

Primjena metalni oksid/rGO elektroda u fotoelektrokemijskoj razgradnji farmaceutika

Lovrić, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:054703>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Lovrić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
ZAVRŠNI RAD

Marija Lovrić

Primjena metalni oksid/rGO elektroda u fotoelektrokemijskoj razgradnji farmaceutika

ZAVRŠNI RAD

Mentor: izv.prof. dr.sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva: izv.prof. dr.sc. Marijana Kraljić Roković

doc.dr sc Marin Kovačić

dr.sc. Irena Ivanišević

Zagreb, rujan 2021.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za elektrokemiju, akademske godine 2020./2021. u sklopu projekata „Nano-katalizatori aktivirani Sunčevim zračenjem u tehnologijama zaštite okoliša (HRZZ-IP-2018-01-1982)“ financiranog od strane Hrvatske zaklade za znanost i projekta „Pročišćavanje vode i dobivanje energije korištenjem novih kompozitnih materijala uz Sunčevo zračenje (ESIF, KK.01.1.1.04.0001)

Zahvaljujem se mentorici izv.prof.dr.sc. Marijani Kraljić Roković na velikoj pomoći pri izradi ovog rada, prenesenom znanju i strpljenju. Hvala asistentici Gabrijeli Radić, mag. ing. appl.chem. na pruženoj pomoći tokom laboratorijskih ispitivanja.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima na bezuvjetnoj podršci tokom svih godina mog školovanja.

Sažetak

Cilj ovog rada je bio ispitati ponašanje fotokatalizatora TiO_2 i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ u otopini fosfatnog pufera sa i bez vitamina C koncentracija od 0.1 mmol dm^{-3} do 10 mmol dm^{-3} . Mjerenja su provedena za osvijetljene i neosvijetljene elektrode, a izvor svjetla su bile UVA i LED lampa. Metode koje su korištene za ispitivanje ovih materijala su linearna polarizacija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Mott-Schottky analiza i potencijal otvorenog kruga.

Rezultati su pokazali da su u prisutnost svjetla dobivene fotostruje te da one rastu uz dodatak C vitamina što nam ukazuje da je došlo do uspješnog razdvajanja parova elektron-šupljina i da vitamin C sprječava njihovu rekombinaciju, odnosno da je dobar hvatača šupljina ("hole scavenger"). Impedancijska mjerenja su pokazala da su otpori prolasku struje manji u sustavu u kojem je prisutan C vitamin te da se smanjuju s porastom koncentracije C vitamina. Mott-Schottky analizom dobili smo uvid o djelovanju C vitamina na potencijal ravnih vrpci. U slučaju TiO_2 elektrode dodatak C vitamina pomiče potencijal ravnih vrpci prema pozitivnim vrijednostima, dok je u slučaju $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ zabilježeno obrnuto ponašanje. Ispitivanje provedeno praćenjem potencijala otvorenog kruga pokazalo je kako potencijal ovisi o pH vrijednosti otopine te koncentraciji C vitamina.

Ključne riječi: elektrokemijske metode karakterizacije, fotoelektrokataliza, fotokataliza, poluvodiči, vitamin C

Summary

The purpose of this study was to examine the behavior of photocatalysts TiO_2 i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ in the phosphate buffer solution with and without vitamin C at concentrations from 0.1 mmol dm^{-3} to 10 mmol dm^{-3} . Measurements were performed for illuminated and dark conditions, with the light source of UVA and LED lamp. The methods used to test these materials were linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy, Mott-Schottky analysis, and open circuit potential monitoring.

Good photocatalytic activity of electrodes is evident from high photocurrents that additionally increase with the addition of vitamin C. It indicates successful separation of electron-hole pairs and prove vitamin C ability to prevent recombination due to the a good hole scavenger properties. Impedance measurements have shown low resistance in the presence of vitamin C, as well as, that resistance decreases with increasing vitamin C concentration. Mott-Schottky analysis gave us an insight into the effect of vitamin C on the flat band potential. In the case of TiO_2 with the addition of vitamin C, the flat band potential shifts towards positive values, while in the case of $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ the opposite behavior is observed. An examination conducted by monitoring the open-circuit potential showed that the potential depends on the pH of the solution and the concentration of vitamin C.

Keywords: electrochemical characterization methods, photoelectrocatalysis, photocatalysis, semiconductors, vitamin C

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski dio.....	2
2.1 Fotoelektrokemijski proces	2
2.1.1 Farmaceutici u okolišu	2
2.1.2 Vitamin C.....	2
2.1.3 Fotoelektrokemijski proces	3
2.2 Materijali	5
2.2.1 Poluvodiči	5
2.2.2 Fenomeni na površini n-tipa poluvodiča.....	6
2.2.3 TiO ₂	9
2.2.4 TiO ₂ /SnS ₂	9
2.3 Elektrokemijske metode	10
2.3.1 Osnove elektrokemijskih metoda.....	10
2.3.2 Ciklička voltometrija.....	11
2.3.3 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	11
2.3.4 Mott-Schottky analiza.....	14
2.3.5 Potencijal otvorenog kruga	15
3. Eksperimentalni dio.....	17
3.1 Kemikalije i otopine	17
3.2 Aparatura.....	18
3.3 Mjerni uvjeti.....	19
4. Rezultati.....	21
4.1 Linearna polarizacija	21
4.1.1 Ispitivanje TiO ₂ elektrode	21

4.1.2	Ispitivanje $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode	23
4.2	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	24
4.2.1	Ispitivanje TiO_2 elektrode	24
4.2.2	Ispitivanje $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode	26
4.3	Mott-Schottky analiza	27
4.3.1	Ispitivanje TiO_2 elektrode	28
4.3.2	Ispitivanje $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode	30
4.4	Potencijal otvorenog kruga.....	31
4.4.1	Ispitivanje TiO_2 elektrode	31
5.	Rasprava	33
6.	Zaključak	37
7.	Popis simbola i kratica.....	38
8.	Literatura	40
9.	Životopis.....	43

1. Uvod

Zbog brzog razvoja farmaceutske industrije proizvodnja farmaceutika kao i njihovo korištenje izaziva zagađenje okoliša što ima ozbiljne posljedice za zdravlje ljudi i cijeli ekosustav. Razvijene zemlje traže učinkovite načine uklanjanja te sprječavanja zagađivanja zraka, vode i tla pa su se tako napredni oksidacijski procesi gdje spada i fotoelektrokataliza pokazali učinkoviti u eliminaciji širokog raspona organskih onečišćavala vode. [1,2] U ovom procesu koristi se elektroda načinjena od poluvodiča koja se obasja svjetlom određene valne duljine koje omogućava generiranje parova elektron-šupljina. Šupljina u ovom slučaju može direktno oksidirati organsku tvar ili oksidira otapalo pri čemu nastaju radikali koji sudjeluju u daljnjim reakcijama. [2] Polarizacijom elektrode smanjuje se brzina rekombinacije para elektrona-šupljina.

Jedni od najčešće korištenih poluvodiča u ovoj primjeni je TiO_2 . TiO_2 ima nisku cijenu, malu toksičnost, visoku stabilnost i široku zabranjenu zonu. Zbog široke zabranjene zone, potrebno je elektromagnetsko zračenje više energije, odnosno manje valne duljine. Valna duljina koja odgovara zabranjenoj zoni TiO_2 odgovara UV zračenju te se zbog toga razvijaju drugi materijali koji bi se mogli koristiti u vidljivom spektru, a jedan od njih je kompozit $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$. [2]

U ovom radu su ispitana svojstva fotokatalizatora TiO_2 i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ u prisustvu C vitamina koji ima ulogu hvatača šupljina ("hole scavenger"). Cilj je bio utvrditi kako prisustvo organske tvari utječe na elektrokemijski odziv. Korištene su tehnike poput linearne polarizacije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije, Mott-Schottky analize te praćenje potencijala otvorenog kruga. Ispitivanje je provedeno u otopini fosfatnog pufera sa i bez prisutnosti C vitamina uz vidljivo i UV zračenje.

2. Teorijski dio

2.1 Fotoelektrokemijski proces

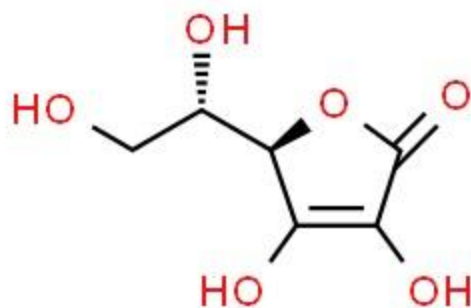
2.1.1 Farmaceutici u okolišu

Farmaceutici su tvari koje se koriste u svakodnevnom životu zbog njihove biološke aktivnosti. Uslijed napretka zdravstva i modernog načina života, farmaceutska industrija se počela brzo razvijati. Zajedno sa razvijanjem industrije, javlja se sve veće zagađenje okoliša. Najviše se onečišćuju vode u kojima se koncentracija farmaceutika kreće od ng L^{-1} do $\mu\text{g L}^{-1}$. [1] Osim farmaceutika, neki od onečišćivača koje pronalazimo u okolišu su: ostaci u preradi tekstila, plastični materijali, pesticidi . [3]

Uz podizanje svijesti kako se količina farmaceutika ispuštenih u okoliš mora smanjiti, uvelike se istražuju metode uklanjanja organskih zagađivača. Postoje razne metode, a njihova primjena ovisi o koncentraciji i prirodi onečišćivača. Elektrokemijske metode su se pokazale kao dobar izbor za uklanjanje širokog spektra organskih zagađivača iz vode, a neke od prednosti ove metode su: visoka energetska učinkovitost, automatizacija, jednostavna oprema, raznolikost te blagi uvjeti tlaka i temperature. Napredni oksidacijski procesi su poznati kao ekološki prihvatljivi načini koji se temelje na in situ generiranju visokoreaktivnih oksidativnih vrsta kao što su hidrosil radikali koji kontroliraju proces degradacije. Osim elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa, neke od ostalih metoda su: kemijske, fizikalne i biološke metode. [2]

2.1.2 Vitamin C

Vitamin C ili askorbinska kiselina je vitamin topljiv u vodi. Vitamin C je dobar reducens, stoga se sva njegova funkcija, što biokemijska, što molekulska zasniva na ovom fenomenu.[4] Razgradnja Vitamina C na netoksične produkte pomoću poluvodiča se također zasniva na procesu oksidacije. Molekulska formula ovog spoja je $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, a njegova struktura je prikazana na **slici 2.1**.



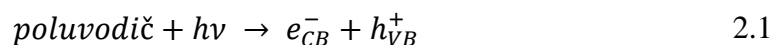
Slika 2.1 Struktura askorbinske kiseline [5]

Toksičnost vitamina C ovisi o njegovom unosu u organizam. Uzimanje velikih doza vitamina C (3-5 g) može uzrokovati gastrointestinalne probleme.[6] Zbog malih koncentracija vitamina C u otpadnim vodama i njegove netoksičnosti, nije ga potrebno uklanjati, ali će on jako dobro poslužiti pri ispitivanju elektroda za fotoelektrokatalitičku razgradnju farmaceutika.

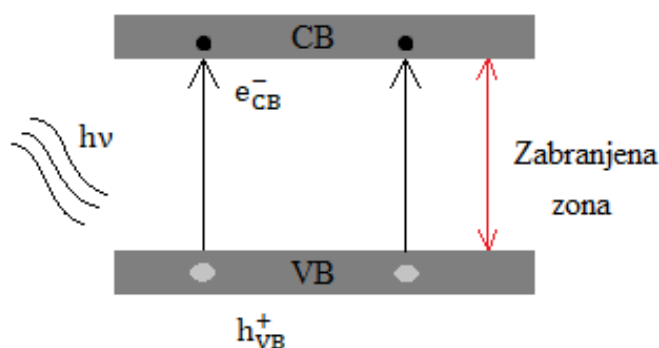
2.1.3 Fotoelektrokemijski proces

Fotoelektrokataliza je proces koji uključuje fotokatalizu i primjenu vanjskog električnog polja koje povećava brzinu fotokatalize na način da elektrone usmjerava na jednu stranu, a šupljine na drugu čime je smanjena njihova rekombinacija.

Kod fotokatalitičkog procesa poluvodič se obasja svjetlom određene valne duljine, ovisne o energiji zabranjene zone koja se nalazi između vodljive i valentne vrpce. Elektroni, pobuđeni energijom fotona, prelaze iz valentne u vodljivu vrpcu ostavljajući za sobom šupljinu. Ovakav par elektron-šupljina, naziva se fotogenerirani par i njegovo nastajanje je prikazano reakcijom 2.1. i slikom 2.2. [2]



Na lijevoj strani jednadžbe imamo poluvodič i član $h\nu$ koji predstavlja kvantiziranu energiju fotona, a na desnoj strani imamo član e_{CB}^- tj. pobuđene elektrone i h_{VB}^+ - generirane šupljine. Indeks CB označava vodljivu vrpcu, a indeks VB valentnu vrpcu.



Slika 2.2 Nastajanje fotogeneriranog para obasjavanjem poluvodiča svjetlom određene valne duljine

Nastala šupljina h^+ u reakciji s molekulom vode daje visokoreaktivni hidroksilni radikal prema reakciji 2.2.

