

# Elektrokemijska oksidativna degradacija farmaceutika na različitim elektrodnim materijalima

---

Postonjski, Margareta

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:149:952860>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Margareta Postonjski

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Margareta Postonjski

Elektrokemijska oksidativna degradacija farmaceutika na različitim  
elektrodnim materijalima

**ZAVRŠNI RAD**

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

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

pred.dr. sc. Iva Movre Šapić

prof. dr. sc. Elvira Vidović

Zagreb, rujan 2021.

*Zahvaljujem se svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na uloženom trudu, pomoći i strpljenju prilikom izrade ovog rada te nesebično prenijetom znanju iz područja elektrokemije.*

*Posebne zahvale mojim roditeljima, bratu i sestri koji su bili moj oslonac tijekom cijelog školovanja.*

*Od srca hvala svim prijateljima i ostatku obitelji koji su me bodrili i bili dio ove priče.*

*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)“.*

## Sažetak

Cilj ovog rada bio je ispitati fotoelektrokemijska svojstva  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  u vodenoj otopini  $0,1 \text{ mol/dm}^3$   $\text{NaCl}$  u prisustvu i bez prisustva farmaceutika ciprofloxacina (CIP) koncentracije  $0,075 \text{ mmol/dm}^3$  te desvenlafaxine (DSV) i amoxicilina (AMOX) koncentracije  $0,1 \text{ mmol/dm}^3$ . Kao izvor svjetlosti korištena je LED svjetiljka. Provedena su i elektrokemijska ispitivanja u otopini farmaceutika na elektrodi od staklastog ugljika (GC elektroda). Metode elektrokemijske karakterizacije elektroda korištene u ovom radu su ciklička voltometrija, linearna polarizacija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija i Mott-Schottky analiza.

Dobiveni rezultati ukazuju da se ispitani farmaceutici adsorbiraju na površinu  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrode što smanjuje brzinu reakcije pa su tako u prisustvu farmaceutika dobivene manje vrijednosti fotostruja te je došlo do porasta otpora prijelazu naboja. Ispitivanja provedena na GC elektrodi pokazala su da ne dolazi do elektrokemijske oksidacije farmaceutika u ispitivanom području potencijala, s obzirom da nisu vidljivi karakteristični strujni vrhovi. Prilikom provođenja ispitivanja u inertnoj atmosferi i puferiranoj otopini uz rotaciju elektrode dolazi do oksidacije farmaceutika pri čemu se formira strujni vrh.

**Ključne riječi:** amoxicilin, ciprofloxacina, desvenlafaxine, elektrokemijska fotokataliza, poluvodič

## Summary

The goal of this study was to examine the photoelectrochemical properties of  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  electrode in  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  NaCl aqueous solution with the presence or absence of pharmaceuticals. The tests were performed in  $0.075 \text{ mmol/dm}^3$  ciprofloxacin (CIP) solution and  $0.1 \text{ mmol/dm}^3$  desvenlafaxine (DSV) and amoxicillin (AMOX) solutions with an LED lamp as a illumination source. Additional electrochemical measurements were done by using glassy carbon electrode (GC electrode). The methods of electrochemical characterization used in this work were cyclic voltammetry, linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy, and the Mott-Schottky technique.

The obtained results indicated that the tested pharmaceuticals were adsorbed on the surface of  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  electrode, which resulted in lower values of photocurrents an increase in charge transfer resistance. Experiments performed on the GC electrode showed that there was no electrochemical oxidation of the pharmaceuticals in the tested potential range since no characteristic current peaks were visible. The measurements carried out in an inert atmosphere and a buffered solution with the rotating disc electrode, pointed out that oxidation of the pharmaceuticals was taking place.

**Keywords:** amoxicillin, ciprofloxacin, desvenlafaxine, electrochemical photocatalysis, semiconductor

# SADRŽAJ

<b>1. Uvod</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Teorijski dio</b> .....	<b>2</b>
2.1. Onečišćenje okoliša .....	2
2.2 Ciprofloxacina .....	2
2.3. Desvenlafaxina.....	3
2.4. Amoxicillin .....	4
2.4. Osnove fotoelektrokemijskog procesa .....	5
<b>2.5. Materijali</b> .....	<b>7</b>
2.5.1. Poluvodiči .....	7
2.5.2. Savijanje vrpce u fotoelektrokemijskom procesu za n-tip poluvodiča.....	11
2.5.3. TiO <sub>2</sub> .....	12
2.5.4 SnS <sub>2</sub> .....	13
2.5.5. Saklasti ugljik (GC) .....	13
<b>2.6. Elektrokemijske metode</b> .....	<b>14</b>
2.6.1. Ciklička voltometrija (CV).....	14
2.6.2 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	16
2.6.3. Mott-Schottsky analiza.....	18
2.6.4. Potencijal otvorenog strujnog kruga (OCP) .....	19
<b>3. Eksperimentalni dio</b> .....	<b>21</b>
3.1. Kemikalije i otopine.....	21
3.2. Aparatura .....	21
3.3. Elektrokemijska ispitivanja .....	23
<b>4. Rezultati</b> .....	<b>25</b>
4.1. Ispitivanje provedeno na GC elektrodi.....	25
4.2. Ispitivanje TiO <sub>2</sub> /SnS <sub>2</sub> elektrode metodom linearne polarizacije .....	29
4.3. Ispitivanje TiO <sub>2</sub> /SnS <sub>2</sub> elektrode Mott-Schottsky analizom.....	32
4.4. Ispitivanje TiO <sub>2</sub> /SnS <sub>2</sub> elektrode elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.....	35
<b>5. Rasprava</b> .....	<b>41</b>
<b>6. Zaključak</b> .....	<b>46</b>
<b>7. Popis simbola i kratica</b> .....	<b>47</b>
<b>8. Literatura</b> .....	<b>49</b>
<b>9. Životopis</b> .....	<b>51</b>

## 1.Uvod

Onečišćenje okoliša postaje vodećim svjetskim problemom kojim se čovječanstvo suočava, gdje do izražaja dolaze organska onečišćivala u vodenim medijima. U cilju očuvanja voda te uklanjanja organskih onečišćivala dolazi do razvoja elektrokemijskih oksidacijskih procesa koji učinkovito uklanjaju navedene spojeve. Proces se temelji na pobuđivanju elektrona iz valentine vrpce u vodljivu vrpcu poluvodiča. Apsorpcijom dovoljne energije stvara se fotoinducirani par elektron-šupljina koji sudjeluju u daljnim reakcijama. Osnovni mehanizam metode je direktna oksidacija organskih molekula na pozitivnim šupljinama ili indirektna oksidacija preko radikala koji nastaju pri fotokatalitičkoj razgradnji otapala. Radikali nastaju u reakciji otapala s šupljinama (hidroksilni radikal,  $\text{HO}\cdot$ ) ili u reakciji otapala s elektronima (superoksid,  $\text{O}_2\cdot^-$ ).

Materijal koji se najčešće koristi u fotoelektrokatalizi je  $\text{TiO}_2$  zbog svoje niske cijene, visokog oksidacijsko-redukcijskog potencijala te velika stabilnosti. Njegov nedostatak je izražena rekombinacija naboja koja smanjuje djelotvornost fotokatalitičkih procesa te aktivacija UV zračenjem. Stvaranjem kompozita s kositar(IV)disulfidom,  $\text{SnS}_2$ , omogućava se apsorpcija fotona u vidljivom dijelu spektra te je smanjena rekombinacija parova elektron-šupljina čime se poboljšava razgradnja organskih onečišćivala.

Cilj ovog rada je bio ispitati fotoelektrokemijska svojstva  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  i GC elektrode različitim elektrokemijskim tehnikama. Pri tome je korištena 0,1 mol/dm<sup>3</sup> otopina NaCl, čista ili uz dodatak farmaceutika Ciprofloxacina, Desvenlafaxine, Amoxicillin uz svjetleću diodu kao izvor zračenja. Elektrokemijska svojstva ispitivana su metodama cikličke voltametrije, linearne polarizacije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije i Mott-Schottky analizom.



## 2. Teorijski dio

### 2.1. Onečišćenje okoliša

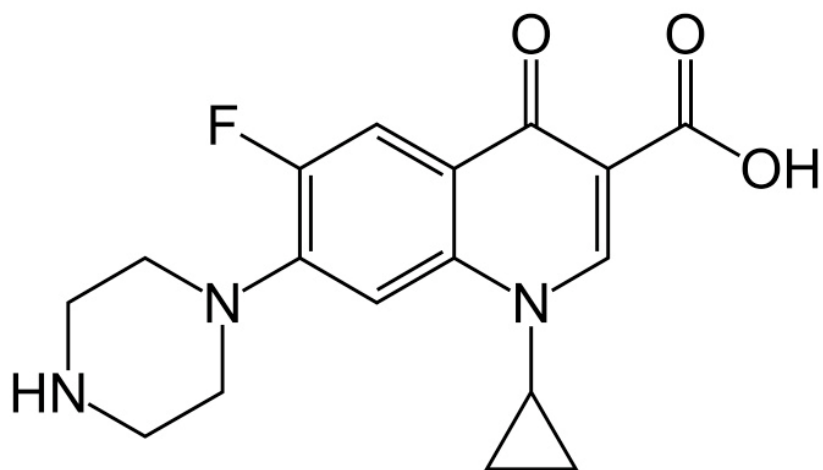
Zagađenje okoliša nije nova pojava, ali postaje vodeći svjetski problem s kojim se čovječanstvo suočava. Čovjekove aktivnosti kroz urbanizaciju, industrijalizaciju te različita istraživanja prednjače u globalnom zagađenju okoliša. U radu je promatrano onečišćenje voda uzrokovano organskim spojevima koje dolaze u velikoj količini iz različitih industrija. Kao takvi u vodi predstavljaju opasnost za ljudska bića i okoliš. [1]

Stupanj onečišćenja vode odnosno stupanj čistoće koji je potrebno postići odlučuje koja od metoda će se koristiti u pročišćavanju. Razvijene su mehaničke, biološke i fizikalno-kemijske metode te je potrebno u većini slučajeva kombinirati dvije ili više metoda kako bi se postigao traženi rezultat. Mehaničke metode podrazumijevaju usitnjavanje, neutralizaciju, taloženje te filtraciju koje omogućuju smanjenje prisutnosti velikog broja organskih spojeva. Fizikalno-kemijske metode temelje se na procesima ionske izmjene koristeći skupu instrumentalnu opremu zbog koje nije zadovoljavajuća. Biološko pročišćavanje predstavlja najučinkovitiju metodu uklanjanja organskih tvari iz otpadnih voda te je prihvatljivo za okoliš no financijski nije povoljno. Nedavno je razvijen veliki broj elektrokemijskih naprednih oksidacijskih procesa (EAOP) koji uklanjaju organske zagađivače iz otpadnih voda kako bi se izbjegli njihovi ozbiljni čimbenici rizika po zdravlje iz njihove akumulacije u okolišu te ponovno koristiti pročišćenu vodu za ljudske aktivnosti. Ove metode temelje se na nastanku radikala  $\bullet\text{OH}$  koji ne selektivno reagira s većinom organskih molekula. Vodeći proces za pročišćavanje otpadnih voda je fotoelektrokataliza (PEC) koja se definira kao kombinacija fotokatalitičkih i elektrokemijskih procesa. [2]

### 2.2 Ciprofloksacin

Ciprofloksacin (CIP) je fluorokinolonski antibiotik koji se koristi za liječenje brojnih bakterijskih infekcija. Na slici 2.1 prikazana je struktura Ciprofloxacina. Ovaj antibiotik pokazao se učinkovitim protiv gram-negativnih i gram-pozitivnih bakterija.[3] CIP se često nalazi u vodenom okruženju i kao takav predstavlja skupinu onečišćujućih tvari s potencijalom za širenje rezistencije

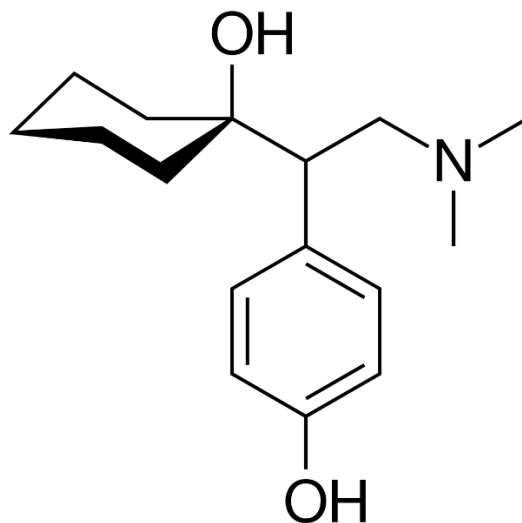
na antibiotike. Stoga je važno razvijati ekološki i ekonomski održive metode za uklanjanje CIP - a iz vodene faze kako bi se spriječili zdravstveni rizici s razvojem rezistencije na antibiotike u okolišu. Različiti su pokušaji ublažavanja onečišćenja Ciprofloxacinom uključujući adsorpciju i biorazgradnju. [4]



**Slika 2.1.** Struktura Ciproloxacina

### 2.3. Desvenlafaxine

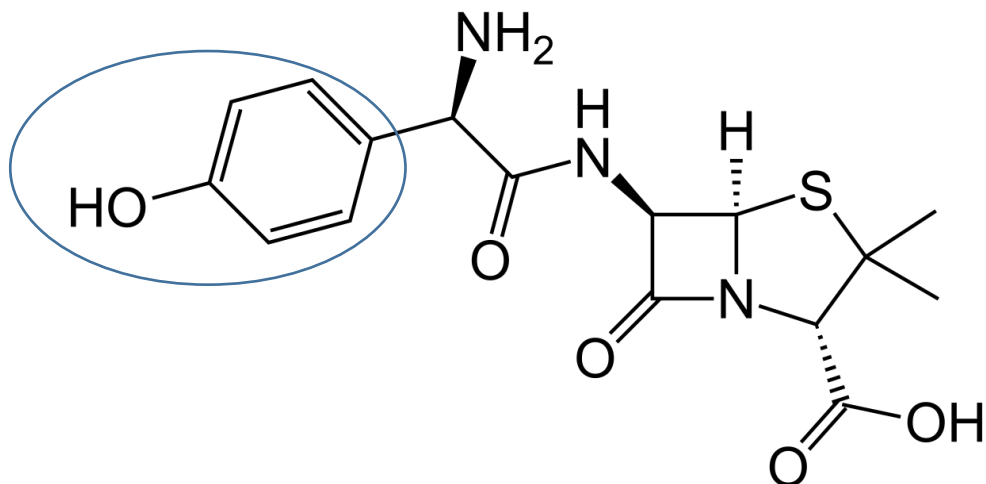
Desvenlafaxine (DSV) spada u skupinu antidepresiva inhibitora ponovne pohrane serotonin-norepinefrina (SNRI). Na slici 2.2. prikazana je struktura Desvenlafaxine. Najveću prisutnost ovog farmaceutika nalazimo u bolničkim otpadnim vodama gdje unatoč njegovoj maloj koncentraciji mogao bi pridonijeti endokrinim poremećajima, rezistenciji na antibiotike, kancerogenosti i ukupnoj toksičnosti. Provedena su istraživanja te je dokazano da se farmaceutski ostaci Desvenlafaxina, ali i ostalih farmaceutika mogu učinkovito ukloniti naprednim postupkom elektrokemijske oksidacije. [5]



**Slika 2.2.** Struktura Desvenlafaxina

#### **2.4. Amoxicillin**

Amoksicilin (AMOX) je antibiotik široke primjene i koji se koristi za liječenje brojnih bakterijskih infekcija. Na slici 2.3. nalazi se struktura Amoxicillina. Široka primjena antibiotika je uzrok prisutnosti istoga u otpadnim vodama, djelomično uklanjanje farmaceutika biološkim procesima se odvija u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda (STP). Ozoniranje se predlaže kao postupak za njegovo potpuno uklanjanje iz tih otpadnih voda. Rezultati pokusa ozoniranja na vodenim otopinama koje sadrže amoksicilin ukazuju na to da je napad ozona uglavnom usmjeren prema fenolnom prstenu proučavane molekule što dovodi do nastanka hidroksiderivativnih međuprodukata. [6]



**Slika 2.3.** Struktura Amoxicillina

## 2.4. Osnove fotoelektrokemijskog procesa

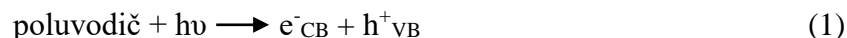
Posljednjih dvadesetak godina došlo je do značajnog razvoja naprednih elektrokemijskih oksidacijski procesa (EAOP) koji se koriste za uklanjanje organskih onečišćujućih tvari iz otpadnih voda kako bi se izbjegli zdravstveni problemi kod ljudi uzrokovani nakupljanjem navedenih tvari u okolišu. Fotoelektrokataliza (PEC) nastala je kombiniranjem fotokatalitičkih i elektrolitičkih procesa što doprinosi njezinoj visokoj učinkovitosti.

