

Optimizacija procesa fotoelektrokemijskog dobivanja vodika u prisutnosti askorbinske kiseline

Jurić Kaćunić, Danijela

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:149:086419>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Danijela Jurić Kaćunić
DIPLOMSKI RAD

Zagreb, siječanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Danijela Jurić Kaćunić

**OPTIMIZACIJA PROCESA FOTOELEKTROKEMIJSKOG DOBIVANJA VODIKA
U PRISUTNOSTI ASKORBINSKE KISELINE**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

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

doc. dr. sc. Jozefina Katić

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Zagreb, siječanj 2023.

Prvenstveno se želim zahvaliti mentorici, prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković koja je bila maksimalno susretljiva tijekom izrade ovog rada. Strpljivo je prenosila znanje, davala savjete i nesebično darovala svoje vrijeme.

Također, se želim zahvaliti i asistentici mag. ing. oecoing. Klari Perović na pomoći i svim savjetima, a najviše na ugodnom društvu.

Želim se zahvaliti i svim prijateljima na Fakultetu. Hvala svima što ste učinili teške studentske dane lakšim, a one malo manje teške zabavnim i nezaboravnim. Posebno želim zahvaliti Nini, Tomi, Petri i Mateju.

Veliko hvala mojim roditeljima na bezuvjetnoj pruženoj podršci tijekom čitavog školovanja. Hvala jer ste uvijek vjerovali u mene, čak i kada ja nisam. Bez vas, danas ne bih bila tu gdje jesam.

Također, želim zahvaliti onima koji su bili neumorna podrška i moji suputnici proteklih nekoliko godina. Hvala kumi Mariji, rođici Josipi, Neli i Petru.

U konačnici, želim zahvaliti dvjema osobama koji su mi bili vječna potpora. Vama posvećujem svoj diplomski rad. Hvala Josipi i mom Mateu.

Sažetak

Cilj ovog rada bio je ispitati fotoelektrokemijski proces dobivanja vodika upotrebom TiO_2 i SnS_2 elektroda uz askorbinsku kiselinu kao žrtvujuće sredstvo.

Sva mjerenja provedena su u otopini 0,1 M NaCl sa i bez askorbinske kiseline. Ispitivanje elektroda provodilo se metodom linearne promjene potencijala (LSV), elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS), kronoamperometrijom (CA) i mjerenjem potencijala otvorenog kruga (OCP). Adsorpcija askorbinske kiseline na fotokatalitički materijal praćena je metodom UV/VIS spektrofotometrije dok je plinskom kromatografijom određena količina vodika koja se razvija u procesu. Dobivanje vodika se provodilo metodom kronoamperetrije u trajanju od dva sata u atmosferi argona. Vodik je uspješno dobiven, a veće količine dobivene su na SnS_2 elektrodi nego na TiO_2 elektrodi.

Uspoređujući odzive linearne polarizacije osvijetljene i neosvijetljene elektrode, uočava se kako pod djelovanjem svjetla struja raste što znači da su obje elektrode fotoaktivne. Upotrebom askorbinske kiseline dolazi do povećanja fotostruja što je dokaz da askorbinska kiselina djeluje kao žrtvujuće sredstvo. Osim fotostruja, pri potencijalima većim od 0,5 V uočavaju se značajan porast struje koji je posljedica elektrokemijske oksidacije askorbinske kiseline.

Ključne riječi: askorbinska kiselina, fotoelektrokemijski proces, SnS_2 , TiO_2 , vodik

Summary

The aim of this work was to study the photoelectrochemical process of hydrogen production using TiO_2 and SnS_2 electrodes with ascorbic acid as a sacrificial agent.

All measurements were performed in 0.1 M NaCl solution with and without ascorbic acid. The electrodes were tested using linear sweep voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), chronoamperometry (CA) and open circuit potential (OCP) monitoring. The adsorption of ascorbic acid on the photocatalytic material was monitored by using UV/VIS spectrophotometry, while the amount of hydrogen generated in the process was determined by gas chromatography. Hydrogen was produced using the chronoamperometry method during two hours in an argon atmosphere. Hydrogen was successfully obtained, and larger amounts were produced in the process involving SnS_2 photoelectrode than in the process involving TiO_2 photoelectrode.

The linear voltammetry responses of illuminated and non-illuminated electrodes indicate that illumination results in a current increase which is the evidence that both electrodes are photoactive. The ascorbic acid addition increases the photocurrent value. The significant current increase in ascorbic acid solution, observed at potentials more positive than 0.5 V, is the result of electrochemical reaction.

Key words: ascorbic acid, hydrogen, photoelectrochemical process, SnS_2 , TiO_2

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. Uvod..... | 1 |
| 2. Teorijski dio | 2 |
| 2.1. Materijali | 2 |
| 2.1.1. Izolatori, vodiči i poluvodiči | 2 |
| 2.1.2. Poluvodiči..... | 3 |
| 2.1.3. N-tip poluvodiča | 3 |
| 2.1.4. P-tip poluvodiča..... | 3 |
| 2.1.4. Nastajanje PN spoja | 4 |
| 2.1.5. Poluvodiči u fotokatalitičkim procesima..... | 5 |
| 2.1.6. Vodik | 7 |
| 2.1.7. Rekombinacija..... | 7 |
| 2.1.8. Fotoelektrokemijska razgradnja vode | 8 |
| 2.2. Vodik..... | 9 |
| 2.2.1. Proizvodnja vodika | 9 |
| 2.2.2. Pohrana vodika..... | 9 |
| 2.3. Askorbinska kiselina (AA) | 11 |
| 2.4. Elektro-kemijske metode..... | 12 |
| 2.4.1. Elektro-kemijska impedancijska spektroskopija (EIS) | 12 |
| 2.4.2. Kronoamperometrija (CA)..... | 14 |
| 2.4.3. Voltometrija linearne promjene potencijala (LSV) | 15 |
| 2.4.4. Mjerenje potencijala otvorenog kruga (OCP)..... | 15 |
| 2.4.5. Ostale metode..... | 16 |
| 3.1 Priprava otopina..... | 18 |
| 3.2. Provedba fotoelektrokemijskog procesa dobivanja vodika..... | 19 |
| 3.3. Analiza količine dobivenog μ vodika u fotoelektrokemijskom procesu | 22 |
| 4. Rezultati | 23 |
| 4.1. Voltometrija linearne promjene potencijala (LSV) | 23 |
| 4.1.2. 100 mM askorbinska kiselina..... | 25 |
| 4.2. Elektro-kemijska impedancijska spektroskopija (EIS) | 27 |
| 4.3. Mjerenje potencijala otvorenog kruga | 30 |
| 4.4. Kronoamperometrija (CA)..... | 32 |
| 4.5. Fotoelektrokemijski proces dobivanja vodika..... | 34 |
| 4.6. Refleksijska UV/VIS spektrofotometrija | 36 |
| 5. Rasprava | 38 |

| | |
|---------------------------|-----------|
| 6. Zaključak | 43 |
| 7. Literatura..... | 44 |

1. Uvod

Životne navike i stalni trend prirasta stanovništva dovodi do potrebe korištenja alternativnih energenata. Uobičajeno se koriste fosilna goriva u kućanstvima i automobilima, zanemarujući pri tom njihove ograničene resurse i štetnost za okoliš. Zbog limitiranosti i štetnosti fosilnih goriva, svijet se okreće prema novim, održivim i čistim izvorima energije koji bi trebali zadovoljiti energetske potrebe stanovništva.

