

Električni potencijal i teorije električnog dvosloja

Lončar, Ana

Undergraduate thesis / Završni 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:235902>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-18**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ELEKTRIČNI POTENCIJAL I TEORIJE ELEKTRIČNOG DVOSLOJA
ZAVRŠNI RAD

ANA LONČAR

Matični broj: 487

Split, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJA
KEMIJA

ELEKTRIČNI POTENCIJAL I TEORIJE ELEKTRIČNOG DVOSLOJA
ZAVRŠNI RAD

ANA LONČAR

Matični broj: 487

Split, rujan 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE UNIVERSITY STUDY OF CHEMISTRY
CHEMISTRY

ELECTRIC POTENTIAL AND ELECTRIC DOUBLE LAYER THEORIES
BACHELOR THESIS

ANA LONČAR

Parent number: 487

Split, September 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski sveučilišni studij Kemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

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

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

Pomoć pri izradi: izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk

ELEKTROKEMIJSKO ELEKTRIČNI POTENCIJAL I TEORIJE ELEKTRIČNOG DVOSLOJA

Ana Lončar 487

Sažetak:

U ovom teorijskom radu razmatrani su fizikalni procesi koji su odgovorni za nastajanje električnog potencijala na dodirnim površinama faza, njegovom mijenjanju i profilu udaljenosti od krutih elektroda (čestica). Nadalje, analogijom sa gravitacijom objašnjeni su pojmovi električnog potencijala i električnog polja na jednostavan i lako shvatljiv način. Na osnovu ovog razmatranja, reakcije prijenosa elektrona između dodirne površine elektroda/elektrolit su razmatrane u kontekstu proboja električnog kondenzatora. Razmatrane su fizikalne pojave koje utječu na profil pada potencijala elektrode kroz otopine iona na temelju Poissonove jednadžbe (Gaussovog zakona). Na osnovu tih pojava, izložen je kritički osvrt na postojeće modele električnog dvosloja. Analiziran je sam pojam dvosloj, njegova literaturna uporaba i terminološki problemi njegove uporabe u kontekstu same njegove građe. Utjecaj koncentracije iona, vrste otapala, električnog potencijala na vrijednosti kapaciteta dvosloja, kao i objašnjenje porijekla i reda veličine dvosloja kao i njegovih kapaciteta su analizirani i razjašnjeni. Razlike strukture dvosloja za mikro i nanoelektrode su analizirani i razjašnjeni. Na kraju je napravljen osvrt na modeliranje dvosloja preko ekvivalentnih strujnih krugova.

Ključne riječi: električni potencijal, električna potencijalna energija, električno polje, električni dvosloj, modeli dvosloja, Poissonova jednadžba, nanoelektrode, mikroelektrode, difuzijski sloj, difuzni sloj, modeliranje dvosloja

Rad sadrži: 54 stranice, 44 slike, 0 tablica, 0 priloga, 25 literaturnih referenci

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: 23.rujna 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of Chemistry

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

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

Mentor: Marijo Buzuk, Phd associate prof.

Technical assistance: Marijo Buzuk, Phd associate prof.

ELECTRIC POTENTIAL AND ELECTRIC DOUBLE LAYER THEORIES

Ana Lončar 487

Abstract:

In this theoretical paper, physical processes responsible for formation of electrical potential on the contact surfaces of the phases, its changing and profile dependent on the distance from the solid electrodes (particles) have been discussed. Further, analogously with gravitation, terms of electrical potential and electrical field have been explained in an easy and understandable way. Based on this reflection, reactions of electron transfer in between contact surface electrode/electrolyte have been examined in the context of breakdown of electric capacitor. Physical occurrences that effect the profile of drop in electrode potential through ionic solution based on Poisson's equation (Gauss's law) have been discussed. Based on these occurrences a critical review has been presented on existing electrical double layer models. Electrical double layer itself has been analysed, as well as its literary use and terminological problems of its use in the context of its structure itself. The influence of ion concentration, types of solvents, the electrical potential on the value of double layer capacity, as well as an explanation of double layer origin, order of magnitude and its capacity have been analysed and explained. The difference in double layer structure for micro and nanoelectrodes has also been analysed and explained. At the end, an overview of modelling the double layer has been made by using equivalent electrical circuits.

Keywords: electrical potential, electrical potential energy, electrical field, electrical double layer, double layer models, Poisson's equation, nanoelectrodes, microelectrodes, diffusion layer, diffuse layer, double layer modeling

Thesis contains: 54 pages, 44 figures, 0 tables, 0 supplements, 25 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Maša Buljac, Phd assistant prof.
2. Slobodan Brinić, Phd full prof.
3. Marijo Buzuk, Phd associate prof.

Chair person

Member

Supervisor

Defence date: September 23 2021.

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

Završni 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 mentoru izv. prof. dr. sc. Mariju Buzuku na stručnoj pomoći, strpljenju i prenesenom znanju prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem svim profesorima, asistentima i laborantima Kemijsko-tehnološkog fakulteta na uloženom trudu i radu kako bi nama studentima prenijeli što više znanja.

Najveća hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom cijelog školovanja.

I na kraju htjela bi zahvaliti samoj sebi na vjeri u sebe i što samoj sebi nisam dopustila da odustanem, pogotovo u najtežim trenucima.

ZADATAK:

- razmotriti i analizirati fizikalne pojave zbog kojih dolazi do generiranja električnog potencijala u heterogenim sustavima s nabijenim česticama
- razjasniti i približiti pojmove električnog potencijala, električne potencijalne energije i električnog polja prigodnom analogijom
- uočiti i razmotriti utjecaj fizikalnih pojava koje dovode do različitih profila električnog potencijala
- razjasniti na osnovu Poissonove jednadžbe utjecaj različitih parametara na profil električnog potencijala elektrode i kako se to reflektira na dijelove dvosloja
- razjasniti razliku pojava u profilu električnog potencijala i elektrokemijskih svojstava između nanoelektroda i mikroelektroda
- shvatiti značenje modeliranja dvosloja ekvivalentnim električnim krugom

SAŽETAK:

U ovom teorijskom radu razmatrani su fizikalni procesi koji su odgovorni za nastajanje električnog potencijala na dodirnim površinama faza, njegovom mijenjanju i profilu od udaljenosti od krutih elektroda (čestica). Nadalje, analogijom sa gravitacijom objašnjeni su pojmovi električnog potencijala i električnog polja na jednostavan i lako shvatljiv način. Na osnovu ovog razmatranja, reakcije prijenosa elektrona između dodirne površine elektroda/elektrolit su razmatrane u kontekstu proboja električnog kondenzatora. Razmatrane su fizikalne pojave koje utječu na profil pada potencijala elektrode kroz otopine iona na temelju Poissonove jednačbe (Gaussovog zakona). Na osnovu tih pojava, izložen je kritički osvrt na postojeće modele električnog dvosloja. Analiziran je sam pojam dvosloj, njegova literaturna uporaba i terminološki problemi njegove uporabe u kontekstu same njegove građe. Utjecaj koncentracije iona, vrste otapala, električnog potencijala na vrijednosti kapaciteta dvosloja, kao i objašnjenje porijekla i reda veličine dvosloja kao i njegovih kapaciteta su analizirani i razjašnjeni. Razlike strukture dvosloja za mikro i nanoelektrode su analizirani i razjašnjeni. Na kraju je napravljen osvrt na modeliranje dvosloja preko ekvivalentnih strujnih krugova.

Ključne riječi: električni potencijal, električna potencijalna energija, električno polje, električni dvosloj, modeli dvosloja, Poissonova jednačba, nanoelektrode, mikroelektrode, difuzijski sloj, difuzni sloj, modeliranje dvosloja

SUMMARY

In this theoretical paper, physical processes responsible for formation of electrical potential on the contact surfaces of the phases, its changing and profile dependent on the distance from the solid electrodes (particles) have been discussed. Further, analogously with gravitation, terms of electrical potential and electrical field have been explained in an easy and understandable way. Based on this reflection, reactions of electron transfer in between contact surface electrode/electrolyte have been examined in the context of breakdown of electric capacitor. Physical occurrences that effect the profile of drop in electrode potential through ionic solution based on Poisson's equation (Gauss's law) have been discussed. Based on these occurrences a critical review has been presented on existing electrical double layer models. Electrical double layer itself has been analysed, as well as its literary use and terminological problems of its use in the context of its structure itself. The influence of ion concentration, types of solvents, the electrical potential on the value of double layer capacity, as well as an explanation of double layer origin, order of magnitude and its capacity have been analysed and explained. The difference in double layer structure for micro and nanoelectrodes has also been analysed and explained. At the end, an overview of modelling the double layer has been made by using equivalent electrical circuits.

Keywords: electrical potential, electrical potential energy, electrical field, electrical double layer, double layer models, Poisson's equation, nanoelectrodes, microelectrodes, diffusion layer, diffuse layer, double layer modeling

SADRŽAJ

1. ELEKTRIČNI POTENCIJAL.....	1
1.1 Potencijal otvorenog strujnog kruga.....	1
1.2. Objašnjenje električnog potencijala.....	3
1.3. Električni potencijal i udaljenost od elektrode.....	7
2. REDOKS REAKCIJE KAO PROBOJ KONDENZATORA.....	9
3. OVISNOST ELEKTRIČNOG POTENCIJALA ELEKTRODE O UDELJANOSTI OD ELEKTRODE U OTOPINAMA IONA - POISSONOVA JEDNADŽBA I GAUSSOV ZAKON.....	13
4. DVOSLOJ - NEDOUMICE I TERMINOLOŠKI PROBLEMI.....	19
5. DVOSLOJ – SVOJSTVA.....	23
5.1. Dvosloj.....	23
5.2. Uloga osnovnog elektrolita.....	27
5.3. Difuzijski sloj.....	31
6. NANOELEKTRODE I DVOSLOJ.....	37
7. MODELIRANJE DVOSLOJA.....	40
8. ZAKLJUČCI.....	52
9. LITERATURA.....	53

1. ELEKTRIČNI POTENCIJAL

1.1. POTENCIJAL OTVORENOG STRUJNOG KRUGA

Kada se elektroda uroni u neku otopinu dolazi do nastajanja razlike potencijala između elektrode i otopine. Ovaj potencijal se može mjeriti potenciometrom s velikim unutarnjim otporom u odnosu na neku standardnu elektrodu.

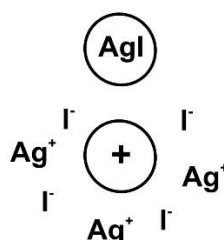
Porijeklo ovog potencijala se može vezati za različitu raspodjelu naboja između elektrode i otopine. Ova raspodjela ima porijeklo u različitim fenomenima, ali rezultat svih tih fenomena je isti: elektroda nakon promjene (fenomena) nije više elektroneutralna, odnosno ima višak ili manjak naboja. Posljedica ove „neravnoteže“ u samoj elektrodi je pojava da elektroda ima električno polje.

Kad se nešto uroni u vodu ono može biti nabijeno zbog:

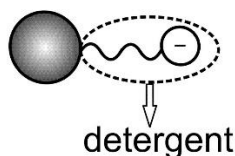
a) Ionizacija površinskih grupa



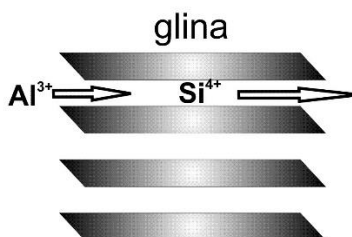
c) Otapanje teško topljivih soli



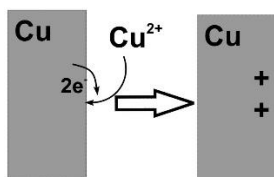
b) Ionska adsorpcija



d) Izomorfna supstitucija



e) Redoks reakcija



Slika 1. Prikazi procesa koji su odgovorni za nastajanje elektrokemijskog potencijala na dodirnim površinama faza [1].

a) Ionizacije površinskih slojeva ili prisutnih funkcionalnih grupa. Može vrijediti i za GCE (staklaste ugljikove elektrode; eng. Glassy Carbon Electrode) koje su funkcionalizirane s okso skupinama.

b) Adsorpcije nabijenih vrsta na površinu.

c) Nejednakog otapanja aniona i kationa iz teško topljive soli. Npr. kako radi jodidna ion selektivna elektroda. Vidi se da u otopinu ne odlaze svi Ag^+ koji ostaju u kristalu.

d) Ionske izmjene npr. u glinama.

e) Redoks reakcije npr. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$. U 1 M otopini Cu^{2+} u koju je uronjena Cu pločica; pločica zbog redoks reakcije biva nabijena pozitivno.

Prema tome, pojava nastanka ovog potencijala je posljedica nemogućnosti izjednačavanja sustava (u bilo kome smislu - bilanci mase ili naboja) u svoj svojoj masi i volumenu, odnosno nemogućnosti da se stvori homogena smjesa. Ukratko, sustav je takav da kroz dulji vremenski period ne može doći do izjednačavanja kemijskih potencijala.

Tako ne bi bilo pojave ovog potencijala kada bi se:

a) sav aluminij otopio

b) sav jodid otopio

c) sva voda i ioni ušli u glinu ili se glina otopila

d) redoks reakcijom se otopio sav bakar.

Ukoliko se sustav sastoji od tvari koje nose određeni naboj ili se taj naboj formira bilo kojom od gore navedenih pojava, tada može doći do izjednačavanja elektrokemijskih potencijala nabijene vrste koje se nalaze u krutoj fazi i u otopini. Prema tome, kemijski potencijali se ne mogu izjednačiti, ali se zato elektrokemijski potencijali mogu izjednačiti u obje faze. Prema tome, izjednačavanje se odvija na način da sustav generira električni potencijal.

1.2. OBJAŠNENJE ELEKTRIČNOG POTENCIJALA

Što je to električni potencijal? Koje su njegove karakteristike? Što on predstavlja? Postoji li analogija u fizikalnom svijetu s fenomenom električnog potencijala?

Proučimo što se događa s nabojem koji se nalazi u električnom polju. Pomaknemo li naboj u električnom polju u suprotnom smjeru od djelovanja električne sile na njega, obavili smo rad nad njim. Kao posljedicu obavljanja rada taj naboj će imati **električnu potencijalnu energiju**, jer će iz tog novog položaja naboj biti sposoban obaviti rad.

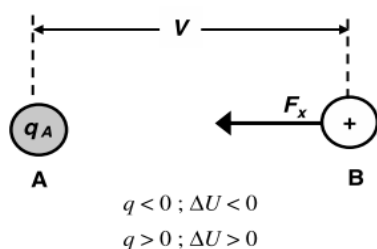
Kao jedna od najbližih analogija pojavi električnog potencijala može se uzeti gravitacija.

U gravitacijskom polju tijelo se podiže u suprotnom smjeru od smjera djelovanja gravitacijske sile na tijelo. Na račun obavljenog rada tijelu se povećala gravitacijska potencijalna energija.

U električnom polju, pomičući naboj u suprotnom smjeru od djelovanja električne sile na njega, na račun obavljenog rada naboj je pohranio električnu potencijalnu energiju.

Što više podižemo tijelo u gravitacijskom polju ili što više pomičemo naboj suprotno od djelovanja električne sile na njega, njihove potencijalne energije bit će veće.

Pozitivni naboj smo odgurali tik do pozitivno nabijene ploče. U toj točki ima električnu potencijalnu energiju, jer smo „guranjem“ obavili rad nad njim. **U blizini negativno nabijene ploče naboj će imati manju električnu potencijalnu energiju nego što je ima u blizini pozitivno nabijene ploče.** Ukoliko se pozitivni naboj nalazi na negativnoj ploči, tada nema potencijalne energije. Ovoj situaciji, u analogiji s gravitacijom, odgovara položaj tijela na površini zemlje.



Slika 2. Električni potencijal – definicija.

za prenijeti (+) ili držati na mjestu (-) naboj q_A iz beskonačnosti do B potreban je rad

$$W = E_{p,A} - E_{p,B} \quad (1.1)$$

E_p – potencijalna energija

Razlika ovih dviju električnih potencijalnih energija jednaka je radu **koji je nad nabojem obavilo električno polje.**

Električna potencijalna energija naboja u nekoj točki električnog polja jednaka je radu potrebnom za premještanje tog naboja iz beskonačnosti u zadanu točku.

Naravno da je rad ovisan o broju naboja koje prenosimo. Što ih više prenosimo to ćemo imati više korisnog rada. Stoga je:

$$E_p \sim q$$

Odnos između električne potencijalne energije i količine naboja je zapravo električna potencijalna energija po jediničnom naboju i to se naziva ELEKTRIČNI POTENCIJAL.

Električni potencijal (Φ) je fizikalna veličina kojom **opisujemo svojstvo polja (poput gravitacije)** u točno određenoj točki **prostora (poput visine)** u kojemu se to električno polje rasprostire.

Prema tome električni potencijal je svojstvo polja. Dok je potencijalna energija neke čestice ovisna o naboju čestice (svojstvo čestice) i samom električnom potencijalu (svojstvo polja).

Električni potencijal u nekoj promatranoj točki električnog polja jednak je kvocijentu električne potencijalne energije E_p koju naboj ima u toj točki električnog polja i količine naboja q :

$$\phi = E(\text{jakost polja}) \times \text{udaljenost od elektrode}^* = \frac{E_p}{q} \quad (1.2)$$

*** povećanjem udaljenosti od negativno nabijene elektrode pozitivnog naboja raste i električni potencijal. Potencijalna energija tog pozitivnog naboja biti će ovisna o njegovom naboju. Što je veći naboj - veća je i potencijalna energija!**

Analogija je s gravitacijom:

$$E_p = G \times h = m \times g \times h \quad (G = \text{težina} = m \times g - \text{svojstvo mase}) \quad (1.3)$$

te je

$$g \times h = \frac{E_p}{m} \quad (1.4)$$

Prema tome električni potencijal je profil privlačne sile (poput gravitacije) u ovisnosti o udaljenosti od elektrode (Zemlje) [2]. Umnoškom električnog potencijala s nabojem vrste dobiva se potencijalna energija za vrijednost datog naboja. No treba biti pažljiv u analogiji jer se električni potencijal može mijenjati ovisno o mediju gdje se naboj nalazi te o eventualnim preprekama (poput drugih naboja ili izolatora). Nadalje, jakost električnog polja, a time i električni potencijal ovise o količini naboja na „suprotnim stranama“. Što je više razdvojenog naboja to je električno polje jače, a s time i električni potencijal za istu udaljenost od negativne elektrode.

