

Fotoelektrokemijska karakterizacija TiO₂/SnS₂ kompozita uz svjetleću diodu kao izvor zračenja

Bošnjak, Tihana

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:149:742152>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tihana Bošnjak

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
DIPLOMSKI RAD

Tihana Bošnjak

**Fotoelektrokemijska karakterizacija $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ kompozita uz
svjetleću diodu kao izvor zračenja**

DIPLOMSKI RAD

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

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

izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

doc. dr. sc. Marin Kovačić

Zagreb, rujan 2020.

Zahvaljujem se Zavodu za polimerno inženjerstvo koji je sintetizirao materijale i priredio elektrode koje su ispitane u ovome radu.

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na prenesenom znanju, pomoći i velikom strpljenju prilikom izrade ovoga rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na dobivenoj potpori tijekom mog školovanja.

Sažetak

Cilj ovog rada bio je ispitati elektrokemijska i fotokatalitička svojstva TiO_2 , TiO_2/GO , SnS_2 , SnS_2/GO , $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2/\text{GO}$ u vodenoj otopini $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaCl u prisustvu i bez prisustva različitih koncentracija DCF. Ispitivani fotokatalizatori su imobilizirani na FTO elektrodi te su provedena elektrokemijska ispitivanja uz zračenje i bez zračenja svjetla iz područja vidljivog dijela spektra. Metode karakterizacije elektroda korištene u ovom radu su linearna polarizacija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Mott-Schottky analiza i potencijal otvorenog kruga.

Dokazano je da prilikom osvjetljenja elektroda dolazi do smanjenja otpora i porasta struja u sustavu čime su pokazana dobra fotokatalitička svojstva ispitivanih materijala. Također, pokazano je da je DCF moguće razgraditi elektrokemijskim putem, međutim elektrokemijska fotokataliza je djelotvornija u odnosu na sam elektrokemijski proces. Dodatkom GO u kompozit dolazi do smanjenja apsorpcije vidljive svjetlosti jer GO smanjuje količinu apsorbiranog zračenja. Pokazano je da se ovaj efekt može izbjeći smanjenjem količine GO pa se stoga optimiranjem njegovog udjela mogu dobiti pozitivni efekti.

Ključne riječi : elektrokemijska fotokataliza, fotokatalizator, elektrokemijska karakterizacija, poluvodič, diklofenak

Summary

The aim of this study was to examine electrochemical and photocatalytic properties of TiO_2 , TiO_2/GO , SnS_2 , SnS_2/GO , $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2/\text{GO}$ in aqueous solution of 0.1 mol/dm^3 NaCl in the presence and absence of DCF of different concentrations. The tested photocatalysts were immobilized on an FTO electrode and electrochemical tests were performed with and without radiation from visible part of the spectrum. The electrode characterization methods used in this paper are linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy, Mott-Schottky analysis and open-circuit potential.

It has been proven that during the illumination of the electrodes there is decrease in resistance and an increase in currents in the system, which shows the good photocatalytic properties of the tested materials. It has been shown that DCF can be degraded electrochemically, however electrochemical photocatalysis is more efficient than the electrochemical process itself. The addition of GO to the composite reduces the absorption of the visible light because GO reduces the amount of radiation absorbed. It has been shown that this effect can be avoided by reducing the amount of GO and by optimizing its share positive effects can be obtained.

Keywords : electrochemical photocatalysis, photocatalyst, electrochemical characterization, semiconductor, diclofenac

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Teorijski dio.....	2
2.1. Fotoelektrokemijski proces.....	2
2.1.1. Onečišćenje okoliša.....	2
2.1.2. Diklofenak.....	2
2.1.3. Osnove fotoelektrokemijskog procesa.....	3
2.1.4. Mehanizam fotoelektrokemijskog procesa.....	4
2.2. Materijali.....	5
2.2.1. Poluvodiči.....	5
2.2.2. Savijanje vrpce u fotoelektrokemijskom procesu za n-tip poluvodiča.....	6
2.2.3. TiO ₂	8
2.2.4. SnS ₂	9
2.2.5. Grafenov oksid, GO.....	11
2.3. Elektrokemijske metode.....	11
2.3.1. Ciklička voltametrija.....	11
2.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	13
2.3.3. Mott-Schottsky analiza.....	15
2.3.4. Potencijal otvorenog kruga.....	17
3. Eksperimentalni dio.....	19
3.1. Kemikalije i otopine.....	19
3.2. Elektrokemijska karakterizacija.....	19
4. Rezultati.....	23
4.1. Linearna polarizacija.....	23
4.1.1. Ispitivanje FTO elektrode.....	23
4.1.2. Ispitivanje TiO ₂ i TiO ₂ /GO elektroda.....	24
4.1.3. Ispitivanje SnS ₂ i SnS ₂ /GO elektroda.....	26
4.1.4. Ispitivanje TiO ₂ /SnS ₂ i TiO ₂ /SnS ₂ /GO elektroda.....	27
4.1.5. Ispitivanje stabilnosti elektrode.....	29
4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	31
4.2.1. Ispitivanje TiO ₂ i TiO ₂ /GO elektroda.....	31
4.2.2. Ispitivanje SnS ₂ i SnS ₂ /GO elektroda.....	33
4.2.3. Ispitivanje TiO ₂ /SnS ₂ i TiO ₂ /SnS ₂ /GO elektroda.....	35
4.3. Mott-Schottsky analiza.....	37
4.4. Potencijal otvorenog kruga.....	38

5. Rasprava.....	39
6. Zaključak.....	46
7. Popis simbola i kratica.....	47
8. Literatura.....	49
9. Životopis.....	52

1. Uvod

U svrhu uklanjanja organskih onečišćivala iz vodenih medija kako bi se smanjila njihova akumulacija u okolišu i omogućilo ponovno korištenje tretirane vode zadnjih godina dolazi do velikog razvoja elektrokemijskih oksidacijskih procesa. Učinkovitost ovih procesa bazirana je na stvaranju jakih oksidacijskih vrsta uslijed kombiniranja fotokatalize i elektrokemijskog procesa. Proces se sastoji od pobuđivanja elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu poluvodiča. Do pobuđivanja dolazi apsorpcijom fotona dovoljne energije da stvori fotoinducirani par elektron-šupljina. Uporabom vanjskog potencijala dolazi do usporavanja rekombinacije naboja što povećava djelotvornost procesa. Osnovni princip metode je da dolazi do direktne oksidacije organskih molekula na pozitivnim šupljinama. [1]

Titanijev dioksid, TiO_2 , koristi se često kao fotokatalizator u dekontaminaciji voda zbog svoje učinkovitosti, stabilnosti, niske toksičnosti i cijene. Nedostatak ovog materijala je što apsorbira svjetlost u UV dijelu spektra te velika i brza rekombinacija fotogeneriranih parova elektron-šupljina. [2] Kositrov disulfid, SnS_2 , koristi se zbog male vrijednosti energije zabranjene zone, te je u njegovom slučaju dovoljna energija vidljive svjetlosti da fotogenerirani elektron pređe u vodljivu vrpcu. Korištenje kompozita $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ omogućava se apsorpcije fotona u vidljivom dijelu spektra te je smanjena rekombinacija parova elektron-šupljina čime se poboljšava razgradnja organskih onečišćivala. Rekombinacija parova elektron šupljina može se dodatno smanjiti dodatkom grafenova oksid, GO.

Cilj ovog rada je bio ispitati svojstva TiO_2 , TiO_2/GO , SnS_2 , SnS_2/GO , $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2/\text{GO}$ fotokatalizatora elektrokemijskim tehnikama. Elektrokemijska svojstva ispitivana su metodama linearne polarizacije, elektrokemijske impendacijske spektroskopije, Mott-Schottsky analizom i potencijalom otvorenog kruga. Pri tome je korištena $0,1 \text{ mol/dm}^3$ otopina NaCl, čista ili uz dodatak diklofenaka, uz svjetleću diodu kao izvor zračenja.

2. Teorijski dio

2.1. Fotoelektrokemijski proces

2.1.1. Onečišćenje okoliša

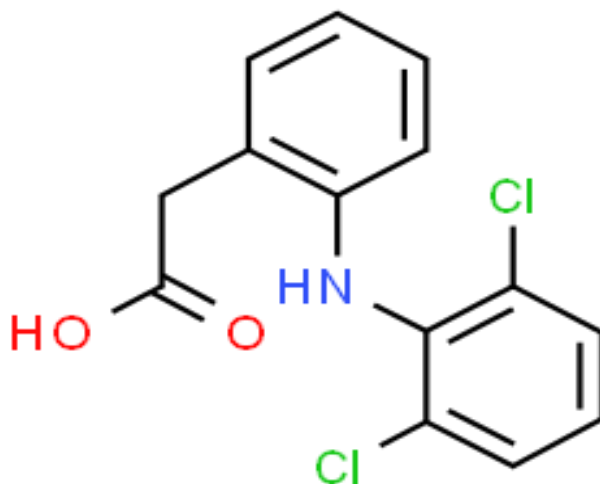
Jedan od svjetskih problema je porast onečišćenja voda s organskim spojevima koji dolaze iz industrije, agrikulture i ljudske aktivnosti. Veliki broj tih spojeva su otporne organske kemikalije koja prikazuju otpor kemijskim, biološkim i fotolitičkim procesima. Nalaze se u rijekama, jezerima, oceanima i pitkoj vodi, a mogu izazvati opasne poteškoće prirodi zbog svoje toksičnosti i potencijalnom razornom efektu na zdravlje kod živih bića. Boje, kemikalije i farmaceutici su najprostraniji organski onečišćivači. [1]

Trenutne metode čišćenja voda bazirane su na fizikalno-kemijskim, biološkim, kemijskim i elektrokemijskim oksidacijskim procesima. Nijedna metoda ne može biti univerzalna za obradu voda zbog raznolikosti otpadnih voda koje sadrže mješavinu organskih i anorganskih tvari i odabir metode ovisi o koncentraciji onečišćavala. Fizikalno-kemijske metode koriste skupu instrumentalnu opremu i pokazuju nisku iskoristivost, pogotovo za boje i farmaceutike. Biološke metode su pogodne za okoliš, proizvode manje otpada, ali su dosta skupe. Njihov nedostatak je da je njihova primjena ograničena zbog velike površine zemljišta, osjetljive su na toksičnost kemikalija i njihov proces traje jako dugo. U zadnjih par desetljeća dolazi do razvijanja naprednih oksidacijskih procesa kao više efektivne metode za razgradnju onečišćavala iz otpadnih voda. Nove metode baziraju se na nastanku radikala $\bullet\text{OH}$ koji ne selektivno reagira s većinom organskih molekula. Također se razvija elektrokemijska napredna oksidacija. [1]

2.1.2. Diklofenak

Diklofenak natrijeva sol (DCF) je ne-steroidni protuupalni lijek. Na **slici 1** je prikazana struktura DCF-a. On je prepoznat kao toksičan onečišćivač koji donosi negativne posljedice bubregu, jetri i drugim organima već pri niskim koncentracijama. Njega je vrlo teško ukloniti iz okoliša klasičnim metodama pročišćavanja. Znanstvenici su dokazali mogućnost razgradnje DCF-a upotrebom naprednih oksidacijskih procesa, npr. može se ukloniti UV zračenjem uz dodatak H_2O_2 . Razgrađuje se pomoću procesa fotokatalize. Fotokatalizator u tom slučaju mora

biti odvojen i fotokatalitički efekt mora se povećati zbog niske efikasnosti separacije fotoinduciranog para elektron-šupljina. [3]



Slika 1. Struktura diklofenaka. [4]

2.1.3. Osnove fotoelektrokemijskog procesa

Zadnja dva desetljeća elektrokemijski napredni oksidacijski procesi (PEC) su povećali interes znanstvenika kao metoda pročišćavanja voda. Pokazuju veliki raspon degradacije organskih molekula u otpadnim vodama. [1]

Dolazi do sinergijskog efekta između fotokatalize i elektrokatalize što doprinosi uklanjanju organskih onečišćavala. Efikasnost PEC sustava ovisi o materijalu fotoanode, operacijskim uvjetima i karakteristikama onečišćavala. [5]

Bazirana je na fotoanodi koja je poluvodič i istovremeno je priključena na vanjski potencijal i osvjetljenja svjetlom energije veće ili jednake zabranjenoj zoni. On separira naboje fotogeneriranih parova elektron-šupljina s čime pojačava mineralizaciju organskih onečišćavala u otpadnim vodama. Pomoću ove metode produžuje se trajanje para elektron-šupljina. Industrijske i urbane otpadne vode imaju dovoljno veliku vodljivost za izvođenje PEC procesa jer ta voda sadrži elektrolite kao soli sulfata, klorida i karbonata. [1]

PEC je također uspješno primijenjen za redukciju anorganskih iona, deaktivaciju mikroorganizama, redukciju CO₂ i proizvodnju struje i vodika prilikom razdvajanja vode. Ekološka prihvatljivost i samoodrživost ovih procesa može se povećati ako se polarizacija

elektrode provodi uz pomoć fotonaponskih ćelija. U slučaju kada se koristi sunce kao izvor električne energije u PEC procesima onda se taj proces naziva solarni PEC. [1]

2.1.4. Mehanizam fotoelektrokemijskog procesa

Kada se poluvodič osvjetli energijom fotona koja je veća od zabranjene zone, elektroni putuju iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu prilikom čega stvaraju fotogenerirane parove elektron-šupljine. Stvoreni naboji mogu putovati do površine poluvodiča. Dobivena pozitivna šupljina može migrirati do površine i direktno reagirati s organskim molekulama ili s H₂O/OH⁻ stvarajući hidroksilne radikale. Fotogenerirani elektroni mogu reagirati s otopljenim kisikom i stvarati reaktivne kisikove spojeve. Također elektroni i šupljine mogu se rekombinirati i otpuštati toplinu što smanjuje kvantnu efikasnost. Do separacije elektrona i šupljina može se doći i induciranim naponom. Kada je primijenjen potencijal na fotoanodi fotogenerirani elektroni mogu putovati do katode kroz strujni krug. Ovime se fotogenerirane šupljine zadržavaju na anodi i rekombinacija naboja je spriječena te se onečišćavala mogu se djelotvorno razgraditi. [5]

Svjetlo generira parove elektron-šupljine po reakciji 1, gdje su e⁻ elektron, h⁺ je šupljina, CB je vodljiva vrpca, VB valentna vrpca, a hν je foton svjetlosti.



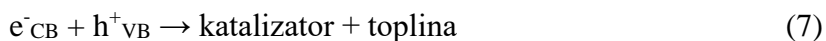
Nastala šupljina h⁺ je jako oksidacijsko sredstvo, a elektron e⁻ je potencijalni reducens. Organski spojevi su oksidirani šupljinom do njihove mineralizacije. Također može doći i do reakcije s vodom i stvaranja jakog oksidansa •OH, prikazano u reakciji 2, koji mineralizira organske spojeve, ali nema dokaza stvaranja slobodnog hidroksilnog radikala iz šupljine. Otopljeni kisik može reagirati s nastalim elektronom i stvoriti radikal superoksida O₂^{•-} kao što je prikazano u reakciji 3.



U sustavu može doći do stvaranja H₂O₂ i HO₂• što se vidi u reakcijama 4 i 5.



e^-_{CB} je nestabilan u pobuđenom stanju i pokušava se vratiti u osnovno stanje s adsorbiranim $\bullet OH$, reakcija 6, ili rekombinacijom s h^+_{VB} , reakcija 7.



Reakcija 7 je glavni problem vezan uz djelotvornost u klasičnom fotoelektrokemijskom procesu. Zbog poboljšanja razgradnje organskih spojeva separacija naboja u reakciji jedan izvedena je upotrebom nanočestica fotokatalizatora koje posjeduju veliku specifičnu površinu, ali pokazuju slabu obnovljivost nakon tretmana. Rješenje ovog problema je bila imobilizacija fotokatalizatora na drugi supstrat. Fiksiranje fotokatalizatora smanjuje njegovu aktivnu specifičnu površinu, ali efikasnost je poboljšana ako je stavljen na vodljivi materijal koji djeluje kao fotoanoda u fotoelektrokemijskom sustavu. [1]

U fotoelektrokemijskom procesu koristi se sustav s radnom elektrodom na koju je nanesen tanki film aktivnog materijala. Radna elektroda se izlaže zračenju te se uz to polarizira uz konstantan anodni potencijal ili konstantnu gustoću anodne struje. To olakšava izlaz fotoinduciranog e^-_{CB} u vanjski strujni krug stvarajući efikasnu separaciju e^-_{CB}/h^+_{VB} para. U tom slučaju su reakcije 3 do 7 inhibirane. Prevencija rekombinacije naboja povećava fotokatalitičku djelotvornost anode što rezultira većim iskorištenjem šupljina nastalih u reakciji 1 i ubrzanjem oksidacije organskih spojeva naprema klasičnoj fotokatalizi. Povećava se dugotrajnost šupljina, stoga one imaju mogućnost direktno oksidirati organska onečišćavala adsorbirana na površinu fotoanode ili ih indirektno razgraditi s većom koncentracijom $\bullet OH$ nastalog reakcijom 2. U fotoelektrokemijskom procesu fotokatalizator se lako oporavlja nakon korištenja te se može koristiti u više uzastopnim tretmana. [1]

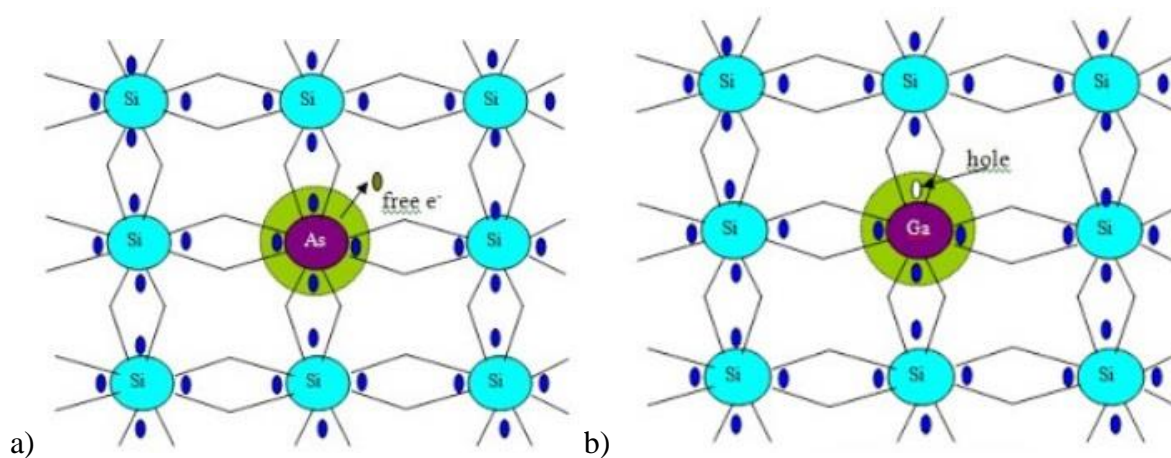
2.2. Materijali

2.2.1. Poluvodiči

Poluvodiči su čvrste tvari koje se nalaze između vodljivih tvari i izolatora u električnoj vodljivosti. Oni se koriste u različitim elektroničkim uređajima kao diode, tranzistori i integrirani krugovi. Ti uređaji imaju široku primjenu zbog njihove pouzdanosti, energetske efikasnosti i niske cijene. Kao komponente našli su primjenu u fotonaponskim ćelijama, optičkim senzorima i uređajima koji emitiraju svjetlost. [6]

