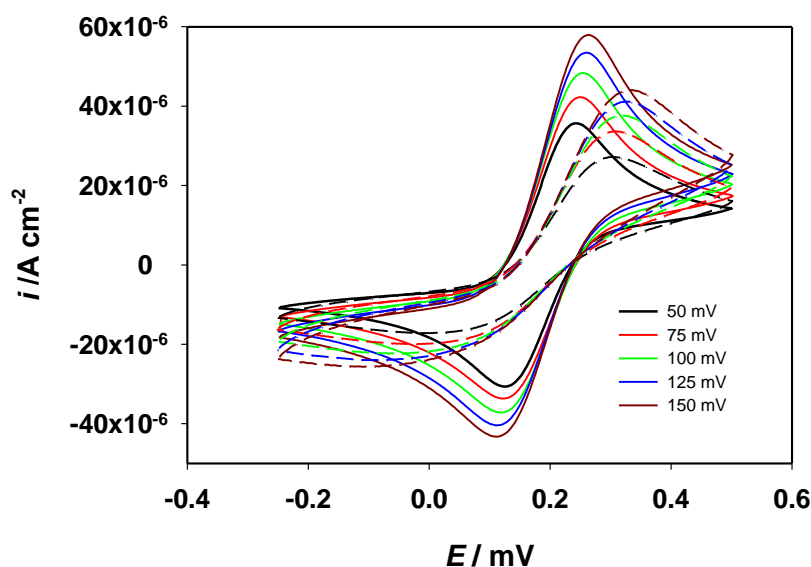
Slika 48. Ciklički voltamogrami snimljeni u 0,01 M otopini KCl u prisutnosti $1,25 \times 10^{-3}$ M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ pri različitim brzinama posmika.

Bez obzira na sporost HPE, vidljivo je da unatoč tome što je difuzijski sloj proširen, ukoliko se omogući dovoljno vremena (manje brzine posmika), može doći do njegovog osiromašenja. Ovo je posebno naglašeno na vrstu koja inicijalno nije prisutna u otopini, a nastaje elektrokemijskom oksidacijom, a to je $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (vidi katodni pik za brzinu posmika od 10 mV s^{-1}). Nadalje, potencijal anodnog strujnog pika se pomjera katodno sve do brzine posmika od 100 mV s^{-1} kada trend postaje obrnut. Naime, pri brzini posmika od 100 mV s^{-1} je vidljivo smanjenje povećanja anodne struje na oko -50 mV , da bi opet struja počela rasti na oko 200 mV . Ovo sugerira da je do -50 mV utjecaj katodnih struja iščeznuo te da sloj na OHP-u sadržava minimalnu konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. No, prenapon za anodnu reakciju je mali za odvijanje anodne reakcije oksidacije, te se ona javlja u manjem opsegu. Ovdje je brzina posmika toliko brza u odnosu na k^0 , da se konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na OHP-u ne stigne smanjiti (imati na umu da se difuzijski sloj manje širi s povećanjem brzine posmika), te dolazi do pomaka anodnog strujnog pika ka anodnijim vrijednostima. Ovo može biti i kriterij za određivanje ili poredbu k^0 .