Fotoelektrokemijski procesi ovise o materijalu korištene fotoanode, uvjetima rada i svojstvima onečišćavala. Ovaj proces je zanimljiv zbog ekološke prihvatljivosti pogotovo ukoliko se za polarizaciju elektrode koriste fotonaponske ćelije. Budući da industrijske i gradske otpadne vode sadrže veliku koncentraciju elektrolita kao što su soli sulfata, karbonata i klorida osigurana je dobra električna provodnost neophodna za PEC process. [2]

Osnovu ovog procesa čini fotoanoda koju predstavlja poluvodič i istovremeno je priključena na vanjski izvor potencijala te je osvijetljena svjetlom energije veće ili jednake zabranjenoj zoni. Prilikom osvijetljenja poluvodič apsorbira energiju fotona, koja je veća ili jednaka razlici energije između pobuđenog i osnovnog stanja ( $h\nu > E_G$ ) kako bi se elektron pobudio i preveo iz valentne u vodljivu vrpcu. Ovime se formira par elektron/šupljina ( $h^+/e^-$ ) koji ima kratko vrijeme postojanja jer se elektron brzo vraća u osnovno stanje uz oslobađanje topline. Dobivena šupljina ima sposobnost migracije do površine poluvodiča te može direktno reagirati s organskim molekulama

ili  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\cdot$  formirajući radikale. Nadalje fotogenerirani elektroni mogu reagirati s otopljenim kisikom i stvarati reaktivne kisikove spojeve. U fotoelektrokemijskom procesu uvodi se nova elektroda, odnosno katoda kako bi nastao gradijent potencijala. Elektroni generirani fotonima odvođe se na katodu, gdje se odvija redukcija određene molekule, a na fotokatalizatoru nastale šupljine ( $h^+$ ) oksidiraju molekule u otopini.

Djelovanjem svjetlosti dolazi do generiranja parova elektron-šupljina kao što je prikazano u izrazu (1)



gdje su  $h\nu$  foton svjetla,  $e^-$  elektroni,  $h^+$  šupljine, VB valentna vrpca te CB vodljiva vrpca [7].

Dobivena šupljina je jako oksidacijsko sredstvo dok nastali elektron je potencijalno redukcijsko sredstvo. Ukoliko fotogenerirana šupljina reagira s vodom prilikom čega dolazi do stvaranja jakog oksidansa  $\cdot\text{OH}$  koji postiže mineralizaciju organskih spojeva (2). Također otopljeni kisik može reagirati s fotogeneriranim elektronom te se stvara radikal superoksida  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , prikazano u jednadžbi (3).



Radikal  $\text{HO}_2\cdot$  nastaje reakcijom radikal superoksida,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  i vodikovog iona,  $\text{H}^+$  jednadžba 4. Te se taj isti razgrađuje na vodikov peroksid i kisik vidljivo iz jednadžbe (5).



$e^-_{\text{CB}}$  je nestabilan u pobuđenom stanju te se pomoću adsorbiranog  $\cdot\text{OH}$  nastoji vratiti u osnovno stanje, reakcija 6, ili rekombinacijom s  $h^+_{\text{VB}}$ , reakcija (7).



Najveći problem u fotoelektrokemijskom procesu predstavlja djelotvornost u reakciji 7. U svrhu poboljšanja razgradnje organskih spojeva separacija naboja u reakciji 1. provedena je pomoću

nanočestica fotokatalizatora velike specifične površine no problem nastaje zbog slabe obnovljivosti nakon procesa. Imobilizacija fotokatalizatora na drugi supstrat se pokazala kao rješenje za postojeći problem, zbog toga jer dolazi do smanjenja aktivne površine te poboljšanja efikasnosti ukoliko se koristi na vodljivom materijalu koji djeluje kao fotoanoda .

Radnu elektrodu je potrebno obložiti tankim filmom aktivnog materijala koja se polarizira uz konstantni anodni potencijal ili konstantnu gustoću struje. Nakon izlaganja iste zračenju, osiguran je izlaz fotoinduciranog elektrona  $e_{CB}^-$  u vanjski strujni krug pri čemu dolazi do separacije para elektron-šupljina. Na taj način fotokatalitička djelotvornost anode raste pa dolazi do ubrzane oksidacije organskih spojeva. Životni vijek šupljina, koje imaju sposobnost direktno oksidirati organska onečišćavala adsorbirana na površinu fotoanode ili ih indirektno razgraditi s većom koncentracijom  $\bullet OH$ , raste kada se promijeni napon. [7]

## **2.5. Materijali**

### **2.5.1. Poluvodiči**

U pojedinom atomu elektroni imaju određenu energiju s obzirom na jezgru atoma (nalaze se na određenim energetskekim razinama). Svaka od energetskih razina sadrži maksimalno dva elektrona različitih spinova (koji se raspoređuju po Paulijevom principu), iste se nalaze na malim udaljenostima čineći kontinuirani pojas ili zonu. Zadnji pojas popunjen elektronima naziva se valentnim pojasom te ga zabranjeni energetski pojas dijeli od sljedećeg koji može biti djelomično ili potpuno zaposjednut elektronima i naziva se vodljivim pojasom. Elektronska struktura uvjetuje hoće li materijal biti vodič, poluvodič ili izolator. [8]



**Slika 2.4.** Shematski prikaz valentne i vodljive vrpce te zabranjene energetske zone za metal, poluvodič i izolator.

Vežanjem atom s drugim atomima istog ili različitog elementa preko elektrona stvara se kovalentna veza. Kovalentna veza kod izolatora je jaka i teško dolazi do njenog pucanj. Kako bi elektron napustio matični atom potrebno je uložiti veliku energiju (veću od 3eV). Posljedica toga je vidljiva na slici 2.4. , zabranjeno područje između vodljive i valentne vrpce je jako široko te su sva energetska stanja u valentnom pojasu popunjena, dok u vodljivom pojasu ista su potpuno prazna.

U metalima valentni elektroni nisu jako vezani za svoje atome te pod utjecajem i najmanjeg električnog polja prirodno se gibaju kroz materijal. Gibanje tih elektrona objašnjava visoku vodljivost metala, na slici 2.4. se predočava kao preklapanje valentnog i vodljivog pojasa.

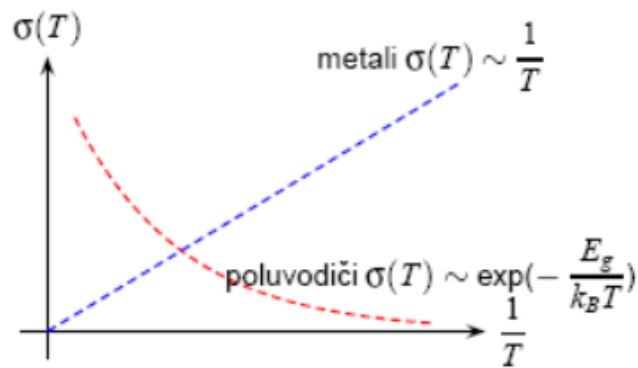
Atomi u poluvodičima također formiraju kovalentnu vezu, no ta veza je dosta slabija od one u izolatorima. Energijska razlika tj širina zabranjenog pojasa iznosi manje od 3 eV. Kod temperature  $T=0$  (apsolutne nule) svi elektroni su u vanjskim ljuskama vezani za svoje matične atome i nema slobodnih elektrona koji bi omogućili tok struje te material nije vodljiv. U slučaju užeg energijskog procjepa poluvodiča omogućuje se lakši prijelaz elektrona te tok struje kod povišenih temperatura i samim time materijal postaje vodljiv.

Električna provodnost poluvodiča povećava se s povišenjem temperature. Provodnost poluvodiča eksponencijalna je funkcija temperature:

$$\sigma \sim e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (8)$$

gdje je  $E_A$  energija aktivacije,  $T$  temperatura,  $\sigma$  električna provodnost, a  $k_B$  Boltzmanova konstanta.

Nasuprot poluvodičima, u kojima povišenje temperature naglo povećava električnu provodnost, zagrijavanjem metala električna provodnost se smanjuje, samim time razlika između električne provodnosti poluvodiča i metala je znatna. Pri sobnoj temperaturi ona za metale iznosi približno  $10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ , dok se za poluvodiče nalazi u intervalu od  $10^{-5}$  do  $10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ . [9]



**Slika 2.5.** Ovisnost električne provodnosti o temperaturi za metale i poluvodiče.

Kod većine poluvodiča energijski procijep smanjuje se s porastom temperature međutim postoje i poluvodiči u kojima energijski procijep raste zagrijavanjem uzorka, čime se smanjuje vodljivost istog. Temperaturna ovisnost energijskog procijepa može se aproksimativno prikazati sljedećim izrazom:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{T+T_0} \quad (9)$$

Pri niskim temperaturama približno će biti:

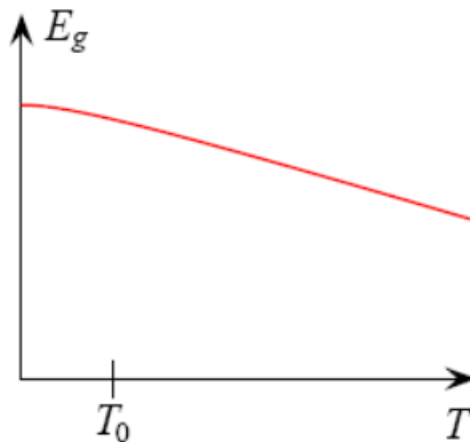
$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{T_0} \quad T \ll T_0 \quad (10)$$

dok pri visokim temperatura dobivamo sljedeći izraz:



$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T \quad T \gg T_0 \quad (11)$$

Na slici 2.6. prikazana je temperaturna ovisnost energijskog procijepa u tipičnom poluvodiču iz koje je vidljivo da se energijski procijep smanjuje se s kvadratom temperature dok se pri visokim temperaturama kvadratna ovisnost transformira u linearnu.



**Slika 2.6.** Temperaturna ovisnost energijskog procijepa u poluvodiču.

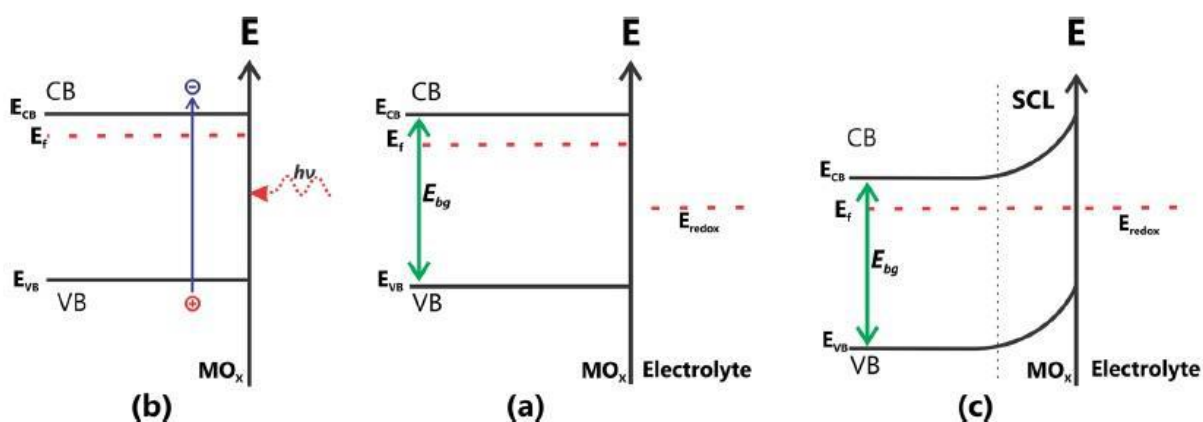
Elektroni se mogu pobuditi toplinski, fotokemijski te generiranjem nosača naboja unutar poluvodiča. Generiranjem tj. dopiranjem uključujemo različiti element u poluvodič npr. element skupine V (npr. P) ili element skupine III (npr. Al) u a element skupine IV (npr. Si). Poluvodiči koji nisu dopirani nazivaju se unutarnjim poluvodičima. Karakterizacija poluvodičkih materijala provodi se mjerenjem kapaciteta i potencijala te ukoliko se uočava dominacija elektrona tj . elektroni su nosioci naboja poluvodiči se nazivaju n-tip poluvodiča. Ukoliko su šupljine nosioci naboja tada govorimo o p-tip poluvodiča. [10]

Još jedan važan koncept u vodičima je Fermijev nivo koji je definiran kao razina energije na kojoj je vjerojatnost zauzimanja elektrona  $\frac{1}{2}$ . Ukoliko unosimo nečistoće odnosno provodimo dopiranje dolazi do promjene raspodjele elektrona unutar materijala, a time se mijenja razina Fermijevog

nivoa. Za n-tip poluvodiča Fermijeva vrpca se nalazi odmah ispod vodljive vrpce, dok u p-tip leži neposredno iznad valentnog pojasa.