Izolatori imaju vrlo slabu vodljivost u vrijednostima od 10^{-18} do 10^{-10} S/cm, a metali koji su vrlo vodljivi materijali u vrijednostima 10^4 do 10^6 S/cm. Poluvodiči su osjetljivi na temperaturu, osvjetljenje, magnetsko polje i na nečistoće. Dodatak bora poluvodiču silicija, gdje je bor nečistoća, povećava električnu vodljivost tisuću puta. Tipični predstavnici poluvodiča su silicij, germanij, kositar, selenij i telurij. Postoji veliki broj poluvodiča koji se sastoje od dva ili više elementa. [6]

Dopiranje je dodavanje nečistoća poluvodiču zbog povećanja vodljivosti materijala. Ako se siliciju koji ima 4 valentna elektrona doda arsen koji ima 5 valentnih elektrona on stvara 4 kovalentne veze sa silicijem. Peti elektron ostaje slobodan jer je doniran u vodljivu vrpcu gdje se može kretati pod utjecajem električnog polja te na taj način osigurava električnu provodnost poluvodičkim materijalima. U ovom slučaju silicij postaje n-tip poluvodiča zbog dodatka elektrona. Ako se siliciju doda galij koji ima 3 valentna elektrona siliciju, dodatni elektron je prihvaćen za stvaranje 4 kovalentne veze između galija i silicija. U tom slučaju ostaje pozitivna šupljina u valentnoj vrpci i ovaj tip poluvodiča naziva se p-tip. Arsen je donator, a galij je akceptor. Prikazano na **slici 2**. [6]

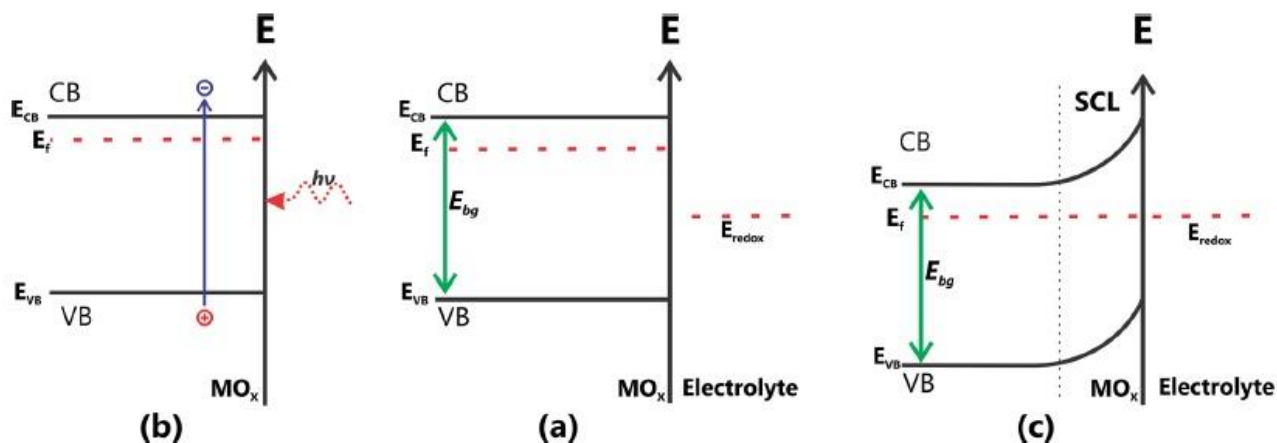


Slika 2. Prikaz strukture a) n-tip b) p-tip poluvodiča. [7,8]

2.2.2. Savijanje vrpce u fotoelektrokemijskom procesu za n-tip poluvodiča

U poluvodičima orbitale atoma su toliko blizu da stvaraju gotovo kontinuirane regije energije koje se nazivaju energetske vrpce elektrona. Kao rezultat poluvodički materijali imaju dvije odvojene energetske zone, a odvojene su zabranjenom zonom. Valentna vrpca je potpuno popunjena elektronima, a vodljiva vrpca je potpuno prazna. Fermijev nivo predstavlja energiju najvišeg popunjenog stanja kod 0 K i nalazi se u zabranjenoj zoni. Kao što je rečeno prije da

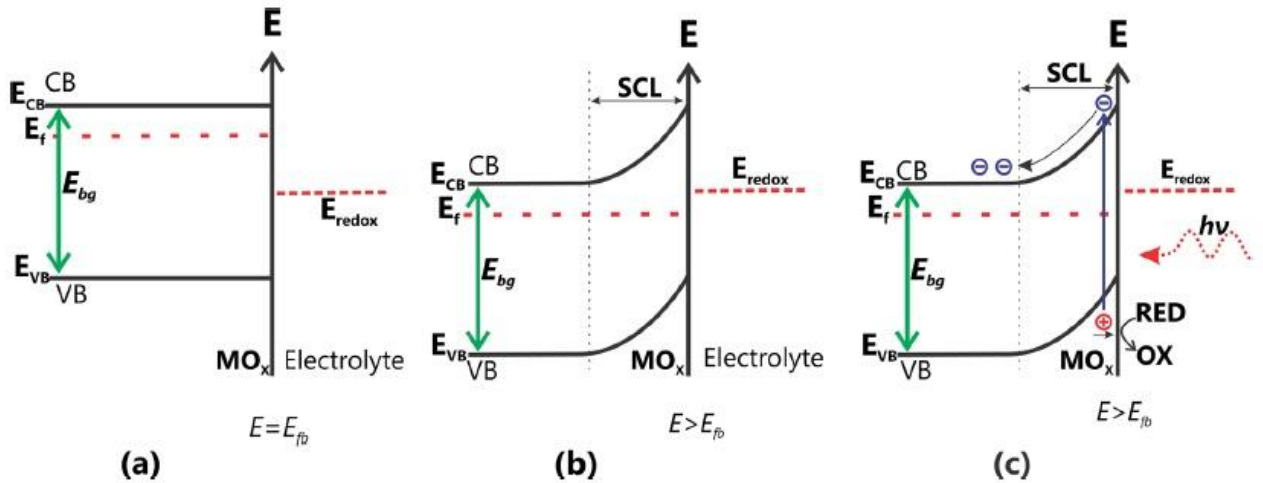
bi poluvodič postao vodljiv potrebna je energija koja bi eksitirala elektron u vodljivu vrpcu, najčešće je to pomoću svjetlosti stvarajući par elektron-šupljina. [9]



Slika 3. Shematski prikaz energetske vrpce u poluvodiču i mehanizam prijenosa naboja fotoekscitacijom. [9]

Na **slici 3** je prikazan fenomen koji se događa u interakciji površine poluvodiča i elektrolita. Prilikom kontakta dolazi do promjena koje utječu na elektrokemijski potencijal i Fermijev nivo poluvodiča kako bi se postigla ravnoteža. Dolazi do savijanja vrpce u poluvodiču i veličina savijanja ovisi o Fermijevim nivoima poluvodiča i elektrolita. U poluvodiču postoji područje unutar kojeg dolazi do savijanja vrpce i ono se naziva sloj prostornog naboja ("space charge layer", SCL). Sloj prostornog naboja je okarakteriziran smanjenim brojem nositelja naboja. Tako u n-tipu poluvodiča dolazi do smanjenja broja elektrona, a u p-tipu poluvodiča dolazi do smanjenja broja šupljina. Do smanjenja broja elektrona i šupljina dolazi uslijed njihovog prijelaza na redoks vrstu u otopini

Pomoću primijenjenog potencijala kontrolira se Fermijev nivo poluvodiča te debljina sloja prostornog naboja i koncentracija nosioca naboja. Ako se na n-tip poluvodiča primijeni potencijal pozitivniji od potencijala zabranjene zone doći će do povećanog savijanja vrpca, elektroni su odvučeni i ostaje višak šupljina na površini (**slika 4 b**). Kada je vanjski potencijal jednak potencijalu ravnih vrpca svi nositelji naboja su neutralizirani rekombinacijom, **slika 4 a**. Prilikom osvjetljenja fotogenerirane šupljine na površini će pojačati oksidaciju reduciranih molekula čiji potencijal je negativniji od valentne vrpce poluvodiča, **slika 4 c**. [9]



Slika 4. Prikaz savijanja vrpce n-tip poluvodiča za a) $E = E_{FB}$, b) $E > E_{FB}$, c) $E > E_{FB}$ uz svjetlo s $h\nu > E_{BG}$. [9]

2.2.3. TiO₂

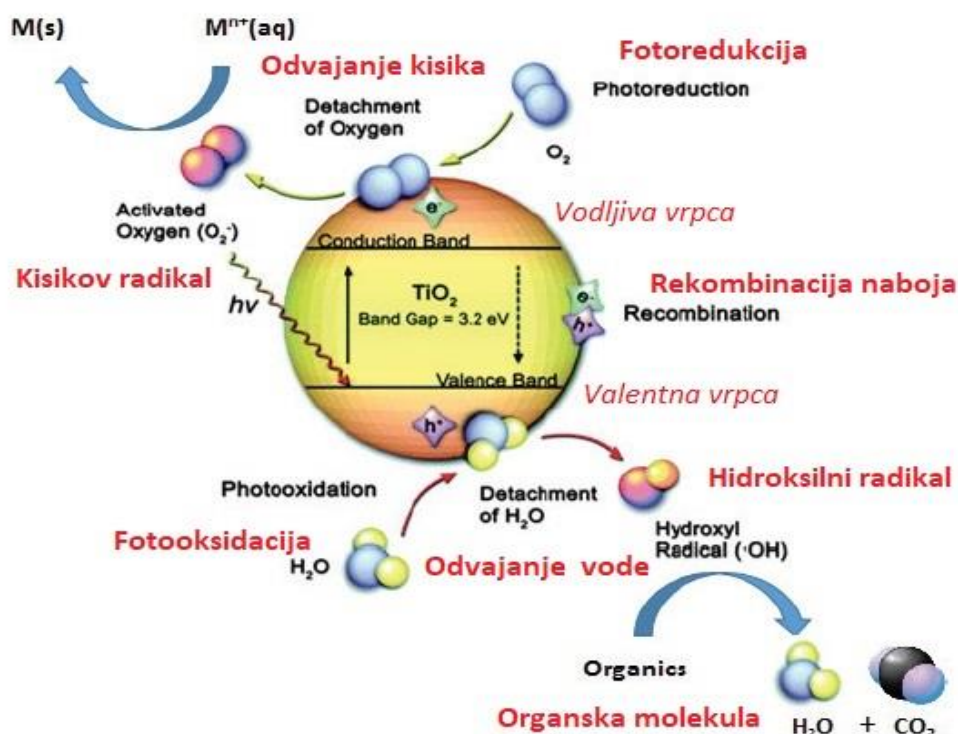
Titanijev(IV) oksid, TiO₂, može postojati 3 kristalnim fazama. Jedna od tih faza je rutil koja je termodinamički stabilna, druga i treća su anatas i brokit koje su metastabilne. TiO₂ je n-tip poluvodiča gdje kisikova slobodna mjesta predstavljaju defekte u kristalu. Kisikova oštećenja ponašaju se kao donori elektrona, stoga materijal sadrži višak elektrona što rezultira povećanjem električne vodljivosti. Prilikom osvjetljenja UV zračenjem TiO₂ pokazuje dobra fotokatalitička svojstva te fotoinduciranu superhidrofilnost. [10] Dobra katalitička svojstva dovode do ubrzane razgradnje organskih onečišćavala koja se nalaze na površini TiO₂. Fotoinducirana superhidrofilnost dovodi do promjena u površinskoj strukturi kristala uslijed difuzije šupljina na površinu gdje one ulaze u interakciju s kisikom te iz navedenog razloga dolazi do disocijativne adsorpcije vode na nastalim defektnim mjestima.

Anatas je najviše istraživani fotokatalizator zbog svoje niske cijene, visoke aktivnosti, kemijske i fotokemijske stabilnosti i biokompatibilnosti. Zbog svoje zabranjene zone koja iznosi 3,2 eV on adsorbira samo UV zračenje i nije pogodan uz VIS zračenje koja je glavna komponenta solarnog spektra. [11]

Adsorpcijom fotona dolazi do ekscitacije elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu čime ostaje pozitivna šupljina u valentnoj vrpce. Naboj može migrirati do katalitičke površine i inicirati redoks reakciju s adsorbansom. Redoks potencijal šupljine je +2,53 V vs. SHE

(standardna vodikova elektroda.) što je dovoljno oksidirajuće da prođe energiju vezanja elektrona u OH^- da stvori hidroksilni radikal u vodi. Kao što je prethodno rečeno $\bullet\text{OH}$ pomaže u oksidaciji organskih molekula. [10]

Glavni nedostatak u korištenju TiO_2 kao fotokatalizatora je brzina rekombinacije elektron-šupljina, međutim primjenom napona ovaj nedostatak se može izbjeći.



Slika 5. Shematski prikaz mehanizma fotoaktivacije TiO_2 . [10]

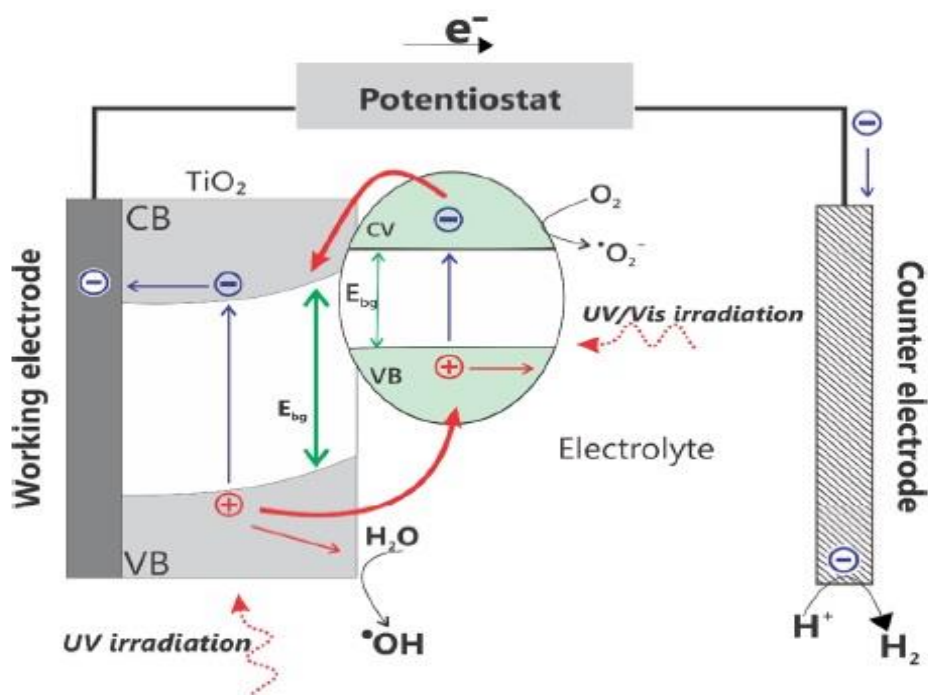
Na **slici 5** je prikazana shema fotoaktivacije TiO_2 gdje dolazi do stvaranja $\bullet\text{OH}$ koji oksidira organske spojeve na vodu i CO_2 i također dolazi do stvaranja mineralnih soli. [10]

Vrpce u fotoelektrokemijskom procesu za TiO_2 kao n-tip poluvodiča ponašaju se prema **slici 4**.

2.2.4. SnS_2

Kositrov(IV) sulfid je poluvodič koji pokazuje fotokatalitička svojstva u vidljivom dijelu spektra. Energija zabranjene zone mu je 2,2 eV do 2,4 eV ovisno o njegovoj strukturi. On ima električna, optička i senzorska svojstva zbog svoje fotovodljivosti i dobar je kandidat za primjenu u fotonaponskim ćelijama i optoelektroničkim uređajima. Proučavano je njegovo djelovanje kao fotokatalizator u kombinaciji s TiO_2 . [11]

Kombinacija dvaju poluvodiča može imati dopunska svojstva i stvoriti novi materijal s optimalnim svojstvima za fotokatalizu s vidljivim svjetlom. Stvaraju se jedinstvene poluvodič-poluvodič spajanja ovisno o strukturi vrpce poluvodiča koja povećavaju raspon adsorpcije svjetlosti i poboljšavaju stvaranje para elektron-šupljina. SnS₂ ima malu zabranjenu zonu, nisku toksičnost i dobru fotostabilnost. [12]



Slika 6. Shematski prikaz mehanizma fotoelektrokemijskog procesa za TiO₂ uparen s poluvodičem osjetljivim na vidljivo svjetlo (SnS₂).