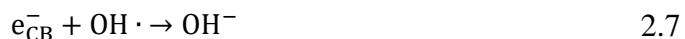


Osim reakcije u kojoj nastaje primarno oksidacijsko sredstvo, radikal $OH \cdot$, odvijaju se i sporedne reakcije u kojima nastaju ostali spojevi kisika kao što su: superoksidni radikalni ion, vodikov peroksid te radikal vodikovog peroksida. (2.3-2.5)[7]





Organski spojevi u jednom fotoelektrokatalitičkom sustavu mogu reagirati sa šupljinom ili pak nastalim radikalima, a taj proces degradacije organskih spojeva nazivamo mineralizacija. Rekombinacija elektrona predstavlja najveći problem djelotvornosti ovoga procesa, a može se odvijati reakcijom elektrona i šupljine (2.6) te elektrona i hidroksilnog radikala (2.7). [8]



Kako bi se povećala djelotvornost procesa, na anodu tj. radnu elektrodu se narine stalni napon E_a ili se proces pak vodi pri konstantnoj gustoći anodne struje. Fotoinducirani elektroni putuju kroz vanjski strujni krug što omogućava bolju separaciju parova elektron-šupljina. Kako spriječavamo rekombinaciju elektrona, reakcije 2.6 i 2.7 su inhibirane dok je djelotvornost povećana. Ova povećana fotokatalitička djelotvornost za posljedicu ima porast u količini šupljina nastalih reakcijom 2.1, te veći broj hidroksilnih radikala nastalih reakcijom 2.2. U konačnici, proces mineralizacije kod kojega je organska tvar oksidirana šupljinom ili pak hidroksilnim ionom je ubrzan. [2]

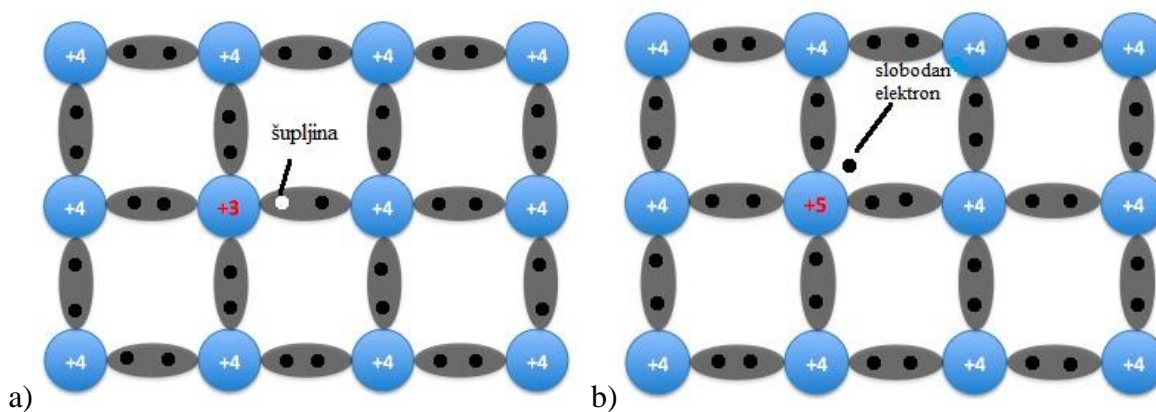
2.2 Materijali

2.2.1 Poluvodiči

Kada govorimo o vodljivosti materijala, spominjemo tri skupine tvari koje struju provode elektronski, a to su: izolatori, poluvodiči i metali. Ove skupine se razlikuju u broju pokretnih elektrona, a kako je električna vodljivost proporcionalna broju vodljivih elektrona, javlja se značajna razlika u električnoj provodnosti. Poluvodiči se prema električnoj vodljivosti nalaze između izolatora i metala. Elektroni unutar poluvodiča, pri povišenoj temperaturi, posjeduju

dovoljnu termičku energiju za prijelaz iz valentne u vodljivu vrpcu, ostavljajući za sobom prazno mjesto - šupljinu. Jednako kao što dolazi do pomicanja elektrona, može doći i do pomicanja šupljina, pa kažemo da su i elektroni i šupljine nosioci naboja. [7]

Uzmimo neki poluvodič iz 14. skupine kao npr. germanij sa 4 valentna elektrona. Ukoliko germanij stvori 4 kovalentne veze sa 4 valentna elektrona, neće doći do generiranja viška elektrona ili pak šupljina kao nosioca naboja. No, zamijeni li se u kristalnoj rešetci jedan atom germanija sa atomom elementa 13. skupine, npr. bor, doći će do stvaranja tri kovalentne veze i jedne šupljine zbog manjka elektrona u valentnoj ljusci bora. Ovakav tip poluvodiča naziva se p-tip poluvodiča. Ukoliko atom germanija pak zamijenimo atomom iz 15. skupine, npr. arsen, doći će do stvaranja 4 kovalentne veze i jednog viška elektrona unutar kristalne rešetke germanija zbog viška elektrona u valentnoj ljusci arsena. Ovakav tip poluvodiča naziva se n-tip poluvodiča. U ovom slučaju, arsen i bor nazivamo nečistoćama, a dodavanje nečistoća u kristalnu rešetku poluvodiča naziva se dopiranje.[9]

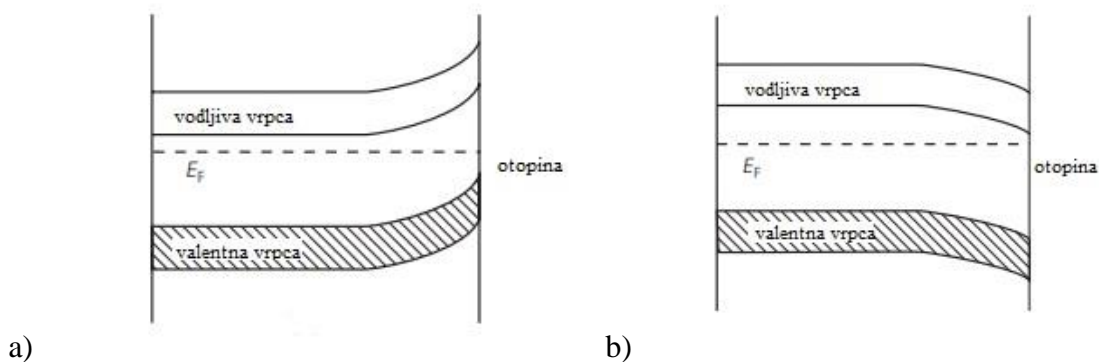


Slika 2.3 Kristalne rešetke a) p-tipa i b) n-tipa poluvodiča [9]

2.2.2 Fenomeni na površini n-tipa poluvodiča

Potencijal poluvodiča opisuje se Fermijevim nivoem (E_F), a potencijal otopine elektrolita redoks potencijalom tvari ($E_{(A/A^-)}$). Nakon što se poluvodič uroni u otopinu elektrolita, zbog razlike u potencijalima elektrode i elektrolita mora doći do prijelaza naboja tj. do termodinamičke

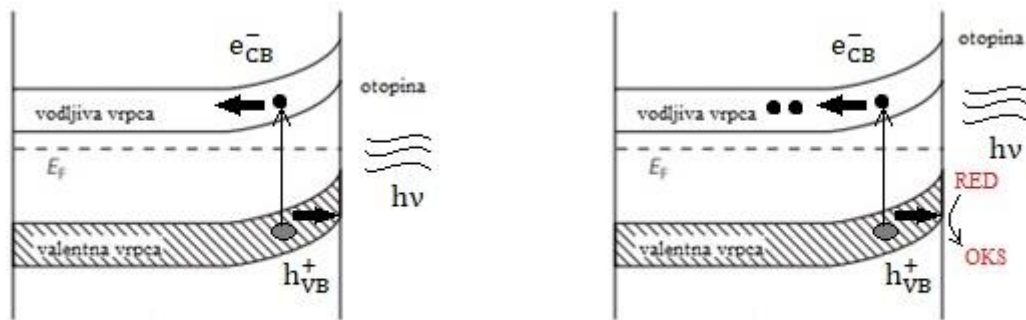
ravnoteže. Ako je potencijal poluvodiča negativniji od potencijala otopine elektrolita Fermijev nivo poluvodiča će postizati sve pozitivnije vrijednosti dok se u konačnici ne izjednači sa vrijednosti potencijala otopine. Negativni naboj s površine poluvodiča će prelaziti na otopinu i time će površina elektrode će biti osiromašena elektronima. Pri tome se na površini formira sloj prostornog naboja (eng. depletion layer). Ukoliko je potencijal poluvodiča pozitivniji od potencijala otopine, Fermijev nivo će postizati negativnije vrijednosti dok se ne izjednače potencijali poluvodiča i otopine. Elektroni će prelaziti iz otopine na površinu poluvodiča i taj sloj će biti obogaćen elektronima (eng. enrichment layer). Ova pojava se naziva savijanje vrpce i posljedica je promjene količine nosioca naboja u poluvodiču. Zajedno sa savijanjem vrpce, doći će do formiranje sloja prostornog naboja. Ovisno o potencijalima, vrpca se može savinuti prema gore ili pak prema dole (**slika 2.4**). Jedan od načina kontroliranja ovog procesa je primjena napona. [10,11,12]



Slika 2.4 Savijanje vrpce n-tipa poluvodiča : a) prema gore i b) prema dolje [11]

Kada poluvodič kod kojega je došlo do savijanja vrpce obasjamo svjetlom, dolazi do stvaranja para elektron šupljina kao što vidimo na **slici 2.5 a)**. Ovisno o smjeru električnog polja, jedan od nosioca naboja će migrirati prema unutrašnjosti poluvodiča, a drugi će migrirati prema površini gdje će reagirati s odgovarajućom redoks vrstom, **slika 2.5 b)**.

Kada se vrpca ne savija kažemo da su to uvjeti ravne vrpce gdje nema razlike u potencijalima pa ne dolazi do stvaranja sloja prostornog naboja niti dolazi do promjene u koncentraciji nosioca naboja.



a)

b)

Slika 2.5 a) Fotogeneriranje para elektron-šupljina u površinskom sloju poluvodiča i b) Reakcija šupljine na površini s odgovarajućom redoks vrstom.[11].

Kada dođe do prijelaza naboja i savijanja vrpci, dolazi do akumuliranja naboja u međupovršinskom sloju te stvaranja elektrokemijskog dvosloja. Ekvivalentno sloju prostornog naboja u poluvodiču, javlja se sloj akumuliranih iona u otopini elektrolita. Količina akumuliranog naboja izražava se kapacitetom dvosloja. Najjednostavniji model dvosloja naziva se Helmholtzov model dvosloja i govori kako se na površini elektrode nalaze nabijene čestice, a paralelno njima, u otopini se nalaze suprotno nabijeni ioni koji čine Helmholtzov sloj. Sternov model dvosloja u isto vrijeme kombinira adsorpcijski sloj naboja i difuzni sloj. Helmholtzov sloj se može prikazati kao adsorpcijski sloj tj. sloj iona adsorbiran na površinu metala, a Gouy-Chapmanov model opisuje difuzni sloj gdje su ioni difuzno raspoređeni u otopini i kompenziraju naboj površine koji Helmholtzov sloj nije uspio kompenzirati. Sternov model kaže da se potencijal smanjuje linearno od elektrode do vanjske ravnine Helmholtzovog sloja a nakon toga se smanjuje eksponencijalno prema masi otopine. Električni krug ekvivalentan Sternovom modelu sastoji se od dva pločasta kondenzatora čiji kapaciteti odgovaraju adsorpcijskom i difuznom sloju.[12,13] U slučaju poluvodiča sa slojem prostornog naboja električni ekvivalentni krug osim dva navedena pločasta kondenzatora u seriji sadrži i kondenzator koji odgovara sloju prostornog naboja. Najčešće je kapacitet sloja prostornog naboja manji od kapaciteta Helmholtzovog sloja, a pri visokim koncentracijama elektrolita i od kapaciteta Gouy-Chapmanovog sloja pa dominira u elektrokemijskom odzivu.