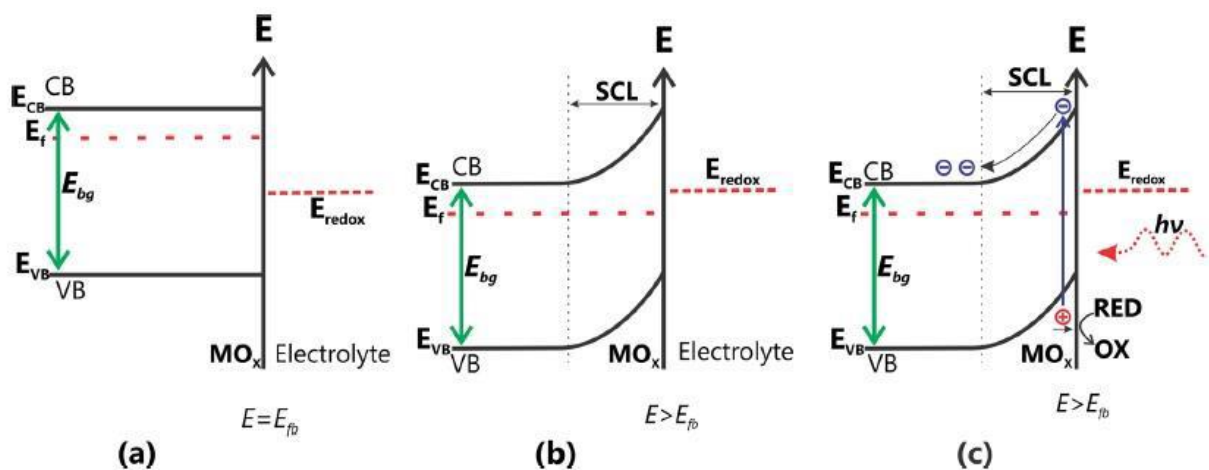
### 2.5.2. Savijanje vrpce u fotoelektrokemijskom procesu za n-tip poluvodiča

Orbitale atoma poluvodiča se nalaze jako blizu te dolazi do stvaranja energetske vrpce elektrona. Kao rezultat poluvodički materijali imaju dvije odvojene energetske zone, a odvojene su zabranjenom zonom. Fermijev nivo predstavlja energiju najvišeg popunjenog stanja kod 0 K i nalazi se u zabranjenoj zoni.



**Slika 2.7.** Shematski prikaz energetske vrpce u poluvodiču i mehanizam prijenosa naboja fotoeksitacijom [11]

Interakcijom površine poluvodiča i elektrolita dolazi do promjena koje utječu na elektrokemijski potencijal i Fermijev nivo u svrhu postizanja ravnoteže. Na slici 2.7 vidljivo je da dolazi do savijanja vrpce u poluvodiču, a savijanje ovisi o veličini Fermijevog nivoa poluvodiča i elektrolita. Sloj prostornog naboja je područje koje se nalazi unutar poluvodiča u kojem dolazi do savijanja vrpce. U n-tipu poluvodiča smanjen je broj elektrona dok u p-tipu poluvodiča smanjen je broj šupljina, te je to glavna karakteristika sloja prostornog naboja. Do smanjenja broja nosioca naboja dolazi uslijed njihovog prijelaza na redoks vrstu u otopini.[11]



**Slika 2.8.** Prikaz savijanja vrpca n-tip poluvodiča za a)  $E=E_{fb}$ , b)  $E>E_{fb}$ , c)  $E>E_{fb}$  uz svjetlo s  $h\nu>E_{bg}$ . [11]

Na slici 2.8. a) prikazano je da je vanjski potencijal jednak potencijali ravnih vrpca, svi nositelji naboja su neutralizirani, slika 2.8.b) prikazano je pozitivniji potencijal od potencijala ravnih vrpca pa dolazi do povećanog savijanja vrpca, elektroni su odvučeni i ostaje višak šupljina na površini. Na posljednjem dijelu slike 2.8.c) osvjetljenjem se fotogeneriraju šupljine na površini koje će osigurati oksidaciju reduciranih molekula. Primijenjeni potencijal kontrolira se debljina prostornog naboja i Fermijevo nivoa.

### 2.5.3. TiO<sub>2</sub>

U prirodi se TiO<sub>2</sub> javlja u pet kristalnih modifikacija: anatas, rutil, brokit, monoklinična i ortorombična modifikacija, od kojih je najčešći rutil. TiO<sub>2</sub> je n-tip poluvodiča gdje kisikova slobodna mjesta predstavljaju defekte u kristalu. Primarna procesa događaju se na površini TiO<sub>2</sub> kada su ozračeni UV svjetlom.

Titan(IV) oksid naširoko se koristi kao fotokatalizator, zbog kemijske stabilnosti, relativno niske toksičnosti i pristupačne cijene i zbog toga što je vrlo jak oksidans prilikom izloženosti UV zračenju. Fotoni s energijom većom od 3,2 eV stvaraju visoko reaktivne površinski pobuđene elektrone i rupe koje su odgovorne za naknadnu oksidaciju organskih onečišćivala, stvaranjem hidroksilnih i superoksidnih radikala ili izravnom oksidacijom s fotogeneriranim rupama.

Prirodna zabranjena zona čistog  $\text{TiO}_2$  predstavlja nedostatak u fotokatalitičkim primjenama koje se pokreću sunčevim svjetlom. Razvoj katalizatora temeljenih na  $\text{TiO}_2$  s ukupno užim pojasevima koji omogućuju upotrebu dužih valnih duljina za pokretanje reakcije, trenutno je u istraživanju s ciljem mogućeg smanjenja operativnih troškova boljim iskorištavanjem sunčeve svjetlosti. [12]

#### **2.5.4 $\text{SnS}_2$**

Kositrov(IV) sulfid je n-tip poluvodiča širine zabranjene zone od 2,2 do 2,4 eV, što odgovara zračenju valne duljine od oko 500 nm. On ima električna, optička i senzorska svojstva zbog svoje fotovodljivosti te zbog svoje kemijske stabilnosti te otpornosti na oksidaciju u kiselinama dobar je izbor kao fotokatalizator u kombinaciji s  $\text{TiO}_2$ . Potencijal vodljive i valentne vrpce poluvodiča  $\text{SnS}_2$  negativniji je od potencijala vrpce  $\text{TiO}_2$  što omogućava prijelaz elektrona iz vodljive vrpce  $\text{SnS}_2$  u vodljivu vrpcu  $\text{TiO}_2$ . [13]

Stvaranjem kompozita odnosno kombinacijom dvaju poluvodiča poboljšavaju se svojstva i mogu stvoriti novi materijal s optimalnim svojstvima za fotokatalizu s vidljivim svjetlom. Dolazi do stvaranja poluvodič-poluvodič spajanja ovisno o strukturi vrpce poluvodiča koja povećavaju raspon adsorpcije svjetlosti i poboljšavaju stvaranje para elektron-šupljina.  $\text{SnS}_2$  ima malu zabranjenu zonu, nisku toksičnost i dobru fotostabilnost.  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  kompoziti se aktiviraju vidljivim zračenjem i imaju smanjeni stupanj rekombinacije fotogeneriranih naboja, čime se poboljšava fotokatalitička aktivnost. [14]

#### **2.5.5. Saklasti ugljik (GC)**

Staklasti ugljik ima zanimljiva fizička svojstva u usporedbi s ostalim ugljikovim spojevima. GC pokazuje mnogo nižu brzinu oksidacije pri povišenim temperaturama, što ukazuje na veću inertnost kemijskih reakcija od ostalih vrsta ugljika. Ovo svojstvo, zajedno s vrlo malom veličinom pora staklasti ugljik čini zadovoljavajućim za pripremu inertnih elektroda.

Staklasti ugljik se dobiva kontroliranim zagrijavanjem fenol-formaldehidne smole u inertnoj atmosferi između 300 i 1200°C kako bi se procesom karbonizacije eliminirali atomi kisika, dušika i vodika iz same strukture. Pri tome se dobiva materijal građen od tankih zamršenih vrpce

poprečno povezanih pločica poput grafita koje čini  $sp^2$  hibridizirani ugljik u aromatskim prstenovima.

Elektrode od staklastog ugljika (Glassy carbon electrode, GCE) je jedna od najkorištenijih elektroda u elektroanalitičkim istraživanjima upravo zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava kao što su kemijska inertnost, veliki raspon potencijala, niska permeabilnost za plinove i tekućine zbog malih pora, spora oksidacija same elektrode pri povišenim temperaturama i relativno reproducibilni rezultati. S obzirom na to da je dobiveni materijal velike gustoće i malih pora, impregnacija nije potrebna, ali se vrši poliranje površine s  $Al_2O_3$  česticama da bi se uklonila površinska onečišćenja i time osigurala aktivirana i reproducibilna GCE s povećanom analitičkom učinkovitošću i bržim prijenosom elektrona. Osim mehanički, površinu elektrode je moguće obraditi i elektrokemijski, toplinski, laserski ili kemijski. Površina GCE se može lako modificirati, a elektrode se najčešće koriste u voltametrijskim i potenciometrijskim mjerenjima. [15]

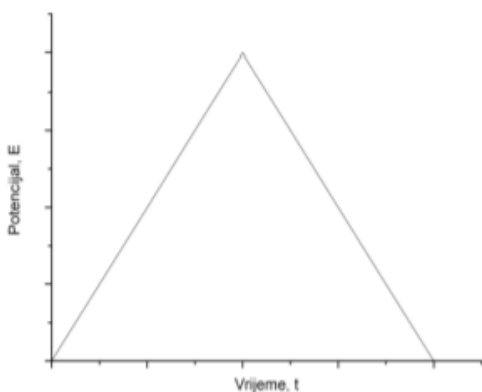
Provedena elektroanalitička istraživanja GC elektrode pokazala su da se iskoristiv potencijal proteže na pozitivne vrijednosti usporedive s onime za platinu. Za razliku od platine GC se također može koristiti i u katodnom području čak i u kiselim otopinama.[16]

## **2.6. Elektrokemijske metode**

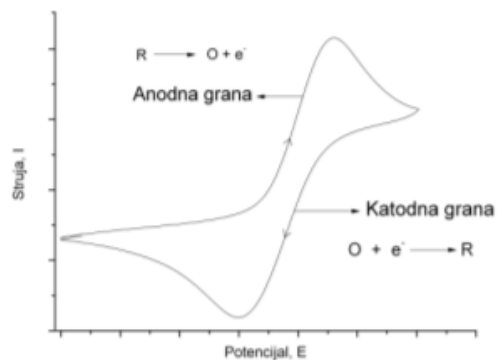
### **2.6.1. Ciklička voltametrija (CV)**

Ciklička voltametrija je elektroanalitička metoda koja daje informaciju o kinetici i mehanizmu elektrodne reakcije. Signal pobude predstavlja linearno promjenjivi potencijal, a signal odziva je struja koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Prati se promjena potencijala radne elektrode u vremenu od početnog potencijala  $E_{poč}$  do konačnog potencijala  $E_{kon}$  i natrag. Rezultat ovakve linearne pobude je elektrokemijska reakcija na elektrodi koja se registrira kao struja-potencijal krivulja, a dobiveni graf se naziva voltamogram.

a)



b)



**Slika 2.9.** Signal a) pobude b) odziva u cikličkoj voltametriji

Potencijal se mijenja linearno kroz područje potencijala u kojem se odvija reakcija na elektrodi nakon čega se mijenja smjer promjene potencijala nazad do početnog potencijala. Eksperiment obično počinje na potencijalu gdje nema elektrodne reakcije ( $i = 0$ ) i zatim se pomiče prema pozitivnijim vrijednostima za proučavanje oksidacije odnosno prema negativnijim za proučavanje redukcije. Visina strujnog odziva ovisi o:

- ✓ koncentracijama oksidiranog (O) i reduciranog (R) oblika u otopini,
- ✓ broju izmijenjenih elektrona ( $n$ ),
- ✓ površini radne elektrode (A) i
- ✓ čimbenicima što određuju brzinu difuzije, odnosno koncentracijski gradijent uz površinu elektrode.

Gradijent koncentracije elektroaktivnih vrsta uz površinu elektrode ovisi o difuzijskom koeficijentu ( $D_O$  i  $D_R$ ) i brzini promjene potencijala signala pobude ( $v$ ). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore, tako i vrlo brze elektrodne reakcije. Proces koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

1. Revezibilan proces - prijenos naboja je mnogo brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom za reverzibilni

proces. Struja ovisi o dopremi reaktanata do površine elektrode.

2. Ireverzibilan proces - prijenos naboja je znatno sporiji od difuzije. S obzirom da je proces izmjene naboja spor, struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku.
  3. Kvazireverzibilan proces – karakterizira procese koji se kod malih brzina promjene potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine odstupaju od reverzibilnog ponašanja.
- [17]

### 2.6.2 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je mjerna tehnika koja se zasniva na primjeni izmjeničnog pobudnog signala (struje ili potencijala) na ispitivani sustav, mjerenju, te analizi odziva (struje ili potencijala) strujnog kruga koji je funkcija frekvencije pobudnog signala. Impedancija je napredna i nedestruktivna in situ metoda, koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava pri proučavanju fenomena na granici faza.

EIS metoda se može provoditi i u slabo vodljivim otopina jer mjerna tehnika ne uključuje linearnu promjenu potencijalamjerna tehnika) za razliku od mjernih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji. Metoda se može koristiti i za određivanje nekompensiranog otpora elektrokemijske ćelije.

[18]

Impedancijski otpor se sastoji od kapacitivnog i induktivnog otpora. U teoriji istosmjerne struje kod gdje je frekvencija jednaka nuli otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E=I*R \quad (12)$$

gdje je  $E$  potencijal,  $I$  struja, a  $R$  otpor.

U slučaju izmjenične struje, gdje frekvencija poprima vrijednost različitu od nule, jednadžba poprima sljedeći oblik:

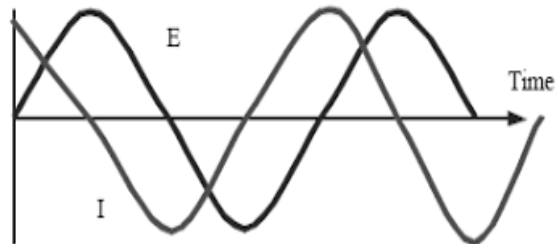
$$E=I * Z \quad (13)$$

gdje je  $Z$  Faradayska impedancija ili kompleksni otpor. [19]

Kada prilikom eksperimentalnog mjerenja pobuda poprimi oblik slika 2.10.:

$$E = E_m \sin(\omega t) \quad (14)$$

gdje je  $E_m$  amplituda pobude, a  $\omega$  kutna frekvencija, tada će odziv poprimiti sljedeći oblik:



**Slika 2.10.** Prikaz pomaka u fazi.

$$I = I_m \sin(\omega t + \Phi) = I_m (\cos \Phi \sin(\omega t) + \sin \Phi \cos(\omega t)) \quad (15)$$

gdje je  $I_m$  amplituda struje, a  $\phi$  fazni kut. Impedancija je tada za određenu frekvenciju  $\omega$  jednaka:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (16)$$

Omjerom amplituda  $E_m/I_m$  te faznim pomakom  $\phi$  između struje i napona definiran je odnos između  $E$  i  $I$ . Na temelju toga impedancija se može definirati kao vektor s modulom  $|Z|$ . Impedancijski vektor  $Z$  možemo prikazati pomoću realne,  $Z_{re}$ , i imaginarne,  $Z_{im}$ , komponente koje se mogu definirati sljedećim izrazima:  $Z_{re} = |Z| \cos \phi$ , i  $Z_{im} = |Z| \sin \phi$ .