Na **slici 6** prikazana je kombinacija dva poluvodiča s prikladnim energijama valentne i vodljive vrpce što dovodi do prijenosa nositelja naboja s jednog poluvodiča na drugi i smanjenja rekombinacije naboja. Ovisno o energiji zabranjene zone korištenog poluvodiča kompozit može biti aktiviran u vidljivom dijelu spektra ili ne. Prilikom apsorpcije zračenja dolazi do ekscitacije elektrona iz valentne vrpce dodanog poluvodiča u njegovu vodljivu vrpcu i prijenosa tog elektrona u vodljivu vrpcu glavnog poluvodiča. Ovaj prienos naboja smanjuje rekombinaciju i povećava fotokatalitičku djelotvornost. Smanjenje rekombinacije se može dodatno povećati pomoću primijenjenog potencijala koji odvlači elektron preko vanjskog strujnog kruga prema drugoj elektrodi, kao što je prikazano na slici 6. [9]

2.2.5. Grafenov oksid, GO

Grafenov oksid (GO) pokazuje odlična svojstva kao što je topivost u vodi, velika specifična površina, jednostavna mogućnost modifikacije zbog posjedovanja niza funkcionalnih skupina i biološku kompatibilnost. Dodavanjem oksida dolazi do stvaranja zabranjene zone pri čemu GO prelazi iz neluminiscentnog u luminiscentni GO. Epoksi i karboksilne skupine potiču lokaliziranu rekombinaciju naboja elektron-šupljina. GO se dobiva oksidacijom grafita pri čemu iz grafenskog sloja nastaje GO. Oksidacijom se prekida mreža π konjugiranih veza koja je karakteristična za grafen u puno izoliranih sp^2 domena koje su karakteristične za GO. GO ima svojstvo rekombinacije naboja koja daje svjetlost tj. luminiscenciju. Povećanjem domene s sp^2 hibridizacijom dolazi do smanjenja zabranjene zone. Zabranjena zona jednog benzenskog prstena je oko 7 eV, a za 20 aromatskih prstena je 2 eV. Za obične sp^2 domene veličine 2,5-6 nm predviđena veličina zabranjene zone je od 0,58 do 0,24 eV. Funkcionalne grupe koje sadrže kisik, kao hidroksilna, epoksidna i karboksilna prekidaju konjugirani π sustav GO u nezavisne otoke. Stoga prisustvo kisika odnosno stupanj oksidacije grafena utječe na zabranjenu zonu. GO koji sadrži 6,25% kisika ima zabranjenu zonu veličine 0,109 eV, a koji ima 50% 3,004 eV. [13]

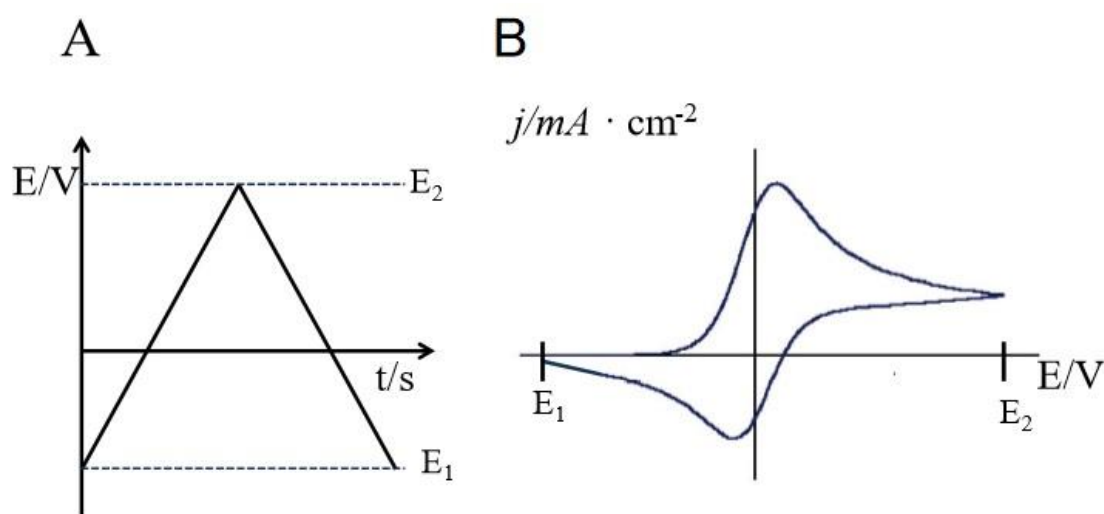
Kada je kompozit s grafenovim oksidom korišten u fotokatalizi, njegov nanokompozit igra ulogu fotokatalizatora, kokatalizatora, elektron akceptora/transportera i fotosenzibilizatora. Kao fotokatalizator pokazuje smanjenje rekombinacije naboja i brzi prijenos naboja. Kao kokatalizator poboljšava separaciju naboja u fotokatalitičkom materijalu zbog svoj niskog redukcijskog potencijala od -0,08 eV što je negativnije od redukcijskog potencijala za $H^+ \rightarrow H_2$. Kao fotosenzibilizator on služi kao akceptor elektrona i transporter i produžuje život fotogeneriranih naboja. [14]

2.3. Elektrokemijske metode

2.3.1. Ciklička voltometrija

Ciklička voltometrija je metoda koja proučava procese koji se događaju na površini elektrode. Zbog njezine jednostavnosti i prilagodljivosti jedna je od prvih metoda koja se koristi u elektrokemiji. U njoj se može prepoznati kapacitivni ili faradejski učinak pri velikom rasponu potencijala. [15]

Voltometrija je analitička metoda koja prati promjenu jakosti struje ovisno o promjeni potencijala. Signal pobude u voltometriji je promjenjivi potencijal koji se dovodi na radnu elektrodu i stvara strujni odziv. Dobiveni strujni odziv naziva se voltamogram. U cikličkoj voltometriji prati se odziv struje između dvije vrijednosti potencijala od početnog potencijala do konačnog i natrag, a dobiveni voltamogram se naziva ciklički voltamogram. Na **slici 7** vidi se promjena potencijala s vremenom u cikličkoj voltometriji (A) i dobiveni voltamogram koji prikazuje promjenu jakosti struje o potencijalu (B). [16]

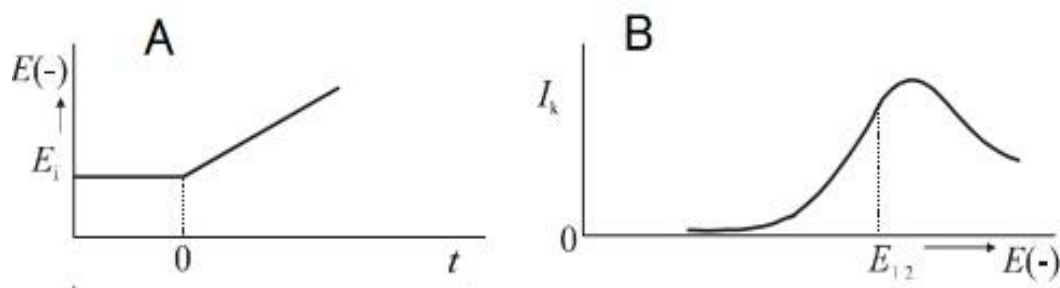


Slika 7. A) Promjena potencijala u ovisnosti o vremenu (signal pobude) , B) Promjena jakosti struje u ovisnosti o promjeni potencijala (signal odziva). [15]

Izmjerena jakost struje je vrijednost faradejskih i ne-faradejskih procesa u sustavu. Faradajeski proces je reakcija koja nastaje na površini elektrode uslijed izmjene elektrona između elektrode i elektrolita. Ne-faradajeski proces je posljedica nabijanja elektrokemijskog dvosloja uslijed promjenom potencijala. Prilikom formiranja dvosloja javljaju se struje koje odgovaraju nabijanju/izbijanju elektrokemijskog dvosloja. [15]

Ciklička voltometrija koristi troelektrodni sustav koji se sastoji od radne elektrode, protuelektrode i referentne elektrode uronjene otopinu elektrolita. Radna elektroda je elektroda kojoj pratimo i mijenjamo potencijal. Referentna elektroda je elektroda stalnog potencijala pomoću koje pratimo promjenu potencijala radne elektrode. Protuelektroda je elektroda koja nam omogućuje tok struje od radne do protuelektrode.

Voltometrija s linearnom promjenom potencijala mijenja potencijala linearno do zadane vrijednosti, ali ga ne vraća nazad kao kod cikličke voltometrije. Na **slici 8** prikazan je signal pobude i signal odziva u voltometriji s linearnom promjenom potencijala.



Slika 8. A) Signal pobude, B) Signal odziva. [16]

2.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancija se običajno mjeri primjenom izmjeničnog potencijala na ćeliju mjereći struju kroz ćeliju. Ako primijenimo sinusoidni potencijal kao pobuđenje, onda je odgovor na taj potencijal signal izmjenične struje. Strujni signal se analizira kao suma sinusoidalnih funkcija odnosno Fourierov niz. [17]

Teorija elektrokemijske impedancije opisuje odziv strujnog kruga na napon ili izmjeničnu struju kao funkciju frekvencije. U strujnom krugu kojim teče istosmjerna struja otpornik je jedini element koji ometa tok elektrona i u tom slučaju vrijedi Ohmov zakon (8). U ovom sustavu frekvencija je jednaka 0. [18]

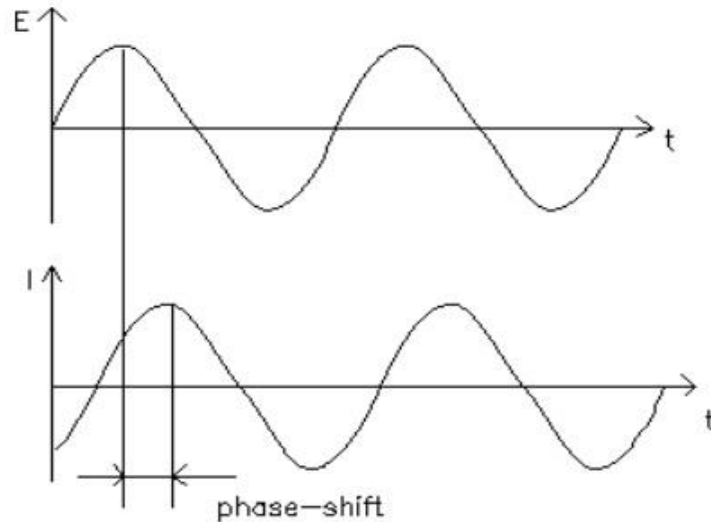
$$E = I \times R \quad (8)$$

U strujnom krugu u kojem teče izmjenična struja otpor u sustavu stvaraju otpornik, induktivitet i kapacitet. Ovdje frekvencija nije jednaka 0 stoga vrijedi jednačba (9).

$$E = I \times Z \quad (9)$$

U obje jednačbe I predstavlja struju, a E predstavlja potencijal. R predstavlja otpor, a Z impedanciju koja je ekvivalent otporu u izmjeničnom krugu. R i Z su otpori u Ohmima. [18]

U linearnom sustavu elektrokemijske impedancije prilikom sinusoidalnog potencijala struja poprima isto sinusoidalni oblik pri istoj frekvenciji, ali su odzivi pomaknuti u fazi. (**slika 9**)



Slika 9. Prikaz pomaka u fazi.

Signal pobude izražava se kao funkcija vremena prikazana u jednadžbi 10.

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (10)$$

E_t je potencijal u vremenu, E_0 je amplituda signala, ω je kutna frekvencija, a t je vrijeme. Dobiveni strujni signal je pomaknut u fazi i ima drugačiju amplitudu od početne struje, jednadžba 11. [17]

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (11)$$

Dobivena impedancija Z sastoji se od realnog i imaginarnog dijela što je prikazano u jednadžbi 12. Realna komponenta je u fazi s referentnom vrijednosti dok imaginarna komponenta je 90° van faze. [18]

$$Z = Z_e + jZ_{im} \quad (12)$$

Vektorskom analizom gdje realna komponenta je x-os, a imaginarna komponenta je y-os možemo strujni i naponski val izraziti kao vektore. Impedancijski vektor je omjer naponskog i strujnog vektora (jednadžba 13). [18]

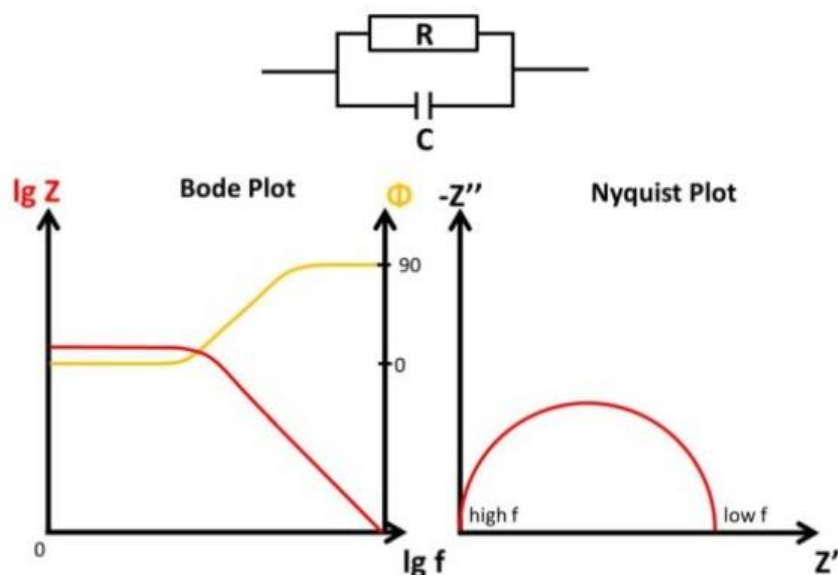
$$Z_{ukupna} = \frac{E_r + jE_{im}}{I_r + jI_{im}} \quad (13)$$

Najčešći impedancijski spektri su Nyquistov i Bodeov prikaz koji su prikazani na **slici 10**. Nyquistov dijagram prikazuje ovisnost $-Z_{im}$ o Z_r , a Bodeov dijagram prikazuje ovisnost $\log|Z|$

o $\log f$ i θ o $\log f$. $|Z|$ predstavlja apsolutnu vrijednost impedancije koja se dobiva po jednadžbi 14.

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_{im}^2} \quad (14)$$

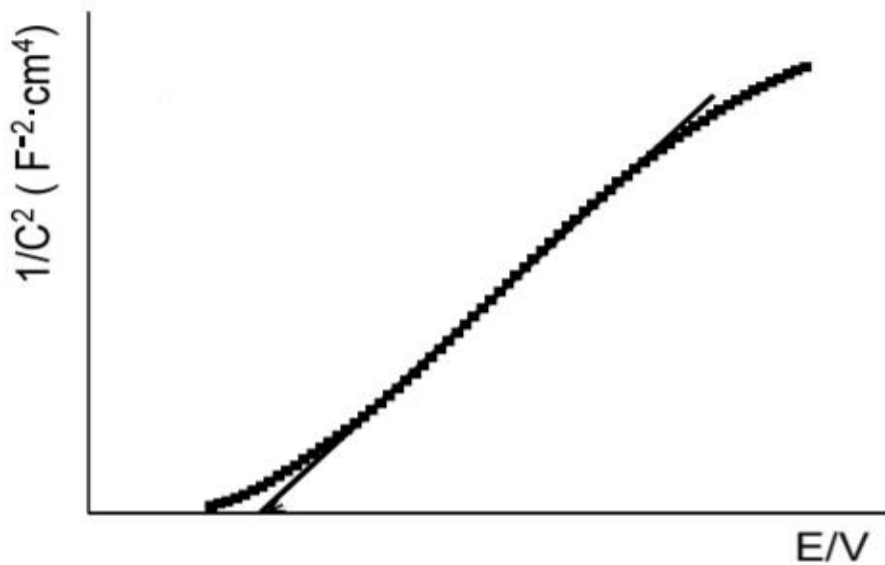
f predstavlja frekvenciju u Hz, a θ je pomak faze u $^\circ$. [18]



Slika 10. Prikaz Bodeova i Nyquistova dijagrama za paralelni spoj otpornika i kondenzatora.[19]

2.3.3. Mott-Schottky analiza

Mott-Schottkyjev dijagram se koristi za elektrokemijsku karakterizaciju poluvodiča. On prikazuje ovisnost kapaciteta dvosloja, C_s^{-2} , o potencijalu elektrode poluvodiča. Prikaz Mott-Schottsky dijagrama dat je na **slici 11**. [20]



Slika 11. Mott-Schottky dijagram. [15]

Parametri dobiveni iz Mott-Schottky jednadžbe opisuju energiju vrpce kod poluvodiča i sloj prostornog naboja. Sloj prostornog naboja se može okarakterizirati odvojeno od međufaznih struktura i procesa u ovisnosti o frekvencijskom rasponu . [20]

Ako je primijenjeni potencijal pozitivniji od potencijala flat-band poluvodiča elektroni izlaze iz poluvodiča u kojem ostaju pozitivne šupljine. Stvara se negativni naboj u elektrolitu i pozitivni naboj na poluvodiču. U tom slučaju poluvodič ima oblik kondenzatora gdje je dobiveni naboj ovisan o primijenjenom potencijalu, prikazano u jednadžbi 15.

$$C = \frac{dQ}{dE} \quad (15)$$

U slučaju koncentrirane otopine elektrolita u kojoj se može zanemariti difuzivni sloj, kapacitet se definira kao serijski spoj dva kapaciteta. Jedan kapacitet karakterizira poluvodič, a drugi elektrokemijski dvosloj na kontaktu poluvodič/elektrolit i kapacitet se dobiva po jednadžbi 16 gdje je C_s , kapacitet sloja prostornog naboja, a C_H , kapacitet Helmholtzovog sloja.

$$C^{-1} = \left(\frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_H} \right) \quad (16)$$

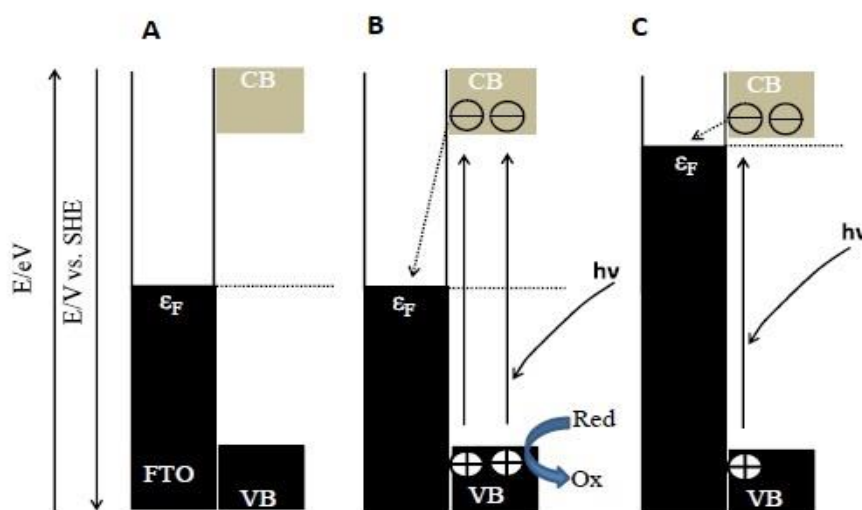
U uvjetima kad se na n-tipu poluvodiča formira sloj prostornog naboja gdje je $C_s \ll C_H$ i gdje se doprinos Helmholtzova sloja kapacitetu može zanemariti dobiva se Mott-Schottky jednadžba (17) za n-tip poluvodiča.

$$\frac{1}{C_s^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (17)$$

U Mott-Schottsky jednadžbi ϵ je dielektrična konstanta poluvodiča, ϵ_0 je dielektrična konstanta vakuumu, k_B je Boltzmannova konstanta, T je temperatura, e je električni naboj elektrona, A je površina poluvodiča, N_D gustoća nosioca naboja, a E i E_{FB} su primijenjeni potencijal i potencijal ravnih vrpce (flat band potential). Mott-Schottsky jednadžba prikazuje ovisnost kapaciteta nabijenog sloja ovisno o primijenjenom potencijalu, također predviđa linearnu ovisnost $1/C_s^2$ o primijenjenom potencijalu, **slika 11**. Ova jednadžba se može koristiti za proračun gustoće nosioca naboja i potencijala ravne vrpce za ispitivani poluvodič. [15]

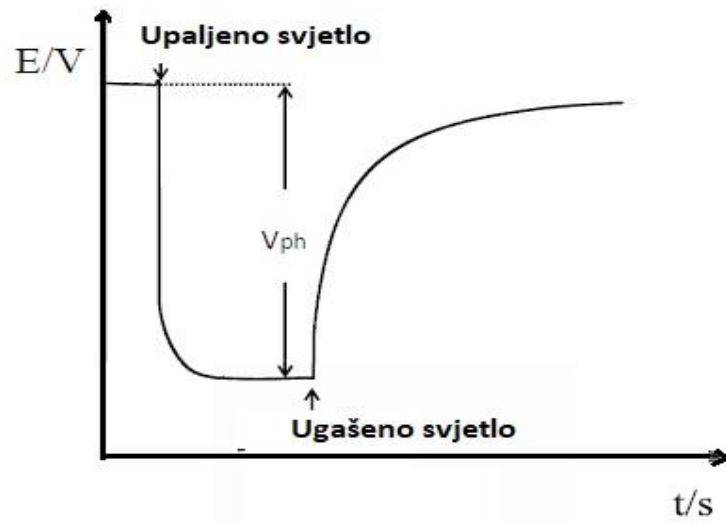
2.3.4. Potencijal otvorenog kruga

Potencijal otvorenog kruga je elektrokemijska metoda koja mjeri potencijal radne elektrode u uvjetima otvorenog kruga u odnosu na referentnu elektrodu. Potencijal se mjeri dok je elektroda neosvijetljena i dok je osvijetljena. Prilikom uranjanja tankog sloja poluvodiča u otopinu elektrolita dolazi do ravnoteže Fermijevog nivoa poluvodiča s otopinom. Prilikom osvijetljenja poluvodiča dolazi do prijenosa naboja, elektrona i pozitivnih šupljina, između popunjene i valentne vrpce materijala. U fotoanodama elektroni su manje reaktivni i više mobilni od šupljina. Dolazi do djelomičnog prijenosa negativnog naboja iz oksidativne matrice na vodljivo stakalce, što rezultira podizanjem Fermijevog nivoa stakalca. Razlika između Fermijevog nivoa stakalca prije i poslije osvijetljenja naziva se fotopotencijal. Nakon osvijetljenja elektroni se rekombiniraju s pozitivnim šupljinama u materijalu (**slika 12**). [15]



Slika 12. Shematski prikaz Fermijevog nivoa poluvodiča u A) mraku B) prilikom osvijetljenja i C) postizanje ravnotežnog stanja prilikom osvijetljenja. [15]

Dobiveni grafički prikaz za potencijal otvorenog kruga u ovisnosti o vremenu prikazan je na slici 13.