2.2.3 TiO₂

Metalni oksidi kao što su TiO₂, ZnO, WO₃ i Fe₂O₃ su jedni od najistraživanijih materijala sa fotokatalitičkim svojstvima, a među njima je najvažniji titanijev (IV) oksid (TiO₂). TiO₂ se javlja u tri alotropske modifikacije: anatas, brokit i rutil od kojih samo anatas i rutil imaju prikladnu strukturu za primjenu u fotoelektrokatalizi. Iako je anatas termodinamički manje stabilan od rutila, reakcija nastajanja anatas je favorizirana prilikom sinteze TiO₂ zbog niže temperature nastajanja (<600 °C). Zbog vakancija kisika u strukturi titanijevog oksida on spada u skupinu n-tipa poluvodiča. Neke od prednosti TiO₂ su stabilnost, otpornost, netopivost, hidrofobnost te niska cijena. Energija zabranjene zone za anatas približno iznosi 3.2 eV, a za rutil 3.0 eV. Visoka vrijednost ove energije smatra se najvećom manom titanijevog dioksida zbog toga što valne duljine zračenja čija energija odgovara energiji zabranjene zone nalaze se u UV dijelu elektromagnetnog spektra. Kako bi se proširio apsorpcijski spektar titanijevog dioksida bez da se izgubi njegova fotokatalitička aktivnost koriste se razne metode, a neke od njih su: modificiranje površine te inkorporiranje različitih nečistoća u kristalnu strukturu. Još jedna mana TiO₂ je ta da se javlja brza rekombinacija elektrona, a kako smo rekli, konstantnim anodnim potencijalom ili pak konstantnom gustoćom struje moguće je kontrolirati proces rekombinacije elektrona. [14,15]

2.2.4 TiO₂/SnS₂

Zbog jako široke zabranjene zone titanijevog dioksida koja odgovara samo UV dijelu spektra, sve više se traga za materijalom koji će biti primjenjiv u vidljivom dijelu spektra. Kompozit je materijal koji se sastoji od dvije ili više komponenti u cilju stvaranja novog materijala željenih svojstava. Komponente se ne otapaju jedna u drugoj, niti na bilo koji drugi način povezuju, ali ipak djeluju zajedno. Prema tome, istražuje se spoj koji će zajedno s titanijevim dioksidom u kompozitu djelovati kao poluvodič koji apsorbira u vidljivom dijelu spektra, ima izraženu stabilnost i pristupačnu cijenu. Budući da je zabranjena zona SnS₂ iznosi 2.2 eV, kositrov(IV)sulfid će apsorbirati zračenje valnih duljina koje odgovaraju vidljivom dijelu spektra, stoga će kompozit titanijevog dioksida i kositrovog sulfida biti pogodan kandidat za istraživanje u fotoelektrokatalizi. TiO₂ i SnS₂ imaju uparene potencijale vodljive i valentne vrpce tj. potencijal valentne i vodljive vrpce SnS₂ je negativniji od potencijala vrpce kod TiO₂. Ovo svojstvo omogućuje da pod utjecajem

vidljivog svjetla, fotogenerirani elektroni prijeđu iz vodljive vrpce SnS₂ u vodljivu vrpcu TiO₂ što za posljedicu ima bolje razdvajanje parova elektron-šupljina unutar SnS₂ te veću osjetljivost na svjetlo kod TiO₂. Kompozit TiO₂/SnS₂ bi u konačnici trebao imati veću fotokatalitičku aktivnost nego čisti TiO₂ i SnS₂. [16,17]

2.3 Elektrokemijske metode

2.3.1 Osnove elektrokemijskih metoda

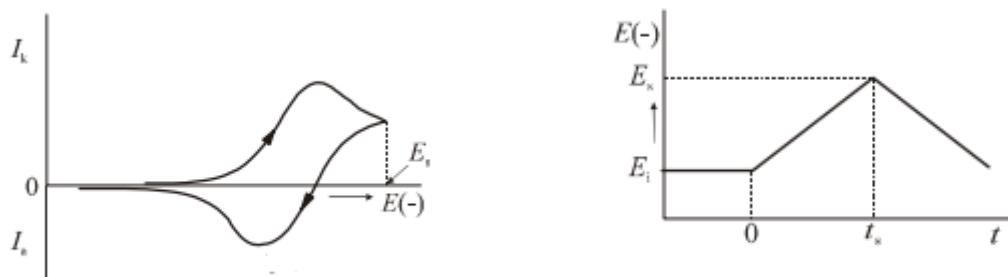
U elektrokemijskom sustavu, posljedica reakcije koja se odvija na radnoj elektrodi je električni signal. Signal nastaje kao odziv na prisutnost određene molekulske vrste, nastale kemijskom reakcijom ili pak pod utjecajem pobude koja dolazi izvana. Uz radnu elektrodu, postavlja se još jedna elektroda koja se naziva protuelektroda kako bi se zatvorio strujni krug unutar elektrokemijskog sustava. Također, još jedna elektroda koja može sudjelovati u ovakvom sustavu je referentna elektroda. Uloga referentne elektrode je ta da služi kao pomoćna elektroda prema kojoj reguliramo, odnosno mjerimo signal pobude ili pak signal odziva. Ono što se razlikuje od metode do metode je način djelovanja pojedinog senzora. Općenita shema elektrokemijskih metoda prikazana je na **slici 2.6**. Signali pobude mogu biti: električne veličine, kemijske veličine, elektromagnetsko zračenje i promjena temperature, a signali odziva mogu biti električne i kemijske veličine. [18]



Slika 2.6 Općenita shema elektrokemijskih metoda

2.3.2 Ciklička voltametrija

Kod metoda voltametrije, signal pobude je električni napon dok je signal odziva električna struja. Postoje različite funkcijske ovisnosti struje o naponu, a jedna od njih je ciklička voltametrija. Mjeri se odziv na površini radne elektrode i dobiva se prikaz ovisnosti struje o potencijalu koji se naziva voltamogram (**slika 2.7 a**). Potencijal radne elektrode kontrolira se prema referentnoj elektrodi, a to su najčešće kalomelova elektroda ili pak Ag/AgCl elektroda. U cikličkoj voltametriji potencijal se linearno mijenja s vremenom do postizanja zadane vrijednosti, nakon čega se linearno smanjuje s vremenom do postizanja početne vrijednosti. (**slika 2.7 b**) Definirana brzina promjene potencijala može biti u širokom rasponu od 0,04 do 1000 V/s. Iako je ciklička voltametrija jedna od kompleksnijih elektrokemijskih metoda, uvelike se koristi zbog mnogobrojnih informacija dobivenih o kinetici i termodinamici ispitivanog elektrokemijskog sustava. [19,20]



a)

b)

Slika 2.7 a) Voltamogram i **b)** Linearna ovisnost potencijala o vremenu [17]

2.3.3 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je metoda koja se koristi u proučavanju elektrokemijskih sustava te nam daje informacije o kinetici i mehanizmu reakcije koja se odvija. Prednost EIS metode je u tome da nam pomoću električnog kruga i kombinacije otpora i kapaciteta, daje sliku elektrokemijske reakcije koja se odvija u ćeliji. EIS se temelji na teoriji izmjenične struje u kojoj se odziv strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon opisuje kao funkcija frekvencije.

Kada je frekvencija jednaka nuli, govorimo o istosmjernoj struji i otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \times R \quad 2.8$$

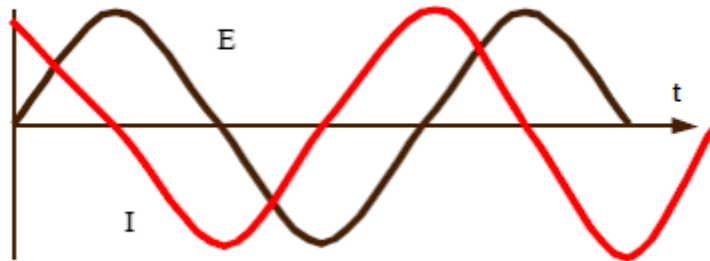
Gdje član I predstavlja jakost struje, R otpor a E potencijal.

Kada frekvencija nije jednaka nuli, imamo izmjeničnu struju za koju vrijedi jednačina:

$$E = I \times Z \quad 2.9$$

Član Z ove jednačine ekvivalentan je otporu R i naziva se impedancija.

Sinusoidalnom promjenom potencijala, dobivamo strujni val I kao što je prikazano na **slici 2.8**. Potencijal i jakost struje se razlikuju po amplitudi te su pomaknute u vremenu pa za njih kažemo da nisu u fazi.

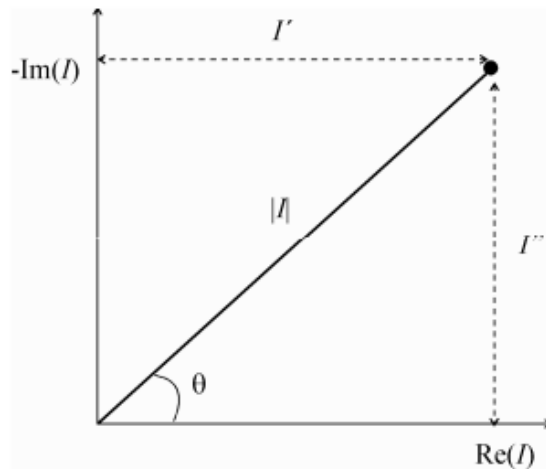


Slika 2.8 Prikaz signala pobude (potencijal) i signala odziva (jakost struje)

Dobiveni strujni val može se opisati vektorski, imaginarnom i realnom komponentom struje (**slika 2.9**), čija suma predstavlja duljinu vektora ukupne struje.

$$I_{uk} = I' + I''j \quad 2.10$$

gdje je $j = \sqrt{-1}$.



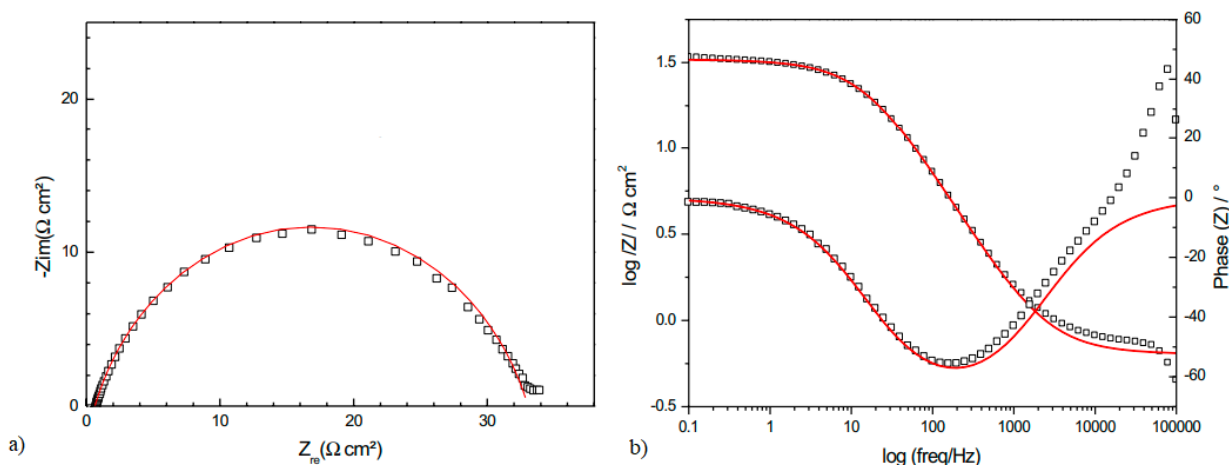
Slika 2.9 Vektorski prikaz jakosti struje opisan realnom i imaginarnom komponentom

Duljinu impedancije Z koja se sastoji od realnog i imaginarnog dijela možemo izračunati iz relacije:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad 2.11$$

Gdje je Z' realna komponenta imedancije, a Z'' imaginarna komponenta. Obje ove komponente su definirane s obzirom na neki referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom dok je imaginarna komponenta za 90° izvan faze.[21]

Postoje različiti impedancijski prikazi, a najčešći su Nyquistov dijagram prikazan na slici **2.10 a)** i Bodeov dijagram na slici **2.10 b)**.



Slika 2.10 a) Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti impedancije i b) Bodeov prikaz ovisnosti logaritma imaginarne komponente impedancije i faznog kuta o frekvenciji[22]

2.3.4 Mott-Schottky analiza

Mott-Schottky analiza omogućuje određivanje potencijala ravne vrpce na osnovu ovisnosti kapaciteta dvosloja o potencijalu. Kapacitet elektrode načinjene od poluvodiča sastoji se od dva doprinosa, a to su: doprinos sloja prostornog naboja i doprinos Helmholtzovog sloja koji ovise o savijanju vrpce poluvodiča. Teorijski najjednostavniji opis kapaciteta poluvodiča je Mott-Schottky opis u kojem se sloj prostornog naboja predstavlja kao kondenzator s udaljenosti ploča d koja je jednaka debljini sloja prostornog naboja. Recipročna vrijednost kapaciteta $1/C$ biti će proporcionalna udaljenosti ploča, a $1/C^2$ će biti proporcionalno potencijalu. Prikaz Mott-Schottky analiza započinje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom pomoću koje dobivamo kapacitet elektrode na koji primjenjujemo Mott-Schottky jednadžbu u cilju dobivanja potencijala ravne vrpce[23,12]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_s A^2 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad 2.12$$

Gdje su:

ϵ_0 -dielektrična konstanta
vakuma

ϵ_s -dielektrična konstanta
poluvodiča

A -površina poluvodiča

N_D -gustoća nosioca naboja

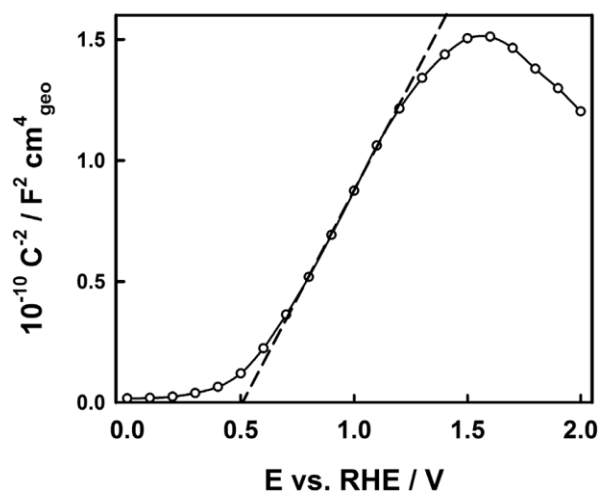
E - primjenjeni potencijal

E_{fb} - potencijal ravnih vrpca

T -temperatura

e -naboj elektrona

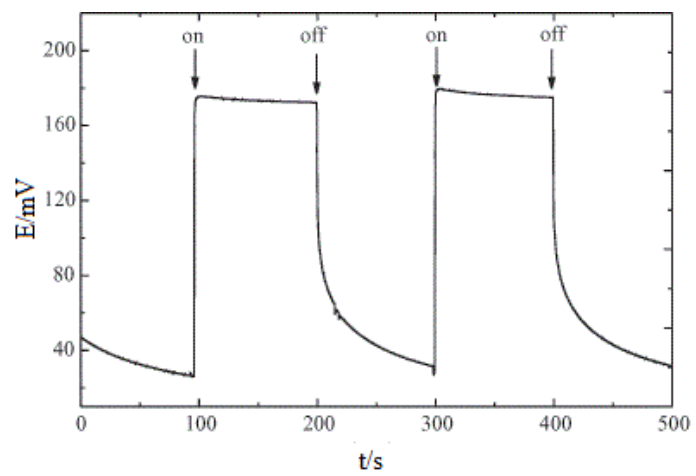
k_B -Boltzmannova konstanta



Slika 2.11 Mott-Schottky dijagram ovisnosti kapaciteta o potencijalu[24]

2.3.5 Potencijal otvorenog kruga

Potencijal otvorenog kruga (OCP) je pasivna metoda kojom se mjeri samo potencijal između referentne i radne elektrode. Potencijal se bilježi u uvjetima svjetla i mraka. Nakon uranjanja poluvodiča u elektrolit, dolazi do izjednačavanja Fermijevog nivoa elektrolita i poluvodiča. Kada se elektroda osvjetli, elektroni prelaze iz valentne u vodljivu vrpcu i dolazi do promjene potencijala. Kada se ukloni izvor svjetla, javlja se rekombinacija elektrona sa nastalim šupljinama ili sa oksidiranim vrstama u otopini pa se OCP krivulja relaksira i vraća u prvobitno stanje potencijala. Ovom metodom može se odrediti stabilnost elektrokemijskog sustava. [25,26] (slika 2.12).