Suočavanje s energetsom krizom je u direktnoj vezi s obnovljivim izvorima energije. Njihovo korištenje omogućit će brojnim državama energetska neovisnost i sigurnost. Također, manji uvoz fosilnih goriva može uštedjeti novac i ojačati ekonomiju. Obnovljivi izvori energije poput sunca, vjetra, vode i geotermalne energije dobivaju veliku pozornost zadnjih desetljeća. [1]

Kao jedno od rješenja za energetska krizu afirmirala se primjena tehnologije solarne energije u kombinaciji s korištenjem vodika kao nositelja energije. Tehnologija se bazira na proizvodnji vodika fotoelektrokemijskim (PEC) putem, procesima koji povezuju fotokatalitičke procese i elektrokemiju. Metoda je poznata od 70.-ih godina 20. stoljeća te se tehnologija pretvorbe i način pohrane konstanto pokušava unaprijediti. Niz istraživanja rezultiralo je razvojem brojnih PEC ćelija i novih fotokatalizatora. [2]

Istraživanje provedeno u ovom radu se bazira na karakterizaciji i proučavanju karakteristika dva fotokatalizatora, TiO_2 i SnS_2 , elektrokemijskim metodama. TiO_2 je, za razliku od SnS_2 , intenzivno istražen fotokatalitički materijal. Uzroci popularnosti TiO_2 su njegova kemijska stabilnost, niska cijena i netoksičnost, međutim TiO_2 posjeduje energiju zabranjene zone u iznosu od 3,2 eV što znači da apsorbira samo svjetlost iz UV dijela spektra. Za razliku od TiO_2 , SnS_2 posjeduje manju energiju zabranjene zone (2,2 eV) i apsorbira svjetlost iz vidljivog dijela spektra što ga čini atraktivnim fotokatalitičkim materijalom.

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost fotoelektrokemijske proizvodnje vodika korištenjem TiO_2 i SnS_2 fotokatalizatora uz askorbinsku kiselinu kao žrtvujuće sredstvo. Nizak oksidacijski potencijal i laka dostupnost čini askorbinsku kiselinu dobrim kandidatom za povećanje učinkovitosti PEC proizvodnje vodika.

2. Teorijski dio

2.1. Materijali

Atomi i molekule koji su osnovna gradivna jedinica materijala određuju sva njihova svojstva pa tako i sposobnost provođenja električne struje. S obzirom na električna svojstva materijale možemo podijeliti u tri grupe: izolatori, vodiči i poluvodiči.

2.1.1. Izolatori, vodiči i poluvodiči

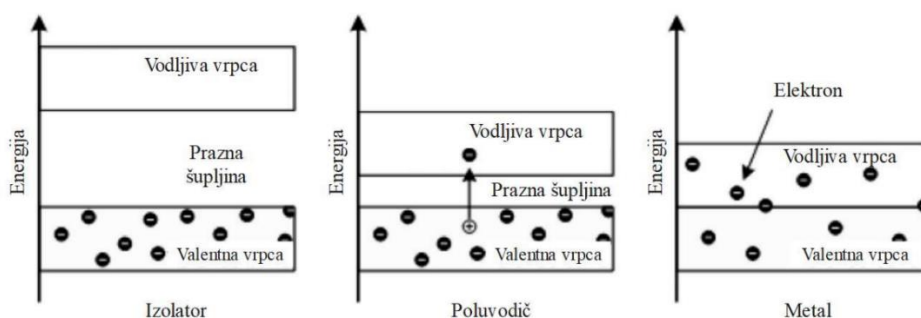
Izolatori su materijali koji ne provode električnu struju pri normalnim uvjetima. Valentni elektroni čvrsto su vezani za atom, stoga postoji vrlo malo slobodnih elektrona u izolatorima. Valentni elektroni zahtijevaju jako električno polje da bi primili dovoljno energije kako bi prešli u vodljivu vrpca. Najpoznatiji primjeri izolatora su plastika, staklo i kvarc. [3]

Vodiči su materijali koji lako provode električnu struju. Većina metala su dobri vodiči, a najbolji među njima su bakar, srebro, zlato i aluminij, metali koji posjeduju samo jedan valentni elektron koji može lako tvoriti nove, potencijalne veze s drugim atomima. Vodiče karakterizira potreba za ulaganjem male količine energije kako bi elektron prešao iz valentne u vodljivu vrpca. Zbog svega poznatog, može se zaključiti kako su slobodni elektroni nositelji električne struje. Najpoznatiji i najčešće korišteni materijali vodiči su bakar, aluminij, srebro, zlato te druge kovine i slitine. [3]

Poluvodiči su materijali koji se, po svojim svojstvima provodljivosti električne struje, nalaze između vodiča i izolatora. Najpoznatiji poluvodiči su silicij i germanij, atomi koji sadrže četiri valentna elektrona. [4]

U materijalima postoji valentna vrpca gdje se nalaze valentni elektroni. Kada valentni elektron primi dovoljnu količinu energije, prijeđe u vodljivu vrpca. Razlika između ta dva energetska nivoa se naziva energija zabranjene zone.

Energija zabranjene zone pobliže se može definirati kao energija potrebna da valentni elektron pređe iz valentne vrpce u vodljivu i mjeri se u elektron voltima (eV). Na temelju razlika energetske nivoa i strukture, materijali se mogu podijeliti na izolatore, vodiče i poluvodiče, a odnos energija zabranjenih zona kod navedenih materijala prikazan je na shemi, na slici 2.1. [4]



Slika 2.1. Energijski dijagram za tri vrste materijala [5]

2.1.2. Poluvodiči

Poluvodiči se svojim svojstvima svrstavaju između izolatora i vodiča što je i vidljivo na energijskom dijagramu na slici 2.1.. Kod poluvodiča energija zabranjene zone je manja od energije zabranjene zone u izolatora što omogućuje elektronu da prijeđe iz valentne vrpce u vodljivu ukoliko apsorbira foton. Veličina energije zabranjene zone ovisi o vrsti poluvodičkog materijala. [4]

Slobodni elektroni se nazivaju i vodljivim elektronima. Elektroni pri prijelazu iz valentne vrpce u vodljivu, ostavljaju prazne prostore u valentnoj vrpici koje se nazivaju šupljine. Svaki prijelaz elektrona u vodljivu vrpcu praćen je formiranjem pozitivno nabijene šupljine odnosno dolazi do formiranja para elektron-šupljina. Pojava kada pobuđeni elektron, u vodljivoj vrpici, izgubi energiju te se vrati u valentnu vrpcu, naziva se rekombinacija.