Slika 13. Grafički prikaz ovisnosti potencijala otvorenog kruga o vremenu prilikom osvjetljenja. [15]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Kemikalije i otopine

Tablica 1. Popis kemikalija korištenih u eksperimentalnom radu za elektrokemijsku karakterizaciju fotokatalizatora.

Kemikalija	Proizvođač
Diklofenak natrijeva sol, 0,05 mmol/dm ³	Sigma-Aldrich
NaCl, 0,1 mol/dm ³	Lach-Ner

Otopina diklofenaka koncentracije 0,05 mmol/dm³ napravljena je u otopini NaCl koncentracije 0,1 mol/dm³. Sve otopine su napravljene s redestiliranom vodom i kemikalijama analitičkog stupnja čistoće.

3.2. Elektrokemijska karakterizacija

Elektrokemijska karakterizacija fotokatalizatora provedena je metodama linearne polarizacije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije i Mott-Schottky analizom. Ispitane su elektrode kod kojih su fotokatalizatori nanoseni na staklance prevučeno kositrovim (IV) oksidom koji je dopiran fluorom (FTO stakalce). Elektrode su priređene od sljedećih fotokatalizatora:

1. TiO₂, jedan sloj
2. TiO₂/GO, jedan sloj
3. SnS₂, jedan sloj
4. SnS₂/GO, jedan sloj
5. TiO₂/SnS₂, jedan sloj
6. TiO₂/SnS₂/GO, jedan sloj

Svi korišteni uzorci priređeni su u laboratoriju Zavoda za polimerno inženjerstvo.

GO predstavlja grafenov oksid. Svi kompoziti nanoseni su na FTO pločicu.

Prilikom ispitivanja otopina $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaCl služila je kao elektrolit, kao i otopine $0,05 \text{ mmol/dm}^3$, $0,083 \text{ mmol/dm}^3$, $0,143 \text{ mmol/dm}^3$ i $0,222 \text{ mmol/dm}^3$ DCF-a u $0,1 \text{ mmol/dm}^3$ otopini NaCl.

Aparatura koja se koristila prilikom ispitivanja sastojala se od :

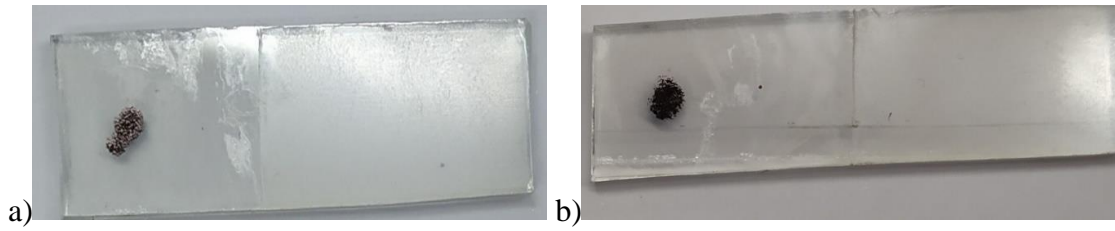
- Osobno računalo
- Potenciostat SP-150 BioLogic Science Instruments
- MA 4850 Iskra
- Multimetar AX-105 AXIO
- Izvor zračenja - LED svjetlo (COB, 50 W, 4400 lm, 6000 K)
- Troelektrodni sustav
- Program za analizu

Troelektrodni sustav sadrži :

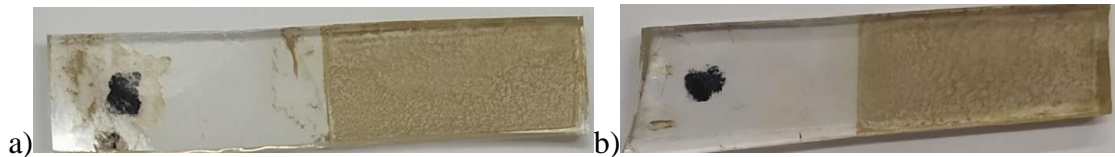
- Radnu elektrodu - TiO_2 , TiO_2/GO , SnS_2 , SnS_2/GO , $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2/\text{GO}$
- Protuelektroda - Pt elektroda
- Referentna elektroda – zasićena kalomel elektroda (ZKE)



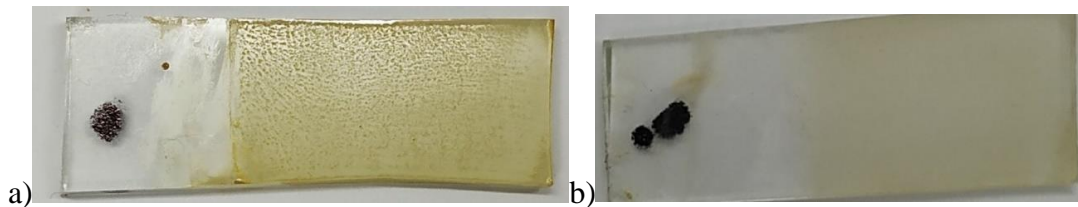
Slika 14. Potenciostat SP-150 BioLogic



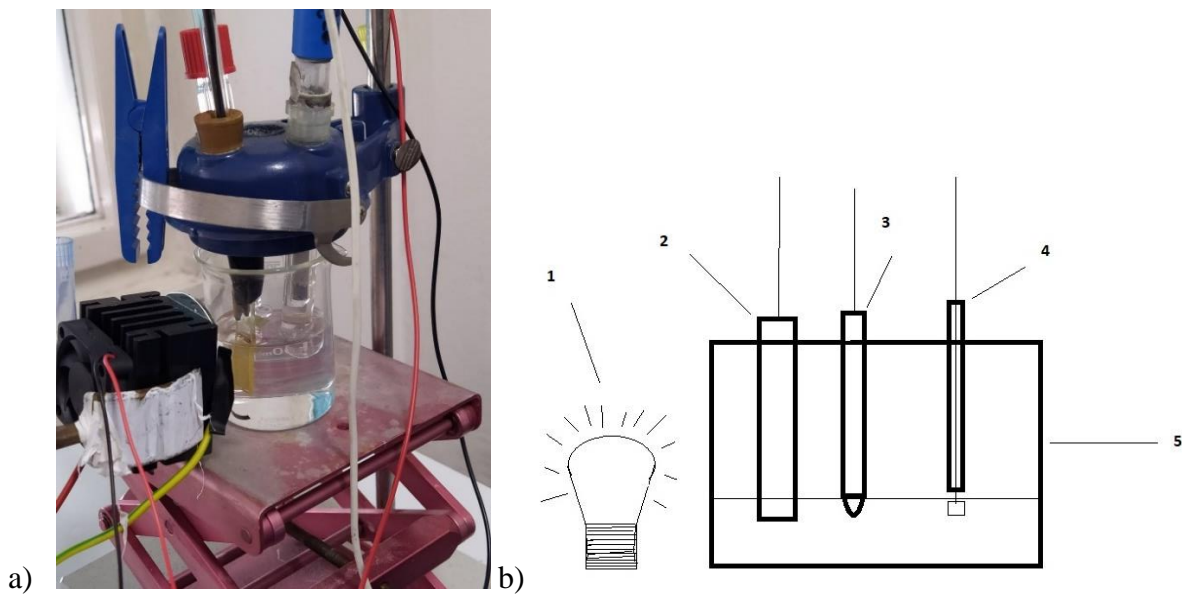
Slika 15. Radne elektrode a) TiO_2 b) TiO_2/GO



Slika 16. Radna elektroda a) SnS_2 b) SnS_2/GO



Slika 17. Radne elektrode a) $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ b) $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2/\text{GO}$



Slika 18. a) Troelektrodni sustav i izvor zračenja, b) shema troelektrodnog sustava : 1 – izvor zračenja (LED), 2 – radna elektroda, 3 – referentna elektroda, 4 – protuelektroda, 5 – ćelija s elektrolitom.

Linearna polarizacija

Prilikom provedbe linearne polarizacije radna elektroda se prethodno održava na potencijalu

-0,5 V 15 s nakon čega se provodi ispitivanje pri uvjetima :

- Brzina promjene potencijala : $v = 20 \text{ mV/s}$
- Početni potencijal : $E_{poc} = -0,5 \text{ V}$
- Konačni potencijal : $E_{kon} = 1,5 \text{ V}$

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Mjerenje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedeno je uz sljedeće uvjete:

- Područje frekvencija od 100 kHz do 10 mHz
- Amplituda pobude potencijala je $\pm 5,0 \text{ mV}$

Mott-Schottky analiza

Uvjeti mjerenja za Mott-Schottky analizu :

- Raspon potencijala : 1 V do -0,5 V
- Područje frekvencija od 3 kHz do 1 Hz
- Amplituda pobude potencijala 5,0 mV

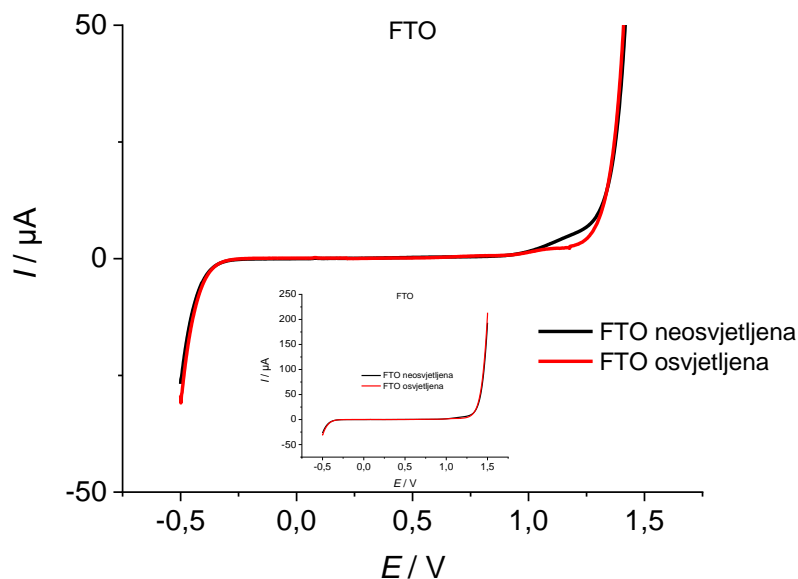
Potencijal otvorenog kruga

Prvih 8 minuta ispitivanja prati se promjena potencijala neosvijetljene elektrode, a nakon toga promjena potencijala osvijetljene elektrode tijekom 14 minuta. Na kraju mjerenja se ponovno prati promjena neosvijetljene elektrode tijekom 8 minuta.

4. Rezultati

4.1. Linearna polarizacija

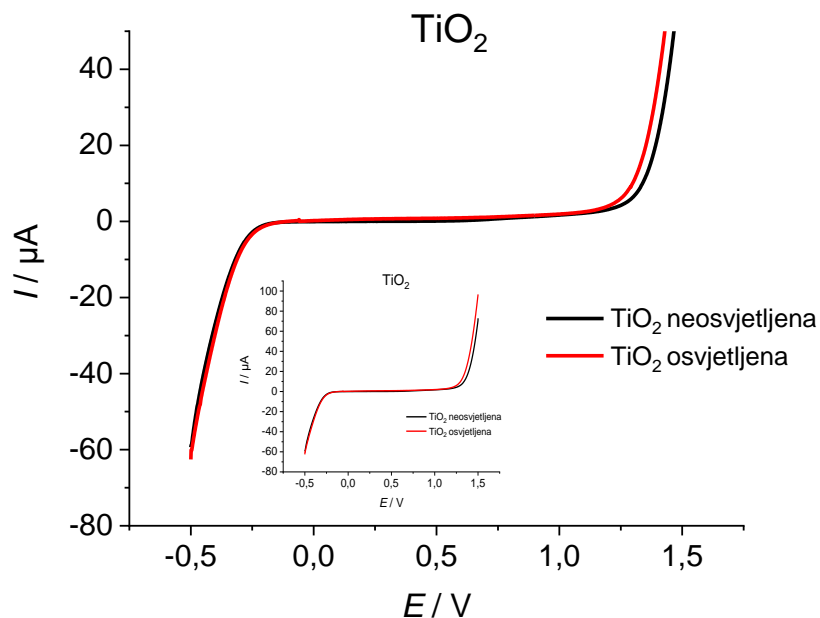
4.1.1. Ispitivanje FTO elektrode



Slika 19. Voltamogram zabilježen za osvijetljenu i neosvijetljenu FTO elektrodu.

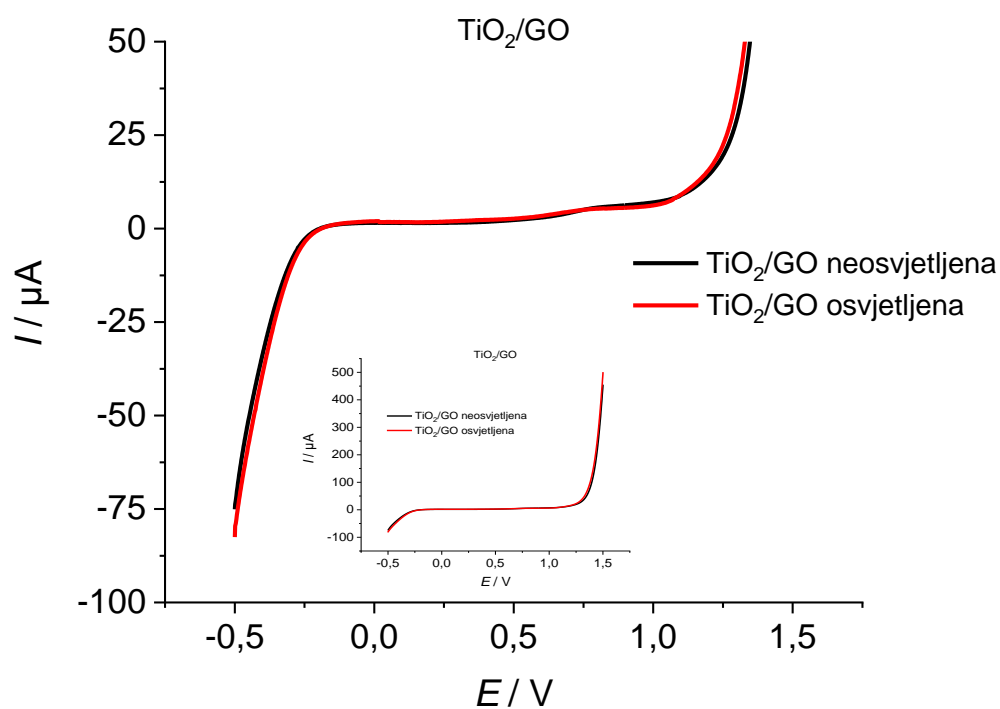
Na **slici 19** prikazan je voltamogram za osvijetljenu i neosvijetljenu FTO elektrodu u otopini $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$. Pratio se odziv struje prilikom promjene potencijala od $-0,5 \text{ V}$ do $1,5 \text{ V}$. Na grafu se vidi da ne dolazi do porasta struje prilikom osvijetljenja pločice i da su struja u širokom području potencijala iznosi oko 0 mA . Do porasta struje dolazi kod potencijala pozitivnijih od $1,0 \text{ V}$ i negativnijih od $-0,5 \text{ V}$, veći je porast anodne struje kao što je prikazano na manjem grafu unutar **slike 19** koji obuhvaća kompletnu anodnu i katodnu struju. Prilikom osvijetljenja s LED svjetlom FTO elektroda ne pokazuje promjene u strujama naspram neosvijetljenog mjerenja.

4.1.2. Ispitivanje TiO_2 i TiO_2/GO elektroda



Slika 20. Voltamogram zabilježen za osvjetljenu i neosvjetljenu TiO_2 elektrodu.