Slika 2.12 Prikaz ovisnosti potencijala o vremenu za osvijetljenu i neosvijetljenu elektrodu koja je p-tip poluvodiča [27]

3. Eksperimentalni dio

3.1 Kemikalije i otopine

Upotrijebljene kemikalije:

- Na_2HPO_4
- KH_2PO_4
- Vitamin C

Sve otopine su pripravljene upotrebom kemikalija analitičke čistoće i redestilirane vode.

Matičnu otopinu Na_2HPO_4 pripravili smo otapanjem 11,876 g Na_2HPO_4 u 1 L redestilirane vode, a matičnu otopinu KH_2PO_4 pripravili smo otapanjem 9,078 g KH_2PO_4 u 1 L redestilirane vode. Otopine fosfatnog pufera različitih pH vrijednosti dobivali smo miješanjem različitih volumena pripremljenih otopina.

Za dobivanje željenih koncentracija vitamina C, otapali smo različite mase vitamina C u otopini pufera.



Slika 3.1 a) Vaganje vitamina C i b) otopine pufera

3.2 Aparatura

Kako bi okarakterizirali materijale i njihovu primjenu pri degradaciji farmaceutika, proveli smo ispitivanje metodom linearne polarizacije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije, praćenjem potencijala otvorenog kruga i Mott-Schottky analizom.

Elektrode koje smo koristili se sastoje od FTO stakalaca (kositrov (IV) oksid dopiran fluorom) na koji se nanosio tanki sloj TiO_2 i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$. Za vrijeme mjerenja sa UVA lampom, sloj sa fotokatalizatorom je morao biti okrenut ka lampi kako staklo ne bi apsorbiralo zračenje.

Prema tome imamo dvije korištene elektrode:

1. TiO_2 , jedan sloj
2. $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$, jedan sloj

Korištena aparatura:

-Troelektrodni sustav

-UVA

-LED

-Multimetar

-Potencijostat SP-150 BioLogic

-Osobno računalo

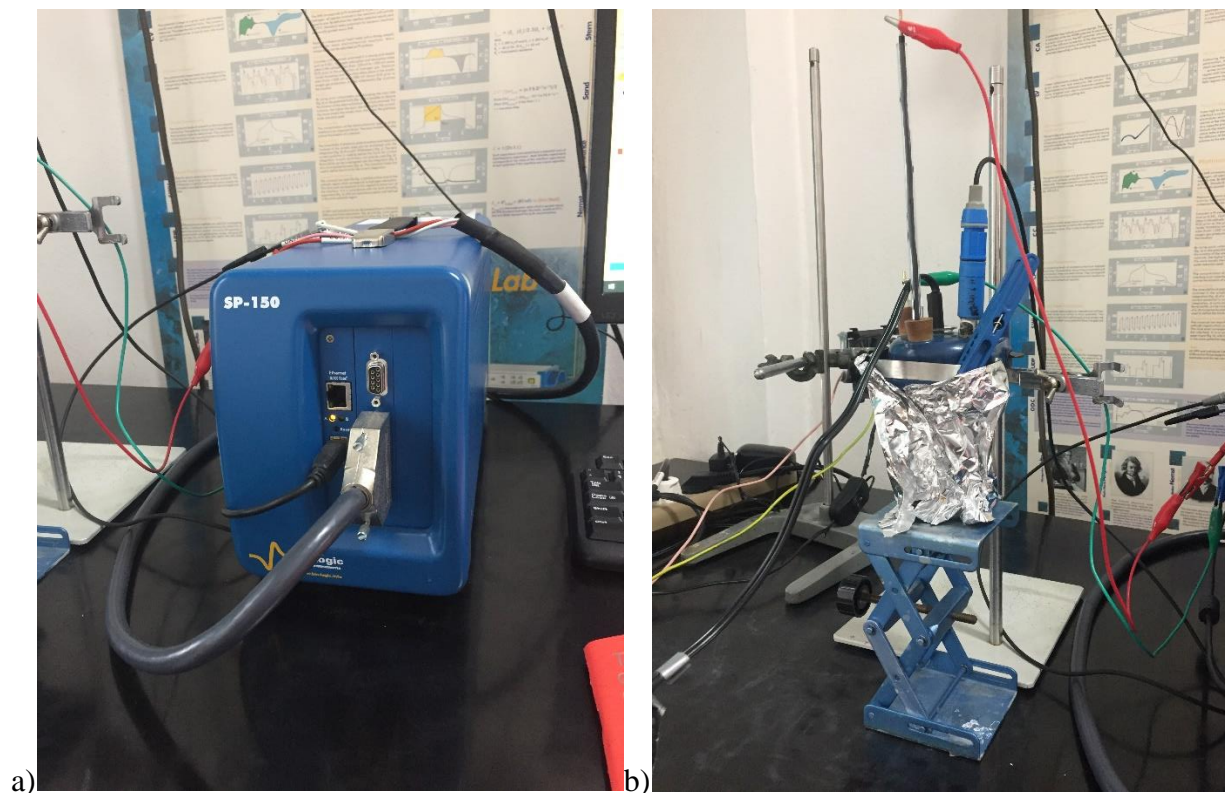
-Programi za analizu i obradu podataka: EC-lab i Origin

Troelektrodni sustav se sastoji od:

-Radne elektrode - u našem slučaju TiO_2 i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode ($A=1 \text{ cm}^2$)

-Protuelektroda - Pt elektroda

-Referentna elektroda - zasićena kalomel elektroda



Slika 3.2. a) Potenciostat SP-150 BioLogic i b) troelektrodni sustav

3.3 Mjerni uvjeti

Linearna polarizacija

Radna elektroda se 15 s drži na potencijali oko -0.5 V nakon čega počinje ispitivanje pri uvjetima:

- Početni potencijal $E_{\text{poč}} = -0.5$ V
- Brzina promjene potencijala $v = 20$ mV/s
- Konačni potencijal $E_{\text{kon}} = 1.5$ V

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

EIS je provedena uz sljedeće uvijete:

- Raspon frekvencije: od 100 kHz do 20 mHz
- Potencijal: E_{ocp} i $E = 0.5$ V, uz izmjeničnu komponentu potencijala ± 5 mV

Mott-Schottky analiza

Analiza je provedena uz sljedeće radne uvjete:

-Frekvencija 1 kHz

-Raspon potencijala -0.5 V do 1 V uz izmjeničnu komponentu potencijala ± 5 mV

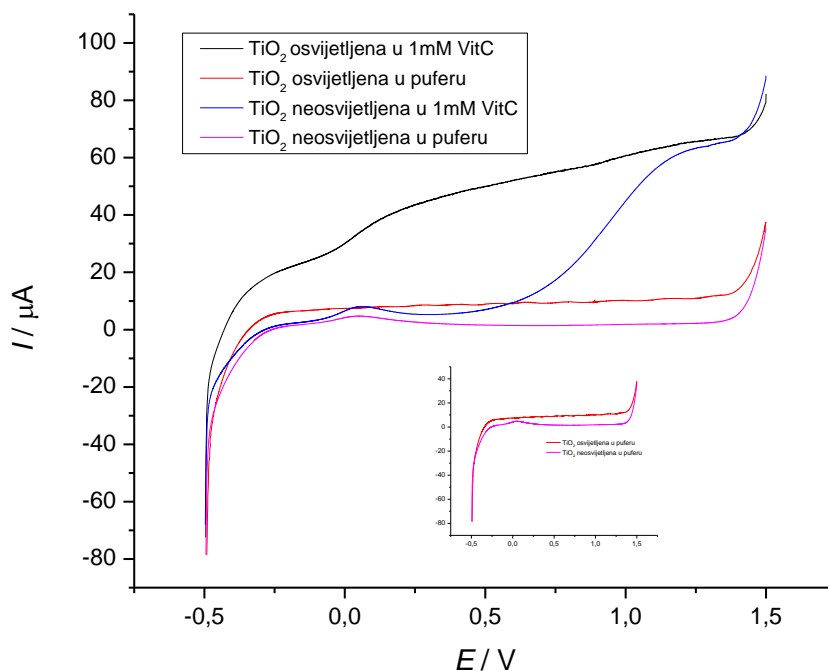
Potencijal otvorenog kruga

Prvo se mjeri potencijal neosvijetljene elektrode do stabilizacije, nakon čega se dovodi izvor svjetla i bilježe se potencijali u vremenu 10 min od trenutka osvjjetljenja. Nakon 10 min, izvor zračenja se uklanja i prati se potencijal do stabilizacije.

4. Rezultati

4.1 Linearna polarizacija

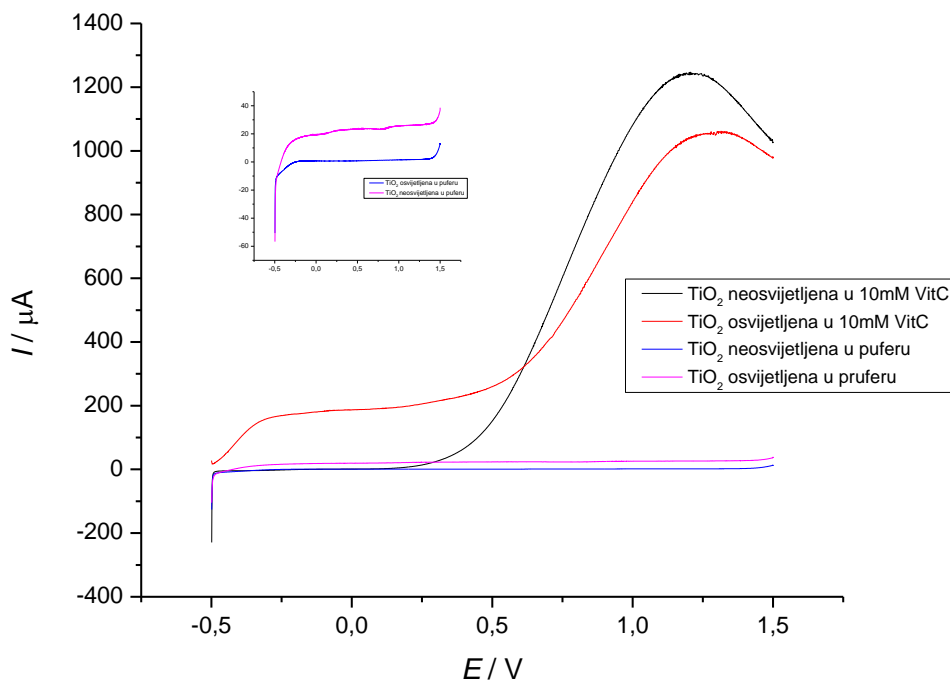
4.1.1 Ispitivanje TiO₂ elektrode



Slika 4.1 Voltamogram dobiven ispitivanjem osvijetljene i neosvijetljene TiO₂ elektrode u fosfatnom puferu sa i bez vitamina C koncentracije 1 mmol dm⁻³.

Na **slici 4.1** nalazi se voltamogram koji prikazuje elektrodu TiO₂ u uvjetima svjetla i mraka unutar otopine fosfatnog pufera sa i bez vitamina C koncentracije 1 mmol dm⁻³. Praćen je odziv jakosti struje s promjenom potencijala od -0,5 V do +1,5 V. Kod neosvijetljene elektrode u otopini pufera u području od -0,3 V do +1,4 V struja je jednaka nuli. Kada se osvijetljena elektroda nalazi u otopini pufera, u navedenom području potencijala jakost struje je konstantna i iznosi 8 μA . Kod potencijala pozitivnijeg od +1,3 V i negativnijeg od -0,5 V dolazi do porasta struje.

Mjerenje provedeno za neosvijetljenu elektrodu u otopini vitamina C, koncentracije 1 mmol dm^{-3} je pokazalo da je struja $0 \text{ }\mu\text{A}$ u području potencijala $-0,3 \text{ V}$ do $+0,5 \text{ V}$, a pri potencijalima pozitivnijim od $+0,5 \text{ V}$ struja raste i javlja se slabo izraženi strujni vrh. Kada smo tu istu elektrodu osvijetlili struja kontinuirano pokazuje blagi porast od vrijednosti $20 \text{ }\mu\text{A}$ do $60 \text{ }\mu\text{A}$.