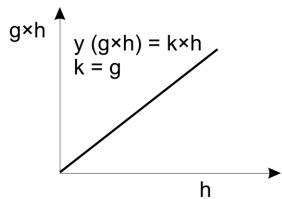
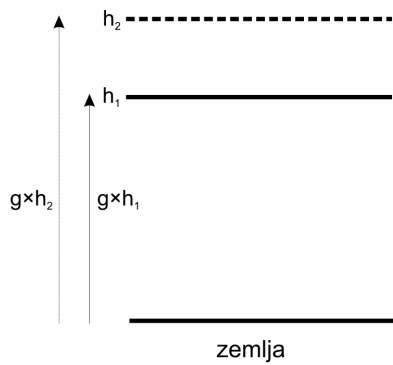
Slično je u slučaju gravitacije. Gravitacijski potencijal je ovisnost jakosti privlačenja o udaljenosti od Zemlje. Za svaku masu možemo izračunati njegovu potencijalnu energiju ukoliko znamo visinu i jakost gravitacije (ovaj umnožak predstavlja jakost gravitacijskog polja).

Prema tome,

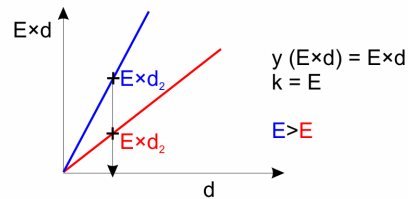
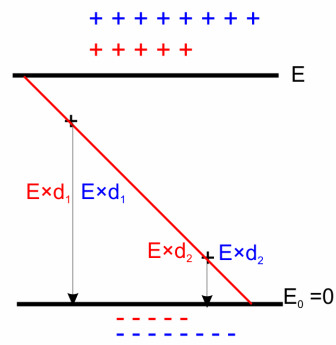
$$E_p = q \times \phi \quad (\text{tj. } E \times d) \quad (1.5)$$

pa je rad koji se uložio ili se može dobiti:

$$W = -q \times (\phi_A - \phi_B) = -I \times t \times (\phi_A - \phi_B) \quad (1.6)$$



Za E_p nekog tijela potrebno je samo pomnožiti potencijal s masom tijela.



Za E_p nekog naboja potrebno je samo pomnožiti vrijednost naboja s potencijalom ($E \times d$).
 E je jakost polja.

Tako će naboj imati veću energiju na istoj udaljenosti od - ploče ukoliko je veća razlika $E - E_0$.

$$E = W = dG = q \times (E - E_0).$$

Slika 3. Analogija električnog potencijala sa gravitacijom.

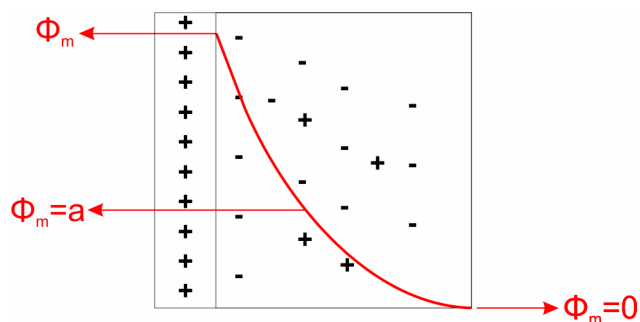
Na slici 3. je vidljivo da u slučaju jačeg električnog polja (više naboja na pločama - plavo), vrijednost električnog potencijala je veća. Za istu vrijednost naboja, električna potencijalna energija bit će veća.

1.3. ELEKTRIČNI POTENCIJAL ELEKTRODE U OTOPINI

Električni potencijal membrane (elektrode) će imati svoj profil s udaljenošću od elektrode. Poput gravitacije s visinom. Što je veća visina, to će masa imati veću potencijalnu energiju, pa će i potencijal na toj visini biti veći.

No za razliku od gravitacije profil električnog potencijala s udaljenošću od elektrode neće se mijenjati linearno. Postoji nekoliko razloga koji utječu na pad jakosti električnog polja elektrode u ovisnosti o udaljenosti od nje - padu električnog potencijala. Naime, na pad električnog potencijala u ovisnosti o udaljenosti od elektrode ključnu ulogu imaju suprotno nabijene vrste u otopini. Prema tome sustav elektroda/otopina elektrolita se može promatrati kroz Gaussov zakon električnog polja (ili Poissonovu jednadžbu). Naime, električno polje u nekoj točki u otopini prouzrokovano je samo onim električnim nabojem koji leži bliže središtu nego ta točka.

Poissonov zakon za slučaj potencijala elektrode uronjene u otopinu elektrolita možemo pojednostavljeno prikazati prema shemi:



Slika 4. Distribucija električnog potencijala prema Poissonovoj jednadžbi.

Na slici 4. je vidljivo kako se mijenja električni potencijal s udaljenošću prema Poissonovoj jednadžbi. Najveći potencijal je pri površini elektrode. Udaljavajući se od elektrode raste broj negativnih naboja koji umanjuju jakost električnog polja. Na određenoj udaljenosti postoji jednak broj negativnih i pozitivnih naboja. Iz date udaljenosti električni potencijal je jednak 0, odnosno svo električno polje elektrode je "poništeno".

Ovo se može iskazati i Poissonovom jednačinom za pad potencijala:

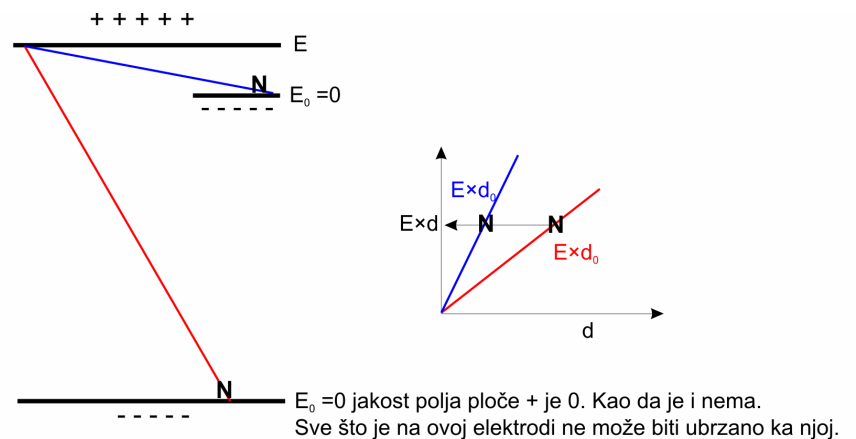
$$\Delta\Phi = \frac{-\rho V}{\varepsilon} \quad (1.7)$$

Promjena električnog potencijala ($\Delta\Phi$) je direktno proporcionalna količini pozitivnog naboja (umnožak volumne gustoće pozitivnog naboja (ρ)), a koji ovisi o udaljenosti od elektrode (r , $V = f(r)$), a obrnuto proporcionalna dielektričnoj konstanti sustava. Prema tome, na udaljenosti gdje je $\phi_m = a$, "efektivni pozitivni naboj" je manji nego na površini jer je električno polje koje potječe od njih umanjeno određenim brojem negativnih naboja.

Dakle, na dovoljnoj udaljenosti od elektrode električno polje (a time i potencijal) elektrode iščezava zbog njegove neutralizacije suprotno nabijenim ionima u otopini. Ovi ioni imaju efekt poput izolatora, odnosno „upijaju“ snagu električnog polja. Dakle njih se može smatrati poput dielektrika u kondenzatoru.

2. REDOKS REAKCIJE KAO PROBOJ KONDENZATORA

Na osnovu prethodno navedenog, elektrokemijska reakcija (pojava prijelaza elektrona) između dodirnih faza može se smatrati „probojem kondenzatora“. Što je veća razlika električnih potencijala elektrode na njenoj površini i u otopini, to je veća vjerojatnost da će doći do odcjepljenja i prijelaza elektrona sa/od elektrode/vrste u otopini. No, ovdje se mora imati na umu da za prijelaz elektrona nije dovoljna samo određena razlika potencijala, već je bitno da je ta razlika na nekoj dovoljnoj fizičkoj udaljenosti. Prema tome, za prijelaz elektrona između dodirnih površina potrebno je ispuniti i još jedan uvjet, a to je da se vrsta u otopini (ukoliko ona sudjeluje u elektrokemijskoj reakciji) nalazi na to bližem položaju elektrodi. Zaključno, što je veći pad potencijala kroz manju udaljenost od elektrode, veća je pogonska sila za prijelaz elektrona. Naravno da je moguće postići prijelaz elektrona kroz dodirnu fazu i za veće udaljenosti od elektrode, no to zahtjeva i veće razlike (pad) električnog potencijala, bez da se mijenja udaljenost vrsta od elektrode, a što se može postići promjenom jakosti električnog polja, odnosno povećavanjem broja naboja na elektrodi.



Slika 5. Pad električnog potencijala u ovisnosti o udaljenosti elektroda.

Uzmimo da je potencijal naboja $N = 0$.

E je jakost polja i ista je za oba navedena slučaja (slika 5).

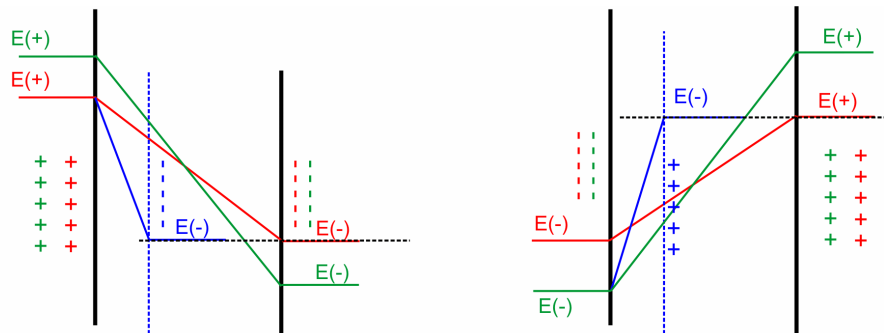
Razlika potencijala je ista jer je električno polje isto, pa je ista i vrijednost:

$$E = W = dG = q \times (E - E_0) \quad (2.1.)$$

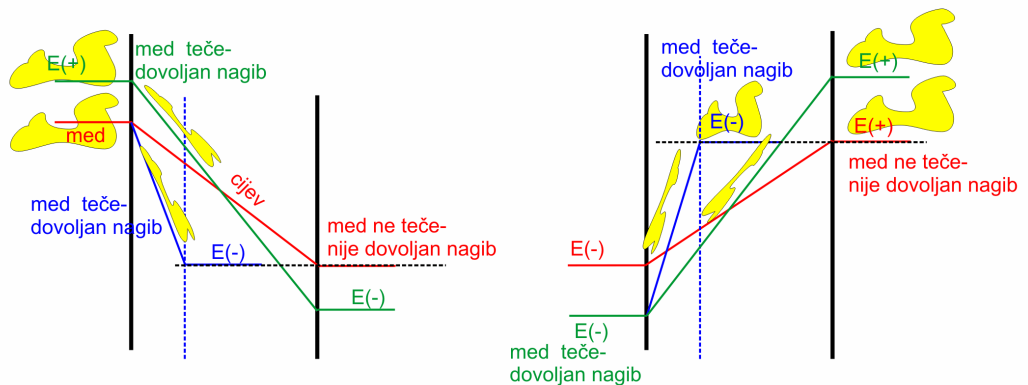
No, reakcija u kojoj dolazi do izmjene elektrona će se odvijati u plavom slučaju jer je to fizički moguće. To je moguće samo ako je pad potencijala elektrode velik kroz mali d .

Analogija je s kondenzatorom. Imamo isti napon (razliku potencijala) na pločama kondenzatora, samo su u jednom slučaju ploče bliže. Do proboja kondenzatora (pri istom naponu) će doći to prije što su ploče bliže. Dakle, ako dovodimo još naboja na ploče kondenzatora i povećavamo električno polje, veća je vjerojatnost da elektron preskoči s negativne elektrode na pozitivnu u plavom slučaju.

PREMA TOME REDOKS REAKCIJA SE MOŽE SMATRATI PROBOJEM KONDENZATORA!



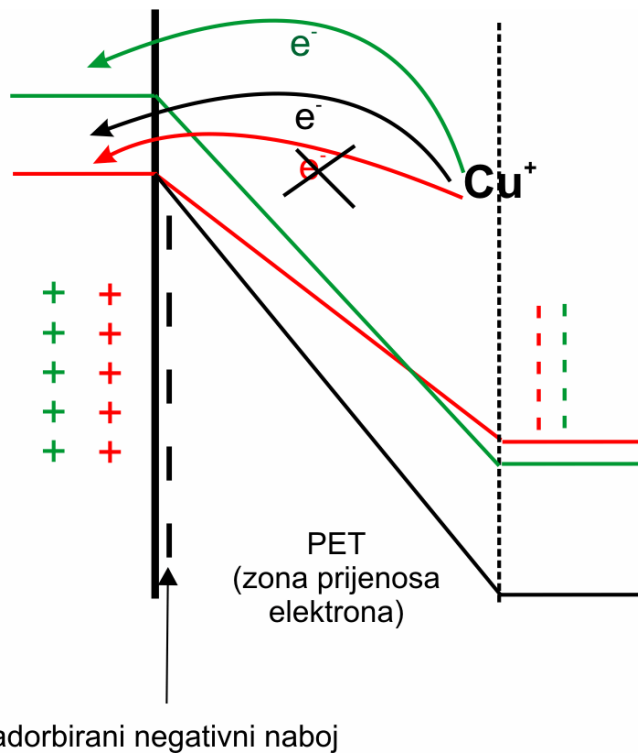
Nema proboja kondenzatora! Dva su načina da elektroni skoče na pozitivnu elektrodu.
 a) da približimo ploče jednu drugoj, a da je polje isto.
 b) da povećamo jakost polja i to nabijanjem kondenzatora. Međutim nabijanjem kondenzatora definitivno se mijenja i potencijal kontra elektrode!



Naravno, ovaj model je dobar za situaciju povećanja razlike potencijala dovođenjem naboja gdje strmina postaje veća ali i razlika nadmorskih visina. No u slučaju kada imamo promijenu udaljenosti, to znači da je razlika nadmorskih visina ista, no put je kraći, te je strmina veća.

Slika 6. Analogija elektrokemijske reakcije i proboja kondenzatora kroz metaforu s medom i gravitacijom.

Kao primjer navesti ćemo načine na koji se može djelovati u svrhu povećanja pogonske sile elektrokemijske reakcije (razlici potencijala) na primjeru oksidacije bakrovog (I) kationa na metalnoj elektrodi.



Slika 7. Način na koji se može djelovati u svrhu povećanja pogonske sile elektrokemijske reakcije (razlici potencijala).

Početna situacija: Električni potencijal elektrode nije toliko pao kroz PET zonu (plane of electron transfer), a da bi se mogao oteti Cu^+ ionu elektron. Neka je to vrijednost E_{OCP} (potencijal otvorenog strujnog kruga ili ravnotežni potencijal).

Prema gornjim konceptima, dva su načina na koji možemo djelovati na dvoelektrodni sustav:

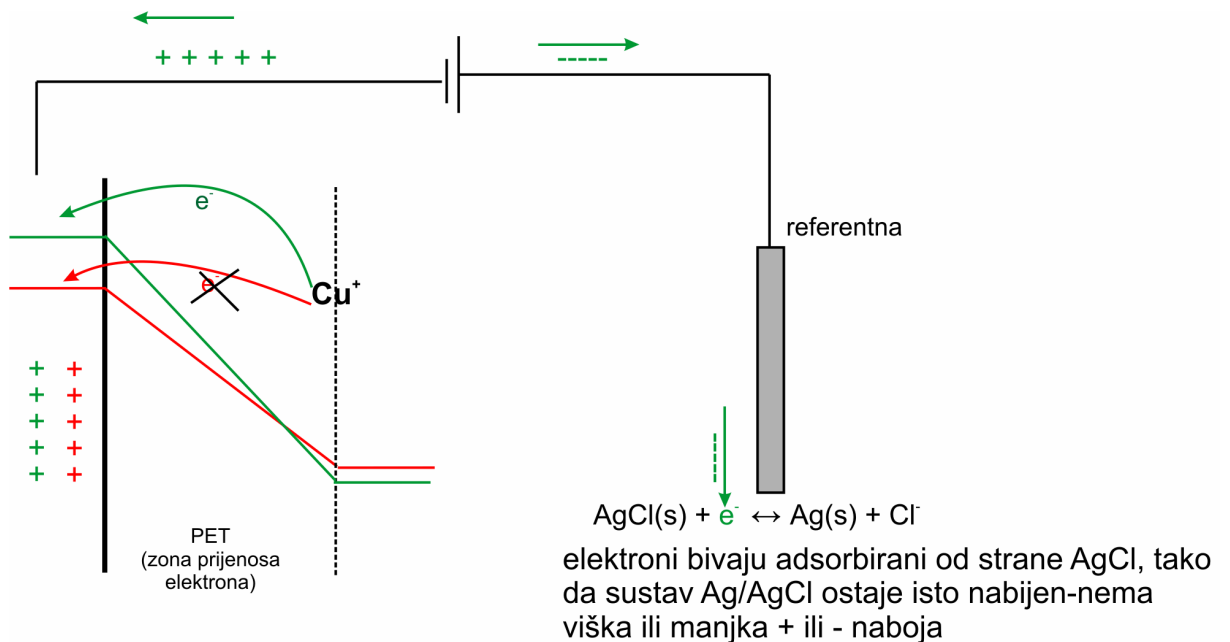
1) Da povećamo membranski potencijal i to tako da dovodimo pozitivne naboje na elektrodu, a negativne na referentnu (prema referentnoj se mjeri ovaj potencijal). Prema tome, na referentnu elektrodu se dovode elektroni, no njen potencijal će ostati isti jer je

ona pufer elektrona. Te elektrone će u slučaju Ag/AgCl pokupiti AgCl ili Ag, jer se referentna elektroda vlada kao pufer elektrona.