Poluvodiči nisu dobri vodiči te je potrebno dodati određene tvari kako bi se povećala vodljivost materijala. Dodavanje nečistoća naziva se dopiranje, a provodi se u svrhu poboljšanja svojstava i povećanja broja nosioca naboja (elektroni i šupljine). Postoje dvije vrste poluvodiča, n-tip i p-tip, ovisno o broju valentnih elektrona i nečistoćama koje se dodaju u svrhu povećanja vodljivosti poluvodičkog elementa. [3]

Dodane nečistoće zauzimaju pojedina mjesta u kristalnoj rešetci, odnosno supstitucijom se uvode na inicijalna mjesta atoma matičnog elementa. [6]

2.1.3. N-tip poluvodiča

N-tip poluvodiča nastaje kada se poluvodiču dodaje neka peterovalentna nečistoća. Najčešće dodane tvari su dušik (N), fosfor (P), antimon (Sb) i arsen (As). Unutar kristalne strukture silicija svaki atom je okružen s četiri susjedna atoma silicija. Svaki od atoma posjeduje četiri valentna elektrona. Pri dopiranju, odnosno dodavanju nečistoća i zamjene matičnog atoma s peterovalentnim atomom, dolazi do formiranja četiri valentne veze pri čemu preostaje jedan slobodni elektron.

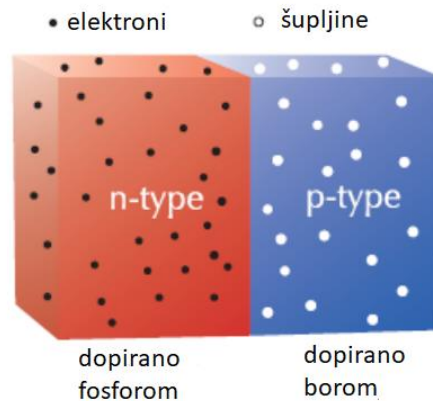
Na temperaturi apsolutne nule ili u blizini, svi valentni elektroni su lokalizirani i ponašanje kristala silicija je gotovo identično savršenom izolatoru. Ukoliko se poluvodič zagrijava ili se izlaže nekoj vanjskoj energiji (npr. svjetlosna), moguće je narušiti strukturu kristala. Zbog elektrona koje doniraju, peterovalentne nečistoće, se nazivaju donorske nečistoće. Zbog razbijanja valentnih veza formiraju se i šupljine koje nakon što je elektron otpušten ostaju lokalizirane uz nečistoću koja je otpustila elektron. Otpušteni elektroni se mogu slobodno kretati kroz kristalnu rešetku, pod utjecajem električnog polja, te predstavljaju glavne nosioce naboja pa se zbog toga ovakav tip poluvodiča naziva n-tip. [6,7]

2.1.4. P-tip poluvodiča

P-tip poluvodiča nastaje kada se poluvodiču dodaje određena trovalentna nečistoća. Primjeri takvih nečistoća su bor (B), aluminij (Al), indij (In) i galij (Ga). Kako bi se postigla stabilnost, nečistoćama je potreban dodatni elektron koji se nadomjesti valentnim elektronom iz neke susjedne veze. Zbog svog djelovanja, trovalentne nečistoće, kompletiraju svoje veze primajući elektrone te na njihovim mjestima nastaju šupljine. Naziv p-tipa poluvodiča potječe od većinskih nosioca naboja, odnosno pozitivno nabijenih šupljina. [6]

2.1.4. Nastajanje PN spoja

Ako se jedna strana vodiča dopira s npr. borom, formira se poluvodič p-tipa, dok se dopiranjem s npr. fosforom stvara poluvodič n-tipa. Stvaranjem suprotno nabijenih poluvodiča, formira se PN spoj. N-tip poluvodiča posjeduje veliki broj slobodnih elektrona koji se kreću kroz poluvodički materijal, dok p-tip poluvodiča posjeduje veliki broj šupljina koje se kreću kroz poluvodički materijal.



Slika 2.2. Prikaz međusobnog kontakta n-tipa i p-tipa poluvodiča

Na slici 2.2., prikazan je kontakt n-tipa i p-tipa poluvodiča. U n-tipu postoji jako puno pokretnih slobodnih elektrona, za razliku od p-tipa gdje postoji veliki broj pokretnih šupljina. Zbog navedenih koncentracijskih razlika dolazi do difuzije elektrona iz n-tipa u p-tip poluvodiča, odnosno difuzije šupljina iz p-tipa u n-tip poluvodiča.

Kako bi se spriječila jednolika raspodjela elektrona i šupljina unutar čitavog volumena oba materijala, na strani n-tipa zaostaje pozitivno nabijeni fosfor u blizini granice faza, dok na strani p-tipa poluvodiča zaostaje negativno nabijen bor u blizini granice faza. Zbog toga dolazi do uspostavljanja unutrašnjeg električnog polja na međufaznom području. Nastalo električno polje usmjereno je od pozitivno nabijenih iona u n-tipu prema negativno nabijenim ionima u p-tipu poluvodiča. Tok elektrona i šupljina uslijed djelovanja električnog polja je suprotan od kretanja elektrona i šupljina uslijed difuzije. Stoga se njihov tok prekida kada se postigne ravnoteža. U stanju ravnoteže na međufazi zaostaju pozitivno nabijeni ioni u fosforu i negativno nabijeni ioni u boru. Ovi slojevi su osiromašeni pokretnim šupljinama i elektronima, a nazivaju se sloj prostornog naboja. [7]

2.1.5. Poluvodiči u fotokatalitičkim procesima

Fotokatalitički procesi su postali neizostavni dio znanosti, ali i komercijalne upotrebe. Zbog porasta važnost i upotrebe fotokatalize, nužno je pronaći fotokatalizatore koji su fotoaktivni, inertni te fotostabilni. [5] Neki od takvih, potencijalno pogodnih fotokatalizatora, istraživanih u ovom radu su TiO_2 i SnS_2 .

Najčešće primijenjen i najrasprostranjeniji materijal, među fotokatalizatorima, je titanijev oksid (TiO_2). TiO_2 se ističe svojstvima kao što su fotoaktivnost, stabilnost i niska cijena. Korištenjem ovog materijala dugi niz godina, potvrđena je njegova sigurnost za ljude i okoliš. [8]

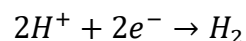
Karakteristike TiO_2 poznate su od 1972. godine, otkrićem Honda-Fujishima efekta. Fujishima i suradnici su objavili da je moguće provesti razlaganje vode na vodik i kisik na poluvodičkom materijalu TiO_2 induciranom svjetlosnom energijom. Navedenom istraživanju prethodila su ispitivanja Franka i Barda koji su prvi ispitali mogućnost korištenja TiO_2 za razgradnju cijanida u vodi, a posljedice su bile sve veći interes za primjenu ovog poluvodiča kao fotokatalizatora u različitim sferama. [9]

U vrijeme otkrića karakteristika TiO_2 , opće stanje i kriza su zahtijevali pronalazak alternativnih izvora energije. Tih su dana cijene sirove nafte iznenada rasle, a potencijalni nedostatak nafte ulijevao je zabrinutost i strah te potaknuo brojne znanstvenike na istraživanje, ne samo elektrokemičare nego i brojne znanstvenike u različitim poljima. Zajednički naponi rezultirali su otkrićima temeljenim na njihovoj korelaciji.