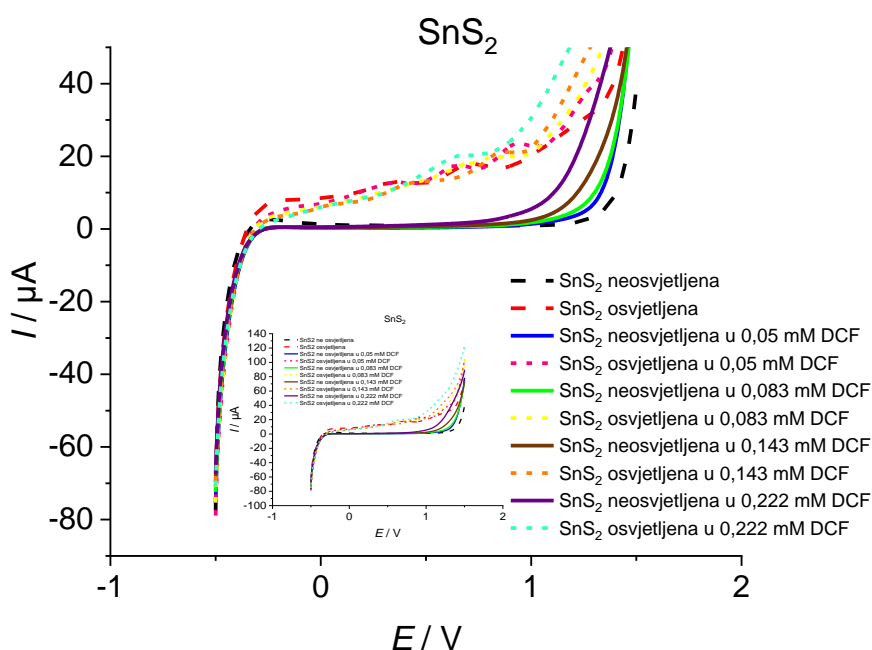
Na **slici 20** prikazan je voltamogram za TiO_2 elektrodu u otopini $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ u uvjetima sa svjetlom i bez svjetla. Pratila se promjena struje u rasponu potencijala od $-0,5 \text{ V}$ do $1,5 \text{ V}$, gdje se vidi da dolazi do porasta struje kod potencijala negativnijih od $-0,25 \text{ V}$ i pozitivnijih $1,25 \text{ V}$. Prilikom osvjetljenja s LED svjetlom TiO_2 ne pokazuje promjene u strujama naspram neosvjetljenog mjerenja.



Slika 21. Voltamogram zabilježen za osvjetljenu i neosvijetljenu TiO_2/GO elektrodu.

Na **slici 21** prikazan je voltamogram za osvjetljene i neosvijetljene TiO_2/GO elektrodu u otopini $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$. Pratila se promjena struje u rasponu potencijala od $-0,5 \text{ V}$ do $1,5 \text{ V}$ pri čemu je uočeno da nije došlo do porasta struje osvjetljenjem elektrode s LED svjetlom. Dolazi do porasta struje kod potencijala negativnijih od $-0,25 \text{ V}$ i pozitivnijih od $1,25 \text{ V}$ pri čemu je značajniji porast anodne struje.

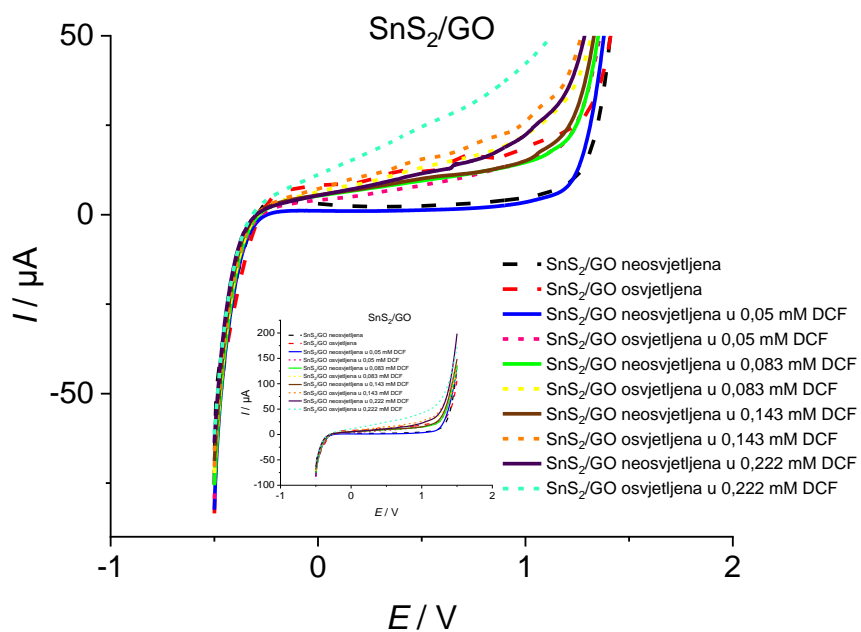
4.1.3. Ispitivanje SnS₂ i SnS₂/GO elektroda



Slika 22. Voltamogram zabilježen za osvjetljenu i neosvijetljenu SnS₂ elektrodu u 0,1 mol/dm³ NaCl bez i s DCF u koncentracijama 0,05 mM, 0,083 mM, 0,143 mM i 0,222 mM.

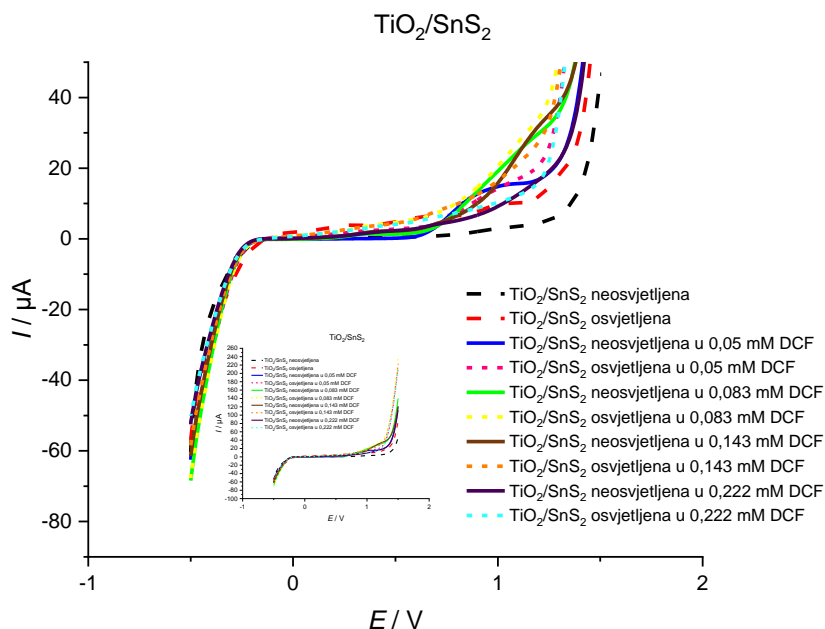
Na **slici 22** prikazan je voltamogram za elektrodu SnS₂ koja se nalazila u otopini 0,1 mol/dm³ NaCl sa i bez DCF različitih koncentracija. Pratila se promjena struje pri promjeni potencijala od -0,5 V do 1,5 V. Kod osvjetljenih elektroda na potencijalima oko 0,5 V formiraju se strujni vrhovi. S porastom koncentracije DCF dolazi do porasta struja. Zapaža se također da osvjetljena elektroda ima veće struje u odnosu na neosvijetljenu elektrodu.

Na **slici 23** prikazan je voltamogram za SnS₂/GO elektrodu u otopini 0,1 mol/dm³ NaCl-a bez i s različitim koncentracijama DCF. Porastom koncentracije DCF raste struja. Zapaža se također da osvjetljena elektroda ima veće struje u odnosu na neosvijetljenu elektrodu.



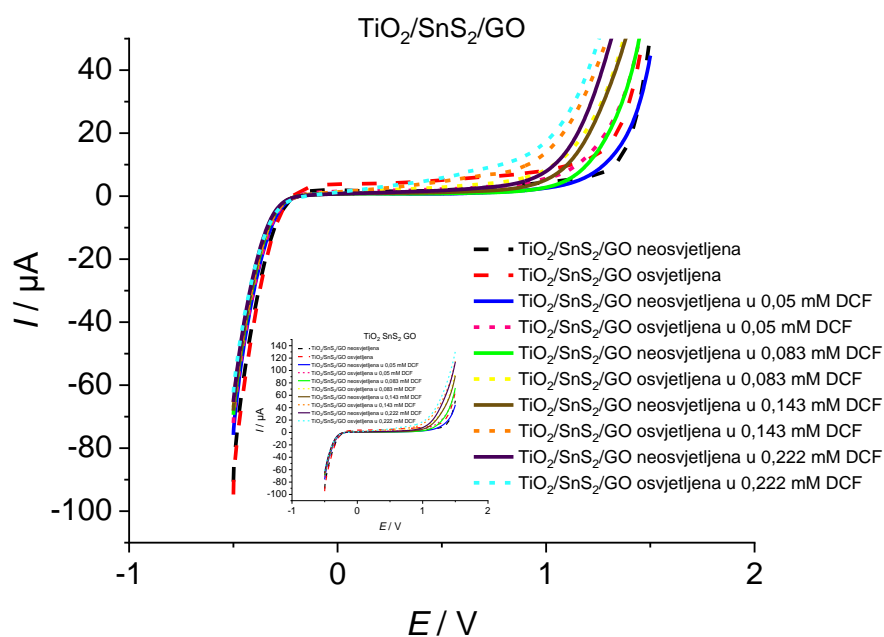
Slika 23. Voltamogram zabilježen za osvjetljenu i neosvjetljenu SnS₂/GO elektrodu u 0,1 mol/dm³ NaCl bez i s DCF u koncentracijama 0,05 mM, 0,083 mM, 0,143 mM i 0,222 mM.

4.1.4. Ispitivanje TiO₂/SnS₂ i TiO₂/SnS₂/GO elektroda



Slika 24. Voltamogram zabilježen za osvjetljenu i neosvjetljenu TiO₂/SnS₂ elektrodu u 0,1 mol/dm³ NaCl bez i s DCF u koncentracijama 0,05 mM, 0,083 mM, 0,143 mM i 0,222 mM..

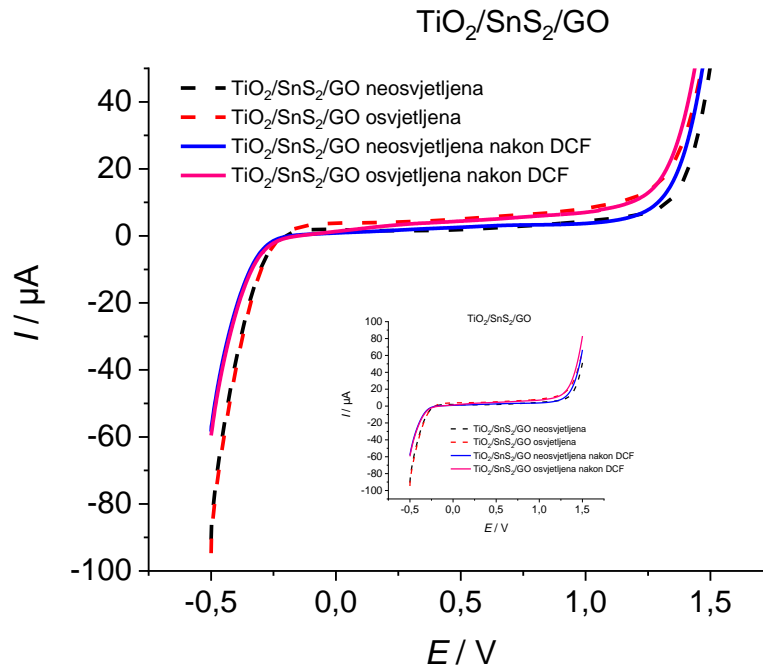
Na **slici 24** prikazan je voltamogram za $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrodu u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ otopini NaCl bez i s različitim koncentracijama DCF. Strujni vrhovi se formiraju oko potencijala od 1 V, a porastom koncentracije DCF rastu dobivene struje. Zapaža se također da osvijetljena elektroda ima veće struje u odnosu na neosvijetljenu elektrodu.



Slika 25. Voltamogram zabilježen za osvijetljenu i neosvijetljenu $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2/\text{GO}$ elektrodu u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaCl bez i s DCF u koncentracijama 0,05 mM, 0,083 mM, 0,143 mM i 0,222 mM.

Na **slici 25** prikazan je voltamogram osvijetljene i neosvijetljene karakteristike $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2/\text{GO}$ elektrode u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ otopini NaCl bez i s različitim koncentracijama DCF. Porastom koncentracije DCF dolazi do porasta struje i formiraju se slabo izraženi strujni vrhovi oko 1 V prilikom osvijetljena elektrode. Zapaža se također da osvijetljena elektroda ima veće struje u odnosu na neosvijetljenu elektrodu.

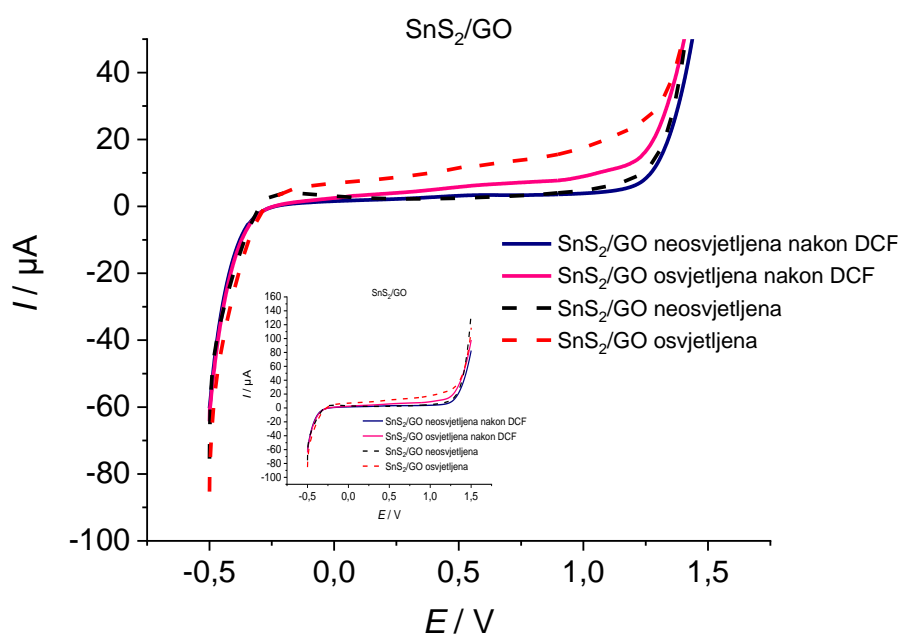
4.1.5. Ispitivanje stabilnosti elektrode



Slika 26. Voltamogram zabilježen za osvjetljenu i neosvijetljenu TiO₂/SnS₂/GO elektrodu u 0,1 mol/dm³ NaCl prije i nakon dodatka DCF.

Kako bi se utvrdila stabilnost TiO₂/SnS₂/GO elektrode provedena je linearna polarizacija u otopini NaCl prije i nakon ispitivanja u DCF. (**slika 26**)

Na **slici 26** vidi se potpuno preklapanja grafova za neosvijetljene i osvjetljene elektrode prije mjerenja s DCF i nakon mjerenja s DCF. Dobiveni rezultat ukazuje na stabilnost elektrode i mogućnost njene ponovne uporabe.

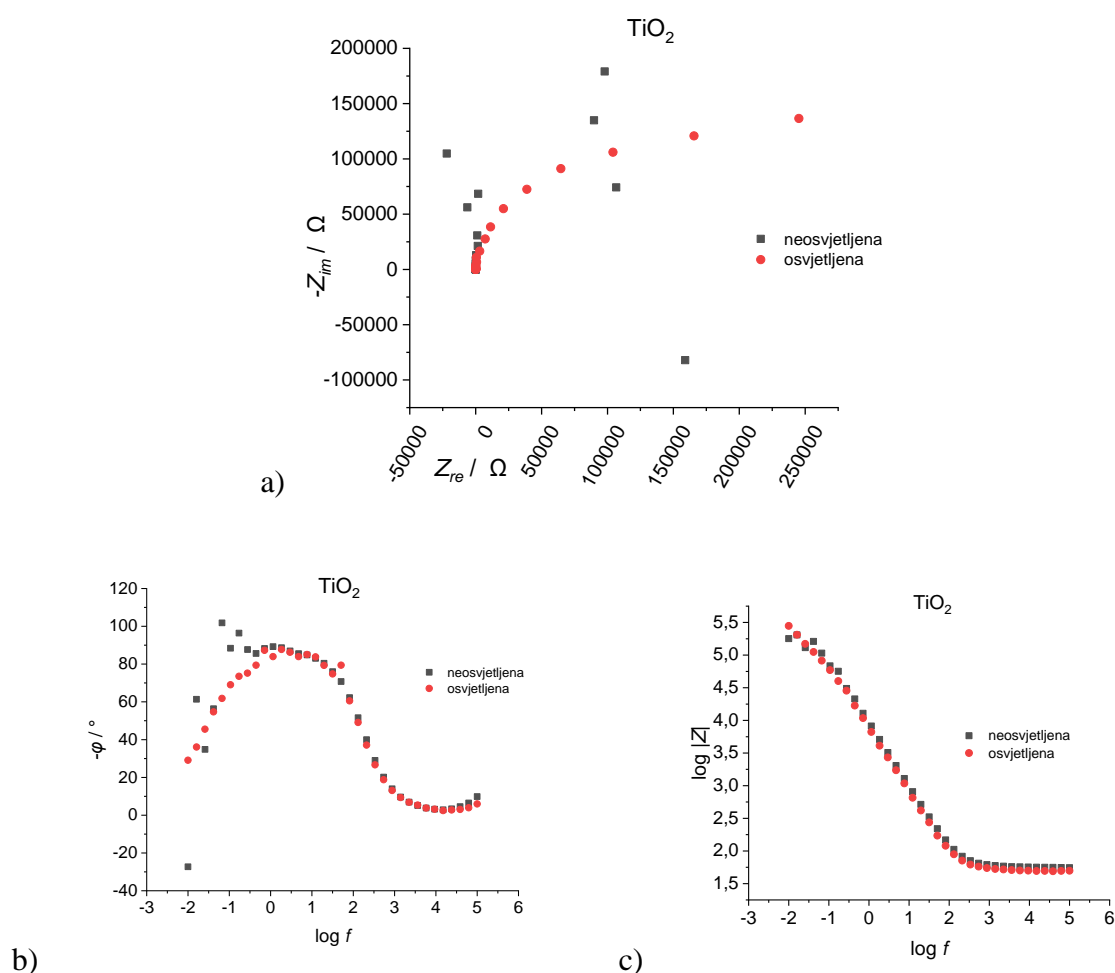


Slika 27. Voltamogram zabilježen za osvjetljenu i neosvjetljenu SnS₂/GO elektrodu u 0,1 mol/dm³ NaCl prije i nakon dodatka DCF.

Na **slici 27** prikazan je voltamogram za SnS₂/GO elektrodu u 0,1 mol/dm³ otopini NaCl. Dolazi do preklapanja neosvjetljenih grafova za elektrodu prije i poslije mjerenja s DCF, a struje su manje za osvjetljenu elektrodu nakon korištenja DCF-a nego prije.