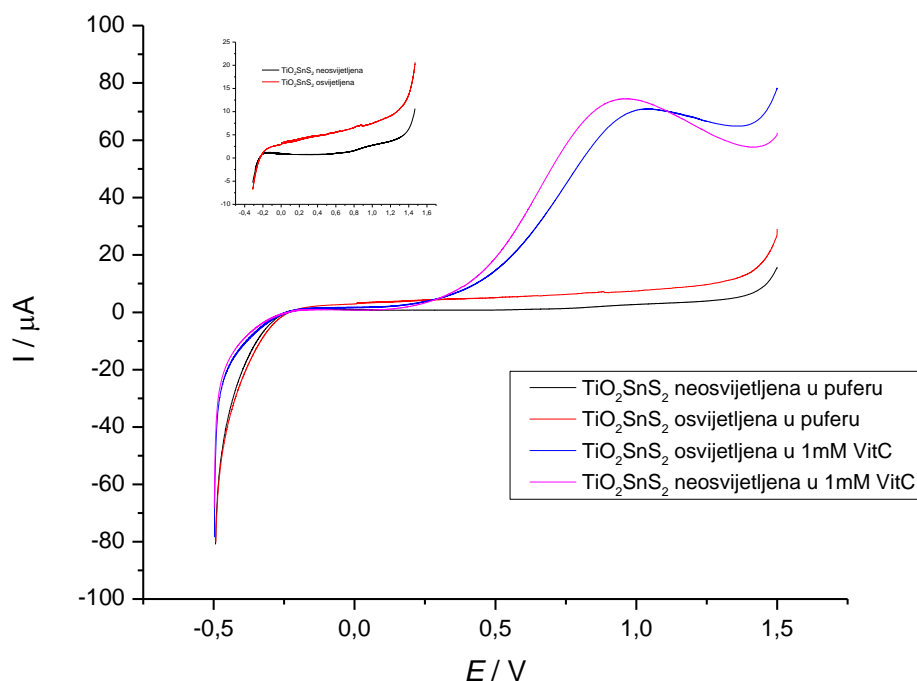


Slika 4.2 Voltamogram dobiven ispitivanjem osvijetljene i neosvijetljene TiO₂ elektrode u fosfatnom puferu sa i bez vitamina C koncentracije 10 mmol dm^{-3} .

Slika 4.2 prikazuje voltamogram osvijetljene i neosvijetljene TiO₂ elektrode uronjene u otopinu fosfatnog pufera pH 5,5 sa i bez vitamina C koncentracije 10 mmol dm^{-3} . Mjerenje je provedeno u području potencijala $-0,5 \text{ V}$ do $+1,5 \text{ V}$. Kod osvijetljene i neosvijetljene elektrode uronjene u pufer, struja je konstantna u području potencijala $-0,3 \text{ V}$ do $+1,3 \text{ V}$. Iznos jakosti struje za neosvijetljenu elektrodu je $0 \text{ }\mu\text{A}$, a za osvijetljenu elektrodu $20 \text{ }\mu\text{A}$. Kod potencijala pozitivnijih od $+1,3 \text{ V}$ i negativnijih od $-0,3 \text{ V}$, jakost struje kontinuirano raste s porastom potencijala. . Kod neosvijetljene i osvijetljene TiO₂ elektrode uronjene u otopinu vitamina C struja je konstantna u

području potencijala -0,3 V do +0,2 V. Konstantne struje zabilježene za osvijetljenu elektrodu u području potencijala od 0,3 V do 0,2 V iznose 200 μA . Za vrijednosti potencijala veće od +0,2 V, struje rastu te se formiraju strujni vrhovi. Strujni vrh za neosvijetljenu elektrodu postiže se pri potencijalu od +1,2 V, a za osvijetljenu elektrodu pri potencijalu +1,25 V.

4.1.2 Ispitivanje $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode



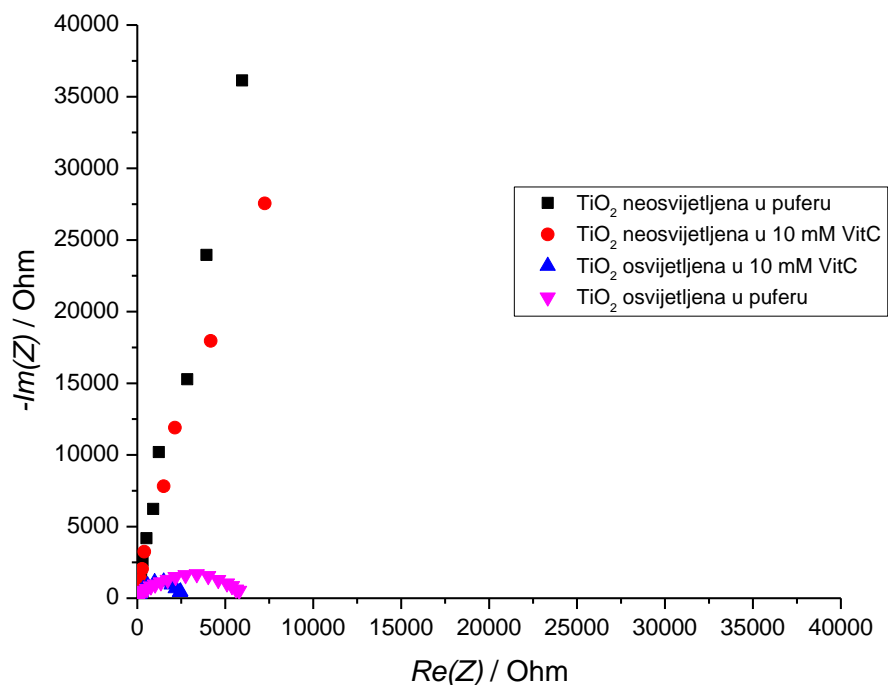
Slika 4.3 Voltamogram dobiven ispitivanjem osvijetljene i neosvijetljene $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode u fosfatnom puferu sa i bez vitamina C koncentracije 1 mmol dm^{-3} .

Na **slici 4.3** prikazan je voltamogram za osvijetljenu i neosvijetljenu $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrodu u fosfatnom puferu pH vrijednosti 5,5 sa i bez vitamina C koncentracije 1 mmol dm^{-3} . Mjerenje je provedeno u području potencijala -0,5 V do +1,5 V. Za osvijetljenu i neosvijetljenu elektrodu uronjenu u pufer, u području potencijala -0,25 V do +1,25 V jakost struje je konstantna. Jakost struje za osvijetljenu elektrodu u tom području iznosi 5 μA , dok za neosvijetljenu elektrodu iznosi 0 μA . Kod potencijala pozitivnije od +1,25 i negativnijeg od -0,25 V struja raste. Iznad vrijednosti

potencijala +0,2 V struje rastu i formiraju se strujni vrhovi pri potencijalima +0,8 V za neosvijetljenu i +0,9 V za osvijetljenu elektrodu. Jakost struje za osvijetljenu i neosvijetljenu elektrodu uronjenu u otopinu vitamina C u području potencijala od -0,25 V do +0,2 V teško se uočavaju zbog izraženih strujnih vrhova.

4.2 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

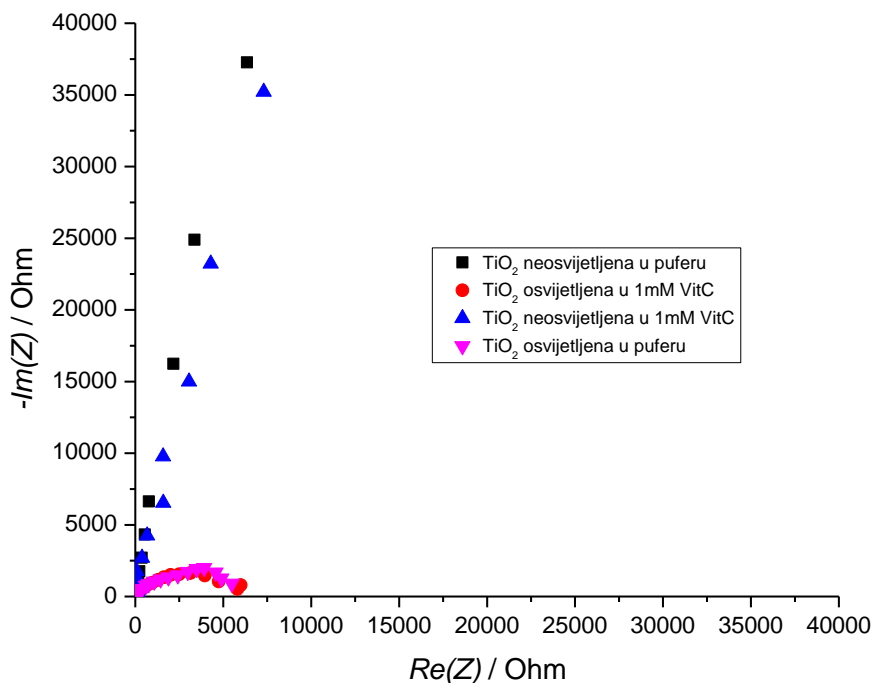
4.2.1 Ispitivanje TiO₂ elektrode



Slika 4.4 Nyquistov dijagram za impedancijske odzive osvijetljene i neosvijetljene TiO₂ elektrode u fosfatnom puferu, sa i bez vitamina C koncentracije 10 mmol dm⁻³ pri potencijalu otvorenog kruga.

Na **slici 4.4** imamo Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente impedancije o realnoj komponenti pri različitim frekvencijama za osvijetljenu i neosvijetljenu elektrodu TiO₂ u puferu sa i bez vitamina C, koncentracije 1 mmol dm⁻³. U slučaju ispitivanja neosvijetljene elektrode u

puferu ili vitaminu C, veću promjenu vidimo u vrijednostima imaginarne komponente impedancije u odnosu na realnu komponentu. Također, primjećujemo da elektroda u otopini vitamina C ima manju vrijednost impedancije nego elektroda u puferu. Pri ispitivanju osvijetljene elektrode unutar pufera i vitamina C, vidimo da je promjena realne komponente veća nego promjena imaginarne komponente. Dobiveni odziv predstavljaju dva polukruga od kojih je manji onaj dobiven u otopini vitamina C. Ovaj odziv se može opisati električnim ekvivalentnim krugom koji se sastoji od otpora elektrolita, R_{el} , u seriji s paralelnom kombinacijom otpora, R_1 , i kapaciteta, C_1 . Iz prikaza se uočava da otpor R_1 u slučaju pufera iznosi $6\text{ k}\Omega$, a u slučaju vitamina C iznosi $3\text{ k}\Omega$.

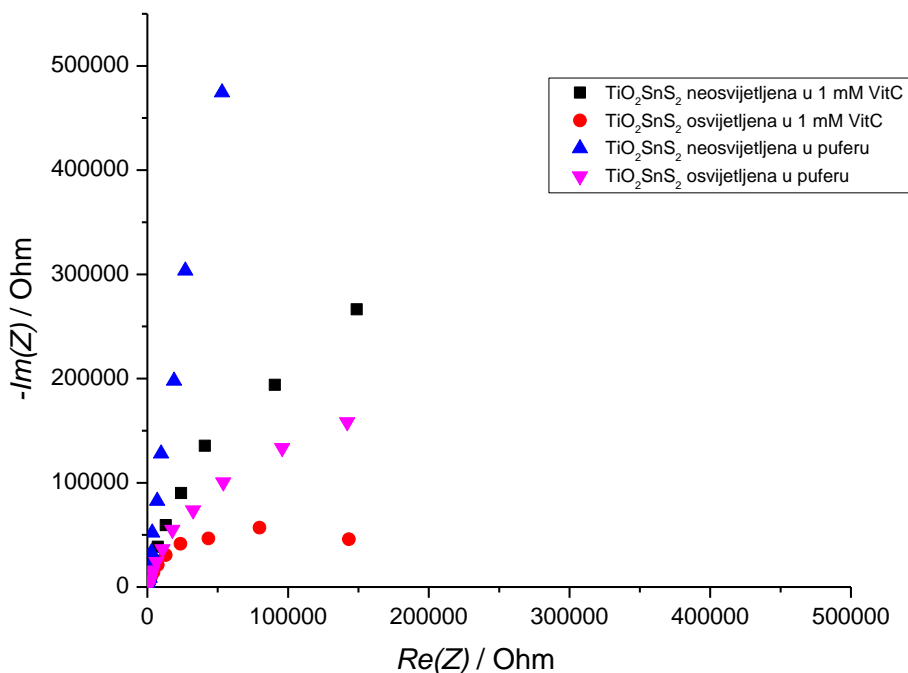


Slika 4.5 Nyquistov dijagram za impedancijske odzive osvijetljene i neosvijetljene TiO₂ elektrode u fosfatnom puferu, sa i bez vitamina C koncentracije 1 mmol dm^{-3} pri potencijalu otvorenog kruga.