c) povećanje ireverzibilnosti

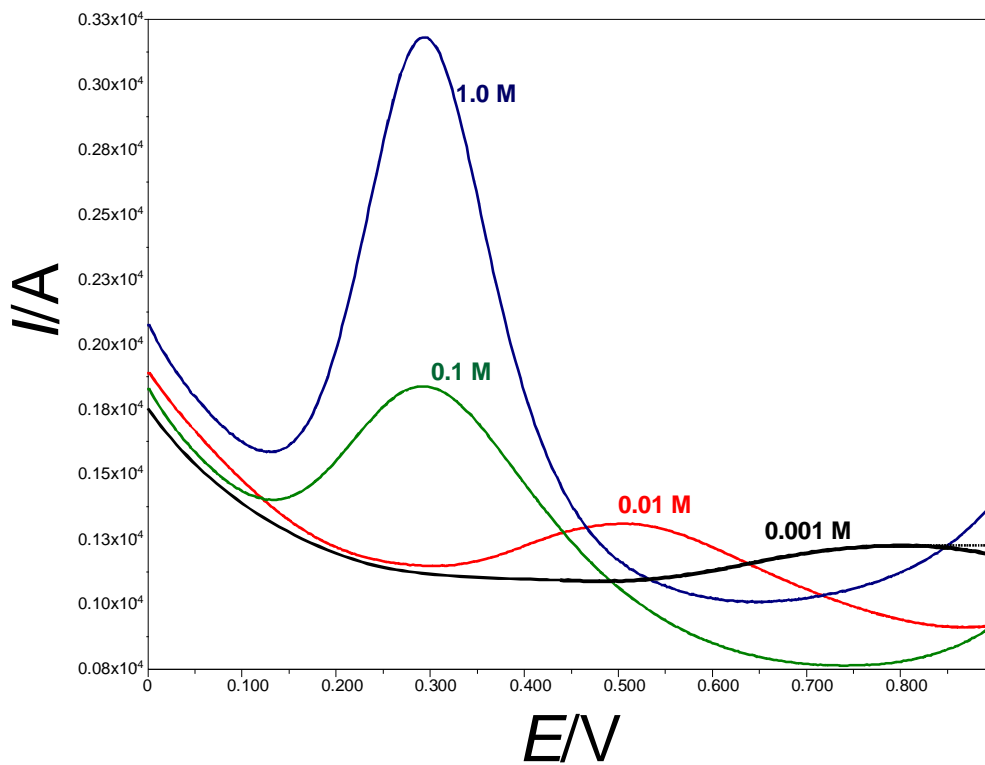
Na slikama se jasno vidi da je povećanjem brzine posmika, moguće dobiti ireverzibilniji proces. Naravno, razlog ovog ponašanje leži u činjenici da se pri višim brzinama posmika difuzijski sloj sporije širi, odnosno da konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ u zoni PET, koja potječe samo od elektrokemijske oksidacije $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, ostaje stalnija. Ovo za posljedicu ima sporije osiromašenje difuznog sloja, za što je potrebno veće vrijeme, za koje će se narinuti potencijal znantno više promijeniti.

Na kraju je zanimljiva situacija koja je snimljena pri ekvivalentnim konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ i $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.



Slika 49. Ciklički voltamogrami snimljeni u 0,01 M otopini KCl u ekvimolarnim konc. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ (1:1) ($c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})= 1,25 \times 10^{-3}$ M $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})= 1,25 \times 10^{-3}$, pri različitim brzinama posmika. Isprekidane crte su CV-i snimljeni za modificiranu elektrodu

Za razliku od slučaja kada je u otopini inicijalno bio prisutan samo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, ovdje nije bilo moguće postignuti pomak anodnog strujnog pika ka anodnijim vrijednostima s povećanjem brzine posmika. Naravno, razlozi leže u difuzijskom profilu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, kojeg u otopini ima dovoljno da stvori difuzijski profil prema OHP-u čime se povećavaju difuzijske struje u katodnom dijelu CV-a i to u katodnoj grani.



Slika 50. SW voltamogramni snimljeni pri konc Fe(CN)_6^{4-} od $2,5 \times 10^{-4}$ M i frekvenciji od 15 Hz pri različitim konc. osnovnog elektrolita

4. ZAKLJUČAK

- Uočeno je da su za uspostavu E_{OCP} u prisutnosti elektroaktivne vrste bitna dva difuzijska procesa: (a) difuzija $Fe(CN)_6^{4-}$ iz mase otopine ka OHP-u; difuzija $Fe(CN)_6^{3-}$ sa OHP-a ka masi otopine. EIS mjerenjima je utvrđeno da je za uspostavu E_{OCP} u "inertnim" elektrolitima odgovorna faradejska reakcija HER (hydrogen evolution reaction).
- Snimljeni ciklički voltamogrami, pri različitoj konc. osnovnog elektrolita, se mogu podijeliti u četiri područja, gdje u svakom postoji utjecaj kako kinetike HPE i difuzijskih faktora. U ovisnosti o konc. osnovnog elektrolita dominirati će i izmjenjivati će se ili jedan ili drugi faktor.
- Impedancijski spektri, snimljeni pri različitim anodnim potencijalima, sugeriraju dvije vremenske konstante od kojih je jedna odgovorna za HPE, dok je druga odgovorna za difuzijske procese. Na osnovu vrijednosti n u drugoj vremenskoj konst. koja opisuje difuziju, anodni dio CV-a je podijeljen u tri područja: (a) dio gdje je $n \approx 0,5$; (b) dio gdje je $0,5 < n < 1$; (c) dio gdje je $n \approx 1$. Ove vrijednosti n nam govore o tome da su elektrokemijski procesi kontrolirani difuzijskim fenomenima. Nadalje, uočen i je fenomen pada kapaciteta dvosloja uz istovremeno odvijanje faradejske reakcije. Ova pojava je objašnjenja fenomenima koji se događaju u difuznom sloj dvosloja. Na osnovu svega zaključeno je da se difuzni sloj, pri visokoj konc. osnovnog elektrolita, ponaša kao polupropusna membrana, kojom je moguće kontrolirati fluks čestica kroz difuzijski sloj u oba smjera, te da se ne može zanemariti i njegova uloga u fenomenima snižavanja vrijednosti dvosloja uz istovremeno odvijanje faradejske reakcije.
- Utjecaj brzine posmika se manifestirao kroz nekoliko fenomena:
 - a) porast rezultatnih struja što je u direktnoj vezi s proširenjem difuzijskog sloja.
 - b) pomak potencijala vrha strujnog pika kao posljedica kompeticije između kinetičkih i difuzijskih parametra
 - c) povećanje ireverzibilnosti čiji razlog leži u činjenici da se pri višim brzinama posmika difuzijski sloj sporije širi.