4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

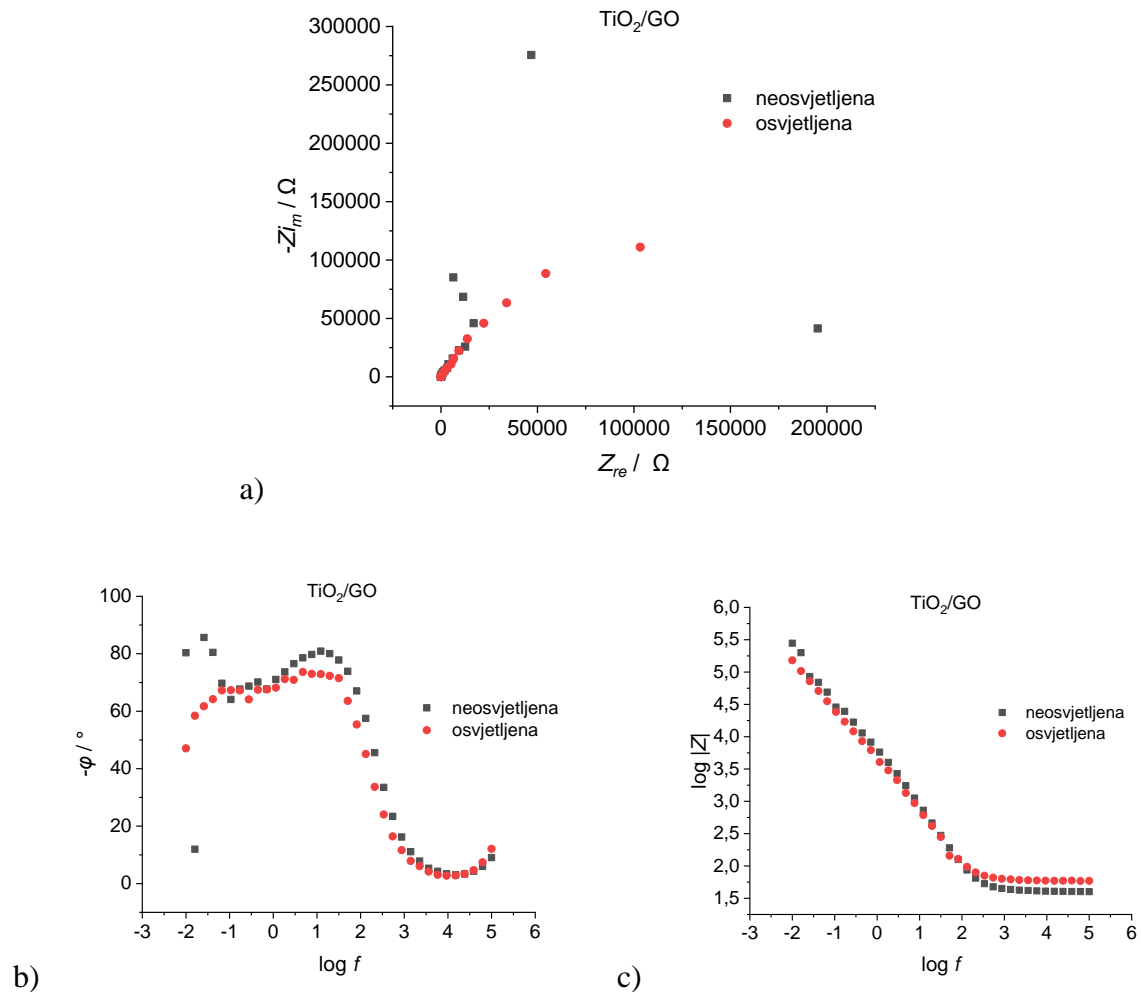
4.2.1. Ispitivanje TiO₂ i TiO₂/GO elektroda



Slika 28. Grafički prikaz impedancijskih odziva za TiO₂ elektrodu a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o frekvenciji, c) Bodeov dijagram ovisnosti $\log |Z|$ o frekvenciji.

Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitana je elektroda TiO₂ u otopini 0,1 mol/dm³ NaCl u prisutnosti svjetla i bez. Na **slici 28 a)** dobiven je Nyquistov dijagram iz kojeg se vidi da dolazi do promjene imaginarni i realne komponente impedancije s promjenom frekvencije i dolazi do formiranja polukruga. Također je vidljivo da prilikom ispitivanja neosvjetljene elektrode dolazi do rasipanja točaka. Na **slici 28 b)** prikazan je Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o frekvenciji, gdje se vidi da smanjenjem frekvencije fazni kut raste do vrijednosti od nekih 90 °, a nakon toga opet opada. Dolazi do preklapanja grafova za neosvjetljenu i osvjetljenu elektrodu. Vrijednosti faznog kuta oko 0° predstavljaju otpor, a

vrijednosti faznog kuta iznad nule predstavljaju kapacitet. Na **slici 28 c)** prikazan je Bodeov dijagram ovisnosti $\log|Z|$ o frekvenciji i prikazuje 2 linearne ovisnosti. Linearna ovisnost s nagibom 0 posljedica je ohmskog otpora dok je linearna ovisnost s nagibom -1 posljedica kapacitivnog svojstva.

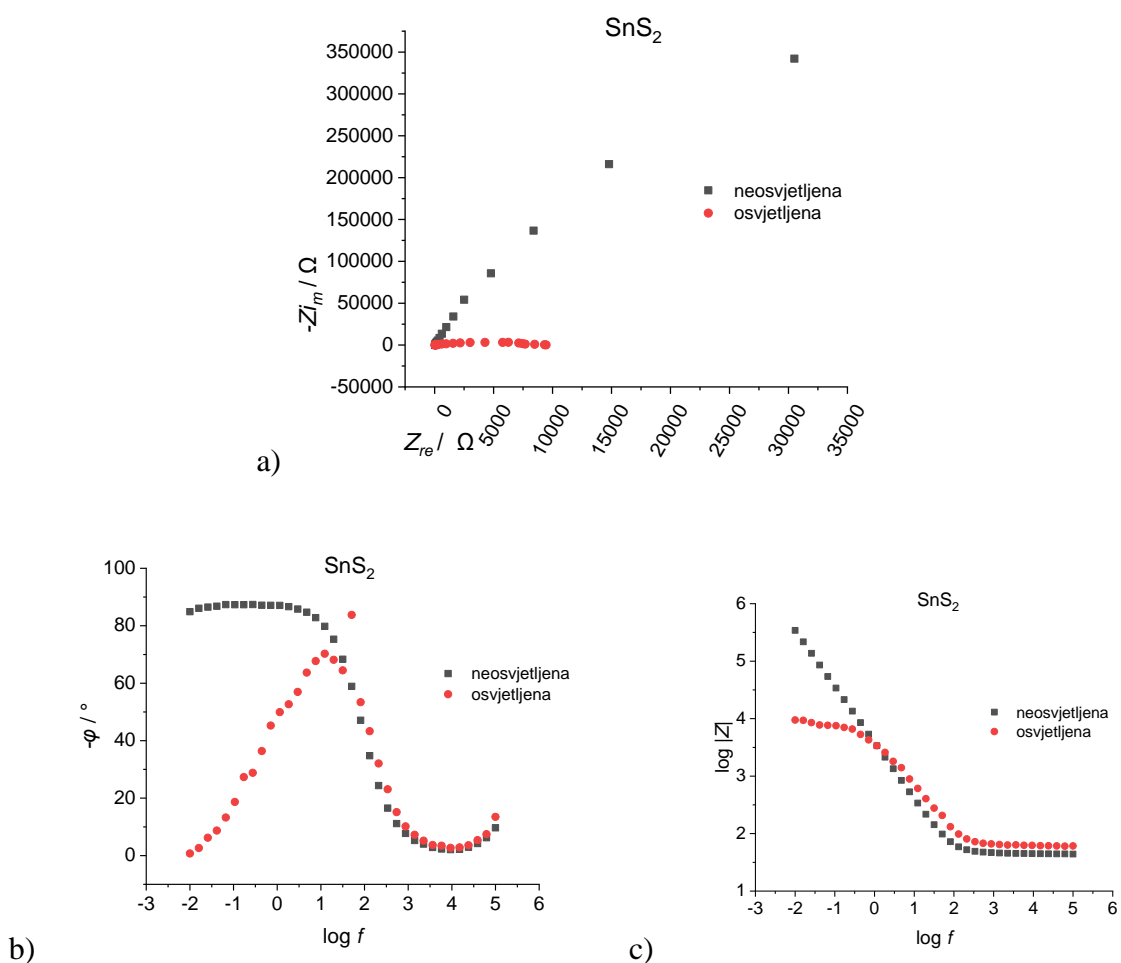


Slika 29. Grafički prikaz impedancijskih odziva za TiO₂ GO elektrodu a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o frekvenciji, c) Bodeov dijagram ovisnosti $\log|Z|$ o frekvenciji.

Na **slici 29 a)** dobiven je Nyquistov dijagram iz kojeg se vidi da dolazi do promjene realne i imaginarnе komponentne impedancije s promjenom frekvencije i dolazi do formiranja oblika polukruga. Točke za neosvijetljenu elektrodu se rasipaju. Na **slici 29 b)** vidljive su dvije vremenske konstante jer dolazi do porasta faznog kuta, zatim pada faznog kuta te ponovnog

porasta. Dvije vremenske konstante ukazuju da se u sustavu javljaju osim otpora elektrolita i dvije dodatne otporne komponente. Postoji mala razlika u faznom kutu za osvijetljenu i neosvijetljenu karakteristiku. Na **slici 29 c)** uočava se značajno preklapanje $\log|Z|$ za osvijetljenu i neosvijetljenu elektrodu. Zapažaju se dvije linearne ovisnosti koje predstavljaju komponente kapaciteta i ohmskog otpora.

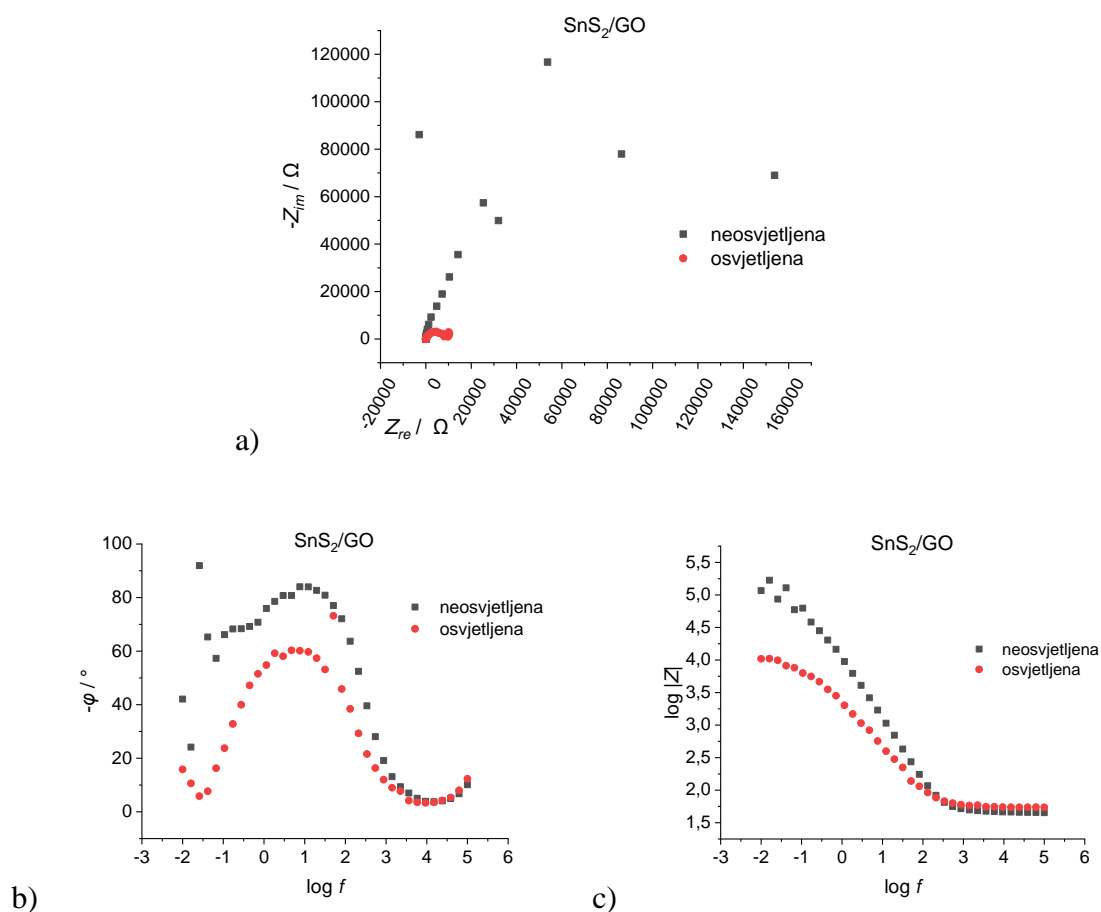
4.2.2. Ispitivanje SnS₂ i SnS₂/GO elektroda



Slika 30. Grafički prikaz impedancijskih odziva za SnS₂ elektrodu a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o frekvenciji, c) Bodeov dijagram ovisnosti $\log |Z|$ o frekvenciji.

Na **slici 30 a)** vidi se promjena realne i imaginarne komponente impedancije s promjenom frekvencije. Vrijednosti dobivene za osvijetljenu elektrodu su puno manje nego vrijednosti dobivene za neosvijetljenu elektrodu. Oba grafova pokazuju formiranje polukruga. Na **slici 30**

b) dolazi do porasta faznog kuta smanjenjem frekvencije. Za neosvijetljenu elektrodu maksimum faznog kuta je oko 90° i daljnjim smanjenjem frekvencije ostaje linearan. Za osvijetljenu elektrodu maksimum faznog kuta je oko 70° i dolazi do naglog pada kuta smanjenjem frekvencije. Iz faznog kuta se uočava jedna vremenska konstanta. Na **slici 30 c)** dolazi do preklapanja grafova sve do vrijednosti $\log |Z|$ od oko 4 gdje za osvijetljenu elektrodu vrijednosti $|Z|$ postaju skoro konstantne, a za neosvijetljenu elektrodu nastavlja rasti. Za neosvijetljenu elektrodu postoje dvije linearne ovisnosti za otpor i kapacitet, a kod osvijetljene elektrode postoje 3 linearne ovisnosti za ohmski otpor, kapacitet i polarizacijski otpor.

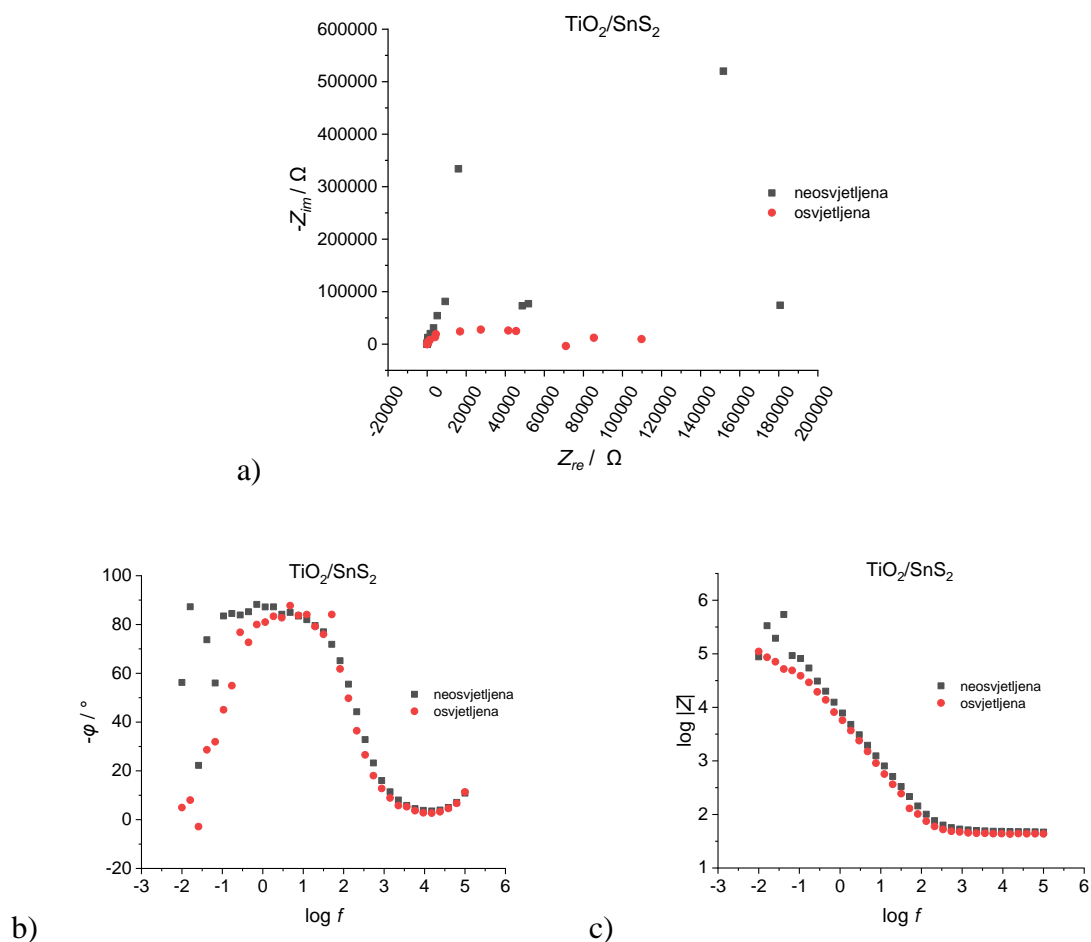


Slika 31. Grafički prikaz impedancijskih odziva za SnS₂/GO elektrodu a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o frekvenciji, c) Bodeov dijagram ovisnosti $\log |Z|$ o frekvenciji.