Pitanje je hoće li se i koliko promijeniti potencijal na vanjskoj granici PET. Dovođenjem pozitivnog naboja na membranu i na suprotnu stranu kondenzatora će se dovesti ioni suprotnog predznaka (kako je druga elektroda kondenzatora negativnija to znači da će napon između dvije ploče biti veći, odnosno da će doći do povećanja pada potencijala membrane).

2) Da adsorpcijom nekih vrsta na površini, srušimo potencijal membrane i tako postignemo razliku potencijala dovoljnu za prijelaz elektrona.

U oba slučaja potenciostat/voltmetar će pokazati neku vrijednost u odnosu na referentnu elektrodu.



Slika 8. Uloga referentne elektrode kao kontra elektrode u elektrokemijskim mjerenjima.

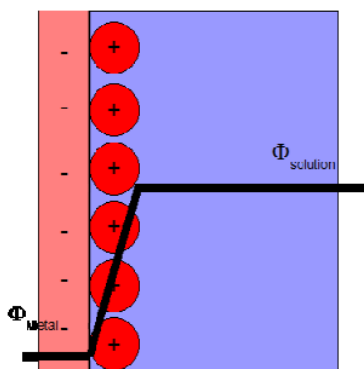
3. OVISNOST ELEKTRIČNOG POTENCIJALA ELEKTRODE O UDALJENOSTI OD ELEKTRODE U OTOPINAMA IONA- POISSONOVA JEDNADŽBA I GAUSSOV ZAKON

Kako je već spomenuto, u slučaju otopina s nabijenim česticama, jakost polja s udaljenosti od elektrode - električni potencijal elektrode imati će profil koji će ovisiti o fenomenima koji se događaju na graničnoj (dodirnoj) površini. Načelno, on će ovisiti o više faktora (svi faktori se odnose na stanje i sastav otopine ili dodirne površine) poput:

- a) Koncentraciji iona u otopini. Što je veća veći je i pad potencijala - blokada jakosti polja je veća.
- b) Adsorpciji. Ako je na elektrodi nešto adsorbirano, to uzrokuje znatno veću promjenu jakosti električnog polja (odnosno pad potencijala).
- c) Koncentracijskom profilu ionskih vrsta s udaljenosti od elektrode.

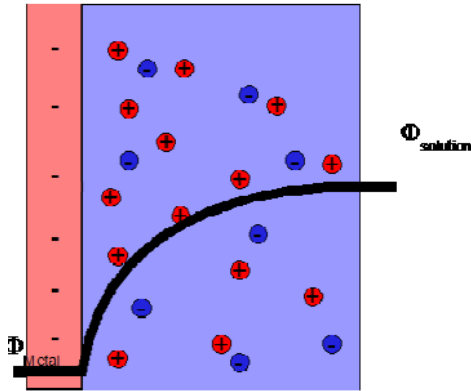
Ova pojava je opisana preko nekoliko modela profila električnog potencijala u otopinama elektrolita [3].

1. Helmholtzov model: sličan modelu kondenzatora, pad potencijala elektrode je linearan s udaljenosti od elektrode i to nastankom sloja suprotno nabijenih iona.



Slika 9. Helmholtzov model električnog dvosloja [3].

2. Gouy-Chapmanov model



Slika 10. Gouy-Chapmanov model električnog dvosloja [3].

Ioni su distribuirani u difuznom sloju, tako da im je koncentracija najveća pri površini elektroda, a opada s udaljenosti od elektrode. U ovom području pad električnog potencijala elektrode je eksponencijalan i prati Poissonovu jednažbu. Ova jednažba opisuje pad potencijala koji proizlazi od određene raspodjele naboja. Gustoća naboja (u ovom sloju) je produkt broja iona, njihovog naboja i nabojnog broja, te se može pisati:

$$\rho = e \sum_i z_i n_i = F \sum_i z_i c_i \quad (3.1)$$

F je Faradayeva konstanta. Budući da se električno polje (E) može smatrati negativnim gradijentom potencijala (ϕ), tada se može pisati [4](str. 216.):

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\varepsilon_s \varepsilon_0} \sum_i z_i c_i \quad (3.2)$$

Nekad se zna pisati i u sljedećoj formi

$$\begin{array}{|l} \vec{D} = \epsilon \vec{E} \\ \vec{E} = -\nabla V \\ \nabla \cdot \vec{D} = \rho v \end{array} \Rightarrow \nabla \cdot \nabla V = -\frac{\rho v}{\epsilon} \quad (3.3)$$

\vec{D} - električni fluks (kulon/metar²)

\vec{E} - električno polje (volt/metru)

V - električni potencijal (volt)

ρv - volumni naboj (kulon/metru³)

ϵ - permitivnost (Farad/metru)

∇ - operator $\frac{\partial}{\partial x} \hat{x} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{y} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{z}$

Dakako da se jakost električnog polja može promatrati i kroz Gaussov zakon (jedna od Maxwellovih jednadžbi).

$$\nabla E = -\frac{\rho}{\epsilon_s \epsilon_0} \quad (3.4)$$

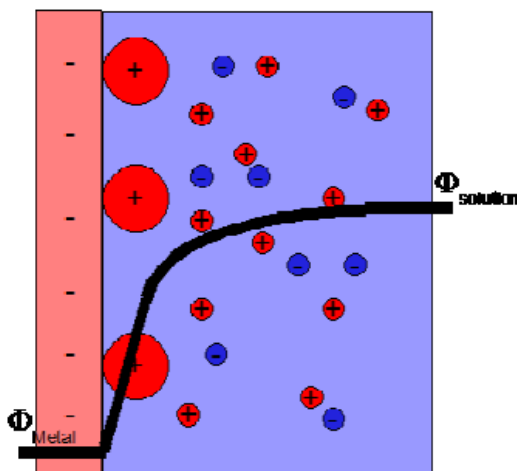
Zapravo je ovaj zakon ekvivalent Coulombonom zakonu, ali pisan kroz raspodjelu gustoće naboja, a ne kroz promatranje pojedinačnih iona, pa je više pogodan za slučajeve kada je broj iona visok [4](str. 216).

Za hemisferne elektrode Gaussov zakon pretpostavlja da će električno polje kroz površinu biti proporcionalno naboju zatvorenom u toj površini. Ukoliko je u nekoj površini naboj jednak 0 tada je i polje koje ta površina ima ("zrači") jednako 0.

$$\frac{\partial \phi}{\partial r} = \frac{-q_{enc}}{2\pi\epsilon_s\epsilon_0 r^2} \quad (3.5)$$

Gdje je ϕ potencijal, r je radijalna koordinata, q_{enc} je zatvoreni naboj, a $\epsilon_s\epsilon_0$ označava permitivnost medija [4](str. 228).

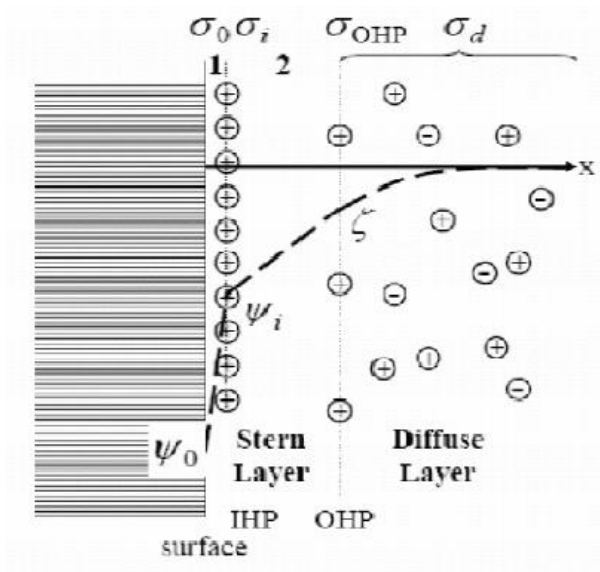
3. Sternov model: objedinjuje obje gore spomenute teorije



Slika 11. Sternov model električnog dvosloja [4].

4. Grahamov model električnog dvosloja (Gouy-Chapman-Stern)

Objedinjuje sve tri teorije i polazi od tvrdnje da se profil električnog potencijala elektrode može podijeliti na tri dijela:

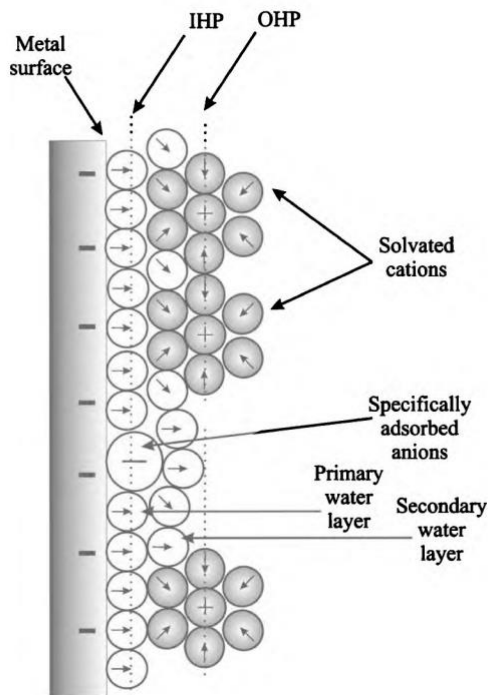


Slika 12. Grahamov model električnog dvosloja [3].

U prva dva dijela električni potencijal opada rapidno i linearno:

1 dio) IHP (Unutarnja Helmholtzova ravnina): Ukoliko postoji sloj adsorbiranih čestica (obično su to molekule otapala (dipoli) ali mogu biti i specifično adsorbirani ioni suprotnog predznaka od elektrode ili neutralne čestice). Pad potencijala je tu najveći.

2 dio) OHP (Vanjska Helmholtzova ravnina): Sloj u kojem imamo ione suprotnog predznaka od elektrode sa svojim hidratacijskim plaštem. Udaljenost između IHP i OHP je definirana veličinom molekula otapala (prikazano na slici 13).



Slika 13. profil Sternovog sloja [5](str. 388).

Obe ove ravnine čine tkz. **STERNOV SLOJ**.

OHP je ravnina do koje najbliže elektrodi mogu doći elektroaktivne vrste (ukoliko nema adsorpcije).

Stoga je neminovno važno da razlika potencijala između elektrode (membranskog potencijala) i područja odakle je transfer elektrona moguć (najbliže s OHP-a) bude dovoljna za odvijanje reakcije prema modelu opisanom u poglavlju 4.

Ukoliko se prijelaz elektrona vrši s vrsta ili na vrste koje su adsorbirane na elektrodi - mehanizam elektrokemijske reakcije je adsorpcijski.

3 dio) DIFUZNI SLOJ

Ovaj sloj se nalazi iza OHP i odgovara sloju opisanom po Gouy-Chapmanovom modelu [5](str. 386). U ovom sloju ioni su privučeni prema OHP-u elektrostatskim silama, ali umanjnim za efekt zasjenjenja od Sternovog sloja [6](str. 7). Potencijal elektrode ovdje opada slijedeći Poissonovu jednažbu.

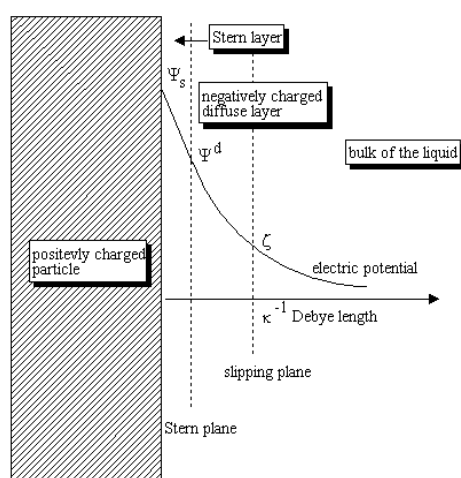
4 DVOSLOJ - NEDOUVICE I TERMINOLOŠKI PROBLEMI

U idućem dijelu osvrnuti ćemo se na sam pojam dvosloj, što on obuhvaća, definira i od čega se sastoji dvosloj. U mnogim stručnim i znanstvenim knjigama ovaj fenomen se različito tumači ili čak i površno što za posljedicu ima njegovo konfuzno značenje. Posebno se to odnosi na situacije kada se shematski prikazuje profil električnog potencijala s udaljenošću od elektrode, ali i dimenzije pojedinih slojeva.

Često se u literaturi spominju pojmovi **difuzni dvosloj** (*diffuse double layer*), a nekad i **električni dvosloj** (*electrical double layer*) te **elektrokemijski dvosloj** (*electrochemical double layer*).

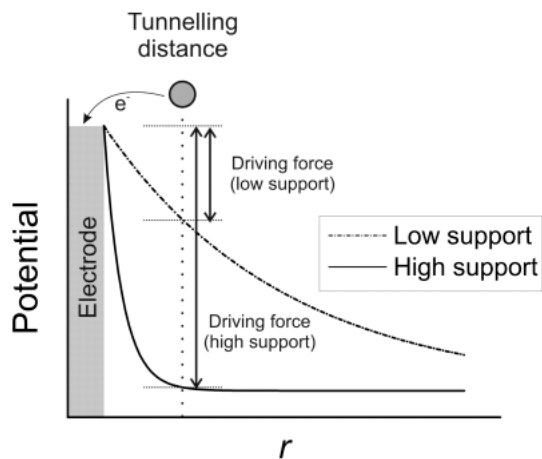
Kada se upotrebljava izraz **difuzni (diffuse) dvosloj**, uglavnom tada obuhvaća **Sternov sloj** i **difuzni sloj**. Ovako je definiran u većini literature:

"Simply explained, the double layer is a structure that forms on the surface of an object in a liquid. It consists of two layers: a surface charge layer of ions chemically adsorbed onto the surface, and a second layer of oppositely charged ions which are attracted to the surface by Coulomb forces"[7]

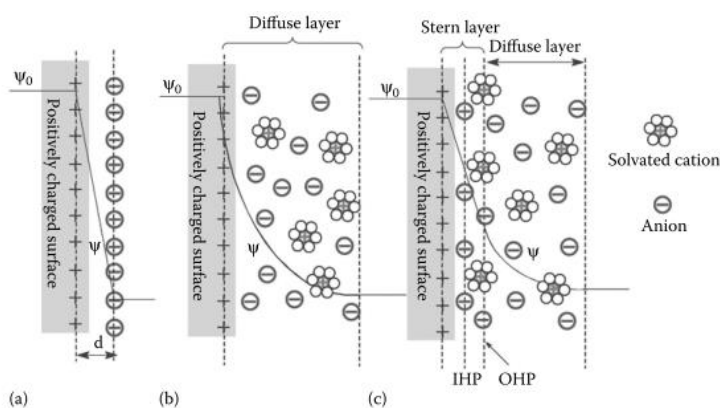


Slika 14. Shematski prikaz dvosloja sa Sternovim i difuznim slojem [7].

Compton definira dvosloj (u slučaju makroelektroda i mikroelektroda) na način da je to prostor u kojemu postoji djelovanje električnog polja, što podrazumijeva područje nešto dalje od Debyeve debljine [4](str. 48-49;227). Ona ovisi o sastavu otopine. Naime Debyeve debljina je udaljenost od elektrode gdje je potencijal elektrode na vrijednosti $\frac{\Phi_m}{e}$ (vidi kasnije).

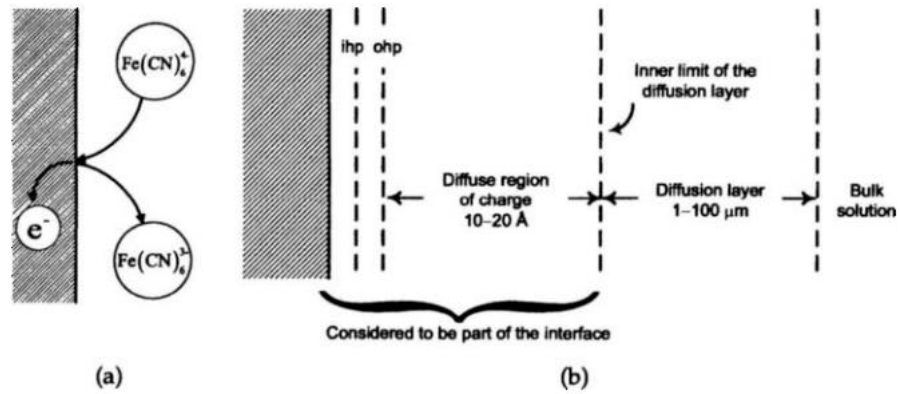


Slika 15. Shematski prikaz pada potencijala (električnog polja) elektrode pri niskoj i visokoj koncentraciji osnovnog elektrolita, zajedno s PET ravninom odakle je moguć prijenos elektrona ka/od elektrode „tunnelling efektom“ [4](str. 48-49).