Na temelju dobivenih izraza dobije se jednadžba za proračun faznog kuta  $\phi$ .

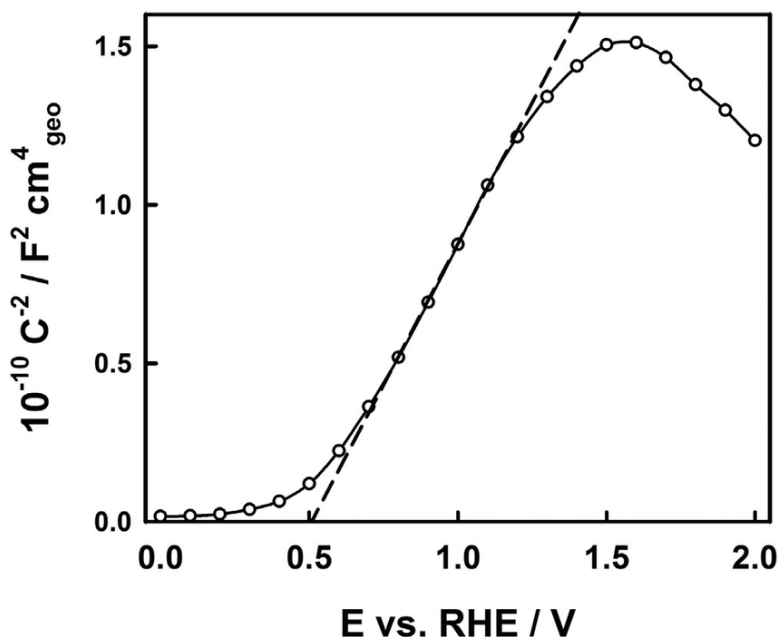
$$\phi = \tan^{-1} \left( \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \right) \quad (17)$$

Najčešći impedancijski spektri su Nyquistov i Bodeov prikaz. Nyquistov dijagram prikazuje ovisnost  $-Z_{im}$  o  $Z_{re}$ , a Bodeov dijagram prikazuje ovisnost  $\log|Z|$  o  $\log f$  i  $\theta$  o  $\log f$ , gdje  $|Z|$  predstavlja apsolutnu vrijednost impedancije.



### 2.6.3. Mott-Schottky analiza

Mott-schottsky analiza koristi elektrokemijsku karakterizaciju, kojom se dobiva uvid u ovisnost kapaciteta vezanog uz sloj prostornog naboja,  $C_s^{-2}$ , o potencijalu radne elektrode poluvodiča. na slici 2.11. Prikazan je Mott-Schottsky dijagram dobiven za n-tip poluvodiča.



Slika 2.11. Mott-Schottsky dijagram dovcen za n-tip poluvodiča.

Parametri dobiveni Mott-Schottsky analizom opisuju energiju vrpce poluvodiča kao i sloj prostornog naboja, koji se može okarakterizirati neovisno o međufaznim strukturama i procesima u ovisnosti o frekvencijskom rasponu. [20]

Ukoliko je primijenjeni potencijal pozitivniji od potencijala ravnih vrpce poluvodiča elektroni izlaze iz poluvodiča te zaostaju šupljine. Kao posljedica u elektrolitu se stvara negativan naboj, dok će poluvodič postati pozitivno nabijen. Poluvodič poprima formu kondenzatora, a dobiveni naboj ovisan je o primijenjenom potencijalu.

$$C=dQ/dE \quad (18)$$

Ukoliko se koristi koncentrirana otopini elektrolita u kojoj se zanemaruje difuzni sloj, kapacitet se tada definira kao serijski spoj kapaciteta sloja prostornog naboja,  $C_s$  i kapaciteta Helmholtzovog

sloja,  $C_H$ , što je dano jednadžbom 25. Samim time jedan kapacitet karakterizira poluvodič, dok drugi karakterizira elektrokemijski dvosloj na kontaktu poluvodič/elektrolit.

$$C^{-1}=(C_H)^{-1}+(C_S)^{-1} \quad (19)$$

Kod n-tipa poluvodiča prilikom formiranja prostornog naboja gdje je  $C_S \ll C_H$  i doprinos Helmholtzovog sloja kapacitetu zanemariva dobiva se Mott-Schottkyeva jednadžba (26) za n-tip poluvodiča.

$$\frac{1}{C_S^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D} \left( E - E_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (20)$$

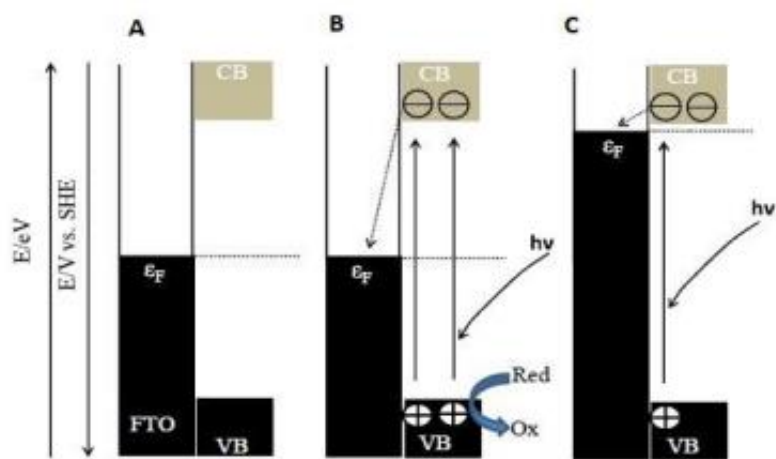
gdje je  $\varepsilon$  dielektrična konstanta poluvodiča,  $\varepsilon_0$  dielektrična konstanta vakuuma,  $k_B$  Boltzmanova konstanta,  $T$  temperatura,  $A$  površina poluvodiča,  $e$  električni naboj elektrona,  $E$  primijenjeni potencijal,  $E_{FB}$  potencijal ravnih vrpce i  $N_D$  gustoća nosioca naboja. Navedena jednadžba se može primijeniti za proračun potencijala ravne vrpce ispitivanog poluvodiča kao i za proračun gustoće nosioca naboja, a prikazuje ovisnost kapaciteta nabijenog sloja prostornog naboja o primijenjenom potencijalu. [21]

#### 2.6.4. Potencijal otvorenog strujnog kruga (OCP)

Potencijal otvorenog kruga je elektrokemijska pasivna tehnika u kojoj se mjeri potencijal mirovanja između referentne i radne elektrode, što ne znači da je kemijski sustav u ravnoteži. Zapravo, neki sustavi mogu biti daleko od ravnoteže i njihov se pasivni potencijal mijenja kao funkcija homogenih reakcija. Ono što OCP čini jedinstvenim je to što elektrolitičko mjerenje, provedenog kod ovog potencijala čini termodinamičkim. [21]

Uranjenjem sloja poluvodiča u otopinu elektrolita dolazi do uspostavljanja ravnoteže Fermijevega nivoa poluvodiča s otopinom. Djelovanjem svijetla na poluvodič dolazi do prijenosa elektrona, šupljina i naboja između valentne i vodljive vrpce. [22] Kao rezultat manje reaktivnosti elektrona

od pozitivno nabijenih šupljina u fotoanodama dolazi do djelomičnog prijenosa negativnog naboja iz oksidativne okoline pri čemu Fermijev nivoa stakalca poprima sve negativniju vrijednost. Prestankom osvjetljivanja elektrode dolazi do rekombinacije elektrona s pozitivno nabijenim šupljinama u materijalu. Razlika između Fermijevog nivoa stakalca prije i nakon osvjetljenja naziva se fotopotencijal. Do rekombinacije elektrona s pozitivnim šupljinama u materijalu dolazi nakon osvjetljivanja.



**Slika 2.12.** Shematski prikaz Fermijevog nivoa poluvodiča u A) mraku B) prilikom osvjetljenja i C) postizanje ravnotežnog stanja prilikom osvjetljenja. [22]

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Kemikalije i otopine

**Tablica 1.** Popis kemikalija korišten u eksperimentalnom djelu ovog rada.

Kemikalija	Proizvođač
0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaCl	Sigma-Aldrich
Pufer pH=9,85	
Ciprofloxacina	Acros Organics
Desvenlafaxine	
Amoxicilin	Acros Organics

Otopina Ciprofloxacina 0,075 mmol dm<sup>-3</sup> te otopina Desvenlafaxine i Amoxicilin 0,1 mmol dm<sup>-3</sup> pripremljene su u otopini NaCl koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup>.

#### 3.2. Aparatura

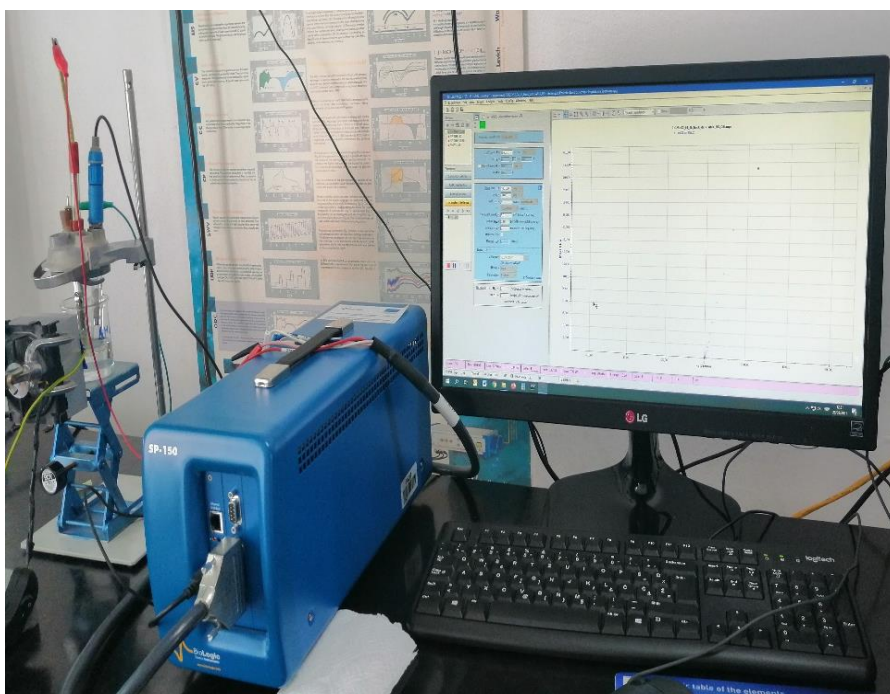
Sastavni dijelovi aparature koji su korišteni tijekom provedbe eksperimenta :

- Osobno računalo
- Potenciostat SP-150 BioLogic Science Instruments
- Izvor zračenja - LED svjetlo
- Troelektrodni sustav
- Program za analizu

Troelektrodni sustav sadrži :

- Radne elektrode – disk elektroda od staklastog ugljika (GC elektroda) i  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  kompozit nanesen na FTO stakalce ( $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektroda)
- Protuelektrode – Pt elektroda
- Referentne elektrode – zasićena kalomel elektroda.

GC elektrodu prije korištenja potrebno je polirati pastom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nekoliko minuta te nakon toga temeljito isprati alkoholom i destiliranom vodom.



**Slika 3.1.** Sastavni dijelovi aparature.

a)



b)



**Slika 3.2.** Radne elektrode a) GC elektroda b)  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektroda.



**Slika 3.3.** Troelektrodni sustav i izvor zračenja.

### **3.3. Elektrokemijska ispitivanja**

#### **Ciklička voltometrija (CV)**

Metodom cikličke voltometrije provedena su mjerenja na GC elektrodi uz sljedeće uvjete :

- početni potencijal:  $E_{\text{poč}} = -0,5 \text{ V}$
- konačni potencijal:  $E_{\text{kon}} = 1,5 \text{ V}$
- brzina promjene potencijala:  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

Dio mjerenja u troelektrodnom sustavu je proveden uz brzinu rotacije radne elektrode  $\omega=3000 \text{ min}^{-1}$  i  $\omega=500 \text{ min}^{-1}$  te uz inertnu atmosferu koja je osigurana propuhivanjem dušika.