Kod Niquistovog prikaza na **slici 4.5**, vidimo da je kod neosvijetljenih TiO₂ elektroda promjena imaginarne komponente veća nego promjena realne komponente, dok je kod osvijetljenih elektroda obrnuto. Vrijednosti impedancije za osvijetljene elektrode su manje nego vrijednosti za

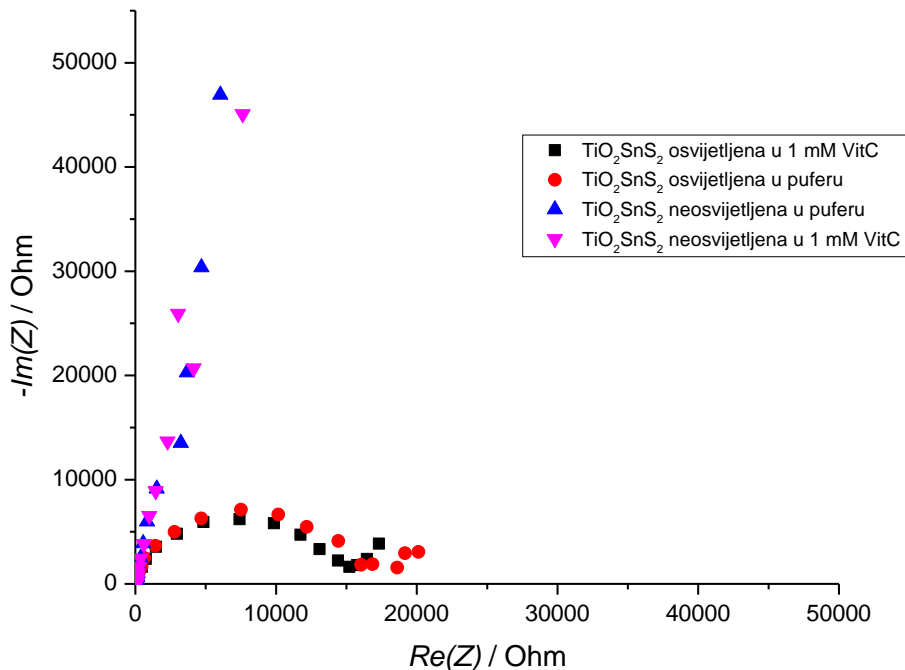
neosvijetljene elektrode. Isto tako se uočava da je manja impedancija zabilježena u otopini vitamina C nego u puferu. Eksperimentalne vrijednosti dobivene ispitivanjem osvijetljenih elektroda mogu se opisati sličnim polukrugom, čiji otpor R_1 iznosi oko $6\text{ k}\Omega$.

4.2.2 Ispitivanje $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode



Slika 4.6 Nyquistov dijagram za impedancijske odzive osvijetljene i neosvijetljene $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode u fosfatnom puferu, sa i bez vitamina C koncentracije 1 mmol dm^{-3} pri potencijalu otvorenog kruga.

Pri ispitivanju elektrode načinjene od kompozita $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ pri potencijalu otvorenog kruga vidimo formiranje polokruga za osvijetljene i za neosvijetljene elektrode (**slika 4.6**). Vrijednosti za neosvijetljene elektrode su veće nego vrijednosti za osvijetljene elektrode dok su pak vrijednosti dobivene ispitivanjem pufera veće od onih dobivenih ispitivanjem otopine vitamina C. Eksperimentalne vrijednosti dobivene ispitivanjem osvijetljenih elektroda mogu se opisati polukrugom čiji otpor R_1 iznosi $160\text{ k}\Omega$ u slučaju vitamina C i više od $200\text{ k}\Omega$ u slučaju pufera.

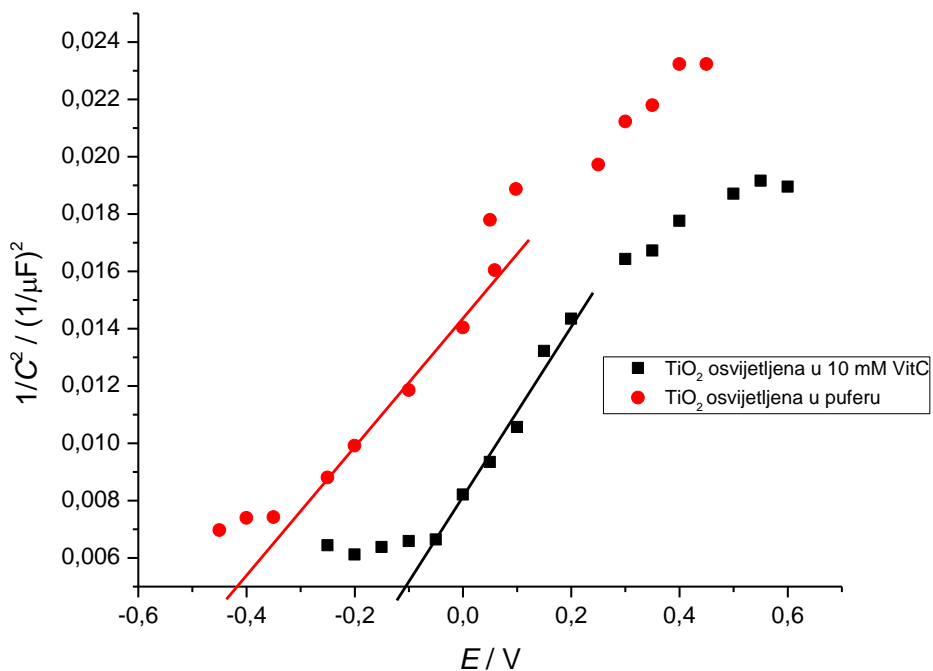


Slika 4.7 Nyquistov dijagram za impedancijske odzive osvjetljene i neosvijetljene TiO₂/SnS₂ elektrode u fosfatnom puferu, sa i bez vitamina C koncentracije 1 mmol dm⁻³ pri potencijalu 0,5 V.

Nyquistov dijagram na **slici 4.7** prikazuje ispitivanje osvjetljene i neosvijetljene elektrode TiO₂/SnS₂ u puferu i vitaminu C koncentracije 1 mmol dm⁻³ pri potencijalu od 0,5 V. Imaginarna komponenta neosvijetljene elektrode se mijenja više nego realna komponenta, a vrijednosti dobivene za neosvijetljene elektrode su veće nego vrijednosti za osvjetljene elektrode. Također, vrijednosti dobivene u puferu su veće nego one dobivene za otopinu vitamina C. Kod osvjetljenih elektroda značajnije se mijenja realna komponenta nego imaginarna komponenta te su formirana dva polukruga. Vrijednosti dobivene ispitivanjem osvjetljenih elektroda su slične, a otpor R_1 iznosi oko 15 kΩ.

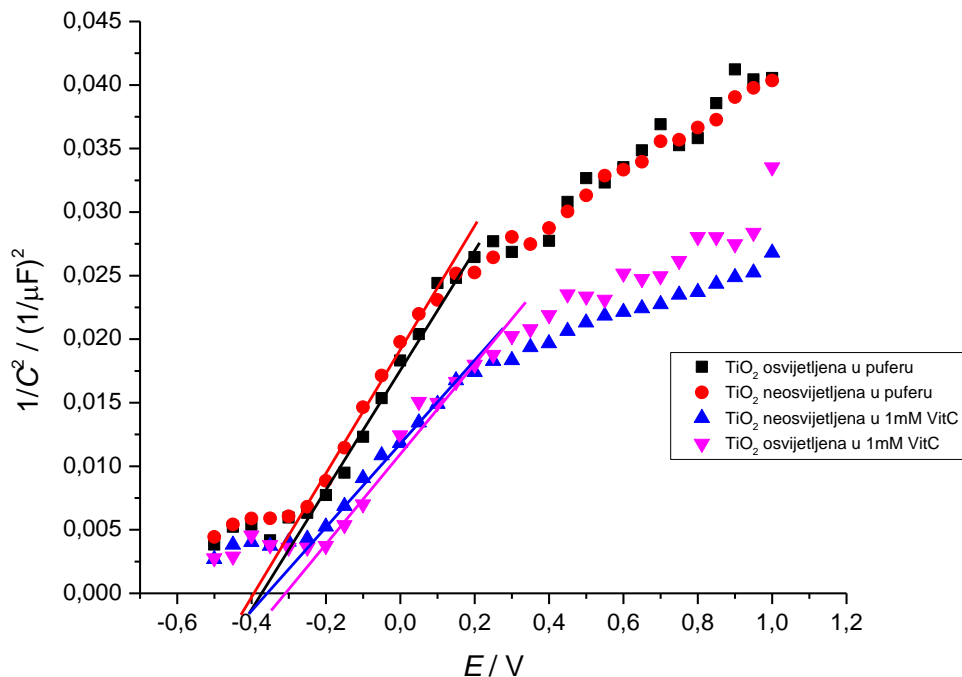
4.3 Mott-Schottky analiza

4.3.1 Ispitivanje TiO₂ elektrode



Slika 4.8 Grafički prikaz Mott-Schottky analize za osvjetljenu TiO₂ elektrodu u puferu i vitaminu C koncentracije 10 mmol dm⁻³ pri frekvenciji od 1 kHz.

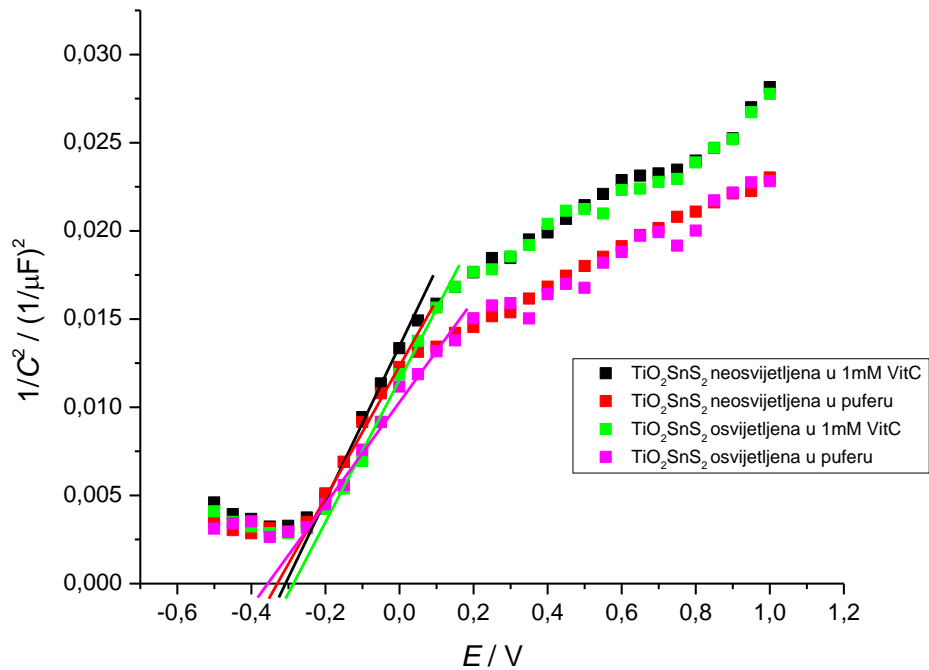
Na **slici 4.8** nalazi se Mott-Schottky ovisnost za TiO₂ elektrodu osvjetljenu u otopini pufera sa i bez vitamina C koncentracije 10 mmol dm⁻³ pri frekvenciji 1 kHz. Kao što se vidi na grafičkom prikazu, javlja se linearna ovisnost u području potencijala -0,3 V do 0,0 V za otopinu pufera i od -0,05 V do +0,2 V za otopinu vitamina C.



Slika 4.9 Grafički prikaz Mott-Schottky analize za osvijetljenu i neosvijetljenu TiO_2 elektrodu u puferu i vitaminu C koncentracije 1 mmol dm^{-3} pri frekvenciji od 1 kHz .

Na **slici 4.9** imamo Mott-Schottky prikaz za osvijetljenu i neosvijetljenu TiO_2 elektrodu u otopini fosfatnog pufera pH 5,5 sa i bez vitamina C koncentracije 1 mmol dm^{-3} pri frekvenciji od 1 kHz . Kao što se vidi iz prikaza, postoje dvije linearne ovisnosti za svako od provedenih ispitivanja. Za neosvijetljenu i osvijetljenu elektrodu u puferu dobivene su slične ovisnosti u području potencijala $-0,3 \text{ V}$ do $+0,1 \text{ V}$. Za osvijetljenu i neosvijetljenu elektrodu u vitaminu C linearna ovisnost je također slična i nalazi se u području potencijala $-0,2 \text{ V}$ do $+0,3 \text{ V}$. U svim slučajevima iznad $0,2 \text{ V}$ uočava se drugi linearan dio koji opisuje odziv. Mott-Schottky ovisnost u otopini pufera razlikuje od one u otopini vitamina C. Pravci povučeni kroz dio točaka sijeku x-os u točki čija vrijednost predstavlja potencijal ravne vrpce.

4.3.2 Ispitivanje $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode

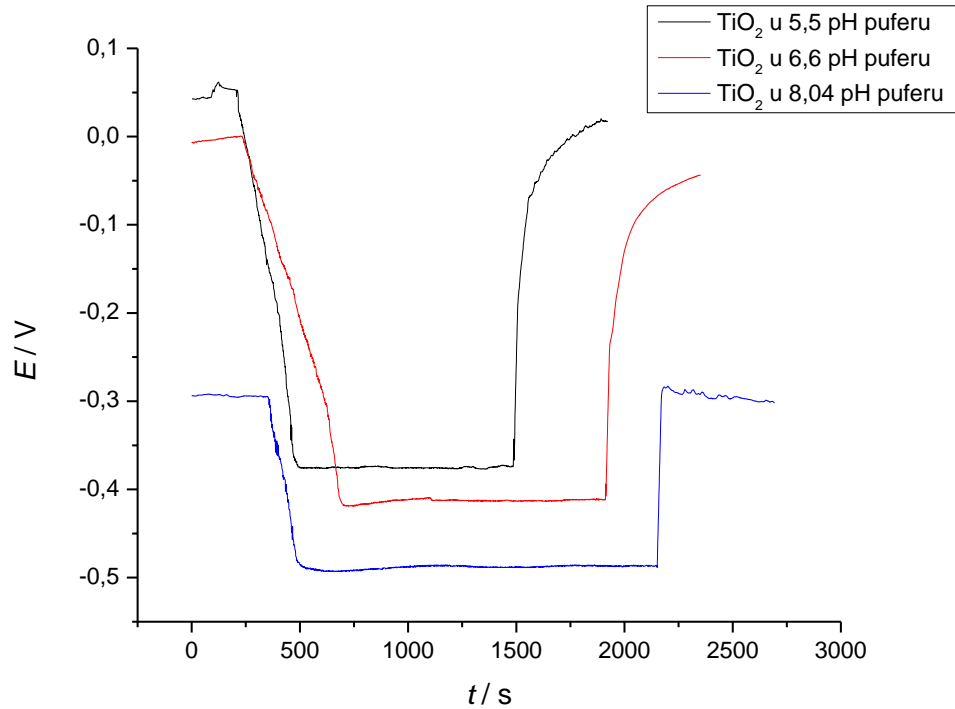


Slika 4.10 Grafički prikaz Mott-Schottky analize za osvjetljenu i neosvijetljenu $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrodu u puferu i vitaminu C koncentracije 1 mmol dm^{-3} pri frekvenciji od 1 kHz.