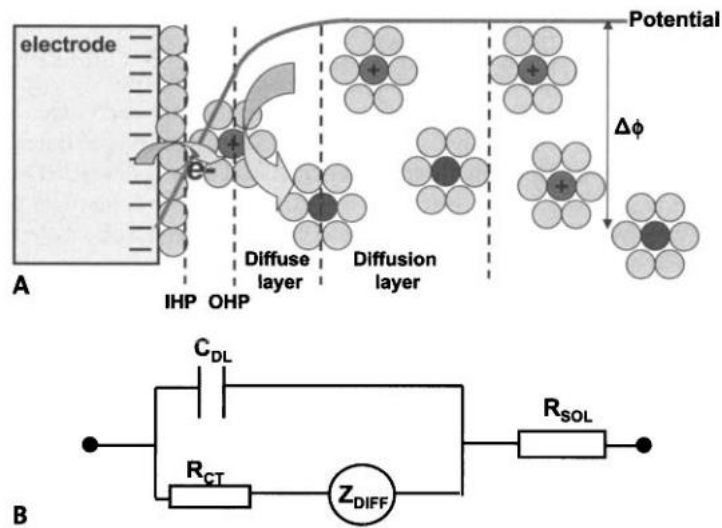


Slika 16. Modeli dvosloja [8](str. 269).

Također postoje prikazi u kojemu se javljaju *diffuse* (difuzni) i *diffusion* (difuzijski) slojevi.

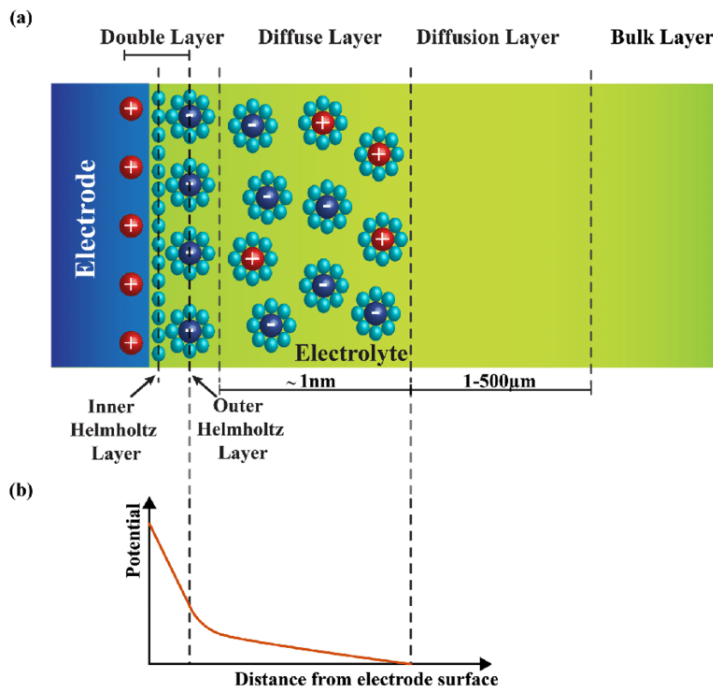


Slika 17. Shema dvosloja u kojem je prikazan difuzni i difuzijski sloj s njihovim debljinama [9].



Slika 18. Shema dvosloja u kojem je prikazan difuzni i difuzijski sloj s pripadajućim ekvivalentnim strujnim krugom [10].

Neki autori obilježavaju debljinu dvosloja samo do Sternovog sloja i nazivaju ga **elektrokemijski dvosloj (EDL)**



Slika 19. Shema dvosloja s označenim područjem debljine dvosloja do OHP-a. Dvosloj uključuje samo Sternov sloj. Pad potencijala elektrode u skladu s navedenom shemom [11].

ili zanemaruju sastav Sternovog sloja i izostavljaju postojanje *diffusion* sloja.

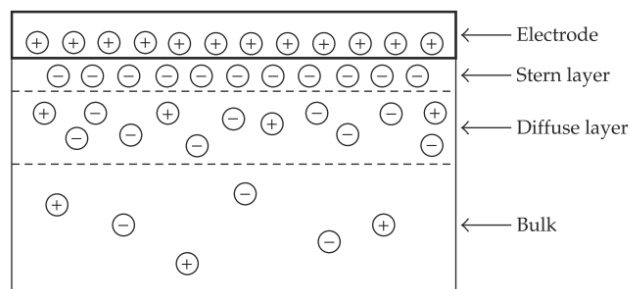


Figure 4: Electrical double-layer (EDL) effect close to an electrode. The Stern layer is compact and comprises ions adsorbed directly onto the electrode. Its thickness is the order of one molecule diameter. The diffuse layer is composed by ions attracted to the surface via Coulomb-forces. Its thickness is the order of 10^{-8} to 10^{-7} m. The bulk is the remaining part of the channel. Picture is drawn without scales.

Slika 20. Prikaz dijelova dvosloja u kojem je izostavljen difuzijski sloj. Prikaz se prema opisu slike odnosi na EDL [6].

5 DVOSLOJ - SVOJSTVA

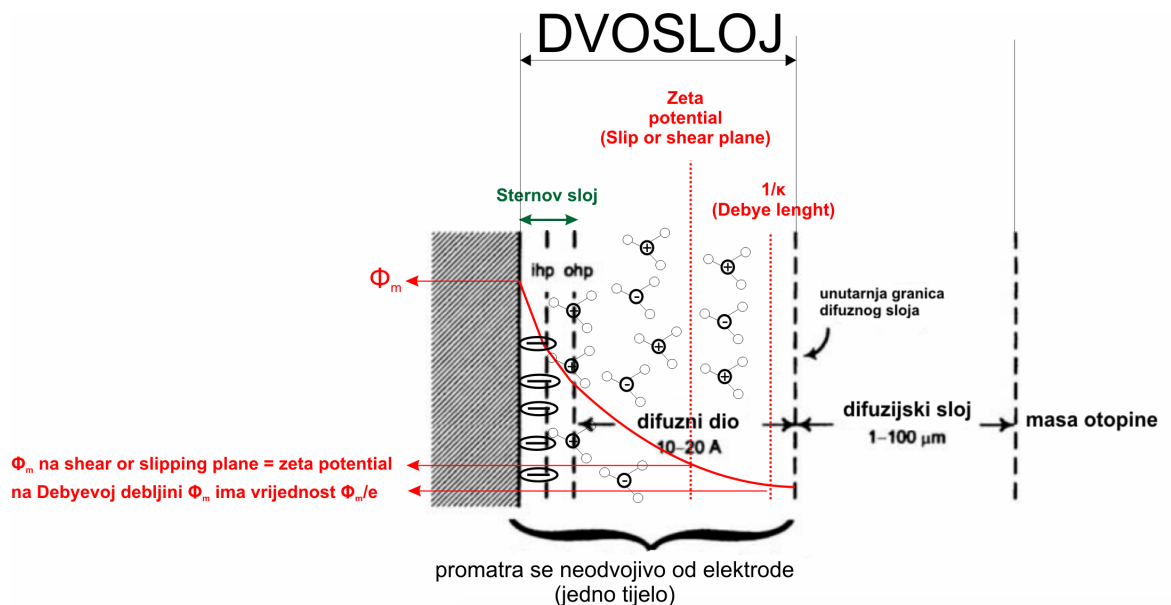
5.1 DVOSLOJ

Zbog pojednostavljenja, pod pojmom dvosloj, u ovom radu se smatra područje sastavljeno od Sternovog i difuznog sloja:

1. Sternov sloj

Sloj u kojem potencijal opada linearno se naziva Sternov sloj. Ovaj sloj, u ovisnosti o tome postoji li adsorpcija, se može sastojati od dva sloja:

- Sloj u kojem potencijal opada rapidno kroz sloj adsorbiranih vrsta. Ovaj sloj je duljine do IHP.
- Sloj u kojem potencijal manje opada i koji se sastoji od molekula otapala i molekula vode solvativiranih iona (slika 21). Ovaj sloj je duljine do OHP.



Slika 21. Shema dvosloja koji je korišten u našem razmatranju [9].

2. Difuzni sloj

U ovom sloju potencijal opada eksponencijalno. Debljina ovog sloja je određena vrijednošću pada električnog potencijala elektrode i to na vrijednost $\frac{\phi_m}{e}$. Prema tome, iza ove debljine vrijednost električnog potencijala je mala i približava se 0. Kako pad električnog potencijala može biti prikazan Poissonovom jednačbom ili Gaussovom zakonom (vidi prije) tad se može dobiti ovisnost debljine difuznog sloja o koncentraciji i sastavu ionske otopine [5](str. 383).

Fizika povezuje gustoću naboja $\rho(x)$ i potencijal ϕ_x preko Poissonove jednačbe:

$$\frac{\partial^2 \phi_x}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5.1)$$

Gdje je ϵ_0 permitivnost vakuuma ($8,854 \times 10^{-12} C^2 J^{-1} m^{-1}$), a ϵ_r je dielektrična konstanta (relativna permitivnost). Uvrštavanjem jednačbe 3.5 u jednačbu 5.1 dobije se:

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i Z_i F_{c_i} (x \rightarrow \infty) \exp[-Z_i F (\phi_x - \phi_s) / RT] \quad (5.2)$$

Pojednostavljuvanjem problema, uzimajući u obzir da otopina sadržava ione istog nabojnog broja u molnom omjeru 1:1, dobiva se izraz za procjenu debljine difuznog sloja.

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \chi^2} = \sinh(\theta) \quad (5.3)$$

Gdje je

$$\theta = \frac{ZF}{RT} (\phi_x - \phi_s) \quad (5.4)$$

$$\chi = \frac{x}{\kappa^{-1}}$$

$$\sinh \theta = \frac{1}{2} [\exp(\theta) - \exp(-\theta)] \quad (5.5)$$

A parametar

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{ZF} \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}{2c(x \rightarrow \infty)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.6)$$

Poznat kao Debyevea debljina

$$c(x \rightarrow \infty) = c_M(x \rightarrow \infty) = c_\chi(x \rightarrow \infty) \quad (5.7)$$

Za vodu pri 25°,

$$\kappa \simeq 10^{-8} [c(x \rightarrow \infty)]^{\frac{1}{2}} \quad (5.8)$$

Ova vrijednost je poznata kao Debyevea debljina i ovisno o koncentraciji monovalentnih kationa i aniona može imati vrijednosti od 100 Å do 3 Å, za promjenu koncentracije od 1 mM do 1 M.

Postoje i drugi izrazi koji opisuju debljinu Debyeovog sloja u ovisnosti o koncentraciji (odnosno ionskoj jakosti), poput jednadžbe 5.9

$$1/\kappa = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r KT}{2N_A e^2 I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.9)$$

ε_0 – permitivnost vakuuma

ε_r – permitivnost medija

K - Boltzmannova konstanta

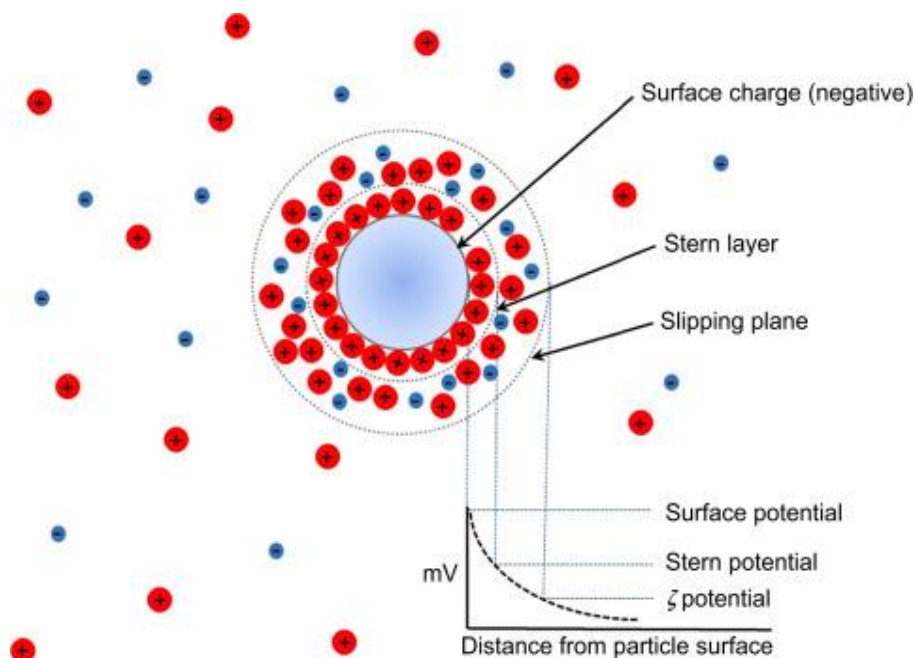
T -temperatura

N_A - Avogadrov broj

I -ionska jakost

Ono što je još važnije je da se u ovom području nalazi i područje PET - *plane of electron transfer*. To je područje s kojeg je moguć prijelaz elektrona. PET je debljine 10-20 Å (1-2 nm) od površine elektrode, [5](str. 378), pa se prema tome nalazi unutar difuznog sloja (debljine 1-2 nm) [9,11] iako postoje i literaturni navodi da je debljina ovog sloja između 10^{-8} i 10^{-7} m, što je oko 10-100 nm?! [6](str. 8). Za usporedbu voda ima „promjer“ od 2.75 Å.

Udaljenost PET-a bi prema tome odgovarala udaljenosti gdje se nalazi zeta potencijal [12]?! Zeta potencijal je potencijal (u mV) koji se nalazi na udaljenosti „shear“ ili „slipping plane“ od elektrode, a koji se smatra rezultatnim nabojem čestice (pa i elektrode). Prema tome, naboj čestice se ne može smatrati onim nabojem koji ta čestica ima, već je posljedica mnogo kompleksnije strukture oko te čestice. Zeta potencijal je važan u koloidnim sustavima. Naime, ukoliko čestice imaju neki zeta potencijal, to će njihovo združivanje biti to teže što je on veći. Dakle može se smatrati da će elektrostatska odbijanja u tom slučaju biti veća od međumolekularnih privlačenja (van der Waalsovih sila).



Slika 22. Shematski prikaz pada potencijala nabijene čestice u otopinama.

Prema svemu izloženom, za prijelaz elektrona na graničnoj površini elektroda/otopina neophodno je ispuniti dva uvjeta:

- a) postojanje dovoljne razlike potencijala (pad električnog potencijala elektrode)
- b) da se elektroaktivna vrsta nalazi u zoni PET.

5.2 ULOGA OSNOVNOG ELEKTROLITA

Oba prethodno spomenuta uvjeta su ovisna o koncentraciji osnovnog elektrolita. Koja je uloga osnovnog elektrolita?

Naime, spomenuli smo da profil električnog potencijala elektrode kroz otopinu ovisi i o koncentraciji osnovnog elektrolita. Osnovni elektrolit, pri elektrokemijskim mjerenjima ima dvije funkcije:

- a) povećanje vodljivosti medija.

Naime, mala vodljivost osnovne otopine za posljedicu ima veliki ohmski otpor (pad napona, "*iR* drop") kroz otopinu. Budući da je potencijal radne elektrode određen prema potencijalu referentne elektrode, a kako se referentna elektroda ne može smjestiti "na površinu" radne elektrode, tada će uvijek postojati određeni pad napona između radne i referentne elektrode. Ovaj pad napona će biti direktno proporcionalan ohmskom otporu otopine, a on je ovisan o koncentraciji osnovnog elektrolita. To znači da će određeni dio napona $i \times R_s$ (R_s je otpor otopine) biti uključen u mjerni potencijal. Ovaj efekt se može smanjiti uporabom Lungin-Haber kapilare, no još će uvijek biti prisutan. Moderni elektrokemijski aparati imaju mogućnost kompenzacije ovog otpora.

Što konkretno znači ovaj pad napona?

Za primjer se može uzeti potencijal kadmijeve elektrode u otopini kadmijevih kationa. E_{OCP} kadmijeve elektrode iznosi $-0,64$ V vs SCE (zasićena kalomel elektroda eng. Saturated Calomel Electrode). Dakle, pri ovoj razlici potencijala iznos struje $i = 0$. Nema Faradejske reakcije (elektrolize, elektrokemijske reakcije). Za mjerljivu struju potrebno je narinuti npr. $-0,8$ V. Razlika narinutog potencijala (od $-0,64$ V do $-0,80$ V) se može podijeliti na dva segmenta. Prvi se odnosi na dio napona koji je potreban da bi došlo do mjerljive struje (Faradejske reakcije). Pretpostavimo da je za to potrebno se odmaknuti do $-0,7$ V od E_{OCP} . Ovo znači da je dio napona od $-0,16$ V, a koji iznosi $-0,06$ V bio potreban da bi se elektroda depolarizirala. Ostatak od $-0,1$ V je bio potreban za kompenzaciju ohmskog otpora otopine, kao posljedice protoka struje (radi se o elektrolitima, pa se radi o gibanju iona) kroz elektrolit. Budući da je referentna elektroda (SCE) nepolarizabilna te da joj se ne mijenja potencijal, ovaj fenomen se može prikazati slijedećim izrazom:

$$E_{appl}(vs.SCE) = E_{Cd}(vs.SCE) - iR_s = E_{eq,Cd}(vs.SCE) + \eta - iR_s \quad (5.10)$$

$$-0,8V = -0,7V - 0,1V = -0,64V + \eta - iR_s \quad (5.11)$$

E_{appl} : vrijednost potencijala na potenciostatu = $-0,8$ V

E_{Cd} : vrijednost potencijala pri kome dolazi do Faradejske reakcije = $-0,7$ V

$E_{eq,Cd}$: potencijal otvorenog strujnog kruga (nema Faradejske reakcije) = $-0,64$ V

$\eta(E_{Cd} - E_{eq,Cd})$: razlika potencijala koja je potrebna za odvijanje Faradejske reakcije (ne uzimajući u obzir pad napona u otopini) = $-0,06$ V

iR_s : pad napona zbog ohmskog otpora otopine. Mora se prevladati radi gibanja iona u otopini. Narinuti napon manje vrijednosti od iR_s neće prouzročiti gibanje iona = $+0,1$ V

Zadnja dva člana u jednadžbi su vezana za protok struje. Kada se radi o katodnoj struji oba člana su negativna. Prema tome, za slučaj katodne reakcije, narinuti napon, E_{appl} , se manifestira kao negativni prenapon ($E_{Cd} - E_{eq,Cd}$) potreban da pokrene elektrokemijsku

reakciju. U našem primjeru je to vrijednost $-0,06\text{ V}$. Nadalje, E_{appl} mora kompenzirati i pad napona zbog ohmskog otpora otopine (mora se narinuti napon za potrebno gibanje iona) [13].