## **Linearna polarizacija**

Metodom linearne polarizacije mjerenja se provode pri uvjetima:

- početni potencijal:  $E_{\text{poč}} = -0,5 \text{ V}$
- konačni potencijal:  $E_{\text{kon}} = 1,5 \text{ V}$
- brzina promjene potencijala:  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

## **Mott – Schottsky analiza**

Prilikom ispitivanja sustava Mott – Schottsky analizom provodi se pri sljedećim uvjetima:

- područje frekvencije 1 kHz
- početni potencijal:  $E_{\text{poč}} = -0,2 \text{ V}$
- konačni potencijal:  $E_{\text{kon}} = 1 \text{ V}$

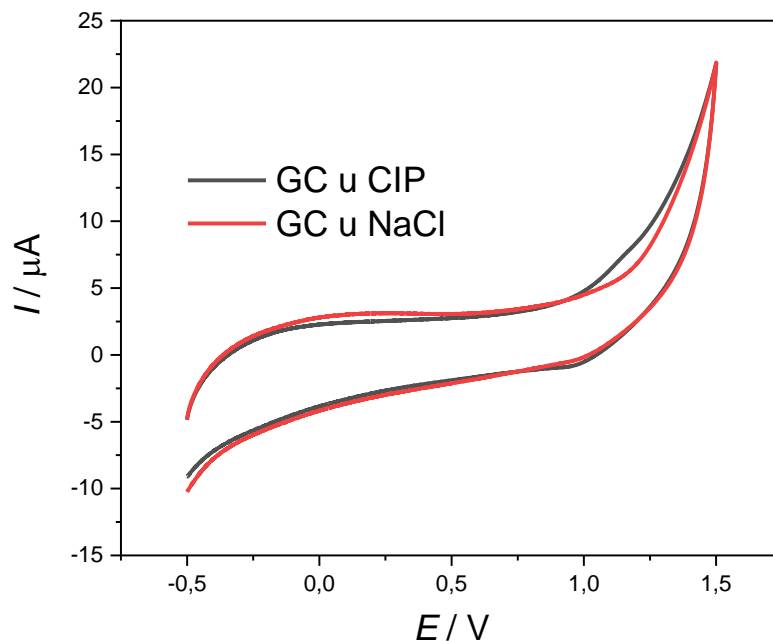
## **Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)**

Mjerenja sustava metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedeno uz sljedeće uvjete:

- raspon frekvencija od 100 kHz do 20 mHz
- potencijal: OCP i 0,5 V
- izmjenična komponenta potencijala  $\pm 5 \text{ mV}$

## 4. Rezultati

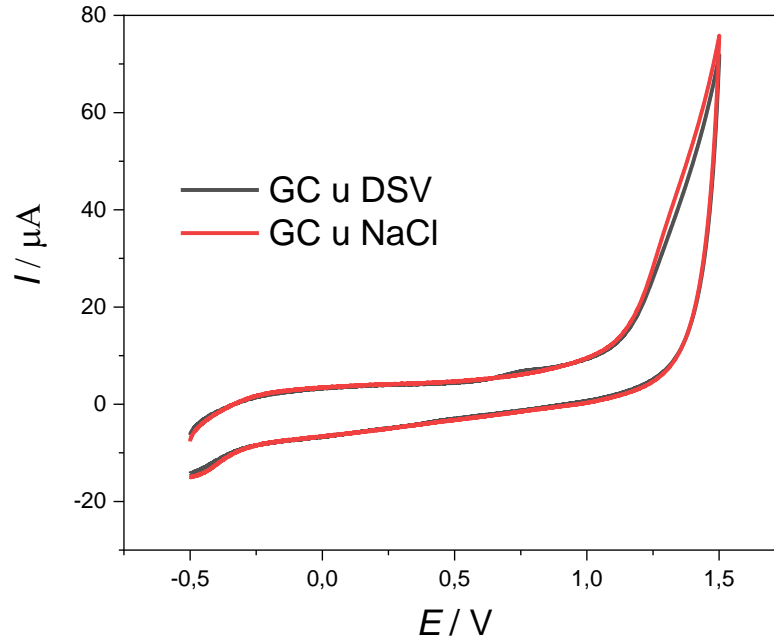
### 4.1. Ispitivanje provedeno na GC elektrodi



**Slika 4.1.** Ciklički voltamogram zabilježen za elektrodu od staklastog ugljika u otopini 0,075 mmol dm<sup>-3</sup> farmaceutika Ciprofloxacina u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl.

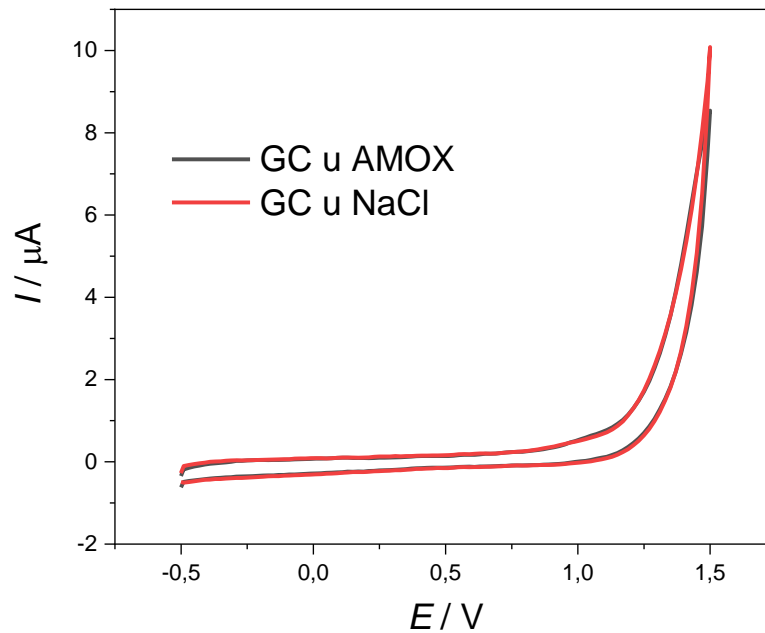
Na slici 4.1. nalazi se ciklički voltamogram zabilježen tijekom ispitivanja elektroda od staklastog ugljika u otopini 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl. Dobivene su konstante struje u području potencijala od -0,2 V do 0,9 V, a kod pozitivnijih potencijala struja raste do konačnog potencijala. U povratnom djelu ciklusa struja naglo se smanjuje, a u području potencijala od 1 V do -0,5 V se javlja kontinuirano blagi porast katodne vrijednosti struje. Ispitivanje je ponovljeno i u otopini farmaceutika Ciprofloxacina u 0,1M NaCl te nisu uočene promjene odnosno dobiven je isti odziv u otopini farmaceutika u otopini NaCl.





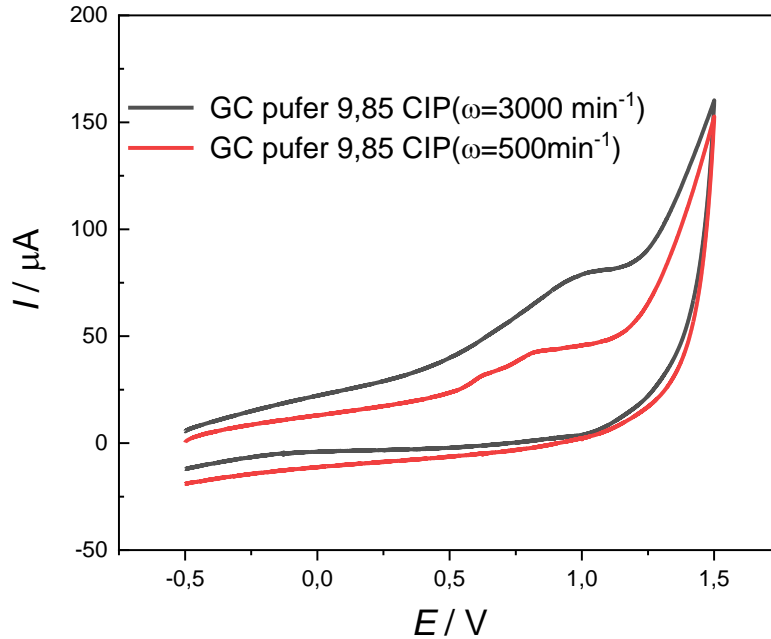
**Slika 4.2.** Ciklički voltamogram zabilježen za elektrodu od staklastog ugljika u otopini 0,1 mmol dm<sup>-3</sup> farmaceutika Desvenlafaxine u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl.

Na slici 4.2. nalazi se ciklički voltamogram zabilježen tijekom ispitivanja elektroda od staklastog ugljika u otopini 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl. Dobivene su konstante struje u području potencijala od -0,2 V do 1 V, nakon čega struja kontinuirano raste do konačnog potencijala. U povratnom djelu ciklusa struja se naglo smanjuje, a u području potencijala od 1,1 V do -0,5 V javlja se kontinuirano blagi porast katodne vrijednosti struje. Ispitivanje je ponovljeno i u otopini farmaceutika Desvenlafaxine u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl pri čemu nisu uočene promjene odnosno dobiven je odziv sličan onom u otopini NaCl.



**Slika 4.3.** Ciklički voltamogram zabilježen za elektrodu od staklastog ugljika u otopini 0,1 mmol dm<sup>-3</sup> farmaceutika Amoxicilin u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl.

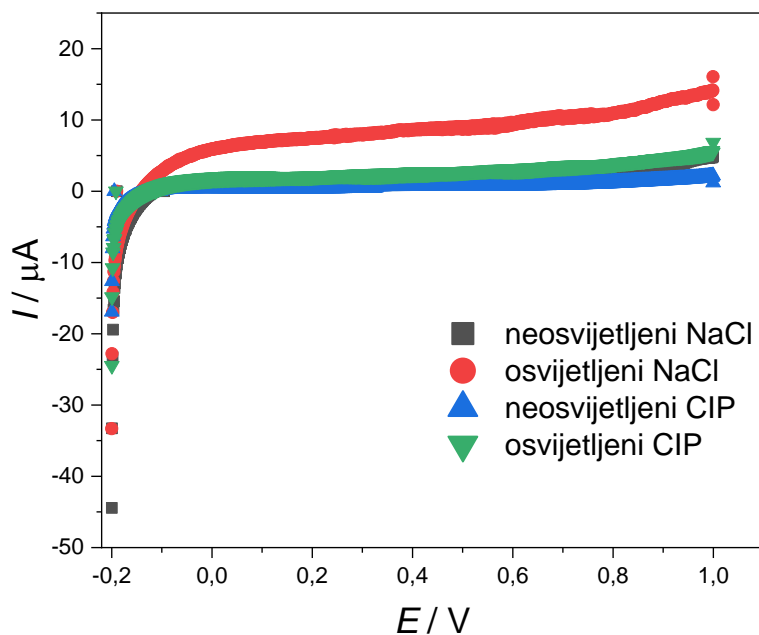
Na slici 4.3. nalazi se ciklički voltamogram zabilježen tijekom ispitivanja elektroda od staklastog ugljika u otopini 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl. Dobivene su konstante struje u području potencijala od -0,5 V do 1 V, nakon navedenog potencijala anodna struja raste do konačnog potencijala. U povratnom djelu ciklusa struja se naglo smanjuje, a u području potencijala od 1 V do -0,5 V javlja se kontinuirani porast katodne vrijednosti struje. Ispitivanje je ponovljeno i u otopini farmaceutika Amoxicilin u otopini 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl te je vidljivo potpuno poklapanje odziva struje u otopini farmaceutika i u utopini NaCl.



**Slika 4.4.** Ciklički voltamogram zabilježen za elektrodu od staklastog ugljika u otopini farmaceutika Ciprofloxacin u puferu pH=9,85 i pri  $\omega = 3000 \text{ min}^{-1}$  i  $\omega = 500 \text{ min}^{-1}$ .

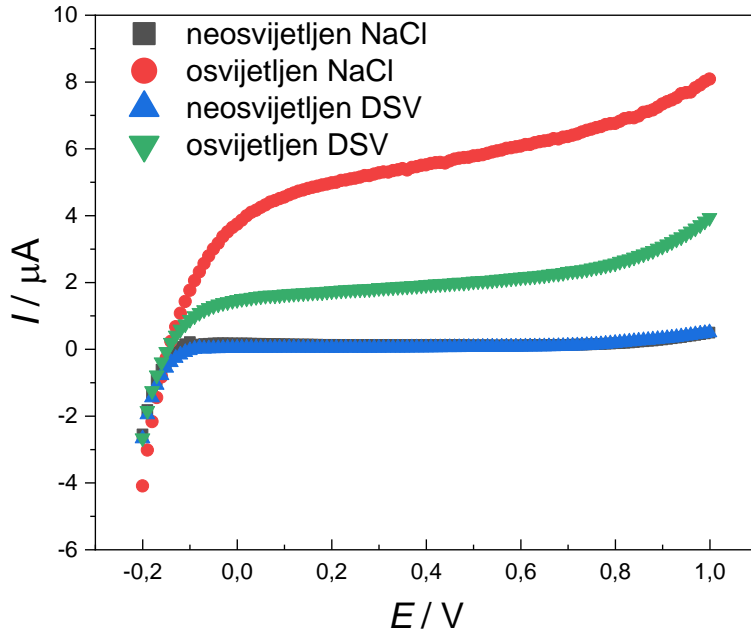
Na slici 4.4. prikazan je ciklički voltamogram zabilježen na elektrodi od staklastog ugljika elektroda staklastog ugljika u dušiciranoj otopini farmaceutika Ciprofloxacin u puferu pH=9,85 i rotaciju elektrode pri dvjema kutnim brzinama ( $\omega = 3000 \text{ min}^{-1}$  i  $\omega = 500 \text{ min}^{-1}$ ). Dobiveni je slabo izraženi strujni vrh pri potencijalu od oko 1 V. Nakon formiranja strujnog vrha dolazi do porasta struje, a u povratu struja pada naglo i nakon 1 V nema značajnijih promjena te ne dolazi do pojave strujnog vrha u povratu. Isto mjerenje provedeno je kod manje brzine rotacije ( $\omega = 500 \text{ min}^{-1}$ ) te su dobivene isti odzivi samo s manjim vrijednostima struje.

## 4.2. Ispitivanje $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode metodom linearne polarizacije



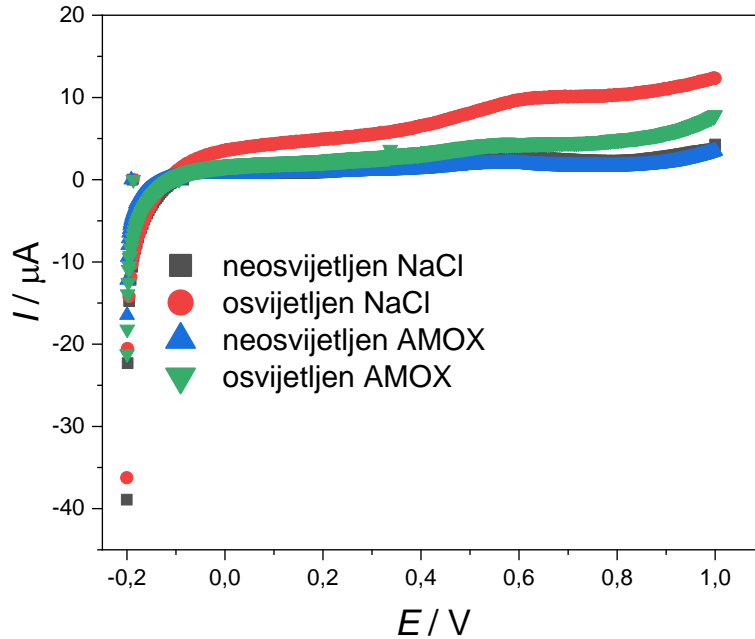
**Slika 4.5.** Linearni voltamogram zabilježen za elektrodu  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  u otopini NaCl i otopini  $0,075 \text{ mmol dm}^{-3}$  farmaceutika Ciprofloxacina u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl.

Na slici 4.5. prikazan je odziv za osvijetljenu i neosvijetljenu  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodu ispitanu u području potencijala od  $-0,2 \text{ V}$  do  $1 \text{ V}$  u otopini NaCl i otopini  $0,075 \text{ mmol dm}^{-3}$  farmaceutika Ciprofloxacina u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl. U slučaju kada je elektroda snimljena bez osvijetljenja u otopini NaCl struje su približno jednake 0. Za slučaj kada se elektroda osvijetli dobivene su fotostruje u području potencijala od  $-0,1 \text{ V}$  do  $1 \text{ V}$  pri čemu struja kontinuirano ima blagi porast. Kada je ispitivanje provedeno u otopini farmaceutika neosvijetljena karakteristika ima struju 0 dok osvijetljena karakteristika ima nešto veće struje, no one su puno manje od struja osvijetljene karakteristike u NaCl otopini.



**Slika 4.6.** Linearni voltamogram zabilježen za elektrodu  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  u otopini NaCl i otopini  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  farmaceutika Desvenlafaxine u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl.