Iz Mott-Schottky prikaza (**slika 4.10**) vide se po dvije linearne ovisnosti za osvjetljenu i neosvijetljenu kompozitnu elektrodu $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$, pri frekvenciji 1 kHz, u području potencijala od -0,3 V do +0,1 V. Ovisnosti dobivene za $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrodu u puferu i otopini vitamina C se razlikuju, dok su ovisnosti osvjetljene i neosvijetljene elektrode slične u oba slučaja.

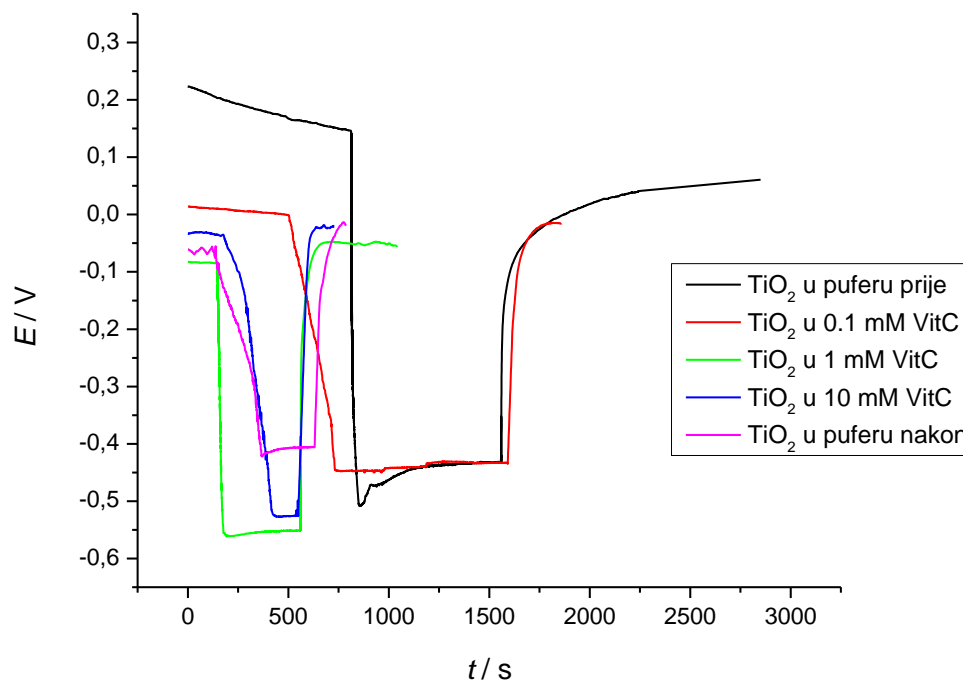
4.4 Potencijal otvorenog kruga

4.4.1 Ispitivanje TiO₂ elektrode



Slika 4.11 Grafički prikaz ovisnosti potencijala o vremenu za TiO₂ elektrodu u otopina pufera različitih pH vrijednosti

Iz ovisnosti potencijala o vremenu na **slici 4.11** vidljivo je kako s povećanjem pH vrijednosti potencijal osvjetljene elektrode poprima sve negativniju vrijednost. Također, uočava se da povećanjem pH vrijednosti razlika potencijala neosvijetljene i osvjetljene elektrode postaje sve manja.

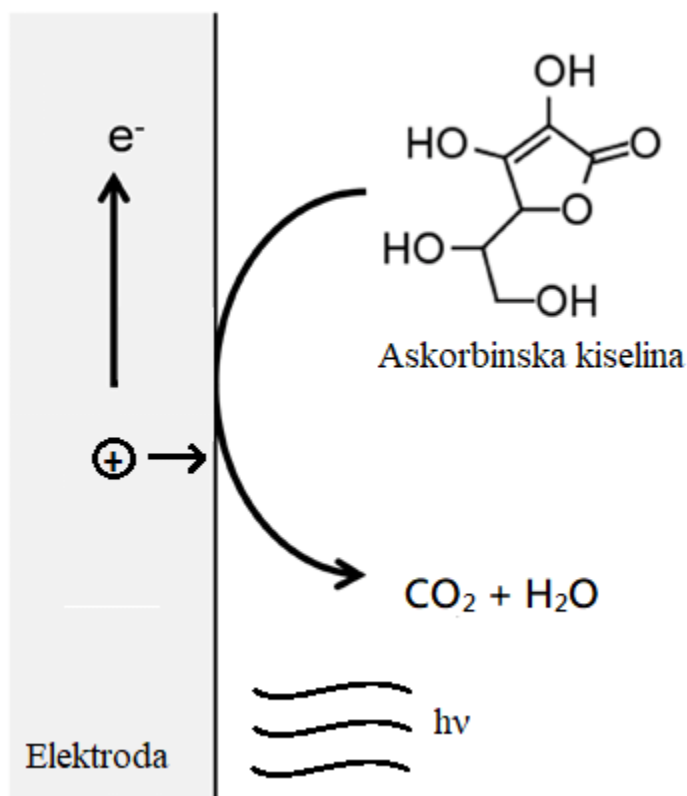
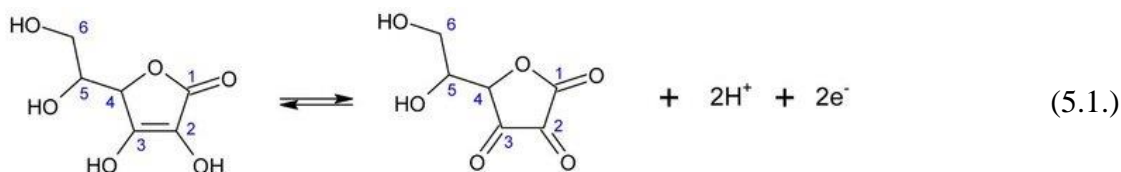


Slika 4.12 Grafički prikaz ovisnosti potencijala o vremenu za TiO₂ elektrodu pri različitim koncentracijama vitamina C

Iz grafičkog prikaza promjene potencijala s vremenom (**slika 4.12**) najprije je zabilježena stabilizacija potencijala TiO₂ elektrode uronjene u pufer u uvjetima mraka. Nakon osvjetljenja, potencijal poprima negativniju vrijednost i stabilizira se u području od -0,4 V do -0,45 V. Kod otopine vitamina C, koncentracije 0,1 mmol dm⁻³, vidimo da nije došlo do neke promjene potencijala u odnosu na pufer prilikom osvjetljenja. Porastom koncentracije C vitamina vrijednost potencijala otvorenog kruga pri osvjetljenju postaje sve negativnija.

5. Rasprava

Cilj ovog rada je bio ispitati fotokatalitičko ponašanje TiO_2 elektrode u prisustvu C vitamina te utvrditi kako prisustvo organske tvari utječe na elektrokemijski odziv. Tijekom elektrokemijske oksidacije C vitamina oslobađaju se protoni (5.1.) stoga je u ovom radu kao osnovni elektrolit korištena otopina pufera $\text{pH}=5,5$ čija uloga je bila održati konstantnu pH vrijednost. Na taj način se eliminira utjecaj pH na ponašanje same elektrode.



Slika 5.1 Elektrokemijska oksidacija C vitamina u fotokatalitičkom procesu

Kao što je prikazano na **slici 5.1**, prilikom osvjetljivanja poluvodičke elektrode, nastaju par elektron šupljina. Elektron prelazi u vodljivu vrpcu te odlazi u strujni krug dok šupljina koja se nalazi na površini elektrode oksidira vitamin C. Da je doista došlo do oksidacije vitamina C može

se zapaziti ako se promatra fotostruja ovog procesa. Ukoliko dolazi do oksidacije organske tvari šupljinama dolazi do porasta fotostruja. Reakcija vitamina C sa šupljinom pomaže pri sprječavanju rekombinacije para elektron šupljina nastalog unutar poluvodičke elektrode. To znači da će se u prisustvu vitamina C generirati veća količina elektrona koji se mogu iskoristiti za dobivanje vodika pa vitamin C osim što je u ovom radu upotrijebljen za proučavanje svojstava fotokatalizatora može iskoristiti i u proizvodnji vodika [28].

Ispitivanjem osvijetljene i neosvijetljene TiO_2 elektrode metodom linearne polarizacije u otopini fosfatnog pufera uočeno je da pod djelovanjem UV zračenja dolazi do generiranja fotostruje (**slike 4.1 i 4.2**). Dobiveno ponašanje ukazuje na dobru fotoaktivnost ispitane elektrode. Dobivene su konstantne struje u području potencijala -0.3 V do 1.3 V od $8 \mu\text{A}$ odnosno $20 \mu\text{A}$. Polarizacijom fotoaktivnih materijala povećava se debljina sloja prostornog naboja pa bi razdvajanje parova elektron šupljina trebalo biti efikasnije s porastom potencijala što nije dobiveno u ovom radu [29]. Razlog ovakvom ponašanju je najvjerojatnije nanostrukturirana dimenzija TiO_2 koja ograničava debljinu sloja prostornog naboja. Očito je da se kod manjih vrijednosti potencijala formira konačna debljina sloja prostornog naboja, a samim time i maksimalna vrijednost struje. U slučaju kad je TiO_2 elektroda ispitana u 1 mmol dm^{-3} otopini C vitamina bez osvijetljenja pri potencijalu 1 V zabilježen je strujni vrh koji odgovara oksidaciji C vitamina (5.1.) (**slika 4.1**). Osvjetljenjem elektrode fotostruje značajno rastu (6 puta) i ne uočava se više strujni vrh. S obzirom da su fotostruje narasle može se zaključiti da vitamin C ima ulogu hvatača šupljina (engleski "hole scavenger"). Strujni vrh se ne uočava za osvijetljenu elektrodu pa se može zaključiti da ne dolazi do elektrokemijske reakcije već sav vitamin C reagira sa šupljinama u fotoelektrokemijskom procesu.

Provedeno je dodatno ispitivanje TiO_2 elektrode uz veću koncentraciju C vitamina odnosno u 10 mmol dm^{-3} otopini (**Slika 4.2**). U ovoj otopini pH vrijednost se smanjila na 4,5. S obzirom da promjena nije značajna njen utjecaj na elektrokemijski odziv je zanemaren. Kod ispitivanja TiO_2 elektrode u otopini vitamina C koncentracije 10 mmol dm^{-3} , struje su narasle i dosegle vrijednost od $200 \mu\text{A}$ što je deset puta veća vrijednost zabilježene u slučaju manje koncentracije vitamina C. Kod osvijetljene i neosvijetljene elektrode formiraju se strujni vrhovi, što znači da je u oba slučaja došlo do elektrokemijske oksidacije vitamina C.

Kako bi se utvrdio utjecaj vitamina C na fotokatalizatore aktivne u vidljivom dijelu spektra provedeno je i ispitivanje kompozita $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ odnosno $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode. Ovi materijal je u dosadašnjem radu pokazali dobro fotokatalitičko djelovanje u razgradnji farmaceutika [29, 30] stoga je bilo zanimljivo proučiti njegovo fotoelektrokemijsko ponašanje. Uloga TiO_2 u kompozitu je usporavanje rekombinacije parova elektron-šupljina nastalih kod SnS_2 . Elektroni iz vodljive vrpce SnS_2 mogu migrirati u vodljivu vrpcu TiO_2 , dok šupljine i dalje ostaju u valentnoj vrpce SnS_2 . Na ovaj način, parovi su uspješno razdvojene i rekombinacija se usporava.[29,31] Tijekom ispitivanja $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode u otopini pufera metodom linearne polarizacije utvrđeno je da ova elektroda pri osvjetljenju s LED lampom pokazuje fotostruje (**Slika 4.3**). Ispitivanje je također pokazalo da fotostruja raste s porastom potencijala što je najvjerojatnije posljedica smanjenja rekombinacije elektrona i šupljina. Dakle u slučaju $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode nije dobiveno ponašanje zapaženo kod TiO_2 gdje su struje bile konstantne s porastom potencijala. Stoga se može zaključiti da su nanočestice TiO_2 i SnS_2 kod kompozitne elektrode veće u odnosu na čestice kod TiO_2 elektrode. Veća dimenzija čestica omogućava formiranje većih debljina sloja prostornog naboja. Veća debljina sloja prostornog naboja olakšava razdvajanje elektrona i šupljina i to u konačnici rezultira porastom struje. U slučaju TiO_2 elektrode korišten je komercijalni TiO_2 , a kompozit je dobiven na način da su oba oksida, TiO_2 i SnS_2 , sintetizirana istovremeno u hidrotermalnom reaktoru [31] te je stoga moguće da se veličina TiO_2 čestica razlikuje kod ove dvije elektrode. Iz dobivenih rezultata za TiO_2 elektrodu (**slike 4.1 i 4.2**) i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrodu (**slika 4.3**) vidljivo je da su fotostruje veće u slučaju TiO_2 kada su elektrode izložene UV zračenju. Iako su struje manje kod $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode ($7,5 \mu\text{A}$ kod 1 V) ona je zanimljiva jer se za njenu aktivaciju koristi zračenje iz vidljivog dijela spektra stoga je moguće korištenje ove elektrode uz Sunčevo zračenje. Za TiO_2 elektrodu je neophodno osigurati UV zračenje što je znatno kompliciranije te ekonomski zahtjevnije.