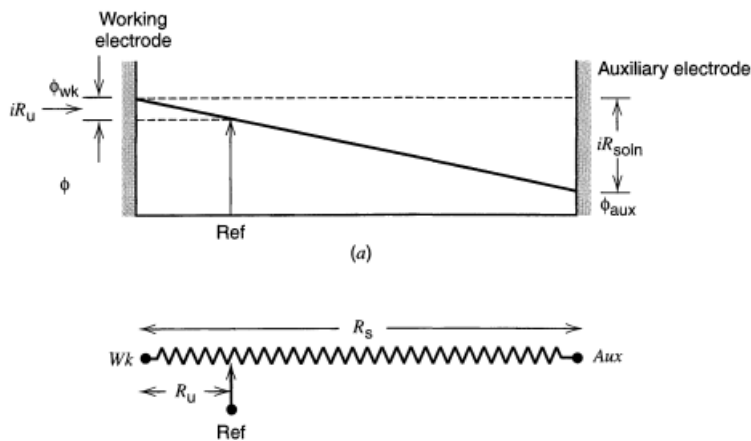
Prema tome za pokretanje Faradejske reakcije bit će potrebno:

$$E_{Cd} = -0,64 + \eta_{(narinuto\ na\ faradejsku\ reakciju)} - iR_s - iR_s(narinuto\ za\ kompenzaciju)$$

$$= -0,64V - 0,06V - (-0,1V) - 0,1 = -0,7$$

$$E_{appl} = -0,64V + \eta_{(narinuto\ na\ faradejsku\ reakciju)} - iR_s(narinuto\ za\ kompenzaciju)$$

$$= -0,64V - 0,06V - 0,1V = -0,8V$$



Slika 23. Shematski prikaz uloge ohmskog otpora otopine na pad potencijala [13].

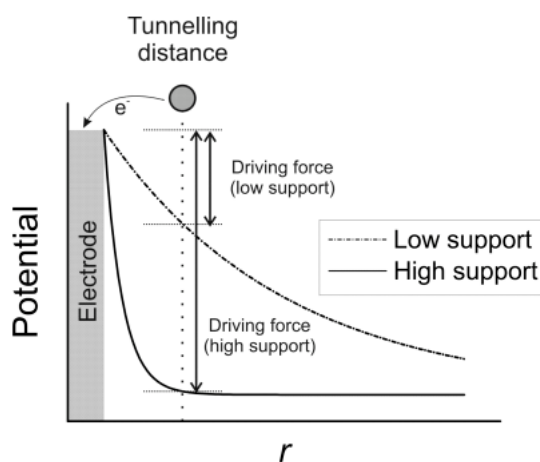
b) "rušenje" električnog potencijala elektrode

Ovaj efekt je prethodno raspravljen kroz analizu dvosloja gdje je vidljivo da se električni potencijal "ruši" linearno kroz Sternov sloj i eksponencijalno kroz difuzni (Gouy-Chapman) sloj opisano kroz Gaussov zakon i Poissonovu jednadžbu.

Kao što je već naglašeno za odvijanje elektrokemijske reakcije (prijelaz elektrona) na dodirnoj površini potrebno je da elektroaktivna vrsta bude blizu elektrodne površine (u području PET) i da razlika potencijala (napon, pad potencijala elektrode) na toj

udaljenosti bude tolika/i da omogući "oduzimanje/primanje" elektrona. Budući da pad potencijala ovisi o koncentraciji osnovnog elektrolita u otopini (tkz. efekt zasjenjenja), jasno je da se očekuju različita ponašanja u otopinama različite koncentracije osnovnog elektrolita.

Naime, profili električnih potencijala elektrode za dvije otopine različite koncentracije osnovnog elektrolita su prikazane na slici:



Slika 24. Shematski prikaz pada potencijala (električnog polja) elektrode pri niskoj i visokoj koncentraciji osnovnog elektrolita, zajedno s PET ravninom odakle je moguć prijenos elektrona ka/od elektrode „tunnelling efektom“ [4](str. 48-49).

Iz slike 24. je vidljivo da u slučaju razrijeđenih otopina pad potencijala je mnogo manji (dvosloj je mnogo deblji) unutar dvosloja (područje gdje postoji pad potencijala) od onog kada se radi u koncentriranijim otopinama. U slučaju visoke koncentracije otopine prijelaz elektrona se može vršiti čak i izvan dvosloja?! Slijedno tome, doseg (broj izmijenjenih elektrona) elektrokemijske reakcije će biti veći za otopine s većom koncentracijom osnovnog elektrolita. Ukoliko se želi postići isti doseg za razrijeđenu otopinu, potrebno je povećati potencijal elektrode. Ovo se u cikličkom voltamogramu očituje kao pomak pika od standardne vrijednosti.

Naime, ukoliko otopina sadrži dovoljnu koncentraciju osnovnog elektrolita, električni potencijal će u ovom području pasti toliko da će iza njega njegova vrijednost biti $\phi_m \approx 0$. U slučaju slabe "potpore" osnovnog elektrolita, električni potencijal će eksponencijalno opadati i iza ovog sloja (u difuzijskom sloju).

5.3 DIFUZIJSKI SLOJ

Za elektrokemijske procese koji se događaju na graničnoj površini faza, vrlo su važni efekti donosa i odnosa mase (bilanca tvari, a samim time i naboja). Stoga će vrlo važnu ulogu u razjašnjavanju ovih procesa imati i fenomeni difuzije, ali (u nekim slučajevima) i migracije.

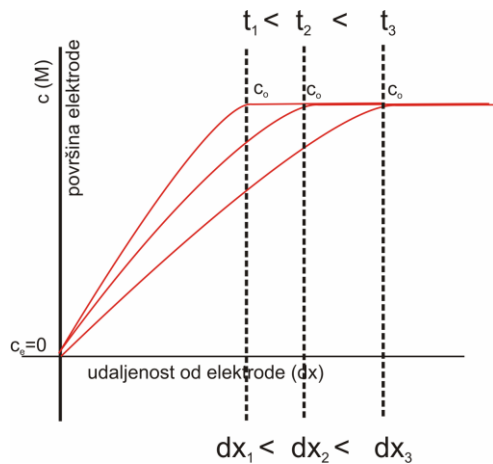
Stoga se često u prikazima navodi još jedan sloj, a koji nije integralni dio dvosloja, već predstavlja zaseban dio (za odabrane uvjete-koncentracije osnovnog elektrolita - neovisan o potencijalu elektrode), a gdje dolazi do fenomena difuzije. Ovaj sloj se naziva i DIFUZIJSKI SLOJ.

Na dodirnoj površini elektroda/elektrolit, ukoliko dolazi do izmjene naboja na toj dodirnoj površini, postoji promjena načina prijenosa naboja - prijelaz između ionske i elektrolitske vodljivosti. Prijelaz električnog naboja preko dodirne površine faza je povezan sa elektrokemijskom reakcijom. Elektrokemijska reakcija (pražnjenje ili punjenje -oksidacija ili redukcija) između vrsta koje se nalaze na ovoj dodirnoj površini je određena njihovim elektrokemijskim svojstvima, kao što su mogućnost da se primi ili oduzme određeni broj elektrona (elektrodi ili vrstama u otopini) na određenom elektrokemijskom potencijalu (ili naponu) elektrokemijski polarizirane elektrode. Elektrodni potencijal je mjera viška ili manjka elektrona na čvrstoj elektrodi.

Kao rezultat elektrolize, na ovoj dodirnoj površini može doći do osiromašenja ili akumulacije tvari i naboja. Ova reakcija troši ili stvara ione ili neutralne čestice, što dovodi do pojave koncentracijskog gradijenta - slučaj kada je koncentracija vrsta na dodirnoj površini različita od one u masi otopine. Kako čestice u nekom volumenu uvijek "nastoje" održati istu koncentraciju kroz cijeli taj volumen tada neminovno dolazi do pojave gibanja čestica iz područja gdje ih ima više u područje gdje ih ima manje. Ova

pojava je poznata kao difuzija. Ukoliko elektrolizom nastaju vrste kojih nema u otopini, tada se difuzija odvija od dodirne površine ka masi otopine. Ujedno, elektrokemijskom reakcijom na dodirnoj površini faza dolazi do smanjenja koncentracije vrsta koje tako reagiraju (ukoliko se radi o elektrokemijskoj reakciji vrsta iz otopine) te dolazi do njihove difuzije iz mase otopine ka elektrodi. Ove pojave se odvijaju u tankom području uz elektrodu znanim kao DIFUZIJSKI sloj [10].

Prema tome, prostor u kojem se vrste kreću od mase otopine do područja odakle je moguć prijenos elektrona (tkz. PET), ovisno o koncentracijskom profilu je prostor gdje vrijede Fickovi zakoni. Profil vrsta u ovom sloju se mijenja s vremenom što je ilustrirano na slici 25.:



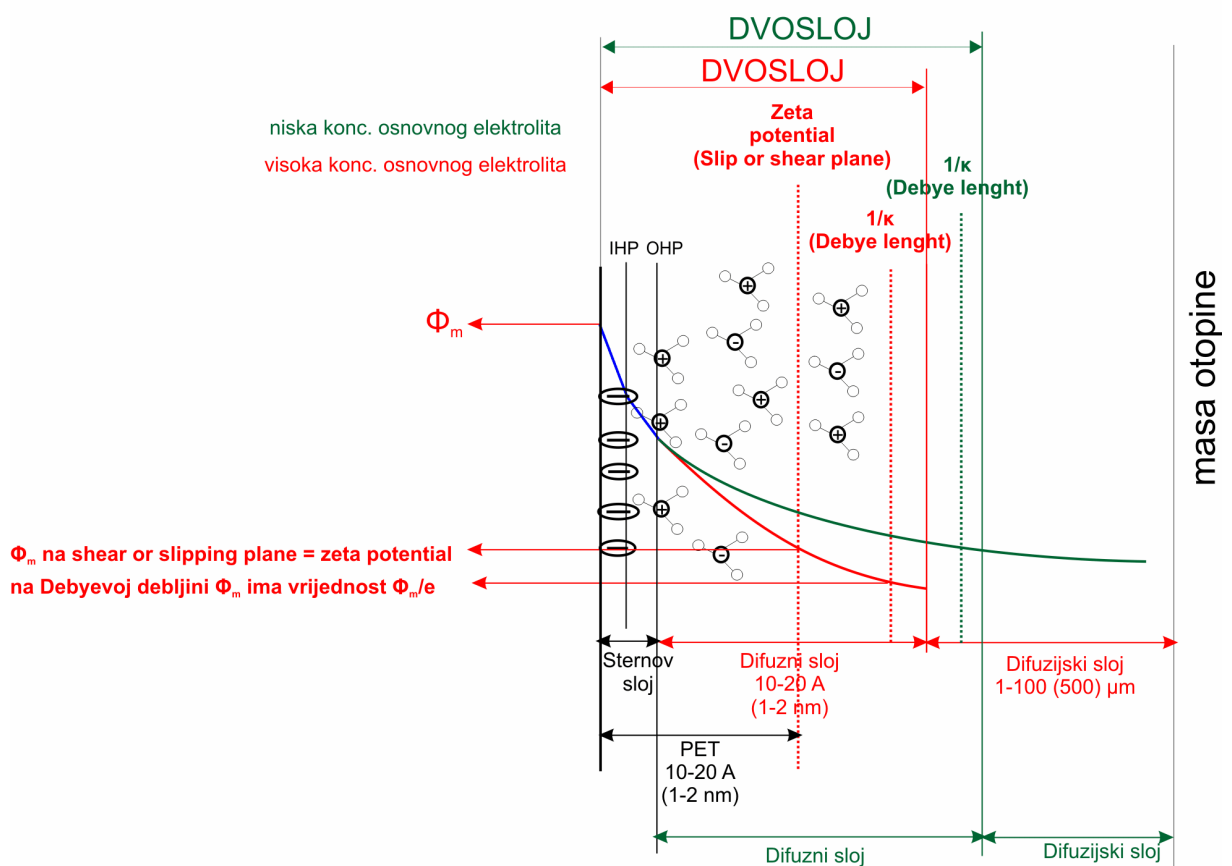
Slika 25. Promjena debljine difuzijskog sloja s vremenom elektrolize.

Kao što se vidi on se s vremenom povećava, ali nakon nekog vremena se ustali (semi-infinite diffusion). Ova pojava se karakterizira s II Fickovim zakonom!

Ukoliko se vrši prisilna konvekcija, tada je ovaj sloj iste debljine!

Dakle, postoji razlika između pojmova „diffuse“ (difuzni) i „diffusion“ (difuzijski) „layer“ (sloj). Usporedbom granica slojeva prikazanim u različitim literaturama jasno je da se razlika odnosi na područje gdje postoji eksponencijalni pad jakosti električnog polja (tj. električnog potencijala) i područje gdje je taj pad minimalan (odnosno može se smatrati da ne postoji električno polje) jer je $\phi_m \approx 0$. Ovo zadnje područje se naziva i difuzijski (diffusion) sloj. Kroz ovo područje se odvija difuzija elektroaktivnih čestica (kao reaktanata ili produkata elektrokemijske reakcije ukoliko je reakcija reverzibilna) ili reaktanata (elektroaktivnih čestica) i produkata (ukoliko su elektrokemijski inertni) elektrokemijske reakcije.

Difuzijski fenomeni u ovom sloju ovise i o koncentraciji osnovnog elektrolita. Ukoliko je koncentracija osnovnog elektrolita niska, moguće je da se električni potencijal elektrode osjeti i u difuzijskom sloju, što će dovesti do pojava migracije.



Slika 26. Promjena debljine slojeva dvosloja u ovisnosti o koncentraciji osnovnog elektrolita [12].

Difuzijski sloj, jasno, javlja se iza difuznog sloja i mjeri se u mikrometrima u slučaju mikro i makroelektroda. Compton [5](str. 121) navodi da, ovisno o potencijalu on može

doseći i debljine od 40 mikrometara. [11](Slika 19.) se navodi duljina do 500 mikrometara. Orazem i Tribollet [9] navode duljine od 1-100 mikrometara.

Razumijevanje ove terminologije je veoma važno, pogotovu u slučajevima razrijeđenih otopina (otopina s malom koncentracijom osnovnog elektrolita) ili u slučaju kada se mjerenja vrše nanoelektrodama.

S druge strane, može doći do adsorpcije vrsta na površini elektrode, što će uzrokovati veći pad potencijala kroz Sternov sloj. Kao posljedica može se uočiti pomak potencijala ka manjim vrijednostima prenapona (bliže ravnotežnom). Naravno, ovaj efekt će biti u određenoj mjeri direktno ovisan o prekrivenosti površine, nakon čega slijedi pad struje zbog blokade površine elektrode. Ovo se najbolje uočava pri reakciji redukcije CrO_4^{2-} u prisutnosti različitih koncentracija Et_4OH kao vrste koja se adsorbira na elektrodu (slika 27).

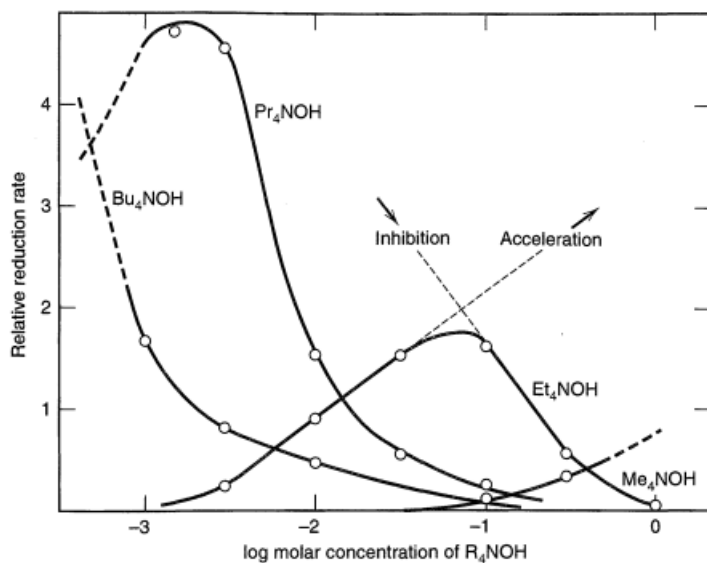


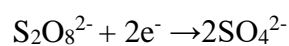
Figure 13.7.1 Variation of the rate of reduction of chromate (0.2 mM) in the presence of different tetra-alkylammonium hydroxides (R_4NOH) at -0.75 V vs. SCE and 25°C . (Me, methyl; Et, ethyl; Pr, propyl; Bu, butyl). [From L. Gierst, J. Tondeur, R. Cornelissen, and F. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 397 (1965), with permission.]

Slika 27. Promjena dosega redukcije kromata u prisutnosti različitih tetra alkilamonijevih hidroksida [13].

Ovaj efekt, znan kao Frumkinov efekt je tako definiran i prema IUPAC-u [14, 15].

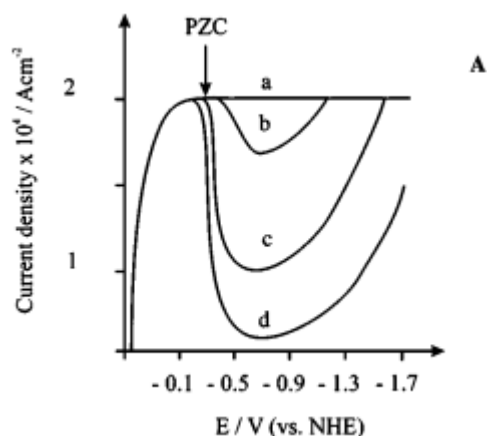
Pod Frumkinovim efektom Compton svrstava i pojavu utjecaja migracije na elektroaktivne vrste u razrijeđenim otopinama elektrolita, ali i pojavu smanjenja efektivnog pada potencijala, a time i utjecaja koncentracije osnovnog elektrolita na kinetiku elektrokemijske reakcije u razrijeđenim otopinama. [5](str. 389).