5. LITERATURA

- [1] I. Piljac, *Elektroanalitičke metode - Teorijske osnove, mjerne naprave i primjena*, RMC, Zagreb, **1995**, p. 409.
- [2] D. Krivić, *Elektrokemijsko ponašanje L-cisteina na miješanim srebro-bakrovim sulfidima u svrhu analitičke primjene*, završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Split, **2016**, p 44.
- [3] H. H. Girault, *Analytical and Physical Electrochemistry*, EPFL Press, Lausanne, **2004**, p. 431.
- [4] M. Vuko, *Elektrokemijsko ponašanje L-cisteina na elektrodama od ugljikove paste modificiranim srebro-bakrovim sulfidima*, diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Split, **2017**, p 60.
- [5] R. G. Compton, C. E. Banks, *Understanding voltammetry, Vol. 3* (Eds. H. Moses, J. Brough, K. S. Ying), World Scientific Publishing Europe Ltd., Singapore, **2018**
- [6] M. Buzuk, *Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju*, disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, **2010**
- [7] O. Scialdone, C. Guarisco, S. Grispo, A. D' Angelo, A. Galia, *J. Electroanal. Chem.*, **2012**, 681, 66–75
- [8] W. Huang, R. McCreery, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 326, 1-12
- [9] K. Magdić, V. Horvat-Radošević, K. Kvastek, *J. Electrochem. Sci. Eng.*, **2016**, 6(1), 37-45
- [10] M. B. Ronney, D. C. Coomber. A. M. Bond, *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 3486-3491
- [11] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods and applications, Vol. 2* (Eds: D. Harris, E. Swain, C. Robey, E. Aiello), Wiley-Interscience, New York, **2000**

- [12] C. Batchelor-McAuley, E. Kätelhön, E. O. Barnes, R. G. Compton, E. Laborda, A. Molina, *ChemistryOpen*, **2015**, *4*, 224
- [13] E. J. F. Dickinson, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, **2011**, *661*, 198
- [14] E. J. F. Dickinson, J. G. Limon-Petersen, N. V. Rees, R. G. Compton, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113*, 11157
- [15] M. J. Weaver, H. Y. Liu, Y. Kim, *Can J Chem*, **1981**, *59*, 1944
- [16] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T Eisenhart, J.L. Dempsey, *J Chem Educ*, **2017**, *95*, 197
- [17] K. J. Aoki, J. Chen, X. Zeng, Z. Wang, *RSC Adv*, **2017**, *36*, 22501
- [18] Y.Hou, *Controlling variables of electric double-layer capacitance*, doktorski rad, Fukui: University of Fukui, Graduate School of Engineering, **2014**
- [19] K. J. Aoki, *J. Electroanal. Chem.*, **2016**, *779*, 117
- [20] K. J. Aoki, *Electrochim Acta*, **2016**, *188*, 545
- [21] B. Timmer, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *Surf Sci*, **1969**, *18*, 44
- [22] URL: <http://www.consultrsr.net/resources/eis/cpecalc.htm>
- [23] A. Lončar, *Električni potencijal i teorije električnog dvosloja*, završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Split, **2021**