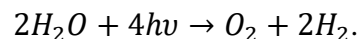
Eksperiment napravljen 1972. godine je temeljen na osvjetljavanju površine elektrode TiO_2 koja je bila spojena u strujni krug s platinom. Posljedica ozračene svjetlosti je fotostruja koja teče od platinske protuelektrode do elektrode od titanijevog oksida, kroz vanjski krug. Smjer struje otkrio je da se reakcija oksidacije zbiva na TiO_2 elektrodi i da se reakcija redukcije na Pt elektrodi. Ovo zapažanje pokazuje da se voda može razgraditi pomoću UV svjetla, bez primjene vanjskog napona, prema sljedećim reakcijskim jednadžbama. [8]

Reakcija na TiO_2 elektrodi: $TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$

Reakcija na Pt elektrodi: $2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$



Ukupna reakcija:



Kada je elektroda poluvodiča u kontaktu s otopinom elektrolita dolazi do postizanja termodinamičke ravnoteže. Postizanjem ravnoteže dolazi do stvaranja sloja prostornog naboja u kojem su energetske vrpce savijene prema gore i dolje, u slučaju n- i p-tipa poluvodiča. Debljina formiranog sloja je reda veličine $1-10^3$ nm. Ukoliko ova elektroda prima fotone s energijom većom od energije njegove zabranjene zone, dolazi do formiranja parova elektron/šupljina, a prisustvo sloja prostornog naboja smanjuje se rekombinacijom nastalih parova.

Posljednjih desetljeća TiO_2 postaje predmetom brojnih istraživanja i publikacija. veći dio istraživanja se odnosi na fotokatalitičku oksidaciju organskih spojeva u vodenoj sredini. Međutim, u posljednje vrijeme se stavlja sve veći fokus na oksidaciju hlapljivih organskih ili anorganskih spojeva u plinovitoj fazi. Također, proizvodi moderne industrije su bazirani na komercijalizaciji fotokatalitičkih proizvoda u plinovitoj fazi, na bazi TiO_2 . Ovi proizvodi moderne industrije uključuju vanjske građevinske materijale, materijale za unutarnje opremanje, proizvode za pročišćavanje, sustavi za otpadne vode i potrepštine za kućanstvo. [9]

Jedna od temeljnih domena napretka poluvodiča TiO_2 je njegova modifikacija čime bi se omogućilo djelovanje i aktivacija poluvodičkog materijala u prisutnosti vidljivog, odnosno Sunčevog svjetla. Najvažniji izazov je formirati stabilan fotokatalizator s predvidljivom fotoaktivnosti u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra.

Korištenjem kositrovog sulfida kao poluvodiča napravljen je značajan pomak jer je njegova struktura sastavljena od heksagonalnih oblika te sadrži sumpor.

Slojevita struktura i karakteristična svojstva površine su atraktivna svojstva kositrovog sulfida, čime postaje materijal privlačan za istraživanje proizvodnje vodika fotoelektrokemijskim putem. Kristali kositrovog sulfida se sastoje od naslaganih slojeva, međusobno povezanih slabim van der Waalsovima, dok unutar naslaganih slojeva djeluje jaka kovalentna veza. Zbog slojevite strukture moguće je formirati tanki film koji se upotrebljava u uređajima za pohranu energije, emisiju svjetlosti, emisiju elektrona i senzore.

Energija zabranjene zone kositrovog sulfida je u rasponu od 2.12-2.44 eV i ovisi o odabiru metode dobivanja materijala. Ovakvi poluvodiči pokazuju ponašanje n-tipa poluvodiča, veliki optički absorpcijski koeficijent i karakteristike relativnog velike sposobnosti nosača naboja. [10]

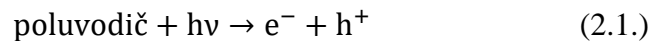
Strukturalna, optička i električna svojstva kristala kositrovog sulfida su dobro proučena, naspram fizikalnih svojstava filmova i njihove ovisnosti o broju slojeva što je još uvijek nedovoljno proučeno. SnS_2 pokazuje svojstva koja bi se mogla iskoristiti za skladištenje energije u baterijama, no njegovu široku primjenu u baterijama sprječava niska intrinzična vodljivost i slaba ciklička stabilnost. [11]

Svojstva SnS_2 su ekološka prihvatljivost, visoka pokretljivost elektrona i izvrsna kemijska stabilnost ukazuju na važnost ovog poluvodičkog materijala i njegovu primjenu u fotoelektrokemiji. Također, prednosti primjene SnS_2 su visoka dostupnost te niska cijena. [9]

U proteklih nekoliko godina postignut je napredak u sintezi i primjeni nanomaterijala SnS_2 različitih dvodimenzionalnih morfoloških orijentacija čime je stvoren značajan napredak u fotokatalizi i baterijama. Limitirana svojstva ovog poluvodičkog materijala su široka zabranjena zona i povećanje volumena tijekom punjenja i pražnjenja. [11]

2.1.6. Vodik

Osnovni princip rada fotoelektrokemijskih procesa (PEC) je djelovanje svjetlosne energije na poluvodič. Ukoliko je svjetlosna energija veća od energije zabranjene zone, dolazi do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Pomak elektrona generira parove elektron/šupljina. Šupljina je jako oksidacijsko sredstvo koja može migrirati do površine poluvodiča i reagirati s organskom molekulom koju razgrađuje ili s H₂O/OH⁻ formirajući hidroksilne radikale. Također i fotogenerirani elektroni mogu reagirati s kisikom i formirati reaktivne kisikove spojeve. Posljedice narinutog napona su razdvajanje šupljina i fotogeneriranih elektrona na anodu, odnosno katodu. Sljedeći izraz prikazuje generiranje parova elektron/šupljina uz prisustvo svjetlosti:



gdje je e⁻ elektron, h⁺ šupljina, hν foton svjetla.

Stvorena šupljina, opisana prethodnim izrazom, može reagirati s vodom pri čemu dolazi do formiranja jakog oksidansa (·OH) koji može mineralizirati organski spoj na sljedeći način:



Suprotno šupljini, fotogenerirani vodik može reagirati s otopljenim kisikom pri čemu se formira radikal superoksida (O₂⁻) na sljedeći način:



Reakcijom vodikovih iona i radikala superoksida može se formirati HO₂· koji se razgrađuje na vodikov peroksid (H₂O₂), prikazano sljedećim izrazima:



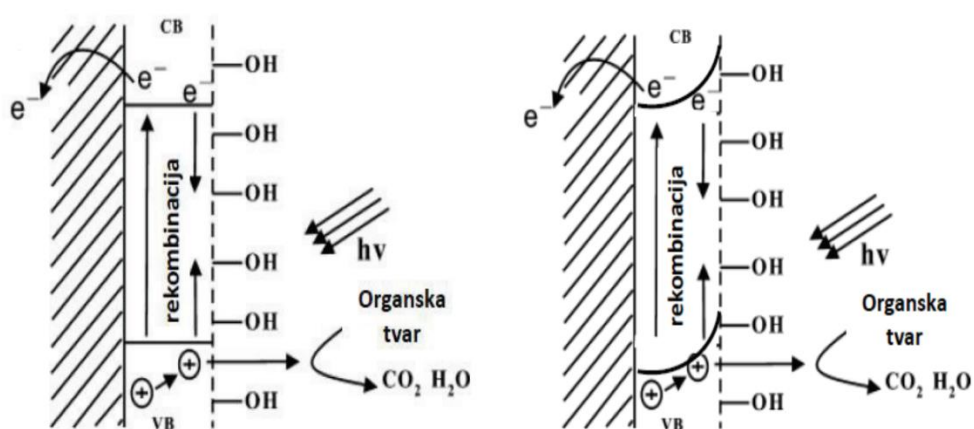
Fotogenerirani elektron je nestabilan u pobuđenom stanju te će se pokušati vratiti u početno stanje, takav proces naziva se rekombinacija. [12]