Naime, zbog male koncentracije osnovnog elektrolita, postoji jak efekt električnog polja na čestice koje difundiraju ka OHP-u. Naravno da ovaj efekt ovisi o naboju vrsta i je li se radi o oksidaciji ili redukciji. Efekt se može prikazati na primjeru redukcije $S_2O_8^{2-}$



Budući da za ovu reakciju elektroda mora biti negativnija od PZC(„potential of zero charge“) - pojam se odnosi na naboj elektrode, kada na elektrodi postoji višak negativnog naboja) jasno je da može doći do elektrostatskog odbijanja $S_2O_8^{2-}$ od površine elektrode, odnosno dolazi do pojave migracije. Ova pojava se na voltamogramu očituje kao pojava pika, čak i kad su mjerenja vršena u stacionarnim uvjetima uz miješanje [16, 17].

Ovaj efekt se često zna nazivati i *Levich exclusion effect*! U literaturi je teško razdvojiti ova dva fenomena. No kako bilo, čini se da se Frumkinov efekt odnosi na smanjenje elektrokemijske konstante reakcije, dok je Levichev efekt vezan za pad struje zbog migracije elektroaktivnih vrsta.



Slika 28. Voltamogrami snimljeni na rotirajućoj elektrodi za redukciju $S_2O_8^{2-}$ za različite koncentracije osnovnog elektrolita [5](str. 390).

Vidljivo je da katodiziranjem elektrode, pri nižim koncentracijama osnovnog elektrolita dolazi do pada struje (elektrokemijska reakcije prestaje) upravo zbog pojave elektrostatskog odbijanja reaktanta od elektrode.

Naravno, postoje razni modeli za različite vrste u otopini (pozitivne, negativne, neutralne) pri različitim prenaponima, PZC i koncentraciji osnovnog elektrolita [16,17].

Imajući u vidu i izloženo u poglavlju 5.1 (slika 24.) može se zaključiti da se pod terminom Frumkinov efekt svrstavaju oni fenomeni koji se javljaju u dvosloju, a ovisni su o koncentraciji osnovnog elektrolita. Oni se mogu podijeliti na:

- a) one u kojima adsorpcija utječe na pad potencijala i slijedno tome na udaljenost PET-a od elektrode; [13](str. 589-593)
- b) one u kojima nema adsorpcije, te je PET funkcija koncentracije osnovnog elektrolita [13] (str. 589-593);
- c) migracijski efekti za razrijeđene otopine osnovnog elektrolita [5](str. 389).

6 NANOELEKTRODE I DVOSLOJ

Veoma zanimljive promjene u profilu dvosloja se mogu zamijetiti u slučaju kada su dimenzije elektrode u redu veličine nanometra. Razlozi različitog ponašanja, u ovisnosti o dimenziji elektrode, su posljedica različitih ovisnosti koncentracijskih profila elektroaktivnih vrsta.

Za planarne elektrode koncentracijski profil slijedi Fickove zakone. Za slučaj elektrokemijskih reakcija ovi zakoni su modificirani kroz Cottrellovu jednadžbu, odnosno rješavanje Fickovog drugog zakona za slučaj nestacionarnih ili polustacionarnih („semi-infinite“) uvjeta [5](str. 94-95, 98-99).

Za sferne ili polusferne mikro elektrode vrijedi drugi izraz

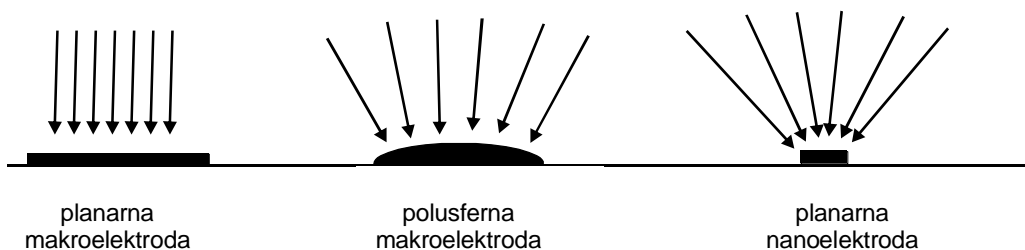
$$c = c^* \left(1 - \frac{r_e}{r}\right) \quad (6.1)$$

r_e je radijus elektrode

c^* je koncentracija elektroaktivne vrste u masi otopine

c je koncentracija elektroaktivne vrste na udaljenosti r od elektrodne površine.

Nanoelektrode (elektrode radijusa u nm) se mogu smatrati, zbog svoje veličine polusfernim elektrodama (slika 29).



Slika 29. Različite vrste difuzija za različite elektrode.

Prema tome, može se pisati

$$\frac{c}{c^*} \rightarrow \left(1 - \frac{r_e}{r}\right) \quad (6.2)$$

Kada vrijednost $\frac{c}{c^*}$ dosegne neku kritičnu vrijednost (npr. 0,9, označit ćemo to kao $\alpha = 0,9$, odnosno kad je dosegnuta koncentracija u masi otopine vrijedi da je $\left(1 - \frac{r_e}{r}\right) = \alpha$

Prema tome,

$$r = \frac{r_e}{\left(1 - \frac{c}{c^*}\right)} \quad (6.3)$$

pa za $\alpha = 0,9$ imamo da je $r = 10 r_e$, a za $\alpha = 0,5$ je $r = 2 r_e$. Slijedno, za udaljenost od elektrode $r = r_e$ koncentracija raste od 0 do polovine vrijednosti u masi otopine.

Ako je radijus elektrode reda veličine 10 nm, tada je difuzijski sloj smješten unutar nekoliko desetaka nanometara od elektrodne površine.

Za razliku od mikroelektroda u ovom slučaju je stacionarno stanje dostignuto u vremenskom okviru eksperimenta. Naime, kod mikroelektroda, difuzijski sloj je veličine mikrometara i ne dostigne se na vremenskoj skali uobičajenih uvjeta eksperimenta. Umjesto toga difuzijski sloj raste u ovisnosti $(Dt)^{1/2}$ tijekom cijelog eksperimenta.

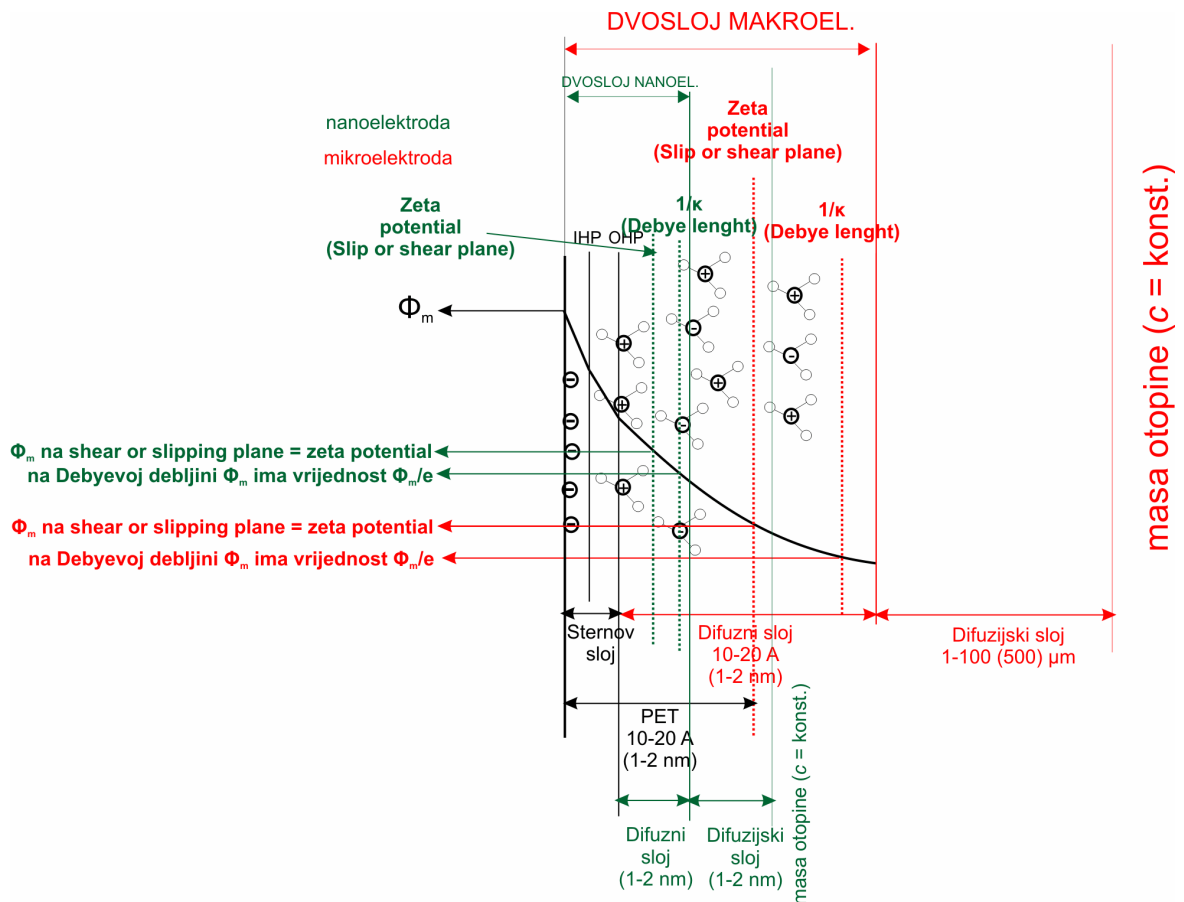
Prema tome, u slučaju nanoelektroda, vidljivo je da Debyeov sloj ima debljinu u redu veličine difuznog sloja za stacionarne uvjete (oko 1 nm, osim ako se ne radi o otopinama niske koncentracije osnovnog elektrolita) i može imati promjenjive vrijednosti ali samo za elektrode radijusa manjeg od 50 nm.

U ovom slučaju, dvosloj i difuzijski sloj nisu više razdvojene cjeline, te električno polje, promjena prenapona i koncentracijski profil u ovom "dvosloju" će utjecati na elektrokemijska (voltametrijska) mjerenja (kinetiku, difuziju, migraciju) i to na drugačiji način nego u slučaju većih elektroda [4] (str. 233-234).

Drugim riječima, ovo znači da je veličina elektrode u redu veličine difuznog sloja. Za razliku od mikroelektroda, gdje je difuzijski sloj debeo nekoliko Debyeovih debljina, pa se može procijeniti da je područje izvan dvosloja (gdje je $\phi_m = 0$) u redu veličine radijusa mikroelektrode, u slučaju nanoelektroda debljina difuzijskog sloja postaje

usporediva s debljinom difuznog sloja, čak i u slučaju kada je koncentracija osnovnog elektrolita tolika da kod mikroelektroda osigurava da je difuzni sloj znatno tanji od difuzijskog. Dakle, difuzijski sloj postaje znatno tanji (debljina difuznog sloja je znatno manja) kod nanoelektroda. Kao posljedica, cijela slika elektrokemijske reakcije je promijenjena. Tako kod mikroelektroda, za visoku koncentraciju osnovnog elektrolita, transport elektroaktivnih vrsta do OHP-a je isključivo difuzijom. Za slučaj kada je difuzijski sloj istog reda veličine kao i difuzni sloj (oko Debyeve debljine) ovo više ne vrijedi. Za mikro i makroelektrode u uvjetima visoke koncentracije osnovnog elektrolita transport elektroaktivnih vrsta kroz difuzijski sloj se odvija bez utjecaja električnog polja na te vrste (ukoliko one nose naboj).

U slučaju nanoelektroda, transport elektroaktivnih vrsta (nose naboj) će se odvijati procesima difuzije, ali i migracije. Ovo se odnosi također i na transport produkata ka površini elektrode [5](str. 422).



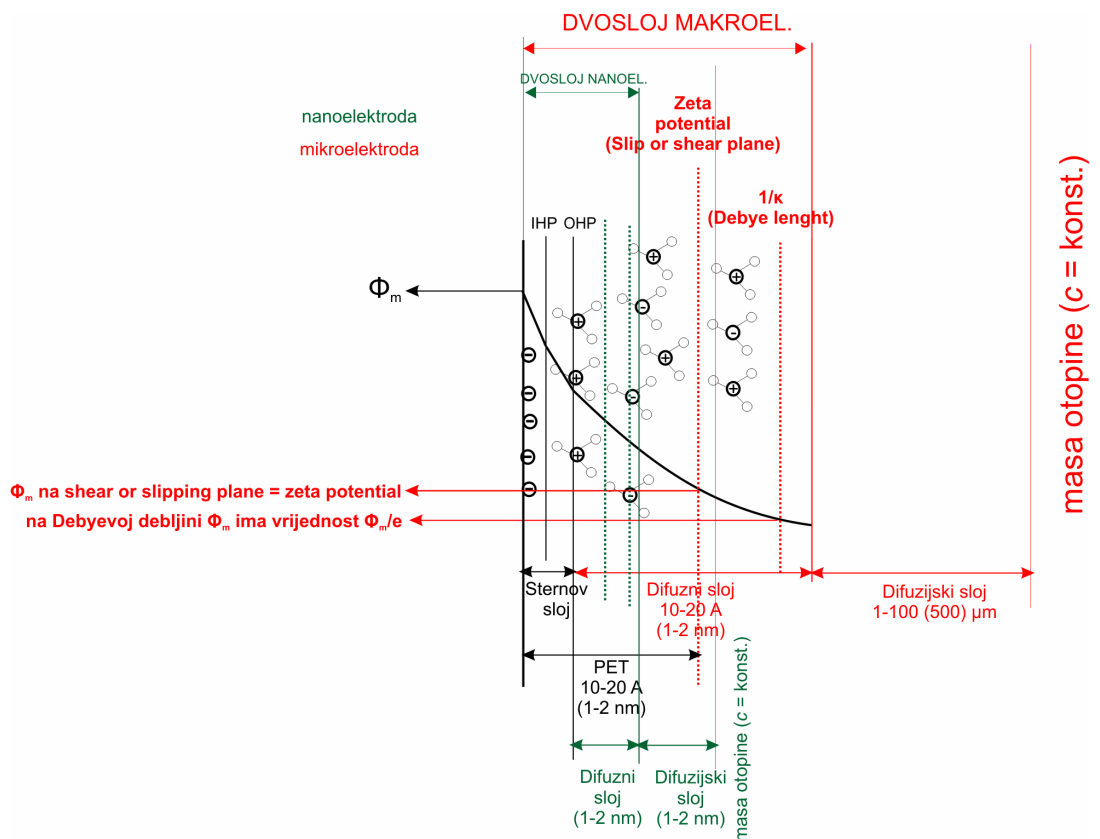
Slika 30. Razlika u profilu slojeva dvosloja za makro i nanoelektrode.

7 MODELIRANJE DVOSLOJA

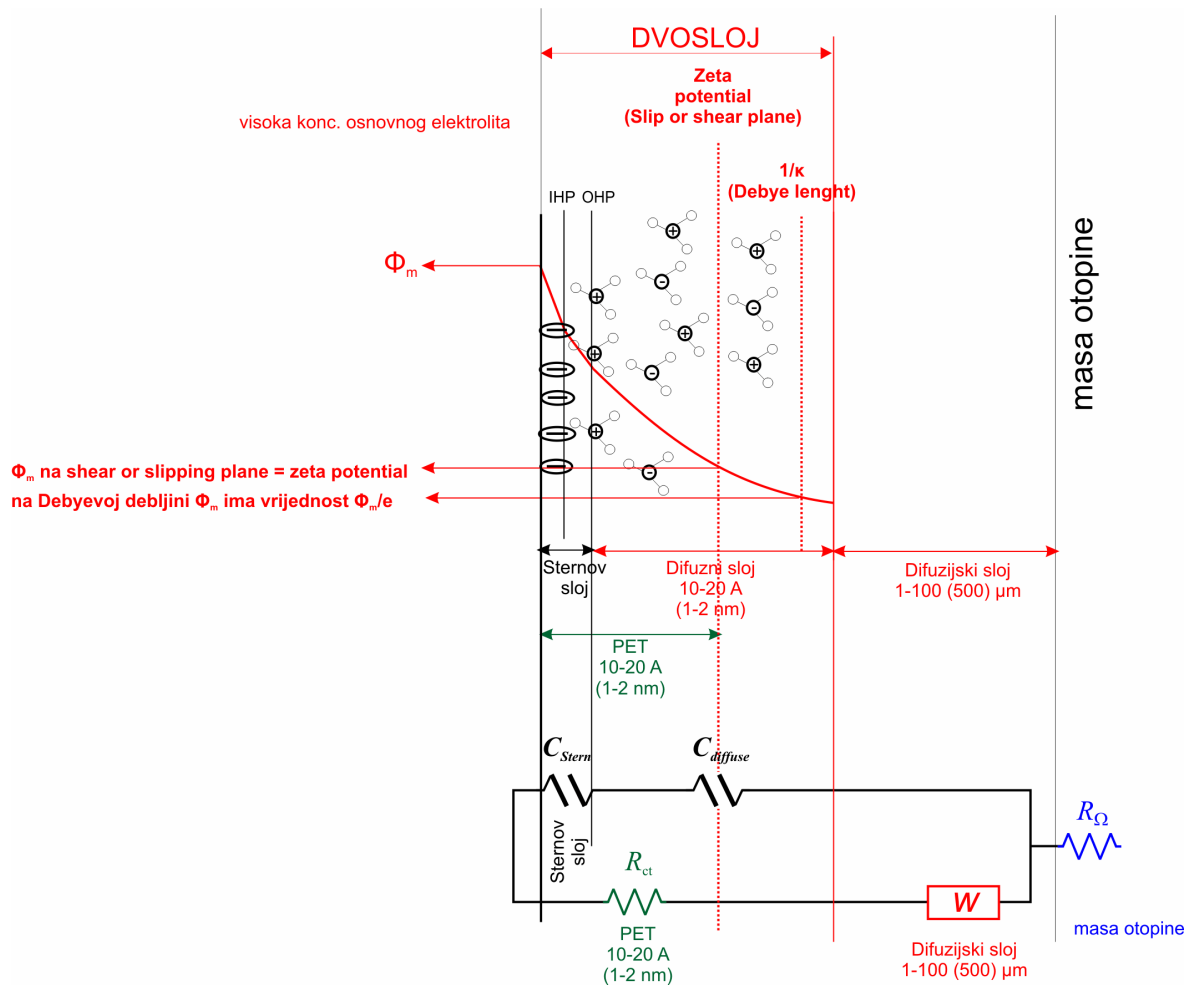
Kako smo spomenuli, elektrokemijski sustav elektroda/otopina se može promatrati kao električni sustav i prema tome može biti modeliran strujnim krugom koji sadržava strujne elemente koji opisuju pojedini dio sustava.