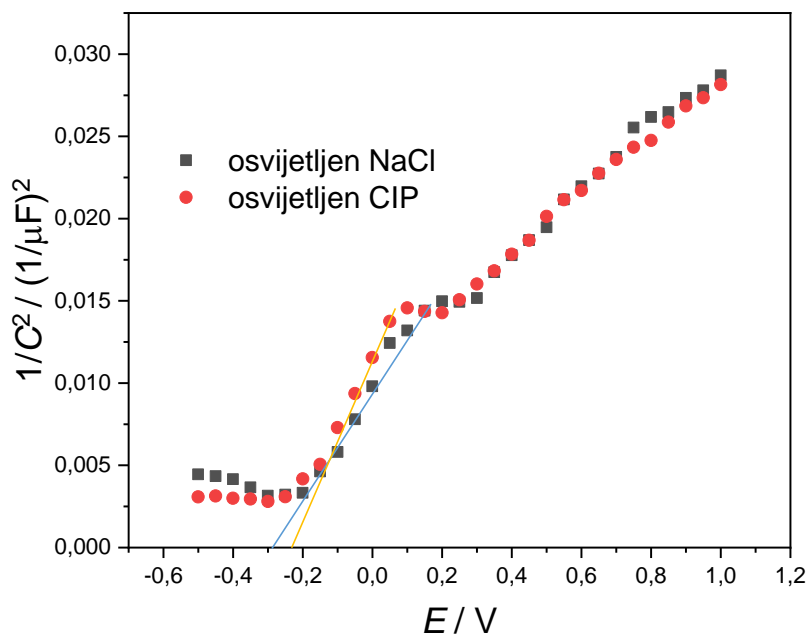
Na slici 4.6. prikazan je odziv osvijetljene i neosvijetljene  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrode u području potencijala od -0,2 V do 1 V u otopini NaCl i otopini farmaceutika Desvenlafaxine u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl. U slučaju kada je elektroda snimljena bez osvijetljenja u otopini NaCl struje su približno jednake 0. Za slučaj kada se elektroda osvijetli dobivene su fotostruje koje imaju blagi porast u području potencijala od -0,1 V do 1 V. Kada je ispitivanje provedeno u otopini farmaceutika neosvijetljena karakteristika ima struju 0 dok uz osvijetljene dobivene su fotostruje, ali su te fotostruje manje u odnosu na fotostruje dobivene u otopini NaCl.



**Slika 4.7.** Linearni voltamogram zabilježen za elektrodu  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  u otopini NaCl i otopini  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  farmaceutika Amoxicilin u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl.

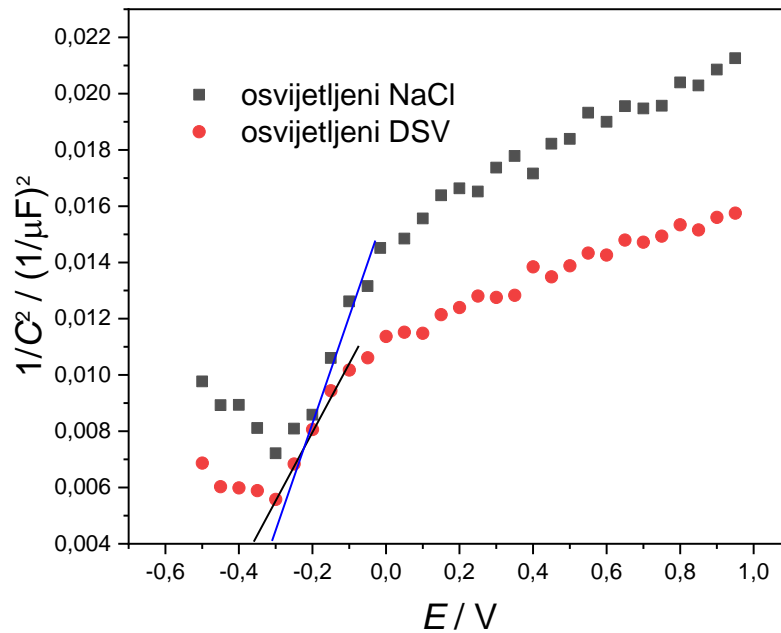
Na slici 4.7. prikazan je odziv osvijetljene i neosvijetljene  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrode u području potencijala od  $-0,2 \text{ V}$  do  $1 \text{ V}$  za osvijetljenu i neosvijetljenu elektrodu u otopini NaCl i otopini farmaceutika Amoxicilin u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl. U slučaju kada je elektroda snimljena bez osvjetljenja u otopini NaCl struje su približno jednake 0. Za slučaj kada se elektroda osvjetli dobivene su fotostruje koje sa porastom potencijala rastu (područje potencijala od  $-0,1 \text{ V}$  do  $1 \text{ V}$ ). U otopini farmaceutika neosvijetljena karakteristika ima struju 0 dok su uz osvjetljenje dobivene fotostruje, ali te su fotostruje manje u odnosu na struje dobivene u otopini NaCl.

### 4.3. Ispitivanje $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode Mott-Schottky analizom



**Slika 4.8.** Grafički prikaz Mott-Schottky ovisnosti za ispitanu  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodu u otopinama  $0,075 \text{ mol dm}^{-3}$  farmaceutika Ciprofloxacina u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl pri frekvenciji 1 kHz.

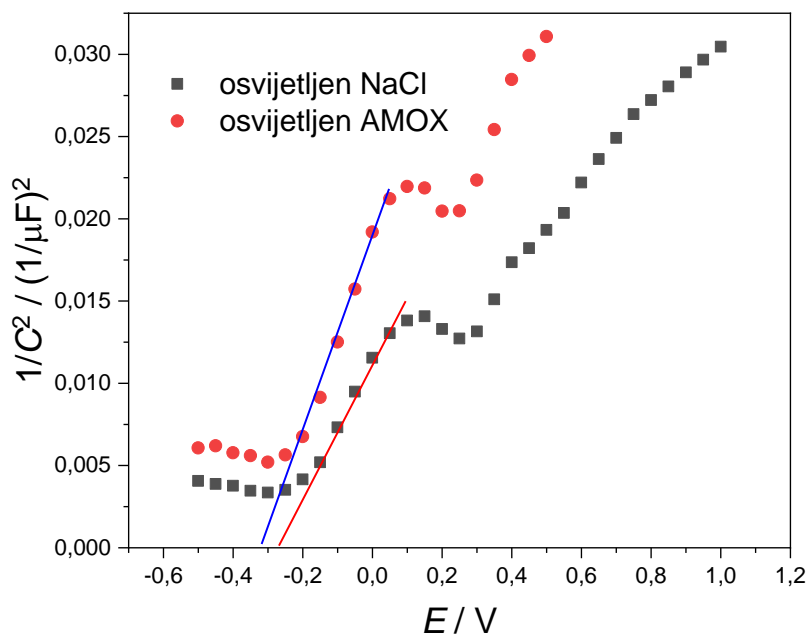
Na slici 4.8. prikazan je graf Mott-Schottky ovisnosti pri frekvenciji od 1 kHz i potencijalima polarizacije od 1 V do -0,5 V za  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodu u otopini NaCl i u otopini  $0,075 \text{ mol dm}^{-3}$  farmaceutika Ciprofloxacina u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl. Iz prikaza su vidljive dvije linearne ovisnosti sa pozitivnim nagibom. Jedna ovisnost se nalazi u području potencijala od 0,2 V do 1 V, a drugi se nalazi u području potencijala -0,2 V do 0,1 V.



**Slika 4.9.** Grafički prikaz Mott-Schottsky ovisnosti za ispitivanu  $TiO_2/SnS_2$  elektrodu u otopinama  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  farmaceutika Desvenlafaxine u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl, pri frekvenciji 1kHz.

Na slici 4.9. prikazan je graf Mott-Schottsky ovisnosti pri frekvenciji od 1 kHz i potencijalima polarizacije od 1 V do -0,5 V za  $TiO_2/SnS_2$  elektrodu u otopini NaCl i u otopini  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  farmaceutika Desvenlafaxine u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl. Iz prikaza vidljive su dvije linearne ovisnosti sa pozitivnim nagibom jedan linearni dio se nalazi u području potencijala od 0 V do 1 V, a drugi se nalazi u području potencijala -0,3 V do -0,1 V.

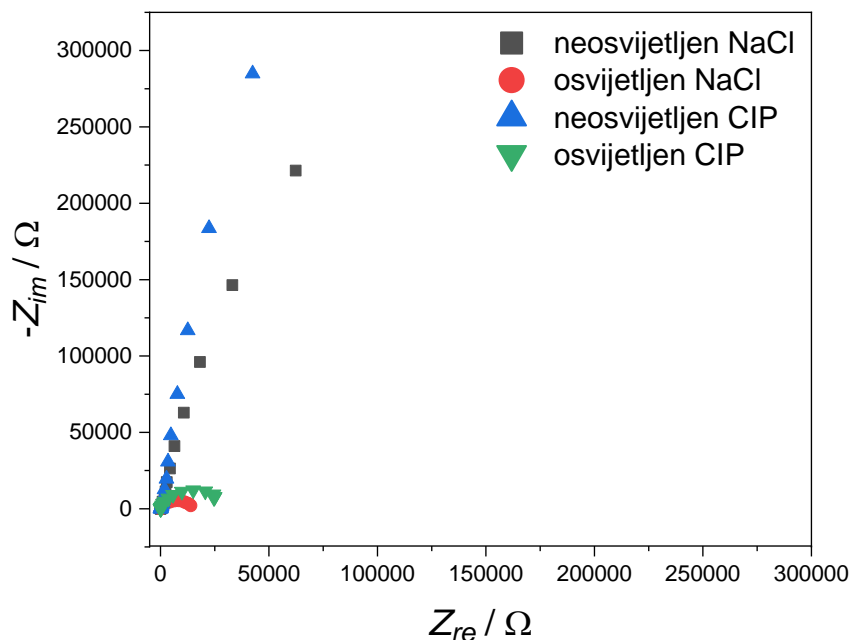




**Slika 4.10.** Grafički prikaz Mott-Schottsky ovisnosti za ispitivanu  $TiO_2/SnS_2$  elektrodu u otopina  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  farmaceutika Amoxicilin u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl, pri frekvenciji 1kHz.

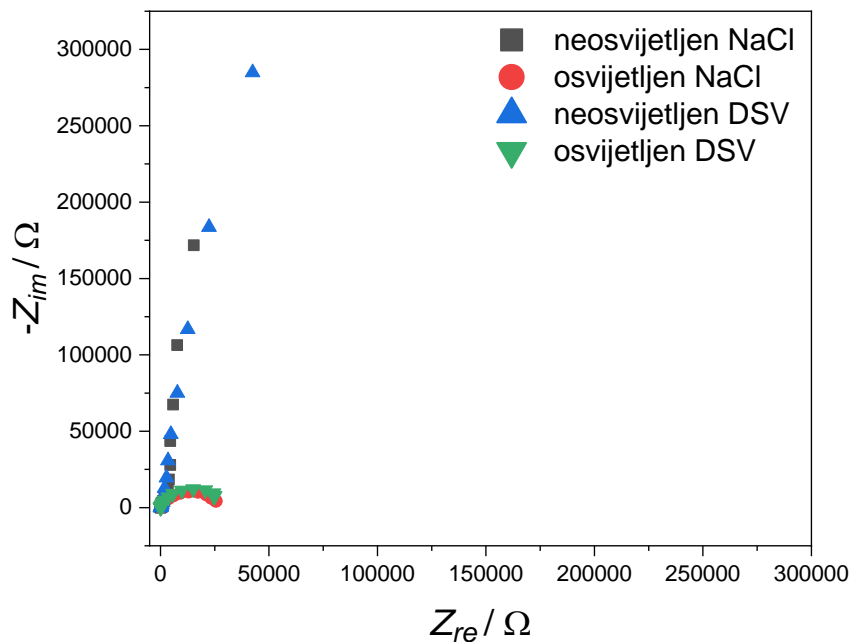
Na slici 4.10. prikazan je graf Mott-Schottsky ovisnosti pri frekvenciji od 1 kHz i potencijalima polarizacije od 1 V do -0,5 V za  $TiO_2/SnS_2$  elektrodu u otopini NaCl i u otopini  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  farmaceutika Amoxicilin u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl. Iz prikaza vidljive su dvije linearne ovisnosti sa pozitivnim nagibom jedan linearni dio se nalazi području potencijala od 0,4 V do 1 V, a drugi se nalazi u području potencijala -0,3 V do -0,1 V.

#### 4.4. Ispitivanje $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom



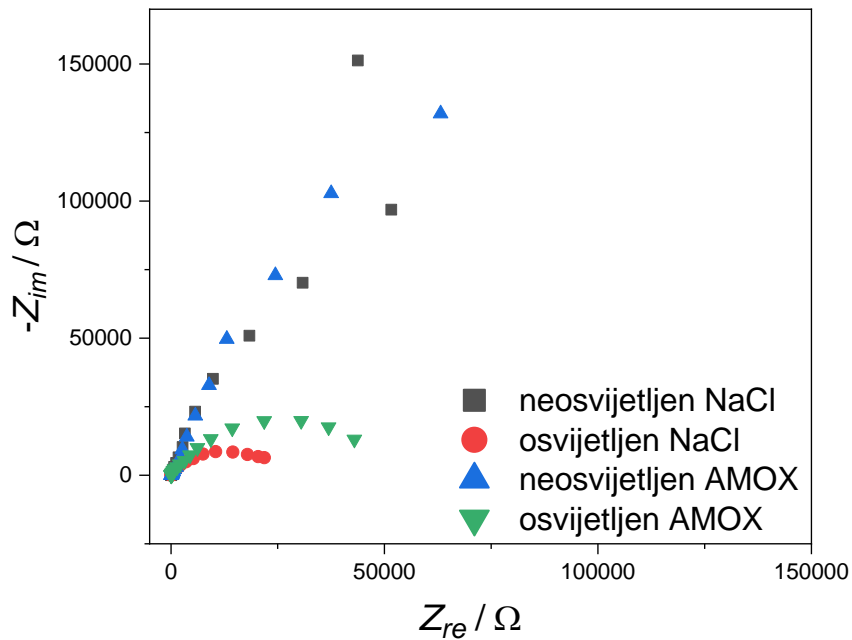
**Slika 4.11.** Grafički prikaz impedancijskih odziva (Nyquistov dijagrama) za  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodu pri potencijalu otvorenog strujnog kruga za otopinu  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl i otopinu  $0,075 \text{ mmol dm}^{-3}$  farmaceutika Ciprofloxacina u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl.