2.1.7. Rekombinacija

Za vrijeme fotoelektrokemijskog dobivanja vodika, djelovanjem napona i sunčeve svjetlosti, inicira se stvaranje fotogeneriranog nositelja naboja koji se može rekombinirati na svom putu do površine. Rekombinacija označava raspršenje fotopobuđenih elektrona do granica kristala i defekata unutar poluvodičkog materijala, fotopobuđeni elektron pada ponovo u valentnu vrpcu i gubi čitavu potencijalnu energiju koja je primljena od absorbiranog svjetla. Potencijalna mjesta rekombinacije su skupni defekti, ali i površinski defekti poput praznog mjesta atoma. Posljedica ovakvog ponašanja može rezultirati gubitkom fotogeneriranih nositelja naboja, čak i prije nego uspiju doći do reakcijskih mjesta na površini. Zbog navedenog, nužna je inhibicija rekombinacije nositelja naboja što može uvelike poboljšati fotokatalitičku aktivnost čitavog procesa. [13]

U svrhu sprječavanja rekombinacije znanstvenici su shvatili da je nužno dodati žrtvujuće sredstvo u vodenu suspenziju u kojoj se nalaze elektrode. Učinkovitost proizvodnje vodika se dodatkom žrtvujućeg sredstva povećava za npr. 50% u prisutnosti etanola na poluvodičkom materijalu TiO₂. Primjer žrtvujućeg je askorbinska kiselina. [8]

Na slici 2.3. uslijed reakcije organske tvari i šupljine dolazi do porasta fotostruja. U navedenom slučaju organska tvar predstavlja žrtvujuće sredstvo. Organska tvar se može oksidirati direktno u reakciji sa šupljinama ili indirektno, odnosno preko radikala koji nastaju tijekom fotokatalize. Pri osvjetljavanju aktivnog materijala dolazi do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, a u valentnoj vrpici zaostaju šupljine. Razdvajanje fotogeneriranih elektrona i šupljina ovisi o prenaponu, a njihovo razdvajanje definira djelotvornost i foto učinkovitost. Dodana organska tvar dodatno povećava djelotvornost razdvajanja parova elektron šupljina na način da troši šupljine.



Slika 2.3. S lijeva: model fotokatalitičkog i model fotoelektrokemijskog oksidacijskog mehanizma u prisutnosti organske tvari [14]

2.1.8. Fotoelektrokemijska razgradnja vode

Fotoelektrokemijski procesi, visoke učinkovitosti i niske cijene, poznati su već dugi niz godina. Osnovno načelo fotoelektrokemijskih procesa (PEC) razgradnje vode je pretvorba sunčeve energije u vodik primjenom vanjskog prenapona na fotonaponskim materijalima, uronjenih u elektrolit. Korišteni materijali izgrađeni su od poluvodiča koji su izloženi svjetlu i mogu apsorbirati svjetlo. Električna struja se potom koristi za elektrolizu vode.

Na fotoelektrodi koja apsorbira foton, pobuđuju se elektroni i formiraju se parovi elektron/šupljina putem redoks reakcija. Nastale šupljine mogu oksidirati molekulu i elektron se može reducirati iz H⁺ u H₂. [15]

Reakcija razgradnje vode iznosi:



2.2. Vodik

U posljednjih nekoliko desetljeća sugerira se potreba za novim i održivim izvorima energije. Jedno od potencijalnih energenata je vodik kojeg je moguće proizvesti bez popratnih emisija štetnih plinova. Vodik se nalazi u vodi, ugljikovodicima i drugim organskim spojevima. Postoje razne tehnologije proizvodnje vodika iz vode, međutim među njima ističe se cijenom, učinkovitosti i jednostavnosti fotoelektrokemijski način. [15]

2.2.1. Proizvodnja vodika

Razlikuje se nekoliko načina proizvodnje vodika: proizvodnje vodika korištenjem tehnologije obrade goriva te proizvodnja vodike iz alternativnih izvora kao što su biomasa i voda.

Tehnologije obrade goriva pretvara sirovine koje sadrže vodik poput benzina, amonijaka ili metanola u struju bogatom vodikom. Danas je najčešće, u komercijalnoj upotrebi korišten vodik proizveden iz metana. Međutim, nedostaci ovakvog načina proizvodnje vodika su popratna emisija CO₂ i prisutnost sumpora koji truje katalizator pri proizvodnji goriva iz ugljikovodika. [16,17]

Drugi način proizvodnje vodika je iz biomase i vode, odnosno obnovljivih izvora energije. Princip dobivanja vodika iz vode zbiva se reakcijom cijepanja vode uz električnu energiju (elektroliza), toplinsku energiju (termoliza) te uz svjetlosnu energiju (fotokataliza). [16]

Fotokataliza koristi sunčevu svjetlost za izravnu razgradnju vode na vodik i kisik pri čemu se koriste poluvodički materijali, slične one korištenim u fotonaponskim uređajima. Kada foton djeluje na poluvodički materijal s energijom većom od razmaka zabranjene zone unutar poluvodiča, foton se apsorbira na elektrodu pri čemu se oslobađa elektron i formira šupljina. [16] Nastali elektroni mogu reducirati vodik iz vode vode pri čemu dolazi do razvijanja plinovitog vodika.

2.2.2. Pohrana vodika

Skladištenje vodika u osnovi podrazumijeva smanjenje ogromnog volumena plinovitog vodika. Ovisno o uvjetima u kojima se vodik nalazi, vodik se nalazi u različitim formama te se na temelju stanja pohranjuje u različitim oblicima. [18]

Najčešći sustav skladištenja su visokotlačne plinske boce s maksimalnim tlakom od 20MPa. Međutim, relativno niska gustoća vodika, vrlo visoki tlakovi plina i visoka cijena kompresije glavni su nedostaci ovakvog načina skladištenja vodika. [18,19]

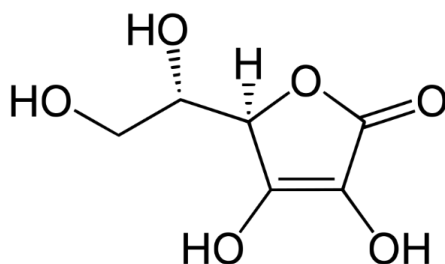
Drugi način pohrane je u tekućem obliku. Zbog emisije H₂ u atmosferu, ovakav način skladištenja vodika koristi se u sustavima gdje cijena vodika nije važan problem i gdje se vodik troši u relativno kratkom vremenu, npr. primjena u zraku i svemiru. [19]