Kod kompozitne elektrode $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ u 1 mmol dm^{-3} (**slika 4.10**) dobivene su slične vrijednosti strujnih vrhova kao i kod TiO_2 elektrode u 1 mmol dm^{-3} vitamina C. Međutim, fotostruja u slučaju kompozitne elektrode ne raste uz dodatak vitamina C što nije u skladu s očekivanjem.

Rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (**slike 4.4 - 4.7**) ukazuju da odziv karakterizira jedna vremenska konstanta, a odziv se može opisati električnim ekvivalentnim krugom koja se sastoji od otpora elektrolita, R_{el} , otpora prijelazu naboja, R_{ct} , te

kapaciteta dvosloja, C_{dl} . Iz dobivenih odziva se uočava da se R_{ct} vrijednost smanjuje s osvjetljenjem što potvrđuje dobru fotoaktivnost obje ispitane elektrode. S obzirom da su vrijednosti otpora u otopini vitamina C bile manje od vrijednosti otpora u otopini pufera može se zaključiti da je uz C vitamin brzina izmjene naboja na površini elektrode veća. Ovo ponašanje je u suglasnosti s TiO_2 fotostrujama dobivenim u otopini vitamina C koje su veće nego struje u otopini pufera.

TiO_2/SnS_2 elektroda je ispitana metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije kod potencijala otvorenog kruga te kod 0,5 V. Kod 0,5 V su dobivene manje R_{ct} vrijednosti (~15 k Ω) dok su kod otvorenog kruga zabilježene vrijednosti od ~150 k Ω . Dobiveni rezultat ukazuje da je uz primjenu potencijala reakcija ubrzana što je posljedica djelotvornijeg razdvajanja parova elektron-šupljina.

Iz Mott-Schottky analize možemo odrediti potencijale ravnih vrpce te pratiti promjenu kapaciteta vezanog uz sloj prostornog naboja, kada se vrijednosti potencijala pomiču od potencijala ravne vrpce prema pozitivnijim vrijednostima. Kod koncentracije C vitamina 1 mmol dm⁻³ (**slika 4.9**) dobivena je razlika u ponašanju u otopini pufera i vitamina C. S porastom koncentracije vitamina C na 10 mmol dm⁻³ (**slika 4.8**) razlika je značajnija.

Nagib pravca koji predstavlja linearnu ovisnost $1/C^2$ o E je pozitivan, čime je potvrđeno da je TiO_2 n-tip poluvodiča.

Praćenjem potencijala otvorenog kruga moguće je utvrditi fotoaktivnost elektroda. Primjećuje se da prilikom osvjetljenja svih elektroda dolazi do snižavanja vrijednosti potencijala. Ova pojava je karakteristična za n-tip poluvodiča kod kojeg elektron iz para elektron-šupljina nastoji ponovo poravnati vrpce savinute prema gore u cilju izjednačavanja Fermijevih nivoa. Ispitivanje je provedeno u puferima različitih pH vrijednosti (**slika 4.11**) odakle se uočava da vrijednost potencijala elektrode ovisi o pH vrijednosti. Dodatkom C vitamina potencijal osvjetljene elektrode poprima negativniju vrijednost što ukazuje da je dodatak vitamina C poboljšao fotoaktivnost poluvodiča. Stoga je ovaj rezultat u suglasnosti s rezultatima dobivenim metodom linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

6. Zaključak

U ovom radu primarni je cilj bio elektrokemijskim metodama okarakterizirati različite materijale koji su pogodni za fotokatalitičke procese. Metodom linearne polarizacije dokazano je da fotostruje kod TiO_2 elektrode rastu u prisutstvu vitamina C od 6 do 10 puta odakle se može zaključiti da je C vitamin dobar hvatač šupljina (eng. "hole scavenger"). Veći porast struje je dobiven uz veću koncentraciju vitamina C. Kod kompozitne elektrode nije dobiven porast fotostruje u otopini vitamina C. Kod osvijetljene i neosvijetljene elektrode formiraju se strujni vrhovi koji potvrđuju da se u ispitivanom sustavu osim fotoreakcije odvija i elektrokemijska oksidacija vitamina C. Impedancijska ispitivanja TiO_2 i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektroda su pokazala da se manji otpor dobiva za osvijetljenu elektrodu i za elektrodu uronjenu u otopinu C vitamina. Manji otpor ukazuje da su materijali fotoaktivni te da je razdvajanje parova elektron-šupljina djelotvornije u prisustvu vitamina C. Kod $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode dobiven je manji otpor pri 0.5 V u odnosu na potencijal otvorenog kruga što je i očekivano s obzirom da veći prenapon povećava debljinu sloja prostornog naboja pa dolazi do efikasnijeg razdvajanja parova elektron-šupljina. Mott-Schottky analiza pokazala je da kod $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ i TiO_2 nema razlike u ponašanju osvijetljene i neosvijetljene elektrode, ali se razlika javlja između otopine pufera i C vitamina. Ova razlika posljedica je utjecaja C vitamina na savijanje vrpce pri čemu dolazi do promjene potencijala kod kojeg će doći do poravnavanja vrpce. Ispitivanjem potencijala otvorenog kruga dokazano je da potencijal otvorenog kruga ovisi o pH vrijednosti otopine i koncentraciji C vitamina u otopini. Kod nižih koncentracija odnosno u otopini koncentracije 0.1 mmol dm^{-3} nije došlo do značajne promjene potencijala u odnosu na pufer, no s povećavanjem koncentracije na 1 mmol dm^{-3} i 10 mmol dm^{-3} javila se veća promjena potencijala.

U konačnici, oba materijala su pokazala izniman potencijal za primjenu u fotoelektrokemijskim procesima što uključuje i fotoelektrokemijsku degradaciju raznih onečišćavala. Iako su kod $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode dobivene niže fotostruje ($7,5 \mu\text{A}$) u odnosu na TiO_2 elektrodu ($20 \mu\text{A}$) ona je pogodna za korištenje zbog svoje aktivnosti u vidljivom dijelu spektra. Rezultati ovog rada su također pokazali da je elektrokemijskim metodama moguće na brz i jednostavan način procijeniti afinitet određene molekule prema fotokemijskoj ili fotoelektrokemijskoj reakciji.

7. Popis simbola i kratica

A -površina, m^2

C -kapacitet, F

C_{dl} -kapacitet dvosloja, F

e -naboj elektrona, eV

E - potencijal, V

E_{fb} -potencijal ravnih vrpca, V

f -frekvencija, Hz

I -jakost struje, A

I_{uk} - ukupna jakost struje, A

k_B -Boltzmannova konstanta, eV/K

N_D -gustoća nosioca naboja, C/m

R -otpor, Ω

R_{el} -otpor elektrolita, Ω

R_{ct} -otpor prijelazu naboja, Ω

T -temperatura, K

t -vrijeme, s

Z -impedancija, Ω

$|Z|$ -apsolutna impedancija, Ω

ϵ_0 -dielektrična konstanta vakuma, F/m

ϵ -dielektrična konstanta medija, F/m

v -brzina promjene potencijala, V/s

CB- vodljiva vrpca

EIS-elektrokemijska impedancijska spektroskopija

FB-ravna vrpca

FTO- stakalce kositrova(IV) oksida dopiranog fluorom

LED-svijetleća dioda

OCP-potencijal otvorenog kruga

UV-ultraljubičasto zračenje

VB-valentna vrpca

8. Literatura

1. K.Kummerer, Pharmaceuticals in the environment, Annual review of environment and resources, Annual Reviews, 2010, 35: 57-75.
2. E.Brillas, C.A.Martínez-Huitle, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 166: 603-643.
3. Lj.Bečvardi, Onečišćenje okoliša, Završni rad,Sveučilište J.J. Strossmayera, Osijek,2015
4. F.E. Pehlivan, Vitamin C: An antioxidant agent. Vitamin C, 2017, 2: 23-35.
5. URL:<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10189562.html?rid=24ea4a96-6da6-4739-af83-af5db9a5b885> pristup: 23.8.2021.
6. H.M Said, Water-soluble vitamins. Nutrition for the primary care provider, 2015, 111: 30-37.
7. M. Metikoš-Hurković, Elektrokemija, Interni udžbenik, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.
8. S.Garcia-Segura, E.Brillas,Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2017, 31: 1-35.
9. [https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_\(Materials_Science\)/Solar_Basics/D._P-N_Junction_Diodes/I._P-Type%2C_N-Type_Semiconductors](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Solar_Basics/D._P-N_Junction_Diodes/I._P-Type%2C_N-Type_Semiconductors) (pristup : 27.8.2021)
10. M.X. Tan, P.E. Laibinis,S.T. Nguyen,J.M. Kesselman,C.E.Stantnon, N.S. Lewis, Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry, Principles and applications of semiconductor photoelectrochemistry. Progress in inorganic chemistry,1994, 41: 21-144.
11. W. Schmickler, E. Santos, The semiconductor-electrolyte interface, Interfacial Electrochemistry,Springer, Berlin, Heidelberg (2010). str. 117-119.
12. H.U.Harten, The semiconductor/electrolyte interface: Potentials, charges and carriers. Electrochimica Acta, 1968, 13.6: 1255-1261.
13. J. Katić, Modeli elektrokemijskog dvosloja, Nastavni materijal, Zavod za elektrokemiju, FKIT, Zagreb, 2020
14. A. Hernández-Ramírez, I. Medina-Ramírez, Photocatalytic semiconductors. Springer International Pu, 2016. str. 9-158

15. T.T.Y. Tan, M. Zaw, D. Beydoun, R. Amal, The Formation of Nano-sized Selenium–titanium Dioxide Composite Semiconductors by Photocatalysis, *Journal of Nanoparticle Research* 2002, 4, 6: 541-552.
16. J.Li, T. Wang, X. Du, Preparation of visible light-driven SnS₂/TiO₂ nanocomposite photocatalyst for the reduction of aqueous Cr(VI). *Separation and Purification Technology*, 2012, 101: 11-17.
17. G.Lubin, *Handbook of composites*, Springer Science & Business Media, 2013. str. 1-2
18. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Sveučilište u Zagrebu, 2015. str. 89-90
19. P.T. Kissinger, W.R. Heineman, Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 1983, 60.9: 702.
20. F. Marken, A. Neudeck, A.M. Bond Cyclic voltammetry. In *Electroanalytical methods* (pp. 57-106) Berlin, (2010) p. 57-106
21. URL: https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/KT_vjezbe-VJEZBA_4.pdf pristup: 1.9.2021.
22. K. Alaoui, R. Tourir, M. Galai, H. Serrar, M. Ouakki, S. Kaya, B. Tuzun, S. Boukhris, M. Ebn Rouhami, Y. El Kacimi, Electrochemical and Computational Studies of Some Triazepine Carboxylate Compounds as Acid Corrosion Inhibitors for Mild Steel, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 4, 2018, 37:1-18.
23. K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne, Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation. *Journal of chemical education*, 2007, 84, 4: 685.
24. URL: https://www.researchgate.net/figure/Experimental-Mott-Schottky-plot-for-the-undoped-hematite-nanorod-array-electrode_fig3_321793534 pristup: 1.9.2021.
25. D. Cibrev, PhD Thesis, Photoelectrocatalytic and Photoelectrochromic properties of composite nanostructured metal oxide films, University of Alicante, 2019
26. URL: <https://pineresearch.com/shop/kb/software/methods-and-techniques/basic-methods/open-circuit-potential-ocp/> pristup: 1.9.2021.
27. T. Lemma, T. Yohannes, Poly (3-methylthiophene-co-3-octylthiophene) based solid-state photoelectrochemical device. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2007, 18: 818-823.
28. K. Perović, K.; F. M. dela Rosa, M. Kovačić, H. Kušić, U. L. Štangar, F. Fresno, D. D. Dionysiou, A. Lončarić Božić, A. Recent Achievements in Development of TiO₂-Based

Composite Photocatalytic Materials for Solar Driven Water Purification and Water Splitting. *Materials* 2020, 13: 1338.

29. C. Pablosa, J. Marugána, R. van Grieken, C.A., Ainhoa Riquelmea, J. Palma, Correlation between photoelectrochemical behaviour and photoelectrocatalytic activity and scaling-up of P25-TiO₂ electrodes, *Electrochimica Acta* 130 , 2014: 261–270
30. M. Kovacic, J. Papac, H. Kusic, P. Karamanis, A. Lončarić Božić, Degradation of polar and non-polar pharmaceutical pollutants in water by solar assisted photocatalysis using hydrothermal TiO₂-SnS₂. *Chem. Eng. J.* 2019, 382: 122826.
31. M. Kovačić, J. Katić, H. Kušić; A. Lončarić Božić, M. Metikoš Huković, Elucidating the Photocatalytic Behavior of TiO₂- SnS₂ Composites Based on Their Energy Band Structure , *Materials*, 11, 2018, 6: 1041

9. Životopis

Marija Lovrić [REDACTED] Osnovnu školu završava 2013. godine u Čitluku i te iste godine upisuje Opću gimnaziju u Srednjoj školi dr. fra Slavka Barbarića u Čitluku. Srednju školu završava 2017. godine kada upisuje preddiplomski studij Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na Sveučilištu u Zagrebu. Stručnu praksu je odradila u tvrtki Barprom-Trgovina u Čitluku. Od travnja 2021. godine zaposlena je u tvrtki Quizlet iz SAD-a na rješavanju zadataka u području Opće kemije. Od stranih jezika govori engleski jezik.