Mnoge (nabijene suprotno od elektrode) vrste koje se nalaze na dodirnoj površini ne sudjeluju u elektrolizi, no sudjeluju u formiranju kondenzatorske „ploče“, gdje je jedna ploča kondenzatora elektroda, a druga ploča sloj suprotno nabijenih čestica uz samu površinu elektrode.

Ovaj kapacitet je poznat kao kapacitet dvosloja. U vodljivim otopinama (ionskim) ovaj kapacitet se formira odmah po uranjanju elektrode u otopinu. Ono što je važno naglasiti je to da je ova kapacitivna komponenta direktno posljedica nabijenih vrsta koje NE SUDJELUJU u elektrokemijskoj reakciji, odnosno vrste koje su odgovorne za kapacitet dvosloja ne difundiraju od/ka dodirnoj površini faza, osim ako se ne radi o otopinama s niskom koncentracijom osnovnog elektrolita [10].



Slika 31. Električni dvosloj i difuzijski sloj za mikroelektrode i nanoelektrode.



Slika 32. Dvosloj i model dvosloja predstavljen strujnim krugom koji sadrži strujne elemente koji opisuju pojedini dio sustava.

Budući se dvosloj (Graham model) sastoji od Sternovog sloja i difuznog sloja koji se fizički nastavljaju jedan za drugim, tada se i kapacitet dvosloja može prikazati kroz seriju kapaciteta ova dva sloja. $C_{\text{Helmholtz}}$ se odnosi na kapacitet Sternovog sloja (oba Helmholtzova sloja) dok se C_{diffuse} odnosi na kapacitet difuznog sloja (Gouy-Chapmanovog sloja), te se u literaturi zna označavati sa C_{GC} [18](str. 42) i naziva se diferencijalnim kapacitetom [13](str. 550);[18](str. 42).

Vrijednost ovog potencijala se može izračunati prema jednadžbi:

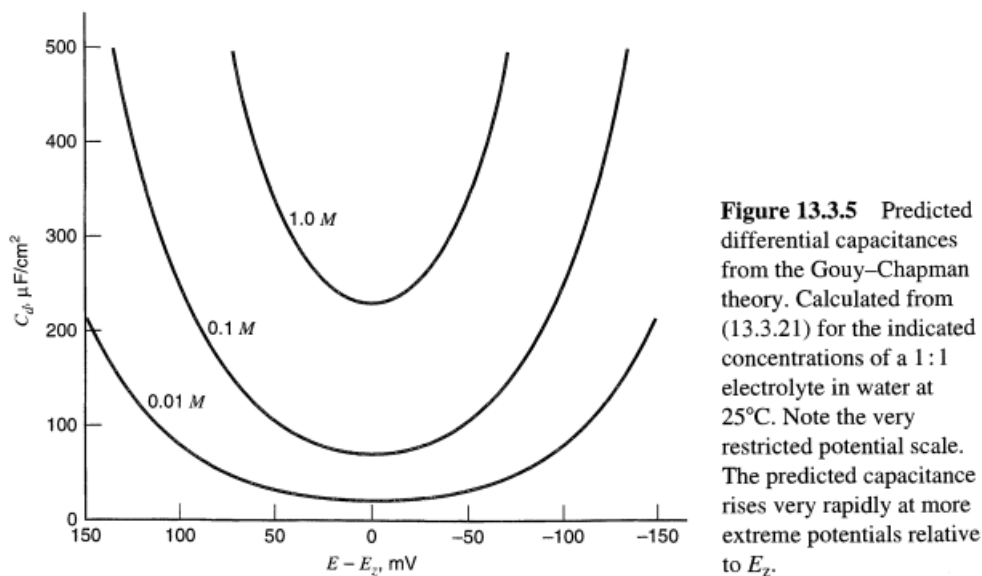
$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \kappa \cosh\left(\frac{ze_0(\Phi - \Phi_{pzc})}{2kT}\right) \quad (7.1) \text{ [18](str. 42)}$$

ili drukčije pisano:

$$C_{diffuse} \text{ (ili GC)} = \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial \rho_{\Delta,0}}\right) = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{L_D} \cosh\left(\frac{zF\rho_{\Delta,0}}{2RT}\right), \text{ gdje } \rho_{\Delta,0} = E - E_{pzc} \quad (7.2)$$

[19]

Blizu PZC sa niskom koncentracijom osnovnog elektrolita se očekuje V-oblik ovisnosti diferencijalnog kapaciteta (C_d). Pri ovim uvjetima (do 10^{-3} M otopina) Gouy-Chapmanova teorija se slaže s eksperimentalnim podacima kapaciteta dvosloja (ukoliko nema adsorpcije) [18](str 42).



Slika 33. $C_{diffuse}$ u ovisnosti o koncentraciji osnovnog elektrolita. $E_z = \text{potential of zero charge (PZC)}$ za GC teoriju dvosloja [13].

Pri višim koncentracijama elektrolita ili većim prenaponima od PZC u razrijeđenim otopinama $C_{diffuse}$ poprima tolike (velike) vrijednosti da više ne doprinosi diferencijalnom kapacitetu te se uočava samo konstantni kapacitet Sternovog sloja ($C_{Helmholtz}$). Razlog je

taj, što se ukupni kapacitet sada može prikazati kao spoj dva kapaciteta u seriji. Onog Helmholtzovog (Sternov sloja) i difuznog (Gouy-Chapmanov sloj):

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_{Helmholtz}} + \frac{1}{C_{diffuse}} \quad (7.3)$$

ili

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_{Helmholtz}} + \frac{1}{C_{diffuse}} = \frac{x_H}{\varepsilon\varepsilon_0} + \frac{L_D}{\varepsilon\varepsilon_0 \cosh\left(\frac{zF\rho_{\Delta,0}}{2RT}\right)} \quad (7.4)$$

Daleko od E_{pzc} (velik $\rho_{\Delta,0}=E-E_{pzc}$):

$$C_H \ll C_{diffuse} \rightarrow C_d \cong C_H$$

Blizu E_{pzc} (mali $\rho_{\Delta,0}=E-E_{pzc}$):

$$C_H \gg C_{diffuse} \rightarrow C_d \cong C_{diffuse}$$

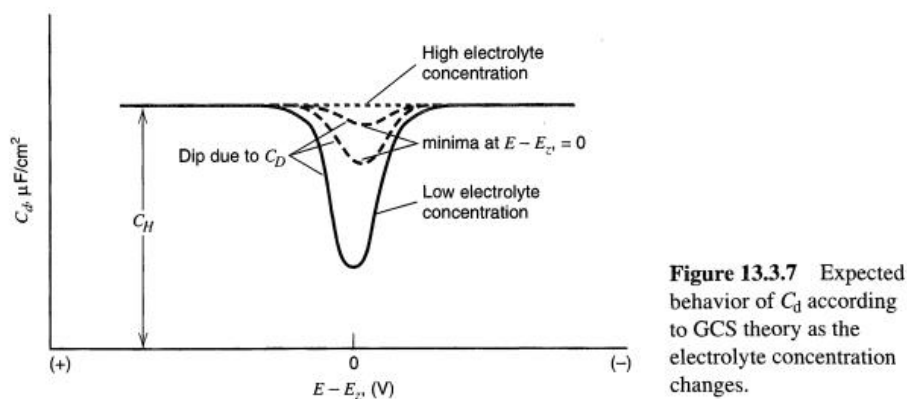
Gdje je κ inverzna vrijednost Debyeve debljine

$$\kappa = \left(\frac{2(zF)^2 c^0}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{L_D} \quad (7.5)$$

L_D je Debyeova debljina

X_H je debljina Helmholtzovog sloja [19]

Vrijednost $C_{Helmholtz}$ je neovisna o potencijalu, no vrijednost $C_{diffuse}$ ovisi o koncentraciji osnovnog elektrolita.



Slika 34. Ovisnost C_d prema Grahamovoj teoriji (GCS model) dvosloja za različite konc. osnovnog elektrolita [13].

Ekperimentalno se Helmholtzovov kapacitet može odrediti mjerenjem kapaciteta (C_d) pri različitim koncentracijama i prikazujući vrijednost tog kapaciteta u ovisnosti o inverznoj vrijednosti izračunatog $C_{diffuse}$ (CGC na slici 35.) prema jednadžbi 7.1. Sve ovo se treba raditi pri konstantnoj vrijednosti površinske gustoće naboja (tj. pri istom E_{PZC}). Ukoliko ova ovisnost nije linearna to je indikator postojanja specifične adsorpcije.

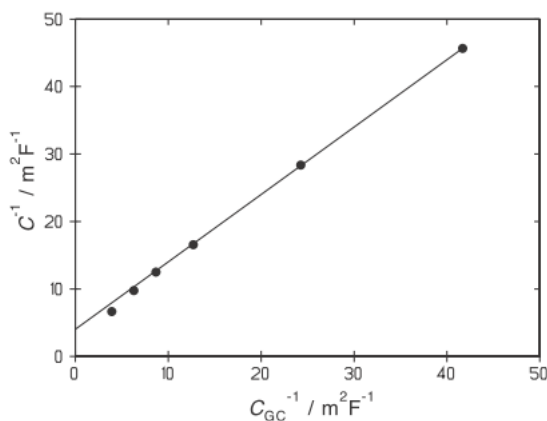


Fig. 5.3. Parsons and Zobel plot; the intercept gives the inverse Helmholtz capacity.

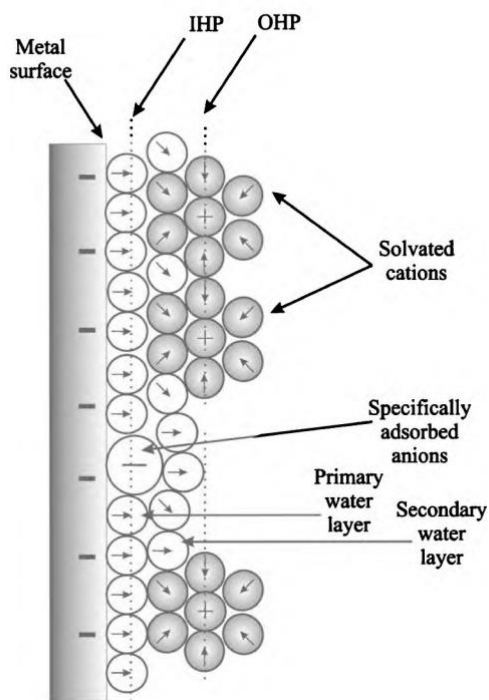
Slika 35. Parson i Zobelov graf: presjek daje inverzni kapacitet Sternovog sloja ($C_{Helmholtz}$) [18].

GCS model dobro predviđa i objašnjava mnoge fenomene u realnim sustavima. Postoje još nedoumice i neslaganja je li $C_{\text{Helmholtz}}$ potpuno neovisan o potencijalu. Nekoliko je teorija predloženo za objašnjenje porijekla i reda veličine $C_{\text{Helmholtz}}$. No, sve se teorije slažu da on ovisi o prirodi metala i prirodi otopine na dodirnoj površini.

Naime, za potpunost slike potrebno je uzeti i druge parametre koji utječu na vrijednosti kapaciteta poput:

- *Sastava i strukture kompaktnog sloja (dvosloja). Vrste metala i otapala.*

Vidljivo je (slika 36.) da se uz adsorbirane molekule otapala, unutar IHP-a (u kojem se nalazi dielektrik) mogu biti adsorbirane na površini elektrode i druge vrste prisutne u otopini te je prema tome ovaj kapacitet ovisan o sastavu ovog dielektrika.



Slika 36. Shema Sternovog sloja [5 str 388].

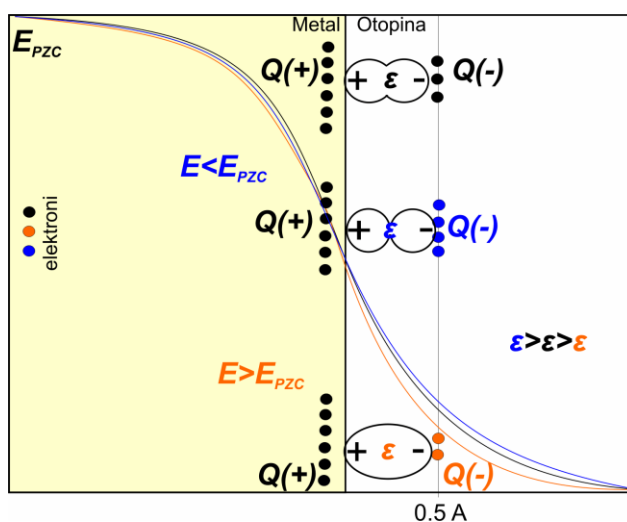
- *Zasićenosti dielektrika.*

Zbog veličine iona i molekula otapala postoji određena struktura na dodirnoj površini (slika 37.) koju ne uzima u obzir Gouy-Chapmanov model. Pojava pada ukupnog kapaciteta blizu E_{PZC} je posljedica zasićenosti dielektrika - potpuna

polarizacija molekula otapala unutar kompaktnog sloja (dvosloja), što smanjuje vrijednost dielektrične konstante i slijedno time i kapacitet [18](str. 44)[13].

- *Površinski potencijal metala se mijenja s gustoćom naboja.*

Ovo znači da se promjena površinskog potencijala "opire" narinutom vanjskom potencijalu što dovodi do pada ukupnog potencijala za dani površinski naboj, što kao posljedicu ima povećanje ukupnog kapaciteta. Ovo se može shvatiti kroz koncept "žele modela" metala: kako se metal sastoji od kationa i elektrona, može se smatrati da je naboj metala na površini negativan (elektroni se nalaze na površini metala), odnosno da se kationi nalaze u masi metala. Ovi elektroni što se nalaze na površini metala pod utjecajem su pozitivnog polja iz mase metala i polja čiji je uzrok u površinskim nabojima (dodirna površina). Zbog male mase elektroni mogu prodrijeti "malo" u otopinu (elektronska gustoća opada eksponencijalno kroz cca 0,5 Å). Kako je elektronska gustoća u metalu velika, tada ovaj fenomen dovodi do značajnog povećanja negativnog naboja u otopini (izvan metala) koji se mora kompenzirati pozitivnim nabojem metala. Sve je prikazano na slici 37.



Slika 37. Raspodjela elektronske gustoće u „želastom modelu“; metal zauzima područje ≤ 0 . Crna krivulja predstavlja situaciju za nenabijenu površinu. Udaljenosti na osi x su u atomskim jedinicama (a.u.) gdje je 1 a.u. = 0,529 Å [18].

Površinski dipolni moment uzrokuje povećanje površinskog potencijala za nekoliko volti. Električno polje (narinuto naponom) u dvosloju remeti distribuciju elektrona i mijenja površinski potencijal. Negativna površina (postigne se negativiziranjem potencijala) stvara višak elektrona na površini, čime se elektroni "guraju" u otopinu te se povećava površinski dipolni moment. U slučaju pozitiviranja elektrode, na površini je manjak elektrona i površinski dipolni moment biva manji. Ove promijene u dipolnom momentu (potencijalu) se protive narinutom vanjskom potencijalu i prema tome mijenja se kapacitet. Drugim riječima, elektroni na metalnoj površini formiraju visoko polarizabilni medij, koji povećava kapacitet dvosloja. Budući je ovo elektronski efekt, može se očekivati da njegov intezitet raste s elektronskom gustoćom metala. Ovo i jeste slučaj za jednostavne metale (sp) 12 i 13 skupine PSE. Helmholtzov kapacitet pri E_{PZC} korelira s njihovom gustoćom elektrona [18](str. 46).

- *debljini Sternovog sloja (udaljenost ravnine OHP od elektrode- X_H) u ovisnosti o koncentraciji osnovnog elektrolita i dr. [13](str. 553)*

GCS model također zanemaruje formiranje ionskih parova u dvosloju i jake nespecifične interakcije molekula sa površinom elektrode. Zadrže se odnosi na "ionsku kondenzaciju" u električnom dvosloju i može se prikazati modelom u kojem se površinski naboj (slijedno tome i električni potencijal elektrode) smatra kao "efektivni površinski naboj", odnosno biva umanjeno za vrijednost naboja koji nose "kondenzirani (adsorbirani)" suprotno elektrodi, nabijeni ioni.

Spomenuli smo da profil dvosloja, između ostalog, ovisi i o narinutom potencijalu elektrode. Pri većim vrijednostima prenapona dvosloj postaje sve kompaktniji (gušći) te je i pad potencijala veći na manjoj udaljenosti od elektrodne površine u odnosu na razrjeđenije otopine.