Način skladištenja vodika je i u obliku metalnih i kompleksnih hidrida. Metalni hidridi se formiraju reakcijom plinovitog vodika i metala, procesom apsorpcije. Pri apsorpciji vodika zbiva se i fazni prijelaz te metalni hidridi imaju mogućnost apsorpcije velike količine vodika pri konstantnom tlaku. Ovakav način pohrane vodika je siguran i funkcionalan način skladištenja velikih količina vodika. [18]

2.3. Askorbinska kiselina (AA)

Askorbinska kiselina ili vitamin C je mikronutrijent topljiv u vodi, nužan za više bioloških funkcija. Dobro je poznata uloga vitamina C u sintezi kolagena u vezivnom tkivu. Jako je redukcijsko sredstvo i lako reverzibilno oksidira u dehidroaskorbinsku kiselinu.[20]

Struktura askorbinske kiseline prikazana je na slici 2.4.. Vitamin C je hidrofilna molekula sastavljena od šest ugljikovih atoma. [21]



Slika 2.4. Prikaz strukture askorbinske kiseline

Djelovanje vitamina C je dokazano i prepoznato, visoko je koncentriran u leukocitima te se ubrzano troši kada dođe do infekcije. Doprinosi nizu funkcija u našem organizmu te ga je potrebno redovito unositi. Dnevna preporučena doza vitamina C je 75 mg te ga organizam ne može skladištiti što označava nužnost za redovitom unosom prehranom ili u obliku dodataka prehrani. [22]

Askorbinska kiselina ima značajnu ulogu i u fotoelektrokemijskim procesima, odnosno služi kao žrtvujuće sredstvo. Dodatkom askorbinske kiseline dolazi do reakcije sa šupljinama čime se smanjuje pojava rekombinacije.

2.4. Elektrokemijske metode

Elektrokemijska mjerenja sastoje se od elektrokemijske ćelije koja sadrži dvije ili više elektroda na koje se primjenjuje napon. Najjednostavnija elektrokemijska ćelija sastoji se od dvije elektrode. Elektroda čije ponašanje ovisi o koncentracija analita naziva se radna elektroda ili indikatorska elektroda. Druga elektroda, protuelektroda, posjeduje referentni potencijal prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode. Sustav od dvije elektrode čini zatvoreni električni krug. Ukoliko dolazi do promjene potencijala protuelektrode, ona se zamjenjuje referentnom elektrodom koja ima stabilan potencijal i protuelektrodom koja zatvara električni krug.

Zbog nemogućnosti simultane kontrole struje i potencijala, postoje samo tri bazična eksperimenta: (1) mjerenje potencijala kada je struja nula, (2) mjerenje potencijala uz kontroliranje struje i (3) mjerenje struje uz kontroliranje potencijala. Svaka od navedenih metoda mjerena je temeljena na Ohmovom zakonu koji glasi:

$$E = iR \quad (2.9.),$$

gdje i označava struju koja prolazi kroz električni krug otpora R te se generira potencijal E . [23]

2.4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je elektrokemijska tehnika korištena u brojnim elektrokemijskim istraživanjima, gdje se signal naizmjenične struje (AC) primjenjuje na radnu elektrodu i definira odziv. Najčešće se u eksperimentima signal primjenjuje na radnu elektrodu i njegov odziv je određen na različitim frekvencijama. Međutim, moguće je i primijeniti određeni strujni signal i odrediti odziv potencijala. Korišteni potenciostat mjeri ovisnost potencijala i vremena te struje i vremena, što rezultira nizom vrijednosti impedancije koje odgovaraju analiziranim vrijednostima frekvencija. [24]

Ovisnost impedancije i frekvencije se naziva "impedancijski spektar". Ovakvi spektri dobiveni su analizirajući električni krug, sastavljen od otpornika (R), kapaciteta kondenzatora (C) te induktiviteta zavojnice (L). Ovakvi električni krugovi se nazivaju 'ekvivalentni električni krugovi' (EEC) i mogu ponavljati mjerenja impedancijskog spektra.

Impedancija je pojam koji opisuje električni otpor (R), korišten u krugovima s naizmjeničnom strujom. U krugovima s izmjeničnom strujom (DC), odnos struje i potencijala dana je Ohmovim zakonom čiji je izraz prikazan relacijom:

$$I(A) = \frac{E(V)}{R(\Omega)} \quad (2.10.),$$

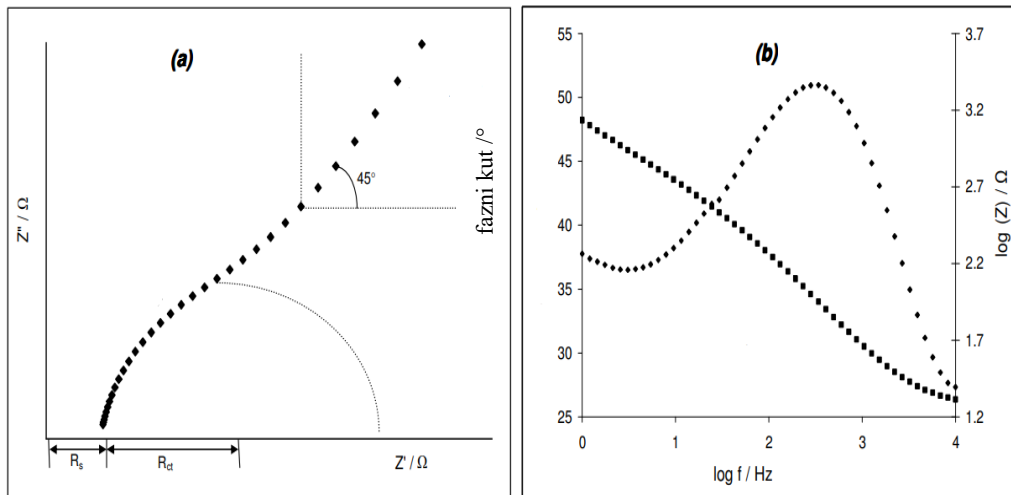
gdje I predstavlja struju u A, E potencijal u V i R otpor u Ω .

Kada se u sustavu provodi naizmjenična struja (AC), ekvivalentni izraz glasi:

$$I(A) = \frac{E(V)}{Z(\Omega)} \quad (2.11.).$$

U relaciji 2.11., Z je oznaka za impedanciju, u Omima. Karakteristika impedancije gdje prolazi AC, za razliku od otpora, ovisi o frekvencijama primljenog signala. Frekvencija (f) sustava naizmjenične struje je u mjernoj jedinici hertz (Hz) ili broj krugova u sekundi (s^{-1}).

Vrijednosti dobivene metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se prikazati na dva načina: (1) Nyquistov prikaz-realna komponenta ukupne impedancije (Z') i imaginarna komponenta ukupne impedancije (Z''), (2) Bodeov prikaz-modulom impedancije ($|Z|$) i faznim kutom ($^\circ$) u odnosu na frekvenciju (f).



Slika 2.5. Na grafičkom prikazu (a) prikazan je Nyquistov prikaz, dok je na grafičkom prikazu (b) prikazan Bodeov prikaz.

Nyquistov prikaz označava odnos realne i imaginarnе komponente impedancije, bez direktnih informacija o frekvencijama. S obzirom da Bodeov prikaz sadrži ovisnost veličine i faznog kuta o impedancije kao funkcija frekvencije. Zbog navedenih karakteristika može se zaključiti kako je nužno poznavati oba prikaza kako bi se dobio optimalan uvid u analizirane podatke.