Na **slici 31 a)** vidi se promjena realne i imaginarnе komponente impedancije s promjenom frekvencije. Vrijednosti dobivene za osvijetljenu elektrodu su puno manje nego vrijednosti

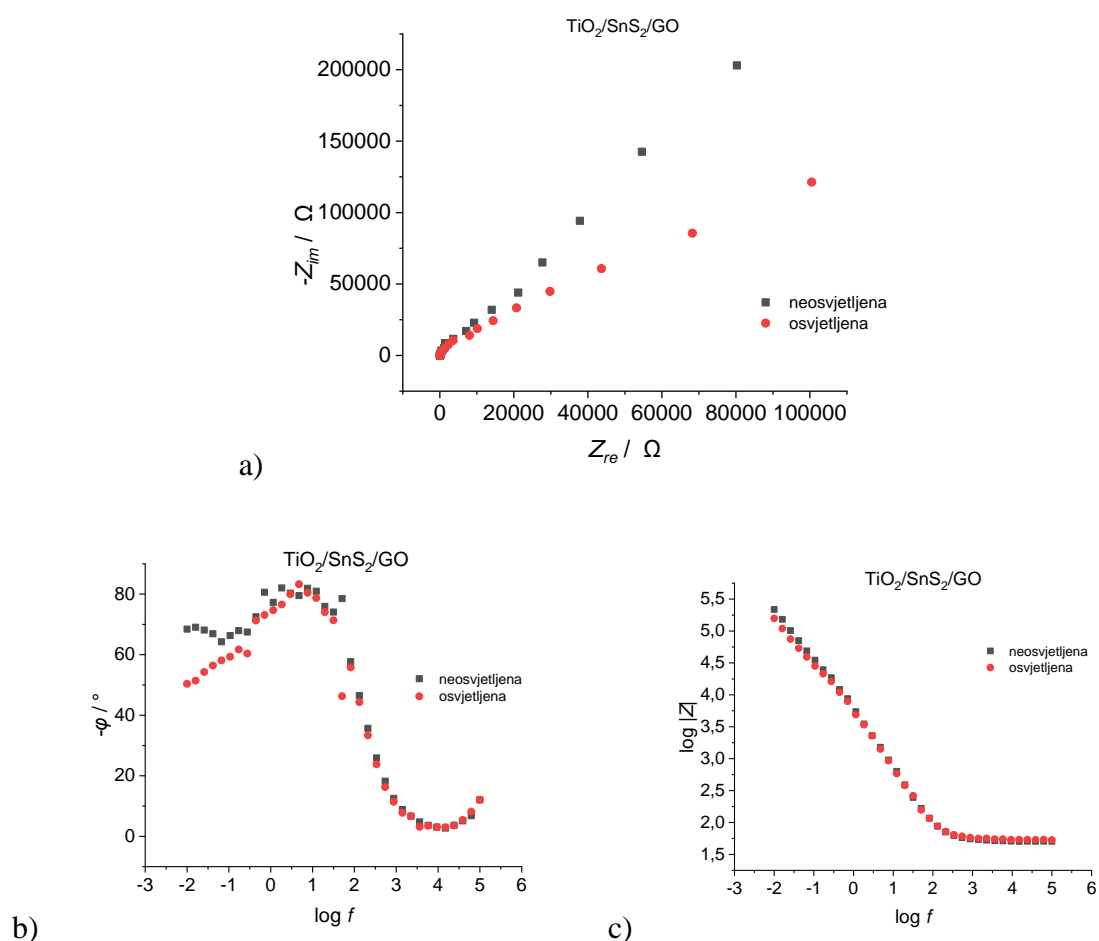
dobivene za neosvijetljenu elektrodu. Oba grafova pokazuju formiranje polukruga. Na **slici 31 b)** dolazi do porasta faznog kuta smanjenjem frekvencije. Za neosvijetljenu elektrodu maksimum faznog kuta je oko 90° i daljnjim smanjenjem frekvencije počinje padati. Za osvijetljenu elektrodu maksimum faznog kuta je oko 60° i dolazi do naglog pada kuta smanjenjem frekvencije. Iz faznog kuta se uočavaju dvije vremenske konstante. Na **slici 31 c)** uočava se preklapanje ovisnosti $\log|Z|$ sve do vrijednosti od oko 2 gdje za osvijetljenu elektrodu vrijednosti $|Z|$ raste manjim nagibom nego za neosvijetljenu. Iz dobivenog odziva je teško razlučiti točan broj linearnih ovisnosti za $\log|Z|$.

4.2.3. Ispitivanje $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2/\text{GO}$ elektroda



Slika 32. Grafički prikaz impedancijskih odziva za $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrodu a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o frekvenciji, c) Bodeov dijagram ovisnosti $\log|Z|$ o frekvenciji.

Na **slici 32 a)** vidi se promjena realne i imaginarne komponente impedancije s promjenom frekvencije. Vrijednosti dobivene za osvijetljenu elektrodu su manje nego vrijednosti za neosvijetljenu elektrodu. Oba grafa prikazuju formiranje polukruga. Na **slici 32 b)** dolazi do porasta faznog kuta smanjenjem frekvencije. Za neosvijetljenu i osvijetljenu elektrodu maksimum faznog kuta je oko 90° , a daljnjim smanjenjem frekvencije vrijednosti počinju padati. Iz faznog kuta se uočava jedna vremenska konstanta. Na **slici 32 c)** dolazi do preklapanja grafova. Iz ovisnosti $\log|Z|$ o frekvenciji uočavaju se dvije linearne ovisnosti koje predstavljaju ohmski otpor i kapacitet. U Bodeovom dijagramu razlika za osvijetljenu i neosvijetljenu elektrodu se uočava u području niskih frekvencija.

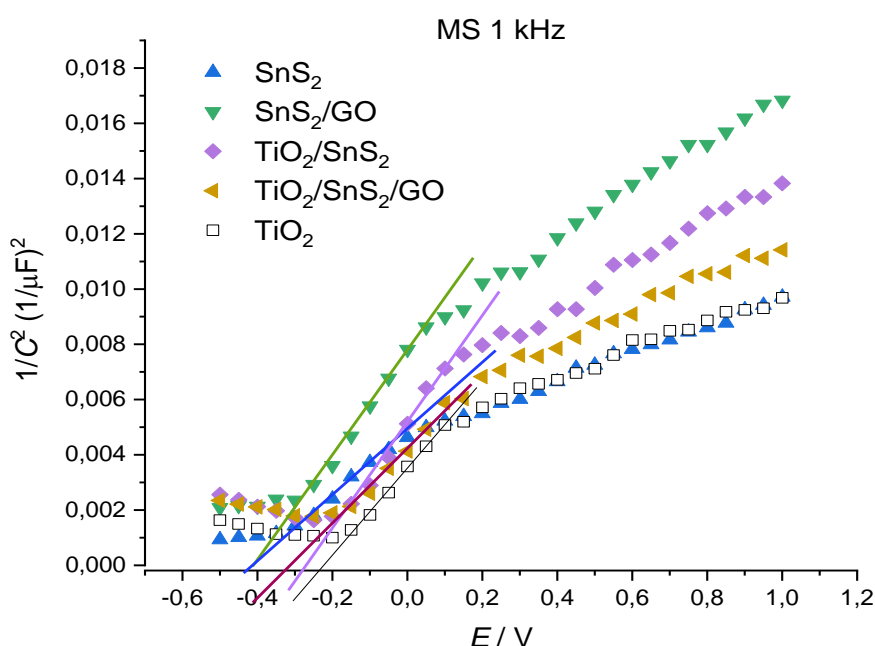


Slika 33. Grafički prikaz impedancijskih odziva za $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2/\text{GO}$ elektrodu a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o frekvenciji, c) Bodeov dijagram ovisnosti $\log |Z|$ o frekvenciji.

Na **slici 33 a)** vidi se promjena realne i imaginarne komponente impedancije s promjenom frekvencije. Vrijednosti dobivene za osvijetljenu elektrodu su manje nego vrijednosti za

neosvijetljenu elektrodu. Oba grafa prikazuju formiranje polukruga. Na **slici 33 b)** dolazi do porasta faznog kuta smanjenjem frekvencije. Za neosvijetljenu i osvijetljenu elektrodu maksimum faznog kuta je oko 90° , a daljnjim smanjenjem frekvencije vrijednosti padaju. Iz faznog kuta se uočavaju dvije vremenske konstante. Na **slici 33 c)** dolazi do preklapanja grafova. Ovisnost $\log|Z|$ o frekvenciji zabilježena na **slici 33 c)** prikazuju dvije linearne ovisnosti koje predstavljaju ohmski otpor i kapacitet.

4.3. Mott-Schottky analiza



Slika 34. Grafički prikaz Mott-Schottsky analize za sve ispitivane elektrode pri frekvenciji od oko 1 kHz.

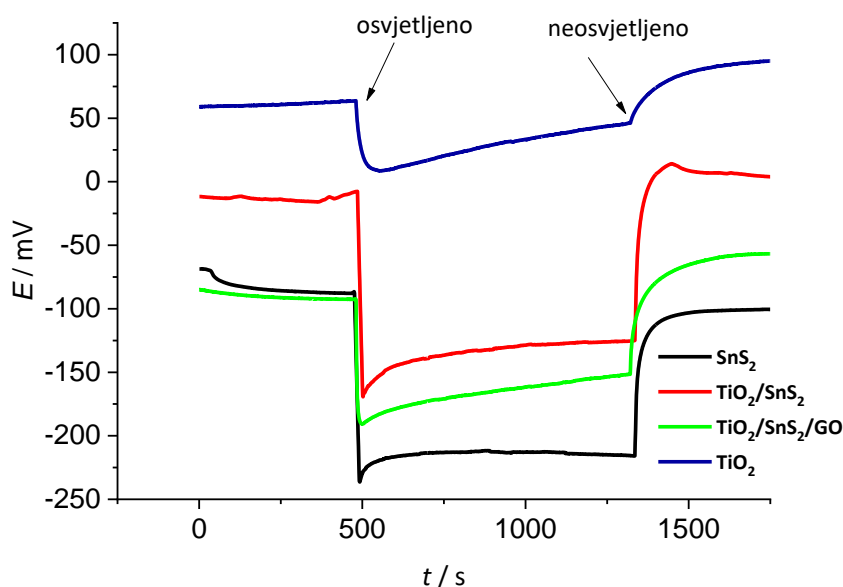
Na **slici 34** prikazani su grafovi za Mott-Schottsky analizu pri frekvenciji od 1 kHz za elektrode ispitivanih kompozita. Prikazuje ovisnost $1/C^2$ dobiveno iz jednadžbe 17 o potencijalu. Mjerenje se provodilo u otopini $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$. Linearni dio grafova su pozitivnog nagiba i s time zaključujemo da se radi o n-tipu poluvodiča. Pravci povučeni iz linearnog dijela grafa koji siječe x-os predstavljaju potencijal ravnih vrpca. Potencijali ravnih vrpca su izračunati u tablici 2 i vidljivo je da SnS_2 ima najnegativniju vrijednosti, a TiO_2 najpozitivniju. Potencijali ravnih vrpca su izračunati preko jednadžbe 18.

$$E = E_{FB} + \frac{k_B T}{e} \quad (18)$$

Tablica 2. Dobivene vrijednosti potencijala ravnih vrpca iz grafičkog prikaza na **slici 34**.

	E_{FB} / V
TiO₂	-0,245
SnS₂	-0,435
SnS₂/GO	-0,435
TiO₂/SnS₂	-0,315
TiO₂/SnS₂/GO	-0,335

4.4. Potencijal otvorenog kruga



Slika 35. Grafički prikaz promjene potencijala s vremenom za elektrode TiO₂, SnS₂, TiO₂/SnS₂ i TiO₂/SnS₂/GO.

Na **slici 35** je prikazan grafički prikaz promjene potencijala otvorenog kruga s vremenom za TiO₂, SnS₂, TiO₂/SnS₂ i TiO₂/SnS₂/GO elektrode u otopinama 0,1 mol/dm³ NaCl. Na grafu je vidljivo da elektroda s čistim TiO₂ pokazuje najveće potencijale otvorenog kruga, a elektroda SnS₂ pokazuje najniže vrijednosti potencijala otvorenog kruga. Elektrode TiO₂/SnS₂ i TiO₂/SnS₂/GO nalaze se između dobivenih vrijednosti za elektrode TiO₂ i SnS₂. Vidljivo je da dodatkom GO dobivamo niže potencijale od vrijednosti potencijala za TiO₂/SnS₂.

5. Rasprava

Farmaceutici imaju veliki utjecaj na vodeni okoliš gdje uzrokuju ekološke rizike te ugrožavaju živa bića. Zbog toga je potreban razvoj inovativnih i praktičnih tretmana obrade voda koje će biti djelotvorne u uklanjanju farmaceutika. Elektrokemijska fotokatalitička oksidacija je jedna od obećavajućih tehnika zbog svoje jednostavnosti i kombinacije fotokatalitičkih i elektrokemijskih procesa. Rekombinacija fotogeneriranih parova elektron-šupljina smanjuje se primjenom vanjskog potencijala čime se poboljšava degradaciju farmaceutika. [21]

Poluvodički fotokatalizator se intenzivno proučavaju i koriste u tretmanu obrade otpadnih voda, sanaciji okoliša, pretvorbi energije, proizvodnji vodika i sintetskih organskih molekula.

TiO₂ je često korišten kao fotokatalitički materijal zbog svoje ne-toksičnosti, visoke stabilnosti, niske cijene i visokog oksidacijsko-redukcijskog potencijala. Njegov nedostatak je velika rekombinacija naboja koja mu ograničava praktično korištenje. Da bi se poboljšala separacija naboja najčešće se priređuju kompozitni materijali temeljeni na TiO₂. [22] Tu spadaju kompoziti oksid/sulfid, oksid/plemeniti metal, sulfid/grafen, oksid/grafen, sulfid/g-C₃N₄ i oksid/g-C₃N₄. Ograničavajući faktori u procesu fotokatalize su slabi odziv uslijed zračenja u području vidljivog spektra i slabi prijenos elektrona, visoka rekombinacija fotogeneriranog para elektron-šupljina i slaba fotostabilnost. Stoga se kontinuirano pokušavaju razviti novi materijali kako bi se dobili visoko efikasni kompozitni fotokatalizatori. [23]

U ovom radu je korišten kompozit TiO₂/SnS₂, te kompozit TiO₂/SnS₂/GO. Razlog korištenja SnS₂ je njegova apsorpcija u vidljivom dijelu spektra i smanjenje rekombinacije elektron/šupljina kod TiO₂. GO je upotrijebljen kako bi se dodatno smanjila rekombinacija elektron/šupljina i samim time poboljšao proces fotokatalize.

SnS₂ sa zabranjenom zonom veličine 2,2-2,35 eV pokazuju dobru stabilnost u kiselim i neutralnim vodenim otopinama i oksidativnu i termalnu stabilnost na zraku zbog čega ima dobra svojstva kao fotokatalizator osjetljiv na vidljivu svjetlost. On ima slojevitou strukturu s velikom specifičnom površinom, s čime povećava aktivna mjesta za reakciju i poboljšava fotokatalitičku aktivnost. SnS₂ je pokazao veliku aktivnost u heterogenim katalizatorima [23], a istraživan je i kao kompozitni fotokatalizator [24].

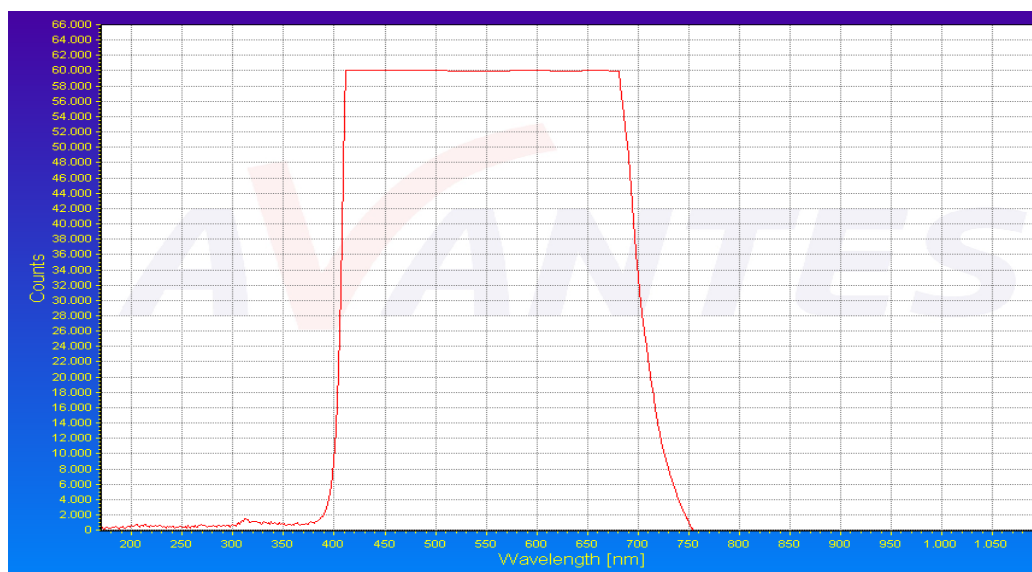
Grafen kao jednoslojni materijal koji privlači pozornost u fotokatalizi zbog svojih optičkih svojstva, izvrsne mobilnosti elektrona, dobre fotostabilnosti i velike specifične površine. U

ovom radu je korišten GO kod kojeg je smanjena električna provodnost u odnosu na grafen, ali je zadržana velika površina. Zbog defekata u strukturi GO elektroni nisu potpuno delokalizirani i u energetskim nivoima postoji zabranjena zona. Kontrolom stupnja oksidacije moguće je kontrolirati širinu zabranjene zone i Fermijev nivo te usklađivati vrpce GO s vrpčama poluvodiča.

Kombiniranjem svojstva SnS_2 , TiO_2 i GO očekuje se fotokatalizator s visokom djelotvornosti i fotostabilnosti koji bi mogao pronaći praktičnu primjenu u uklanjanju onečišćavala u okolišu. [21]

Elektrode korištene u ovom radu priređene su na način da je nano-strukturirani kompozit dobiven sol-gel metodom nanesen na FTO stakalce metodom rotacijskog nanošenja. [25] Stoga je u prvom koraku ispitivanja metodom linearne polarizacije okarakterizirana sama podloga odnosno FTO stakalce (**slika 19**). Utvrđeno je da nema razlike u odzivu osvijetljene i neosvijetljene elektrode. Stoga se može zaključiti da sama podloga neće utjecati na odziv tijekom ispitivanja. Nagli porast struje kod negativnih potencijala odgovaraju reakciji razvijanja vodika dok porast struje zabilježene u području pozitivnih potencijala odgovara reakcijama razvijanja kisika i klora. Nagli porasti struje kod negativnih i pozitivnih potencijala su zabilježeni gotovo kod svih ispitivanja.

Na FTO stakalce je nanesen nano-strukturirani TiO_2 priređen hidrotermalnim postupkom (**slika 15a**). Prilikom ispitivanja metodom linearne polarizacije na **slikama 20 i 21** vidljivo je da za elektrode TiO_2 i TiO_2/GO ne dolazi do porasta struje prilikom osvijetljenja elektrode svjetlećom diodom (LED lampom). Takvo ponašanje je i očekivano s obzirom da TiO_2 nije aktivan u vidljivom dijelu spektra koje odgovara zračenju LED lampe. Na **slici 36** vidljiv je spektar zračenja karakterističan za svjetleću diodu čije zračenje se javlja u području valnih duljina od 400 do 750 nm, a oko 325 nm zabilježena je apsorbancija jako malog intenziteta.



Slika 36. Spektar zračenja karakterističan za svjetleću diodu koja je korištena tijekom eksperimenta.

U kompozitima $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2/\text{GO}$ na **slikama 24** i **25** vidljivo je da veće struje ima $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ jer vjerojatno dolazi do smanjenog prodora vidljive svjetlosti do SnS_2 zbog prisutnosti GO.

Na **slici 22** se nalazi odziv dobiven tijekom linearne polarizacije SnS_2 u otopini s farmaceutikom DCF različitih koncentracija i u čistoj otopini. Vidljivo je da su struje mračne karakteristike veće u prisustvu DCF i da rastu s porastom koncentracije DCF što je dokaz da dolazi do elektrokemijske razgradnje DCF. Fotoaktivnost elektrode je vidljiva jer je došlo do porasta struje tijekom osvjetljene elektrode. Na **slici 23** koja prikazuje SnS_2/GO je također vidljivo da dolazi do porasta struja porastom koncentracije DCF, ali je isto vidljivo da neosvijetljene elektrode pokazuju manje struje u odnosu na one koje su osvjetljene.