Na slici 4.11. prikazana je ovisnost realne i imaginarnе komponente impedancije s promjenom frekvencije za  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodu pri potencijalu otvorenog strujnog kruga za otopinu NaCl i otopinu Ciprofloxacina u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl. Iz prikaza uočava se da se u svim slučajevima mijenja realna i imaginarna komponenta impedancije kako se smanjuje frekvencija. Za neosvijetljene elektrode su dobivene puno veće vrijednosti imaginarnе komponente impedancije nego što je to slučaj kod osvijetljene elektrode. Imaginarna komponenta impedancije je manja kada je neosvijetljena elektroda ispitana u otopini NaCl nego u otopini farmaceutika. Kod osvijetljenih elektroda značajnija je promjena realne komponente te se formira polukrug. Polukrug je manji u slučaju ispitivanja provedenog u čistoj otopini NaCl u odnosu na otopinu farmaceutika, što ukazuje na manje otpore u otopini NaCl.



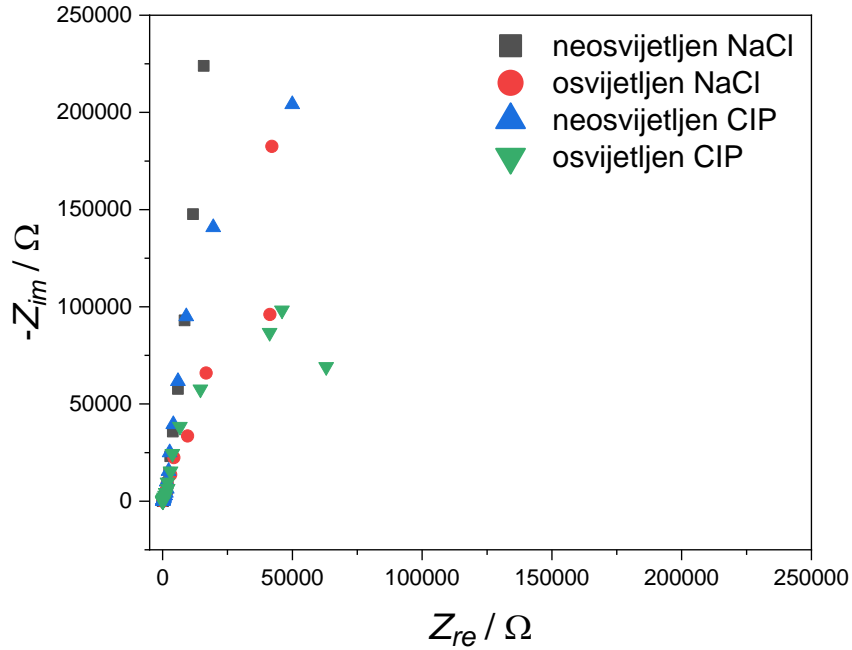
**Slika 4.12.** Grafički prikaz impedancijskih odziva (Nyquistov dijagrama) za  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodu pri potencijalu otvorenog strujnog kruga za otopinu  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl i otopinu  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  farmaceutika Desvenlafaxine u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl.

Na slici 4.12. prikazana je ovisnost realne i imaginarne komponente impedancije s promjenom frekvencije za  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodu pri potencijalu otvorenog strujnog kruga za otopinu NaCl i otopinu Desvenlafaxine u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl. Iz prikaza uočava se da se u svim slučajevima mijenja realna i imaginarna komponenta impedancije kako se smanjuje frekvencija. Za neosvijetljene elektrode su dobivene puno veće vrijednosti imaginarne komponente impedancije nego što je to slučaj kod osvjetljene elektrode. Kod osvjetljenih elektroda se formira polukrug, značajnija je promjena realne komponente impedancije. Nisu dobivene značajne razlike u otopini NaCl i u otopini farmaceutika tj. polukrugovi su gotovo jednaki.



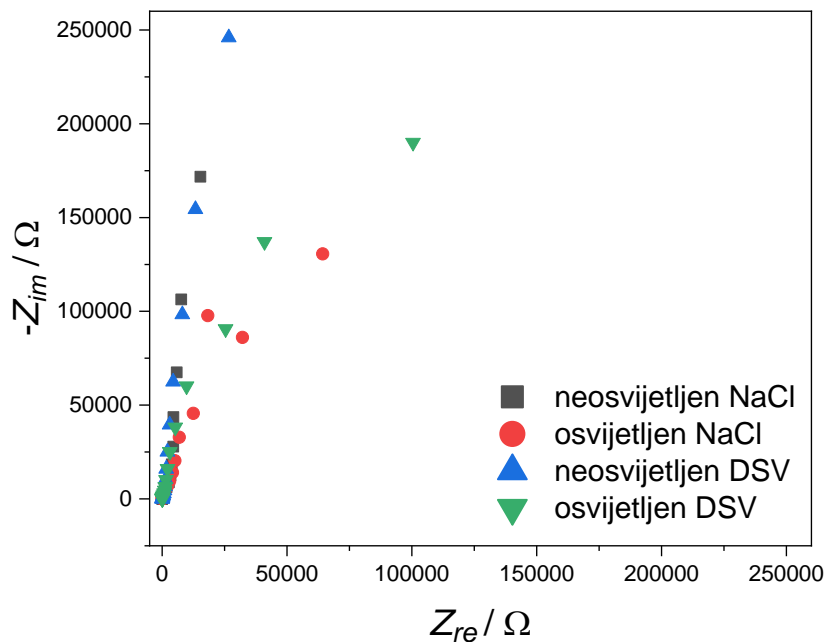
**Slika 4.13.** Grafički prikaz impedancijskih odziva (Nyquistov dijagrama) za  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodu pri potencijalu otvorenog strujnog kruga za otopinu  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl i otopinu  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  farmaceutika Amoxicilin u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl.

Na slici 4.13. prikazana je ovisnost realne i imaginarnе komponente impedancije s promjenom frekvencije za  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodu pri potencijalu otvorenog strujnog kruga za otopinu NaCl i otopinu Amoxicilina u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl. Iz prikaza se uočava da se u svim slučajevima mijenja i realna i imaginarna komponenta impedancije kako se smanjuje frekvencija. Za neosvijetljene elektrode se značajnije mijenjaju vrijednosti imaginarnе komponente impedancije dok se kod osvjetljenih elektroda značajnije mijenjaju vrijednosti realne komponenta impedancije. Zabilježen je polukrug kod osvjetljene karakteristike. Otpori su manji u otopini NaCl što je vidljivo prema manjem polukrugu.



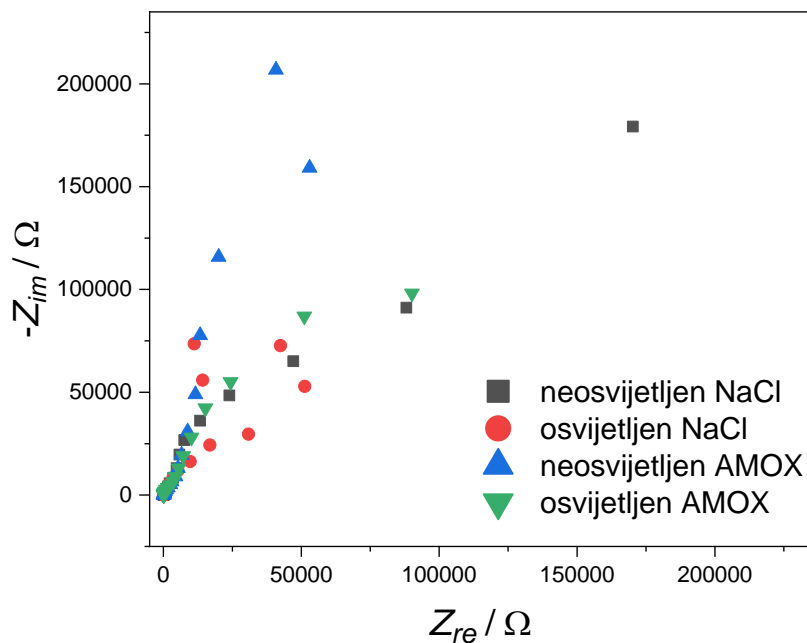
**Slika 4.14.** Grafički prikaz impedancijskih odziva (Nyquistov dijagram) za  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodu pri potencijalu  $E=0,5$  V za otopinu  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl i otopinu  $0,075 \text{ mmol dm}^{-3}$  farmaceutika Ciprofloxacina u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl.

Na slici 4.14. vidi se da je u svim slučajevima dobivena promjena realne i imaginarnе komponente impedancije s promjenom frekvencije za  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodu pri polarizaciji potencijalom  $E=0,5$  V u otopini NaCl i otopini Ciprofloxacina u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl. Vrijednosti dobivene za impedanciju kod osvijetljene elektrode su manje nego što su kod neosvijetljene elektrode. Impedancije su veće kada je ispitivanje provedeno u otopini farmaceutika.



**Slika 4.15** Grafički prikaz impedancijskih odziva (Nyquistov dijagram) za  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodu pri potencijalu  $E=0,5$  V za otopinu  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl i otopinu  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  farmaceutika Desvenlafaxicine u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl.

Na slici 4.15. vidi se da je u svim slučajevima dobivena promjena realne i imaginarne komponente impedancije s promjenom frekvencije za  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodu pri polarizaciji potencijalom  $E=0,5$  V u otopinu NaCl i otopinu Desvenlafaxine u u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl. Vrijednosti dobivene za impedanciju kod neosvijetljene elektrode su veće nego što su kod osvijetljene elektrode. Impedancije su veće kada je ispitivanje provedeno u otopini farmaceutika.



**Slika 4.16** Grafički prikaz impedancijskih odziva (Nyquistov dijagram) za  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodu pri potencijalu  $E=0,5$  V za otopinu  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl i otopinu  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  farmaceutika Amoxicilin u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl.

Na slici 4.16. vidi se da je u svim slučajevima dobivena promjena realne i imaginarnе komponente impedancije s promjenom frekvencije za  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektrodi pri polarizaciji potencijalom  $E=0,5$  V za otopinu NaCl i otopinu Amoxicilin u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl. Vrijednosti dobivene za impedanciju kod neosvijetljene elektrode su veće nego što su kod osvjetljene elektrode. Impedancije su veće kada je ispitivanje provedeno u otopini farmaceutika.

## 5. Rasprava

Svakodnevno svijet se bori s različitim onečišćivačima gdje spadaju i farmaceutici koji su sveprisutni u našim životima pa tako i u otpadnim vodama. Kao takvi oni su štetni za organizme i ljudska bića pa je potrebno osim tradicionalnih metoda obrade voda koristiti i naprednije oksidacijske procese kako bi se povećala djelotvornost degradacije organskih onečišćivala u otpadnim vodama [23]. Koristeći znanja iz područja elektrokemije te fotokatalize razvijena je fotoelektrokemijska kataliza. U ovom procesu primjenom vanjskog potencijala dolazi do smanjenja rekombinacije fotogeneriranih parova elektron-šupljina nastalih u fotokatalitičkom materijalu. [24] U ovom radu je provedena elektrokemijska karakterizacija fotokatalitičkog materijala u prisustvu tri različita farmaceutika (Ciprofloxacine, Desvenlafaxine i Amoxicilin) Navedeni farmaceutici se nalaze na popisu tvari koje bi mogle štetno utjecati na vodene sustave i ljudsko zdravlje ("3th Watch List under the Water Framework Directive"). Elektrokemijski odzivi mogu dati korisne informacije vezane uz fotokatalitičke i fotoelektrokatalitičke procese te ukazati na djelotvornost fotokatalitičkog materijala u razgradnji organskih onečišćivala.

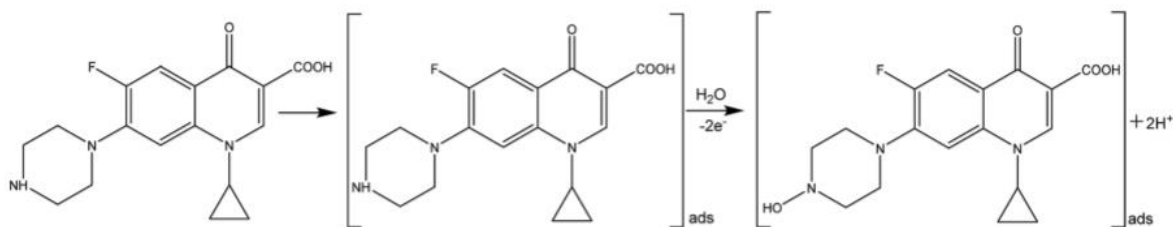
Materijal koji se najčešće koristi u fotoelektrokatalizi je  $\text{TiO}_2$ . Prednosti  $\text{TiO}_2$  u ostale fotokatalitičke materijale su niska cijena, visoki oksidacijsko-redukcijski potencijal te stabilnost. Njegov nedostatak je izražena rekombinacija naboja koja smanjuje djelotvornost fotokatalitičkih procesa te aktivacija UV zračenjem. Zbog toga se  $\text{TiO}_2$  najčešće koristi u obliku kompozitnih materijala što pospješuju njegovu djelotvornost te aktivira fotokatalitički materijal u području vidljivog zračenja. [25]

U ovom radu je korišten kompozitni materijal  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ .  $\text{SnS}_2$  ima manju energiju zabranjene zone te na taj način čini ovaj kompozit fotoaktivnim u području valnih duljina koje odgovaraju vidljivom spektru zračenja[4]. S obzirom da je vidljivi dio spektra zastupljen u Sunčevom zračenju ono se može iskoristiti za aktivaciju ovog kompozita. Položaj vrpce ova dva poluvodička materijala omogućava zadržavanje šupljina na površini  $\text{SnS}_2$  dok se elektroni generiraju u  $\text{TiO}_2$  odakle odlaze u strujni krug. [26]

Ispitivanja provedena na GC elektrodi su pokazala da ne dolazi do elektrokemijske oksidacije farmaceutika u ispitivanom području potencijala, s obzirom da nisu vidljivi karakteristični strujni vrhovi. Do oksidacije je došlo prilikom provođenja eksperimenta u otopini pufera uz dušiciranje



i pri rotaciji radne elektrode. Naime, u prethodnim istraživanjima je pokazano da je pri ovim uvjetima moguće zabilježiti strujni vrh. [23] Stoga je provedeno ispitivanje CIP u otopini pufera kako bi se osigurali uvjeti navedeni u prethodnom istraživanju. Osim toga u skladu s prethodnim radom otopina je dušicirana te je korištena rotirajuća disk elektroda. Otopina pufera stabilizira pH uz samu površinu elektrode, a pH u nepuferiranoj otopini se mijenja jer se tijekom reakcije oslobađaju protoni (slika 5.1.). Moguće je da zbog promjene pH u nepuferiranoj otopini korištenoj u ovom radu ne dolazi do oksidacije. Isto tako moguće je da je miješanje otopine olakšalo transport tvari do površine elektrode što je elektrodu pridonijelo pojavi struja oksidacije.