Modul impedancije $|Z|$, fazni kut ($^\circ$) te realna i imaginarna komponenta ukupne impedancije međusobno su povezane sljedećim relacijama. [24]

$$\text{Impedancija:} \quad |Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (2.12.).$$

$$\text{Fazni kut:} \quad \tan \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (2.13.).$$

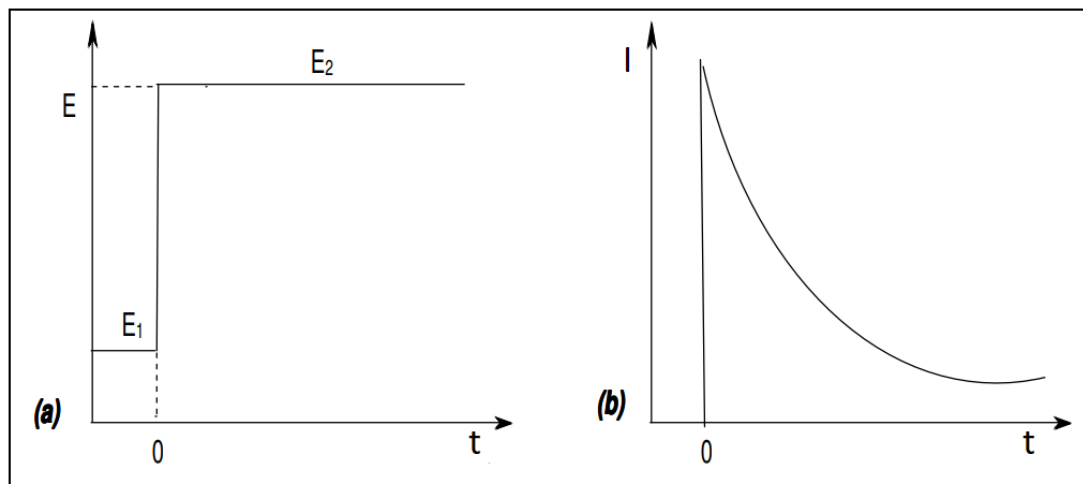
Primjena EIS-a najznačajnija je u proučavanju složenih sustava. Primjeri takvih sustava su anodna ponašanja metala i drugih kompozitnih materijala, korozije, stanje elektroda tijekom punjenja/pražnjenja baterija, karakterizacija površina polimernih elektroda i brojnih drugih kompleksnih elektrokemijskih fenomena. Pri proučavanju kompleksnih sustava formira se više polukrugova zbog adsorpcije ili kemijske reakcije koja se zbiva na granici faza.

Značaj primjene impedancijskog mjerenja evidentira se u primjeni interpretacije granice faza elektrolit-elektroda. Tehnika nudi detaljnu analizu statusa elektrode pri procesima punjenja/pražnjenja baterija i gorivih članaka te pruža uvid u eksperimentalni tijek korozije.

U konačnici, kod elektrokemijskih mjerenja se očekuje povezivanje više metoda, npr. spektroelektrokemijska metoda kako bi se dobio što bolji uvid u elektrokemijski sustav i njegove karakteristike. [25]

2.4.2. Kronoamperometrija (CA)

Kronoamperometrijom se mjeri struja kao funkcija vremena nakon primjenjivanja određenog potencijala. [26]



Slika 2.6. Prikazani su: (a) grafički prikaz promjene pri potencijalnom skoku, (b) odziv struje u vremenu.

Na grafičkom prikazu, prikazanom na slici 2.6.(a), uočava se da pri potencijalu E_1 nema protoka struje niti reakcija oksidacije i redukcije. Za razliku od E_1 , na potencijalu E_2 struja je produkt reakcija koje se zbivaju na elektrodi. Reakcije na elektrodi mogu biti ograničene kinetikom ili difuzijom. Promjena struje na slici 2.6.(b) ukazuje na promjenu u koncentracijskom gradijentu u dijelovima koji se nalaze u blizini površine. To uključuje postupno širenje difuzijskog sloja povezanih s trošenjem reaktanata napredovanjem reakcije, posljedično dolazi do opadanja struje s vremenom. Struja koja protječe, na promijenjenom potencijalu, ponaša se u skladu Cottrellove jednadžbe:

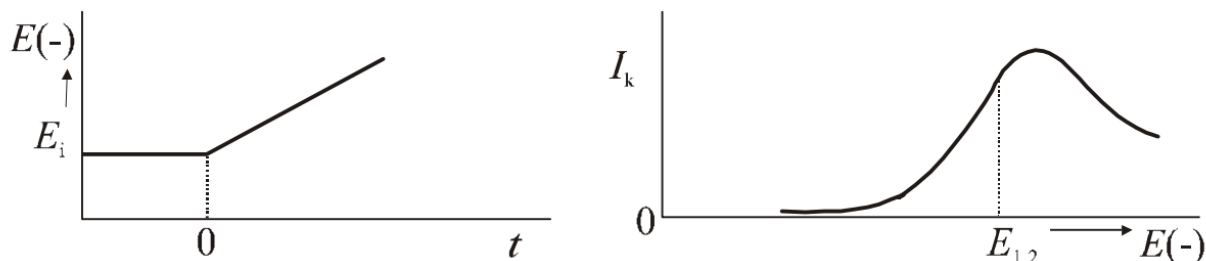
$$i(t) = \frac{nFAcD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad (2.14.)$$

gdje n predstavlja broj elektrona, F Faradajevu konstantu, A površinu, c koncentraciju, D difuzijski koeficijent i t vrijeme.

Kronoamperometrija se često koristi za mjerenja difuzijskog koeficijenta elektroaktivnih tvari ili površine radne elektrode. Također se koristi i u proučavanju mehanizama koji se odvijaju na elektrodama. [26]

2.4.3. Voltometrija linearne promjene potencijala (LSV)

Voltometrija linearne promjene potencijala (LSV) je elektrokemijska tehnika kojom se prati ovisnost struje i linearnog rastuća napona. [26]



Slika 2.7. Signal pobude i odziva voltametrije linearne promjene potencijala

U reakciji redukcije, pri potencijalu radne elektrode, koji je pozitivniji od standardnog elektrodnog potencijala sustava, kroz ćeliju teče samo osnovna struja. Negativiranjem potencijala elektrode dolazi do porasta brzine reakcije redukcije na elektrodama. Kada se potencijal približi standardnom potencijalu elektroaktivne vrste, dolazi do naglog porasta brzine redukcije. Započinje teći mjerljiva struja te se na voltamogramu evidentira uzlazni dio krivulje odziva. Redukcijom elektroaktivne vrste dolazi do opadanja njegove koncentracije što rezultira uspostavljanjem razlike u koncentracije i difuzijom čestica iz otopine prema površini elektrode. Reducirani oblik elektroaktivne tvari difundira s površine elektrode u otopinu čime se uspostavlja koncentracijski profil reducirane forme elektroaktivne vrste od površine elektrode prema unutrašnjosti otopine.