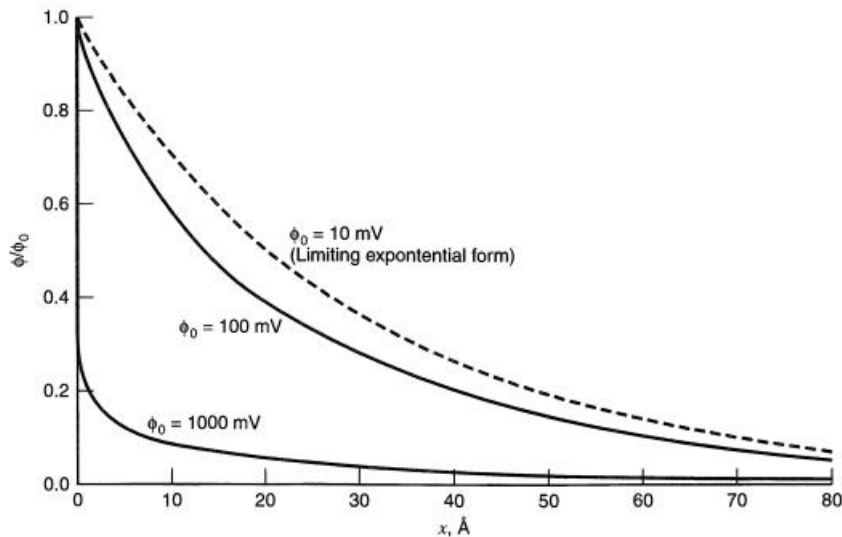


Figure 13.3.3 Potential profiles through the diffuse layer in the Gouy–Chapman model. Calculated for a $10^{-2} M$ aqueous solution of a 1 : 1 electrolyte at 25°C. $1/\kappa = 30.4 \text{ \AA}$. See equations 13.3.14 to 13.3.16.

Slika 38. Profil pada el. potencijala elektrode kroz otopinu u ovisnosti o vrijednosti električnog potencijala [13].

Iako su literaturni podaci jedinstveni u pitanju elemenata strujnog kruga, kojima se predstavlja dvosloj, mnogi prikazi mogu unijeti nedoumice. Prikazi koji su koherentni sa prethodno iznesenom teorijom su recimo u radovima Hatsukija [20] i Wang [21].

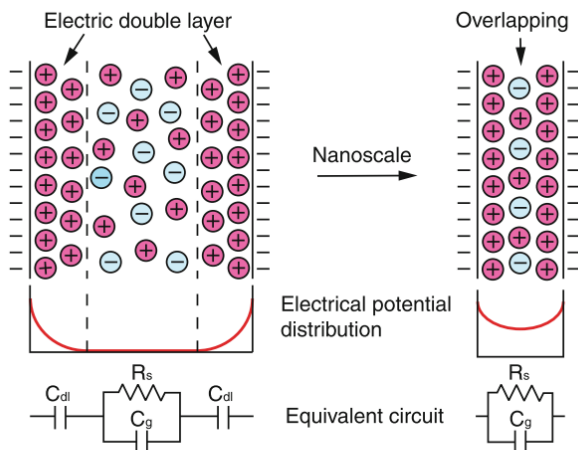


Fig. 1 EDL in nanochannels. When the characteristic size is of the order of the Debye length (EDL thickness) or smaller, the EDLs will overlap each other and the apparent EDL will start to disappear. In other words, the EDL will fill the entire nano-interfacial space

Slika 39. Prikaz dvosloja zajedno s pripadajućim elementima ekvivalentnog strujnog kruga [20].

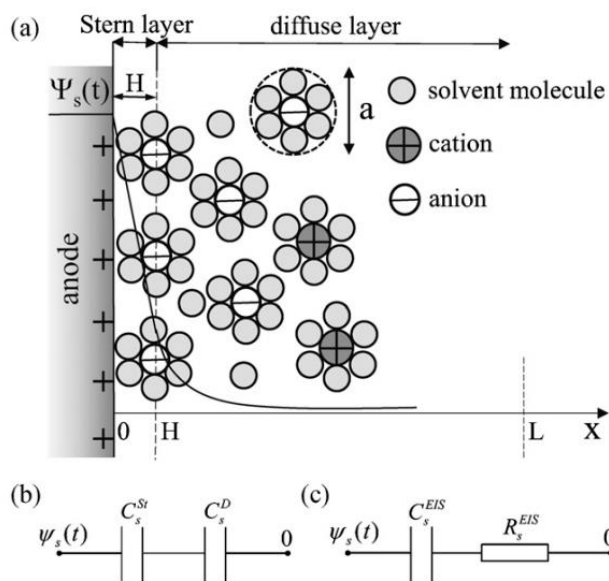
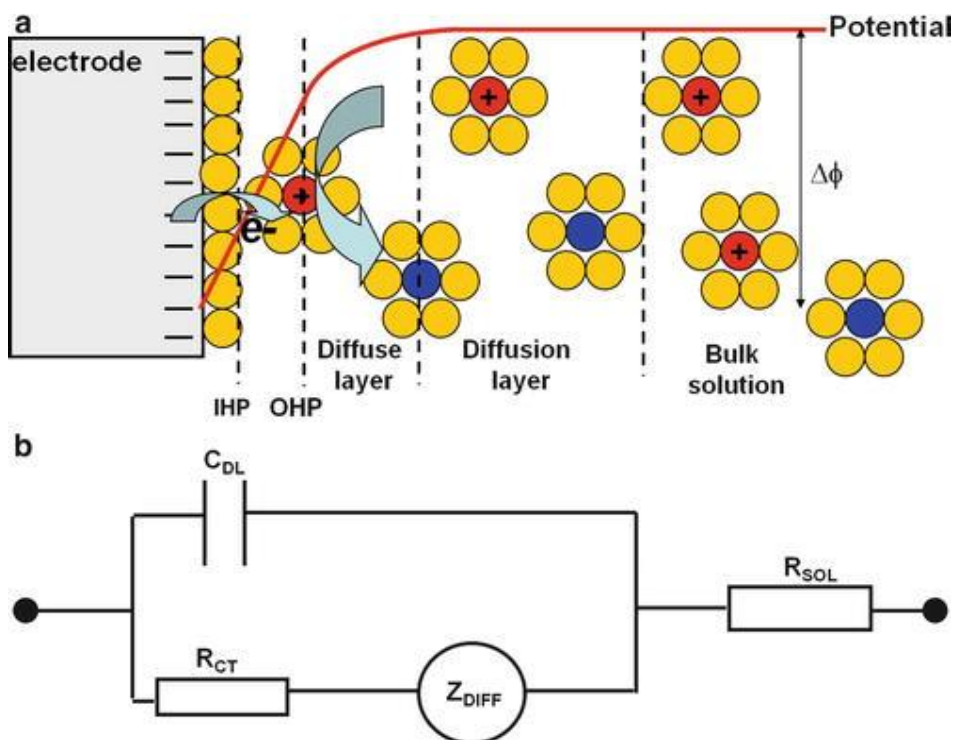


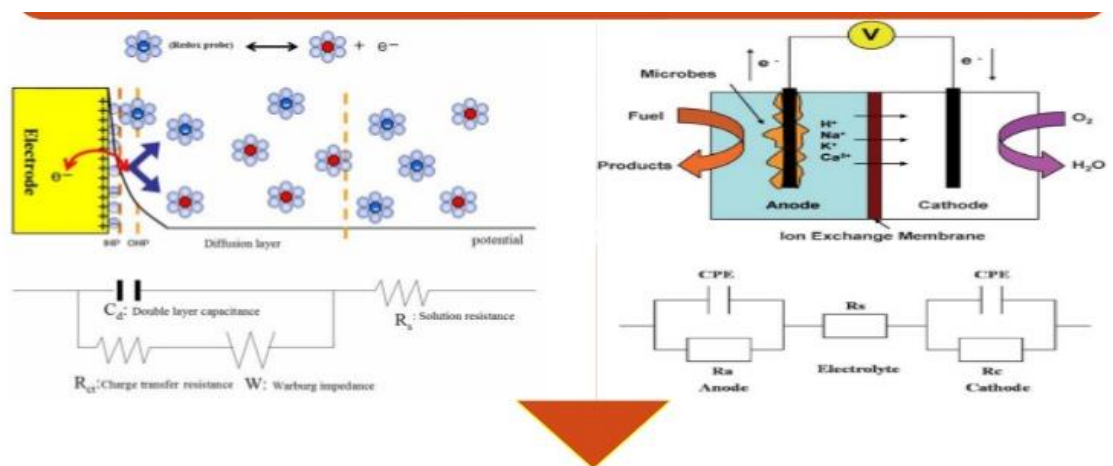
Fig. 1. Schematic of (a) the electric double layer structure showing the arrangement of solvated anions and cations near an anode/electrolyte interface and the simulated computational domain consisting of the Stern layer and the diffuse layer, (b) the Stern and diffuse layer capacitances in series [1,6,19], and (c) the equivalent RC circuit used in EIS [1-4,8].

Slika 40. Prikaz dvosloja zajedno s pripadajućim elementima ekvivalentnog strujnog kruga [21].

Nadalje, neki prikazi koji nisu u suglasnosti s gornjim modelom su:

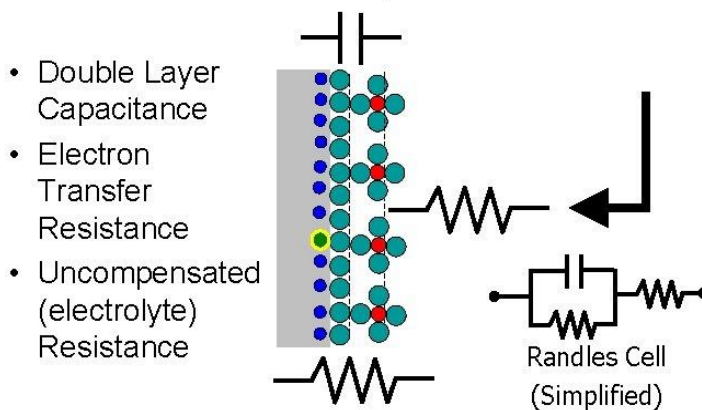


Slika 41. Prikaz dvosloja zajedno s pripadajućim elementima ekvivalentnog strujnog kruga [22].

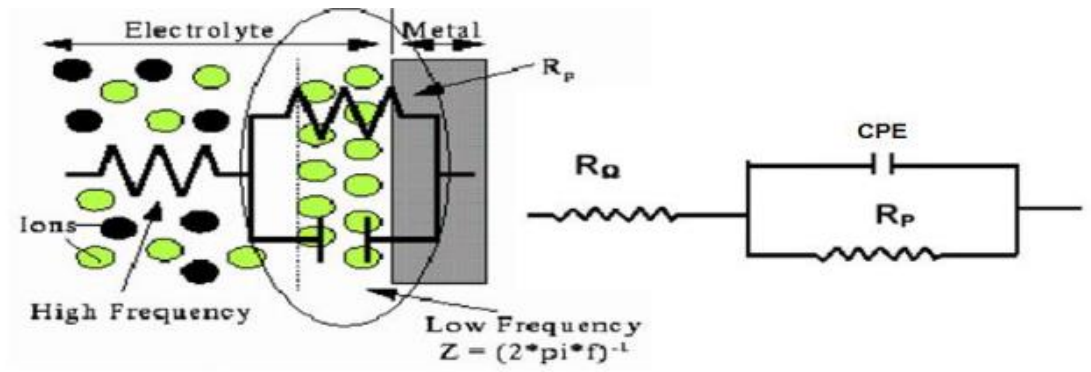


Slika 42. Prikaz dvosloja zajedno s pripadajućim elementima ekvivalentnog strujnog kruga [23].

Electrochemistry as a Circuit



Slika 43. Prikaz dvosloja zajedno s pripadajućim elementima ekvivalentnog strujnog kruga [24].



Slika 44. Prikaz dvosloja zajedno s pripadajućim elementima ekvivalentnog strujnog kruga [25].

8. ZAKLJUČCI

- Porijeklo razlike električnog potencijala se može vezati za različitu distribuciju naboja između elektrode i otopine, a koja je posljedica različitih fizikalnih i kemijskih procesa poput: ionizacije površinskih slojeva ili prisutnih funkcionalnih grupa, nejednakog otapanja aniona i kationa iz teško topljive soli, ionske izmjene, redoks reakcije.
- Električni potencijal je svojstvo (jakost) polja na nekoj udaljenosti od elektrode. Potencijalna energija neke čestice ovisna je o naboju čestice (svojstvo čestice) i samom električnom potencijalu (svojstvo polja). Električni potencijal elektrode će imati svoj profil s udaljenošću od elektrode. Poput gravitacije s visinom. Što je veća visina, to će masa imati veću potencijalnu energiju, pa će i potencijal na toj visini biti veći.
- Na pad električnog potencijala u otopini, a u ovisnosti o udaljenosti od elektrode ključnu ulogu imaju suprotno nabijene vrste u otopini. Prema tome sustav elektroda/otopina elektrolita se može promatrati kroz Gaussov zakon električnog polja (ili Poissonovu jednadžbu). No, pojave poput adsorpcije, koncentracijskog profila vrsta u otopini također imaju snažan utjecaj na profil električnog potencijala s udaljenošću od elektrode.
- Dvosloj se sastoji od dva dijela, karakteriziranim svaki sa svojim kapacitetom. Sternov sloj i difuzni sloj. U ovisnosti o omjeru jednog i drugog kapaciteta, mijenja se i vrijednost ukupnog kapaciteta dvosloja. Iako bi kapacitet dvosloja trebao biti ovisan samo o prirodi otapala, on pokazuje ovisnost i o: površinskom potencijalu metala, zasićenosti dielektrika, vrste materijala od koje je elektroda napravljena.
- Za planarne makroelektrode koncentracijski profil slijedi Fickove zakone. U slučaju nanoelektroda dolazi do pojave da je difuzni sloj u redu veličine promjera elektrode. Kao posljedica, difuzijski i difuzni sloj se nalaze unutar područja djelovanja električnog polja nanoelektrode, te je cijela slika elektrokemijske reakcije promijenjena jer će se transport elektroaktivnih vrsta (koje nose naboj) odvijati i procesom migracije.

9. LITERATURA

[1] Electrical double layer, 05.09.2017.

URL: <https://pt.slideshare.net/hasinthapathirage/ep1476>

[2] Finally, a Useful Explanation of Electric Potential with Analogy to Gravity | Doc Physics, 08.01.2013.

URL: <https://www.youtube.com/watch?v=xrQCPYsoBkk>

[3] Double layer,

URL: https://www.garmanage.com/atelier/index.cgi?path=public&B&Energy_storage&B&Supercapacitors&B&Double_layer&&id=psyitefg

[4] *R.G. Compton, C. Batchelor-Mcauley i E. J. F. Dickinson* (2012) Understanding voltammetry: Problems and solutions. London, Imperial College Press

[5] *R.G. Compton, C. E. Banks* (2018) Understanding voltammetry. Treće izdanje. London, World Scientific,

[6] *J. R. Fernandez and C. Lu* (2011) Modeling and Behavior Analysis of a Membraneless Fuel Cell,. Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Hidalgo, Mexico

[7] Zeta potential, short tutorial,

URL: <file:///E:/REFERENCE/7zeta%20potencijal%20i%20dvosloj/Zeta%20potential,%20short%20tutorial.htm>

[8] *A. Tyagi i R. K. Gupta* (2016) Carbon Nanostructures from Biomass Waste for Supercapacitor Applications . Indian Institute of Technology, Kanpur,

[9] *M. E. Orazem i B. Tribollet* (2008) ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.

[10] *V. F. Lvovich* (2012) IMPEDANCE SPECTROSCOPY: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.

[11] A-schematic-diagram-of-electrochemical-double-layer-b-the-potential-distribution
URL: <http://liu.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1266042&dsid=8274>

[12] Presentation on theme: "Surface Charge Surface Potential Surface Energy. Course 3130, Dr. Lokanathan Arcot-1- URL: <https://slideplayer.com/slide/4741488/>

[13] *A. J. Bard i L. R. Faulkner* (2001) ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications. Drugo izdanje. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.

- [14] (1997) IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Drugo izdanje.
- [15] *B. Trimmer, M. Sluyters-Rehbach i J.H. Sluyters* (1969) ELECTRODE KINETICS AND DOUBLE LAYER STRUCTURE, Amsterdam, North-Holland Publishing Co.
- [16] *C. Batchelor-McAuley, E. Katelhon,, E. O. Barnes, R. G. Compton, E. Laborda, i A. Molina* (2015) Recent advances in Voltammetry,
Dostupno na: <https://www.researchgate.net/publication/277025516>
- [17] *E. J.F. Dickinson i R. G. Compton* (2011) Influence of the diffuse double layer on steady-state voltammetry, Journal of Electroanalytical Chemistry 661, str. 12
- [18] *W. Schmickler i E. Santos* (2010) Interfacial Electrochemistry. Drugo izdanje. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag
- [19] CHEM465/865, 2006-3, Lecture 10, 27nd Sep., 2006
URL: <https://www.sfu.ca/~aroudgar/Tutorials/lecture10.pdf>
- [20] *R. Hatsuki, F. Yujiro i T. Yamamoto*, (2013) Direct measurement of electric double layer in a nanochannel by electrical impedance spectroscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [21] *H. Wang i L. Pilon* (2011) Intrinsic limitations of impedance measurements in determining electric double layer capacitances. Dostupno na:
www.elsevier.com/locate/electacta
- [22] *M. S. Markov* (2014) Electric and Magnetic Fields Bioeffects. Encyclopedia of Applied Electrochemistry, Springer Science+Business Media New York
- [23] Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), 21.06.2019.
URL: <https://www.slideshare.net/GetasileAssefa/eis-ppt-presentation-final>
- [24] Basics of electrochemical impedance spectroscopy, 14.11.2017.
URL: <https://slidetodoc.com/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy-islam-mosa-11142017/>
- [25] *M. H. Hussinn i , J. N. Kassim* (2011) Electrochemical, Thermodynamic and Adsorption Studies of (+)-Catechin Hydrate as Natural Mild Steel Corrosion Inhibitor in 1 M HCl. Dostupno na : <https://www.researchgate.net/publication/235930357>
-