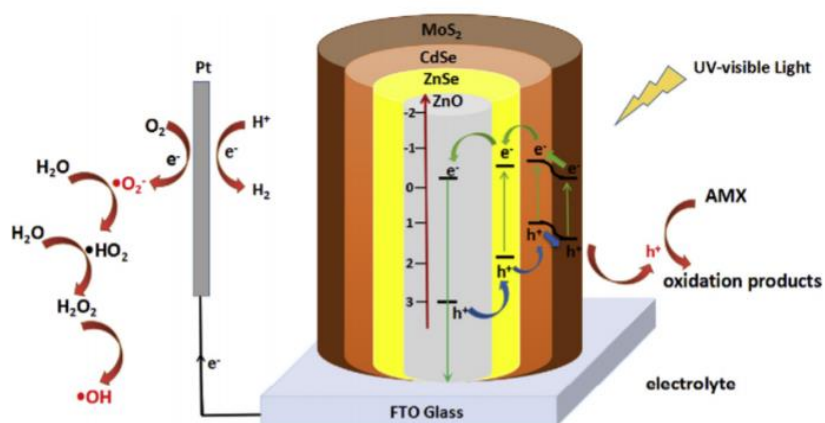


**Slika 5.1.** Elektrokemijska razgradnja CIP na GC RDE elektrodi. [23]

Metodom linearne polarizacije  $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  elektroda ispitana je u području potencijala od -0,2 V do 1 V u otopini NaCl i otopinama tri farmaceutika. Na slikama ( 4.5.-4.7. ) vidljivo je da korišteni fotoelektro-katalitički materijal pokazuje foto aktivnost. Naime, tijekom linearne polarizacije osvijetljene elektrode dobivena je struja koja kontinuirano raste s porastom potencijala. S obzirom da je struja neosvijetljene karakteristike nula dobivena struja se naziva fotostruja. Dodatkom farmaceutika u otopinu NaCl smanjuje se vrijednost fotostruje. Stoga se došlo do zaključka da se dodani farmaceutik adsorbira na površinu elektrode što blokira njena aktivna mjesta. Uslijed navedenog procesa elektroda gubi svoju aktivnost i struje se smanjuju. Vidljivo je da je gubitak aktivnosti manje izražen u prisustvu Desvenlafaxine naspram Ciprofloxacina i Amoxicilina. Do blokade dolazi zbog kompleksne strukture farmaceutika koja sadrži benzensku jezgru i niz skupina osiguravaju interakciju s površinom elektrode.

U istraživanjima provedenim u literaturi pokazano je da se porast fotoelektrokemijske aktivnosti postiže kombinacijom više različitih poluvodičkih slojeva čime se, raspon apsorpcije svjetlosti kontinuirano povećava (slika 5.2.). U navedenom sustavu fotogenerirani elektroni putuju između dva sloja u poluvodiču od strane materijala s negativnijim potencijalom vodljive vrpce prema materijalu s pozitivnijim potencijalom vodljive vrpce. U valentnom području šupljine putuju iz područja pozitivnijih potencijala prema manje pozitivnim potencijalima. Elektroni vodljive vrpce odlaze u strujni krug te putuju prema Pt protuelektrodi gdje dolazi do razlaganja vode i nastanka vodika ili redukcije kisika u superoksid-radikalnog aniona. Radikali nastali tijekom fotokatlike (reakcije 21-24) imaju sposobnost oksidacije farmaceutika. Farmaceutik je također moguće oksidirati preko šupljina prisutnih na elektrodi.[23]

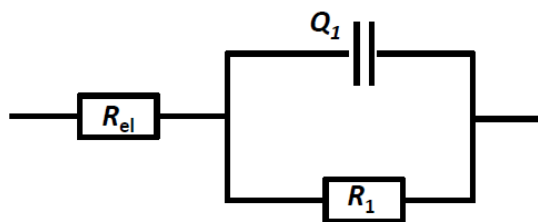
Fotoelektrokatalitičke reakcije moguće je opisati sljedećim relacijama:



**Slika 5.2.** Mehaniizam oksidacije u procesu fotoelektrokatalize

Metodom Mott-Schottky elektode su ispitane, u otopini farmaceutika te u NaCl otopini, u širokom području potencijala kod jedne frekvencije od 1 kHz. Na slikama (4.8.-4.10.) vidljiva su dva linearna dijela koji ukazuju na različite energetske nivoe u poluvodiču. Linearni dio grafa je pozitivnog nagiba time zaključujemo da je ispitani uzorak n-tip poluvodiča. Povlačenjem pravca na linearnom djelu u području srednjih potencijala dobivamo odsječak na osi x koji predstavlja potencijal ravnih vrpca  $E_{FB}=(E-k_bT/e)_{y=0}$ . Unutar poluvodiča nalaze se vrpce koje su savijene kod svih potencijala osim kod potencijala koji je jednak potencijalu ravnih vrpca odnosno potencijalu koji odgovara odsječku na osi x. Isti potencijal ravnih vrpca dobiven je u otopini NaCl i otopini farmaceutika. Mott-Schottsky ovisnost nam ukazuje na promjene kapaciteta u sloju prostornog naboja. Kapacitet na granici faza elektroda/elektrolit sastoji se od serijski spojenog kondenzatora koji opisuje Helmholtzovog sloja i kondenzatora koji opisuje kapaciteta prostornog naboja. U području visokih frekvencija poluvodiča n-tipa dominantniji je kapacitet sloja prostornog naboja, a kapacitet Helmholtzovog sloja je zanemariv. Porastom potencijala prema pozitivnim vrijednostima raste i debljina sloja prostornog naboja samim time pada kapacitet istog. [27]

Impedancijski odzivi pomoću Nyquistovog dijagrama na  $TiO_2 /SnS_2$  mogli bi se opisati električnim ekvivalentnim krugom.



Slika 5.3. Prikaz ekvivalentnog kruga

Pri čemu  $R_{el}$  je otpor elektrolita, a  $R_1$  predstavlja otpor prijelazu naboja dok  $Q_1$  opisuje elektrokemijski dvosloj koji se javlja na granici faza elektroda elektrolit. Dobivene rezultate ( slika 4.11.- 4.16. ) moguće je opisati predloženim električnim ekvivalentnim krugom. U slučaju osvjetljenih elektroda na Nyquistovom dijagramu se zapaža polukrug. Polukrug je manji kada je ispitivanje provedeno u NaCl nego kada je provedeno u otopini farmaceutika što ukazuje da su

otpri manji u otopini NaCl. Razlog tome je adsorpcija farmaceutika na površini elektrode što smanjuje brzinu reakcije i povećava otpor. Impedancijski odzivi su u suglasnosti s odzivima linearne polarizacije.

Povedena ispitivanja također pokazuju da je otpor prijelazu naboja manji kad je elektroda osvijetljena jer se generiraju šupljine koje reagiraju s farmaceutikom ili vodom pri čemu nastaju radikali. Posljedica reakcije je struja, a manji otpori ukazuju na veću struju odnosno bolju fotoaktivnost katalizatora. Kod otvorenog strujnog kruga razlika osvijetljene i neosvijetljene karakteristike je veća nego kod  $E=0,5$  V, a s porastom potencijala raste otpor. Kada bi se svi otpori odnosili na otpor prijelazu naboja otpor bi s porastom potencijala padao što nije slučaj u ovom radu. Otpor prijelazu naboja se smanjuje s porastom potencijala jer je pri većem potencijalu djelotvornije razdvajanje elektrona i šupljina. Dobiveno ponašanje ukazuje da je kod otvorenog strujnog kruga registriran otpor prijelazu naboja, a kod  $E=0,5$  V otpor je vezan uz sloj prostornog naboja.

## 6. Zaključak

- U ovom radu pokazano je da nije moguće provesti elektrokemijsku oksidaciju na elektrodi od staklastog ugljika (GCE), jedino je bilo moguće oksidirati Ciprofloxacina u uvjetima inertne atmosfere u puferu uz rotaciju elektrode.
- $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$  je pokazao dobru fotoaktivnost što je dokazano metodom linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.
- Dodatkom farmaceutika smanjuju se fotostruje i mijenja se karakteristika sloja prostornog naboja što je najvjerojatnije posljedica adsorpcije farmaceutika na elektrodu.
- Praćenjem rezultata Mott-Schottky analize je pokazano različito ponašanje u otopini NaCl i otopinama DSV i AMOX dok se identično ponašanje javlja u otopini NaCl i CIP
- Mott-Schottky analiza je pokazala da se ispitani kompozit ponaša kao n-tip poluvodiča.
- Impedancijska mjerenja za osvijetljenu elektrodu kod  $E=0,5$  V pokazuju na veće otpore to u odnosu na OCP. Razlog tome je činjenica da se kod otvorenog strujnog kruga otpori pripisuju otporima prijenosu naboja, a kod  $E=0.5$  V je otpor vezan uz sloj prostornog naboja.

## 7. Popis simbola i kratica

$A$  – površina elektrode,  $m^2$

$C$  – kapacitet, F

$C_{dl}$  – kapacitet elektrokemijskog dvosloja, F

$d$  – površina elektrode, m

$e$  – električni naboj elektrona, Ev

$E$  – potencijal, V

$E_{kon}$  – konačni potencijal, V

$E_{poč}$  – početni potencijal

$f$  – frekvencija, Hz

$I$  – struja, A

$k_B$  – Boltzmanova konstanta,  $eVK^{-1}$

$N_D$  – gustoća nosioca naboja,  $Cm^{-1}$

$Q$  – naboj, C

$R$  - otpor,  $\Omega$

$R_{ct}$  – otpor prijelazu naboja,  $\Omega$

$R_{el}$  – otpor elektrolita,  $\Omega$

$T$  – temperatura, K

$t$  – vrijeme, s

$Z$  - impedancija,  $\Omega$

$\omega$  - kutna frekvencija, Hz

$\varepsilon$  - dielektrična konstanta,  $Fm^{-1}$

$\varepsilon_0$  - dielektrična konstanta vakuuma,  $Fm^{-1}$

$v$  – brzina promjene potencijala, V/s

AMOX - Amoxicillin

CB - vodljiva vrpca

CIP - Ciprofloxacina

CV- ciklička voltometrija

DSV- Desvenlafaxine

EIS - elektrokemijska impedancijska spektroskopija

OCP - potencijal otvorenog kruga

PEC - elektrokemijski oksidacijski procesi

SCL - sloj prostornog naboja

SHE - standardna vodikova elektroda

UV - ultraljubičasto zračenje

VB - vodljiva vrpca

ZKE - zasićena kalomel elektroda

## 8. Literatura

- [1] R. Reddy Appannagari, Environmental pollution causes and consequences: a study, Vol. 3 (2017) 151-152
- [2] S. Garcia-Segura, E. Brillas, Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 31 (2017) 2-6
- [3] <https://link.springer.com/article/10.2165/00003495-198835040-00003> (pristup 28.08.2021.)
- [4] C. Girardi, J. Greve, M. Lamshöft, I. Fetzer, A. Miltner, A. Schäffer, M. Kästner, Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities, Journal of Hazardous Materials 198 (2011) 22-33
- [5] L. B. Stadler, L. Sub, C. J. Molinea, A. S. Ernstoff, D.S. Aga, N.G. Love, Effect of redox conditions on pharmaceutical loss during biological wastewater treatment using sequencing batch reactors, Journal of Hazardous Materials 282 (2015) 106-115
- [6] R. Andreozzi, M. Canterin, R. Marotta, N. Paxeus, Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin, Journal of Hazardous Materials 122 (2005) 243–250
- [7] S. Garcia-Segura, E. Brillas, Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 31 (2017) 1–35
- [8] M. Metikoš Huković, Interna skripta FKIT-a, Elektrokemija, 9-22
- [9] [https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/materijali\\_poluvodici.pdf](https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/materijali_poluvodici.pdf) (pristup 28.08.2021.)
- [10] A.W. Bott, Electrochemistry of Semiconductors, Current Separations 17:3 (1998) 87-89.
- [11] G. G. Bessegato, T. T. Guaraldo, J. F. de Brito, M. F. Brugnera, M. V. Boldrin Zanoni, Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications, Electrocatalysis 6 (2015) 415-422
- [12] R. Ruivo Neves Marques, PhD Thesis, Photocatalytic activity of nanostructured TiO<sub>2</sub>/carbon-nanotube composites for near-UV to visible water treatment, University of Porto (2014) 8-10
- [13] Yong Cai, Z., Jing, L., Hai, Y. X., One-step in situ solvothermal synthesis of SnS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with high performance in visible light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr (VI), Applied Catalysis B: Environmental, 123-124 (2012) 18-26



- [14] M. Kovacic, J. Katic, H. Kusic, A. Lončarić Božić, M. Metikoš Huković, Elucidating the Photocatalytic Behavior of TiO<sub>2</sub>-SnS<sub>2</sub> Composites Based on Their Energy Band Structure, *Materials* 11 (2018) 1-2
- [15] P. Schlapfer, W. Mindt, P. Racine, *Clin. Chim. Acta* 57 (1974), 283-289
- [16] W. E. Van Der Linden, J. W. Dieker, Glassy carbon as electrode material in electroanalytical chemistry 119 (1980) 1-4
- [17] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media Print, Zagreb, 2010., str.400-402.
- [18] S. Martinez, *Elektrokemijska impedancijaska spektroskopija, predavanje*, FKIT (2015)
- [19] Ž. Petrović, *Kemijsko tehnološke vježbe, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, str. 1-7
- [20] A. S. Bondarenko, G. A. Ragoisha, Variable Mott-Schottky plots acquisition by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy, *J. Solid State Electrochem.* 4 (2005) 1-4.
- [21] D. Cibrev, PhD Thesis, Photoelectrocatalytic and photoelectrochromic properties of composite nanostructured metal oxide films, University of Alicante (2019) 52-60.
- [22] F. Karim Sahrani, M. Aziz, Z. Ibrahim, A. Yahya, Open Circuit Potential Study in Environment Containing Marine Sulphate-Reducing Bacteria 43 (2008) 359-363.
- [23] B. Shen, X. Wen, G. V. Korshin, Electrochemical oxidation of ciprofloxacin in two different processes: the electron transfer process on the anode surface and the indirect oxidation process in bulk solutions *Environ. Sci.: Processes Impacts* 20 (2018) 943–955
- [24] M. Kovačić, J. Papac, H. Kušić, P. Karamanis, A. Lončarić Božić, Degradation of polar and non-polar pharmaceutical pollutants in water by solar assisted photocatalysis using hydrothermal TiO<sub>2</sub>-SnS<sub>2</sub>, *Chemical Engineering Journal* 382 (2019) 13821
- [25] K. Hashimoto, Hiroshi Irie, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (2005) 8269
- [26] M. Kovačić, J. Katić, H. Kušić, A. Lončarić Božić, M. Metikoš Huković, Elucidating the Photocatalytic Behavior of TiO<sub>2</sub>-SnS<sub>2</sub> Composites Based on Their Energy Band Structure, *Materials* 11 (2018)
- [27] L.V. Taveira, A. A. Sagues, J. M. Macak and P. Schmuki, Impedance Behaviour of TiO<sub>2</sub> Nanotubes Formed by Anodization in NaF Electrolytes, *The Electrochemical Society* 155 (2008) C293-C302