Prilikom ispitivanja stabilnosti elektroda prije i nakon izlaganja DCF na **slici 26** za elektrodu $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2/\text{GO}$ vidljivo je da nema razlike u odzivu neosvijetljene i osvjetljene elektrode prije i nakon izlaganja DCF. Na **slici 27** za elektrodu SnS_2/GO vidljivo je da struje za osvjetljenu elektrodu nakon izlaganja DCF su veće nego za osvjetljenu elektrodu prije izlaganja DCF. Dobiveni rezultat ukazuje da je došlo do promjene svojstava elektrode. Pretpostavlja se da je u slučaju sa SnS_2/GO došlo do razgradnje GO tijekom višekratne polarizacije u rasponu potencijala od -0,5 do 1,5 V. Poznato je da grafen kao i GO nisu stabilni na visokim potencijalima jer dolazi do razgradnje GO [26] što bi moglo utjecati na razlike u odzivu

elektrode nakon njene višekratne polarizacije. Osim toga moguće je da je u ovom slučaju na površini elektrode zaostao adsorbirani DCF.

U ovom radu je uočeno da dolazi do smanjenja fotoosjetljivost kad je elektroda sadržavala GO što se uočava na temelju manje razlike u strujama mračne i svijetle karakteristike (**slika 23**, **slika 25**). Međutim u prisustvu GO u svim slučajevima su dobivene veće struje pri potencijalu 1.5 V (**slika 21**, **slika 23**, **slika 25**) što je posljedica elektrokemijske aktivnosti GO pri navedenom potencijalu.

Ispitivanje provedeno metodom linearne polarizacije ukazuje na uspješnost elektrokemijskog fotokatalitičkog procesa u prisustvu svih kompozita koji su sadržavali SnS₂. Dobivene struje u otopinama DCF različitih koncentracija pokazuju njegovu elektrokemijsku oksidaciju, dok porast struje u širokom rasponu potencijala ukazuje na fotokatalitičku razgradnju DCF.

Ispitivanjem elektroda metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u otopini NaCl u prisutnosti svjetla i bez svjetla zabilježeno je za elektrodu TiO₂ (**slika 28**) u Bodeovom dijagramu. Uočava se jedna vremenska konstanta koja se može okarakterizirati otporom elektrolita (R_{el}), kapacitetom dvosloja (C_{dl}) te otporom prijelazu naboja (R_{ct}). Navedeni elementi električnog ekvivalentnog kruga u Nyquistovom dijagramu rezultiraju formiranjem polukruga. Također, za navedene elemente (R_{el} , C_{dl} , R_{ct}) očekuju se tri linearne ovisnosti za log IZI. Međutim, iz dobivene ovisnosti $\log|Z|$ o frekvenciji uočavaj se dva linearna područja koja odgovaraju otporu elektrolita i kapacitetu dvosloja. Treća linearna ovisnost nije uočljiva zbog malog broja točaka odnosno frekvencija pri kojima je provedeno mjerenje. Elektroda TiO₂/GO (**slika 29**) pokazuje ista svojstva kao i elektroda TiO₂ s time da su je slučaju TiO₂/GO zabilježeno manje rasipanje podataka.

Za elektrode SnS₂ i SnS₂/GO prilikom osvjetljenja dolazi do značajnog smanjenja realne i imaginarnu komponentne impedancije što je vidljivo na **slikama 30a**) i **31a**), a kao posljedica toga struje rastu. Odziv elektrode SnS₂ na **slici 30c**) ukazuje na prisutnost R_{el} , C_{dl} , R_{ct} . Iz ovisnosti $\log|Z|$ o frekvenciji uočavaj se dvije linearne ovisnosti za mračnu karakteristiku i tri za osvijetljenu karakteristiku. Na **slikama 32a**) i **33a**) za elektrode TiO₂/SnS₂ i TiO₂/SnS₂/GO vidljiv je pad realne i imaginarnu komponentne impedancije prilikom osvjetljenja, s time da je smanjenje realne i imaginarnu komponente impedancije manje izraženo kod TiO₂/SnS₂ elektrode jer se može pretpostaviti da GO smanjuje prodor vidljive svjetlosti. Elektrode na **slikama 32c**) i **33c**) prikazuju dvije linearne ovisnosti koje predstavljaju C_{dl} i R_{el} . Kod obje elektrode je uočeno smanjenjem otpora prilikom osvjetljenja elektroda što pokazuju dobru

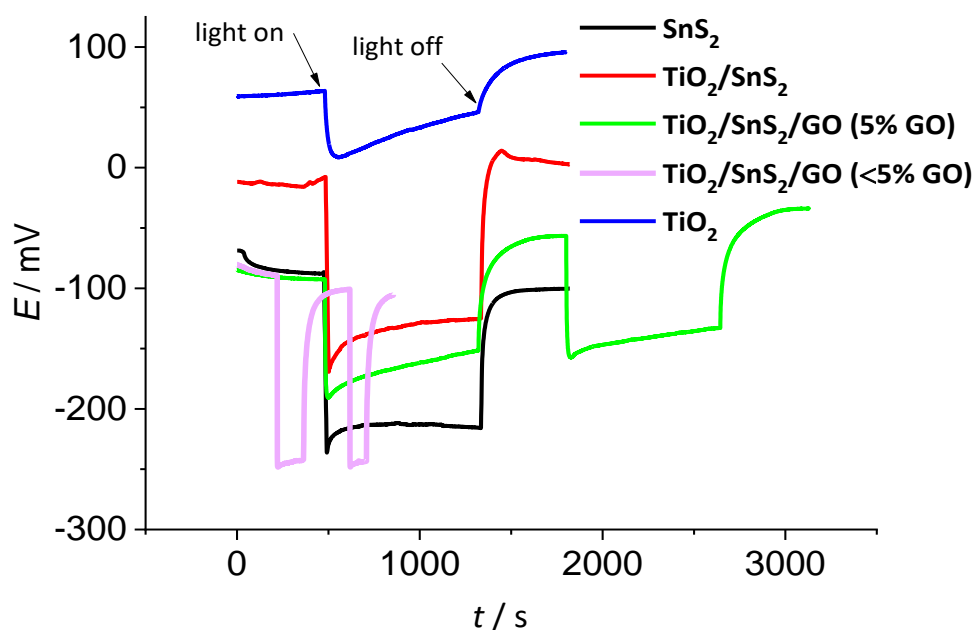
osjetljivost na zračenje u području vidljivog dijela spektra. Dodatkom GO u sustav vidljive su promjene u odzivu Bodeovog dijagrama (**slika 33c**). Dolazi do formiranja dvije vremenske konstante koje pokazuju da GO utječe na svojstva elektroda te da se javljaju dodatni elementi unutar električnog ekvivalentnog kruga koji opisuje ovaj sustav. Isto ponašanje je uočeno kad je GO dodan u TiO₂ ili SnS₂ (**slika 29c** i **slika 31c**).

Na temelju rezultata dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije može se zaključiti dobra fotokatalitička aktivnost svih elektroda koje su sadržavale SnS₂ te se također uočava da je u prisustvu GO došlo do promjena svojstava elektrode.

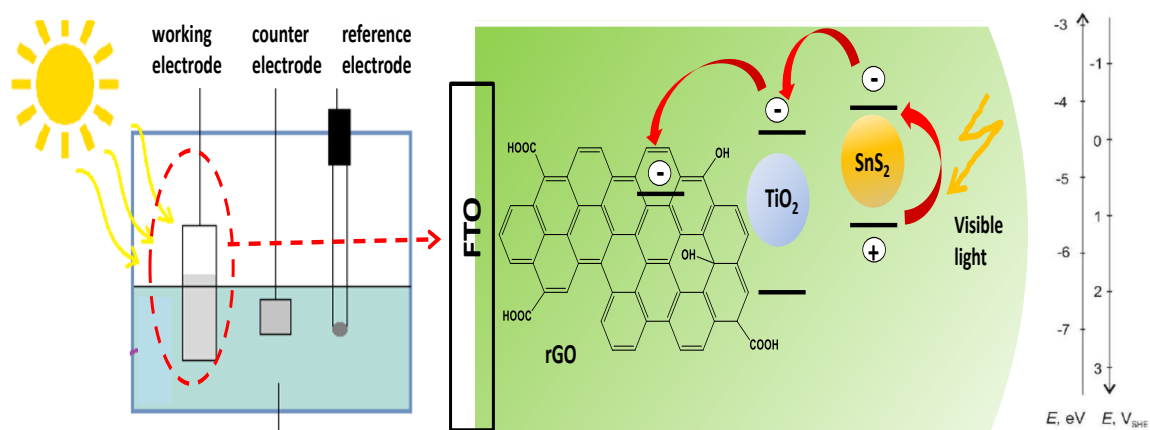
Mott-Schottky analizom pokazano je da su priređeni materijali n-tip poluvodiča jer je nagib linearne ovisnosti pozitivan (**slika 34**), a to je i vidljivo iz toga što potencijal postiže negativniju vrijednost otvorenog kruga prilikom osvjetljenja elektroda (**slika 35**). Praćenje potencijala otvorenog kruga osvjetljene i neosvijetljene elektrode pokazuje da ispitani fotokatalizatori koji su sadržavali SnS₂ imaju dobru fotoosjetljivost. Tijekom praćenja potencijala otvorenog kruga dolazi do smanjenja fotoosjetljivosti dodatkom GO jer njegovi slojevi prekrivaju TiO₂/SnS₂ i sprječavaju apsorpciju vidljive svjetlosti. Ovaj rezultat je u suglasnosti s rezultatima dobivenim tijekom ispitivanja metodom linearne polarizacije. Smanjenjem udjela GO trebali bi se dobiti pozitivni efekti. Na **slici 37**, vidljivo je da dodatkom manjih količina GO dolazi porasta fotoosjetljivosti pa bi u budućim istraživanjima trebalo odrediti optimalnu količinu GO. Praćenjem potencijala otvorenog kruga također je uočeno da TiO₂ pokazuje određenu apsorpciju što nije uočeno tijekom ispitivanja TiO₂ metodom linearne polarizacije (**slika 20** i **slika 21**). To se može objasniti malim udjelom zračenja LED lampe u području valnih duljina 325 nm ili mogućnošću da su unutar TiO₂ prisutni defekti koji smanjuju energiju zabranjene zone TiO₂.

Vrijednosti potencijala ravnih vrpce koje su očitane iz Mott-Schottsky prikaza (**tablica 2.**) pokazuju da je potencijal od TiO₂ ima najpozitivnije vrijednosti, a SnS₂ najneaktivnije. Vrijednost potencijala ravnih vrpce odgovaraju Fermijevoj nivou u materijalu, odnosno s obzirom da se radi o n-tipu poluvodiča energija Fermijeveg nivoa je bliska energiji vodljive vrpce. Negativniji potencijal ukazuje na manji izlazni rad te na činjenicu da se vodljiva vrpca SnS₂ nalazi iznad vodljive vrpce TiO₂. Položaj valentne vrpce moguće je odrediti na temelju položaja vodljive vrpce i energije zabranjene zone pa je iz literature poznato da se valentna vrpca SnS₂ nalazi kod negativnijeg potencijala od valentne vrpce TO₂. [24]

Na temelju gore navedenog mehanizam djelovanja fotokatalizatora u prisustvu GO može se opisati shemom na **slici 38**. Sa slike je vidljivo da prilikom apsorpcije fotona elektron iz valentne vrpce prelazi u vodljivu vrpcu SnS₂, gdje dalje putuje u vodljivu vrpcu TiO₂ koja ima negativniji potencijal od vodljive vrpce SnS₂. Nakon što elektron pređe u TiO₂ odatle odlazi u vodljivu vrpcu GO koja ima negativniji potencijal od vodljive vrpce TiO₂ [26] nakon čega odlazi u vanjski strujni krug.



Slika 37. Potencijali otvorenog kruga različitih elektroda prilikom osvjetljenja LED svjetlom u 0,1 mol/dm⁻³ otopini NaCl.



Slika 38. Shematski prikaz vrpce na radnoj elektrodi $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2/\text{GO}$.

6. Zaključak

- U ovom radu je pokazano da sve ispitane elektrode koje su sadržavale SnS₂ imaju dobru fotoaktivnost kad se izlože vidljivom zračenju.
- Dodatkom DCF u otopinu NaCl dolazi do porasta struje. Struja dodatno raste s porastom koncentracije DCF pa se iz navedenog može zaključiti da tijekom polarizacije elektrode dolazi do elektrokemijske razgradnje DCF. Do porasta struje također dolazi i tijekom izlaganja elektrode vidljivom zračenju odakle proizlazi da su elektrokemijski fotokatalitički procesi pogodni u procesu razgradnje DCF.
- Kompoziti ispitani metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ukazuje da je dodatkom GO došlo do promjene svojstava elektrode.
- Dodatkom GO u kompozit dolazi do smanjenja apsorpcije vidljive svjetlosti međutim optimiranjem količine GO moguće je izbjeći navedeni efekt i postići pozitivne učinke GO, odnosno smanjiti rekombinaciju parova elektron-šupljina.
- Praćenjem potencijala otvorenog kruga i Mott-Schottsky analizom utvrđeno je da su poluvodički materijali ispitani u ovom radu n-tip poluvodiča.
- Elektrode ispitane metodom linearne polarizacije pokazuju da je elektroda stabilna nakon višekratnog ispitivanja u DCF.

7. Popis simbola i kratica

A – površina, m^2

C – kapacitet, F

C_{dl} – kapacitet dvosloja, F

C_s^{-2} – kapacitet dvosloja, $F^{-2} cm^4$

e – električni naboj elektrona, eV

E – potencijal, V

E_{FB} – potencijal ravnih vrpci, V

f – frekvencija, Hz

I – struja, A

k_B – Boltzmannova konstanta, eV/K

N_D – gustoća nosioca naboja, C/m

Q – naboj, C

R – otpor, Ω

R_{ct} – otpor prijelazu naboja, Ω

R_{el} – otpor elektrolita, Ω

T – temperatura, K

t – vrijeme, s

Z – impedancija, Ω

$|Z|$ - apsolutna impedancija, Ω

ω – kutna frekvencija, Hz

ϵ - dielektrična konstanta, F/m

ϵ_0 – dielektrična konstanta vakuuma, F/m

v – brzina promjene potencijala, V/s

CB – vodljiva vrpca

CV – ciklička voltometrija

DCF – diklofenak

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

FB – ravna vrpca

FTO – stakalce prevučeno kositrovim(II) oksidom koji je dopiran fluorom

GO – grafenov oksid

LED – svjetleća dioda

OCP – potencijal otvorenog kruga

PEC – elektrokemijski oksidacijski procesi

SCL – sloj prostornog naboja

SHE – standardna vodikova elektroda

UV – ultraljubičasto zračenje

VB – valentna vrpca

VIS – vidljivo zračenje

ZKE – zasićena kalomel elektroda

8. Literatura

1. 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) 2-5
2. A. Tayel , A. R. Ramadan, O. A. El Seoud , Titanium Dioxide/Graphene and Titanium Dioxide/Graphene Oxide Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Applications for Water Decontamination, *Catalysts* 8 (2018) 1-6
3. J. Sun, Y. Guo, Y. Wang, D. Cao, S. Tian, K. Xiao, R. Mao, X. Zhao, H₂O₂ assisted photoelectrocatalytic degradation of diclofenac sodium at g-C₃N₄/BiVO₄ photoanode under visible light irradiation, *Chemical Engineering Journal* 332 (2018) 312-314
4. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.2925.html> pristup : 30.07.2020.
5. D. Cao, Y. Wang, X. Zhao, Combination of photocatalytic and electrochemical degradation of organic pollutants from water, *Green and Sustainable Chemistry* 6 (2017) 78-80
6. <https://www.britannica.com/science/semiconductor> pristup : 4.08.2020
7. <http://freeengineeringnotes.blogspot.com/2009/01/n-type-semiconductor.html> pristup : 4.8.2020
8. <http://freeengineeringnotes.blogspot.com/2009/01/p-type-semiconductor.html> pristup : 4.8.2020
9. 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
10. F. Scarpelli, T. F. Mastropietro, T. Poerio, N. Godbert, Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art, *IntechOpen* (2018), str. 57-61
11. R. Lucena, F. Fresno, J. C. Conesa, Hydrothermally synthesized nanocrystalline tin disulphide as visible light-active photocatalyst: Spectral response and stability, *Applied Catalysis A: General* 415-416 (2012) 415-416
12. M. Kovacic , J. Katic, H. Kusic , A. Loncaric Bozic, M. Metikos Hukovic, Elucidating the Photocatalytic Behavior of TiO₂-SnS₂ Composites Based on Their Energy Band Structure, *Materials* 11 (2018) 1-2
13. Q. Mei, B. Liu, G. Han, R. Liu, M. Han, Z. Zhang, Graphene Oxide: From Tunable Structures to Diverse Luminescence Behaviors, *Advanced Science News* 6 (2019) 1-4

14. S. Kumar, A. Kumar, A. Bahuguna, V. Sharma, V. Krishnan, Two-dimensional carbon-based nanocomposites for photocatalytic energy generation and environmental remediation applications, *Beilstein J. Nanotechnol* 6 (2017) 1572-1580
15. D. Cibrev, PhD Thesis, Photoelectrocatalytic and photoelectrochromic properties of composite nanostructured metal oxide films, University of Alicante, 2019, str. 53-60
16. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media Print, Tiskara Hrastić, Zagreb, 2010, str. 391-400
17. <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> pristup 20.7.2020.
18. Ž. Petrović, *Kemijsko tehnološke vježbe, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, str. 1-7
19. <https://www.palmsenscorrosion.com/knowledgebase/bode-and-nyquist-plot/> pristup : 20.7.2020
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. 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 TiO₂-SnS₂, *Chemical Engineering Journal* 382 (2019) 13821
22. H. She, H. Zhou, L. Li, Z. Zhao, M. Jiang, J. Huang, L. Wang, Q. Wang, Construction of two dimensional composite derived from TiO₂ and SnS₂ for enhanced photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄, *ACS Sustainable Chem. Eng* 7 (2018) 3
23. W. Zhang, X. Xiao, X. Zeng, Y. Li, L. Zheng, C. Wan, Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles using SnS₂/RGO hybrid as co-catalyst: DFT study and photocatalytic mechanism, *Journal of Alloys and Compounds* 685 (2016) 774-775
24. 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) 1041
25. N. Mesaroš, *Elektrokemijska karakterizacija tankih fotokatalitičkih filmova*, Diplomski rad, FKIT, Zagreb 2019, str. 28

26. D. Sačer, Sinteza grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida te njihova površinska modifikacija za primjenu u superkondenzatorima, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb 2018., str. 31.

9. Životopis

Tihana Bošnjak [REDACTED] Završava Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga, smjer kemijski tehničar, 2014. godine i iste godine upisuje studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2017. godine odrađuje studentsku praksu u Plivi na odjelu kontrole kvalitete. Kao studentske poslove radila je kao animatorica u team buildingu i kao radnik u proizvodnji u BioBazi na pakiranju i deklariranju proizvoda.