Kada elektrodni potencijal postigne dovoljno negativnu vrijednost zbiva se trenutačna redukcija svih čestica elektroaktivnih tvari koji su pristigli na površinu elektrode procesom difuzije iz otopine. Pri tom potencijalu, javlja se maksimalan tok čestica iz otopine prema površini elektrode što rezultira maksimalnoj vrijednosti signala odziva, struje. Posljedice velike brzine redukcije je smanjenje signala odziva. Signal pobude i odziva, uvjetovan svim opisanim fenomenima, prikazan je na slici 2.7.. [27]

2.4.4. Mjerenje potencijala otvorenog kruga (OCP)

Potencijal otvorenog kruga (OCP) općenito se može definirati kao napon između elektroda, ali bez protoka struje kroz elektrokemijsku ćeliju odnosno razlika potencijala dvije elektrode uronjene u otopinu. Međutim, teško je jednoznačno definirati ovu elektrokemijsku metodu te ju je najbolje opisati stanjem minimalne Gibbsove energije, kada je postignuta termodinamička ravnoteža. [28]

Pri mjerenjima u fotoelektrokemijskim procesima bilježi se različit potencijal ovisno o svjetlu, tj. djeluje li na elektrodu svjetlo ili ne. Kada je fotoanoda uronjena u elektrolit, dolazi do izjednačavanja fermijeovog nivoa elektrolita i poluvodiča što rezultira formiranjem slojem prostornog naboja na površini. Kada je elektroda osvijetljena, elektroni prijeđu iz valentne u vodljivu vrpcu što se evidentira promjenom potencijala. [29] Kod n-tipa poluvodiča potencijal osvijetljene elektrode poprima negativniju vrijednost u odnosu na neosvijetljenu elektrodu, dok kod p-tipa poluvodiča poprima pozitivniju vrijednost.

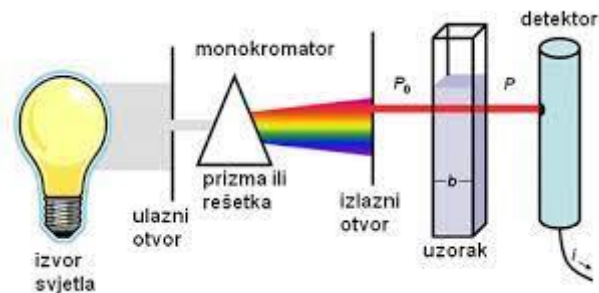
2.4.5. Ostale metode

2.4.5.1. UV/Vis spektroskopija

Ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija se najčešće koristi pri detekciji konjugiranih sustava koji imaju snažne apsorpcije. Ova metoda istražuje elektronske prijelaze molekula koji su posljedica vrsta veza u molekuli, a molekula je sastavljena od niza jednostrukih i dvostrukih veza. UV/VIS spektroskopija odgovara pobuđivanju elektrona između energijskih nivoa sa svjetlostima valne duljine 200-400 nm (UV), odnosno 400-800 nm (VIS).

Molekule apsorbiraju zračenje različitih valnih duljina. Rezultat apsorbiranog zračenja naziva se apsorpcijski spektar te pokazuje kvantitativnu vrijednost apsorpcijskih vrpca odgovornih za strukturne skupine unutar molekule.

Za analizu apsorpcijskog spektra elektromagnetskog zračenja upotrebljava se spektrofotometar. Spektrofotometar je uređaj koji se sastoji od izvora zračenja, monokromatora i detektora. Bilježenjem intenziteta zračenja koje je apsorbirano, propušteno ili reflektirano ovisno o valnoj duljini dobiva se UV/VIS spektar. [30]

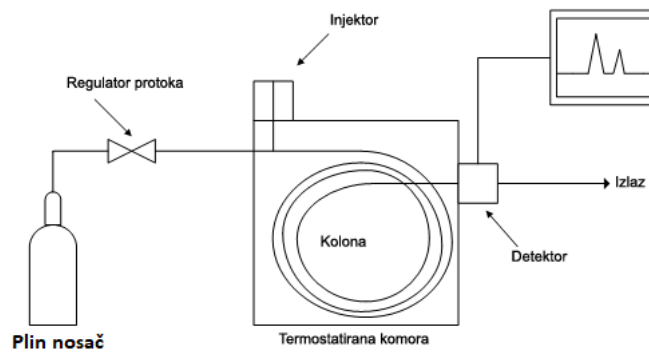


Slika 2.8. Princip rada UV/VIS spektrofotometra [30]

2.4.5.2. Plinska kromatografija (GC)

Plinska kromatografija analitička je metoda koja se koristi za razdvajanje i analizu plinovitih i hlapljivih spojeva. Benefiti ove tehnike su velika brzina i osjetljivost. Također, dovoljna je minimalna količina uzorka kako bi se uzorak analizirao koristeći plinsku kromatografiju. U plinskoj kromatografiji uzorak se otapa u otapalu te isparava kako bi se odvojili analiti. Uzorak se raspoređuje u dvije faze, stacionarnu i mobilnu. Mobilna faza je kemijski inertan plin, npr. dušik, međutim plinska kromatografija je jedinstvena metoda kojoj nije potrebna mobilna faza za interakciju s analitom.

Plinska kromatografija ima širok raspon primjena u raznim područjima, npr. medicinsko i farmaceutsko područje. Koristi se u analizi hrane, pića, okusa i mirisa. Također se koristi i u forenzici, odnosno u slučajevima podmetanja požara, otkrivanja tjelesnih tekućina, za testiranje vlakana, alkohola u krvi, otkrivanje otrova te za otkrivanje mogućih ostataka eksploziva. [31]



Slika 2.9. Princip rada plinskog kromatografa

3. Eksperimentalni dio

3.1 Priprava otopina

Korištene kemikalije:

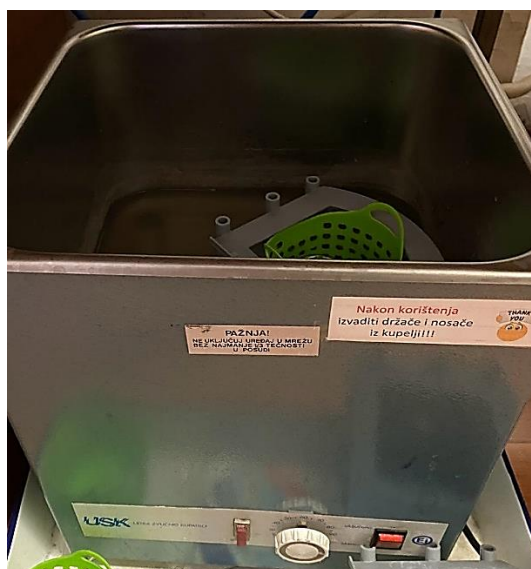
- Vitamin C (askorbinska kiselina) (AA) – Poljo Evelin
- NaCl – Lach-Ner

Korišteni uređaji:

- Analitička vaga
- Ultrazvučna kupelj

Pripremljene su tri otopine u kojima su se provodile karakterizacije:

1. Otopina 0,1 M NaCl
2. Otopina 0,1 M NaCl i **10 mM askorbinske kiseline**
3. Otopina 0,1 M NaCl i **100 mM askorbinske kiseline.**



Slika 3.1. Korištena ultrazvučna kupelj

Priprava elektroda

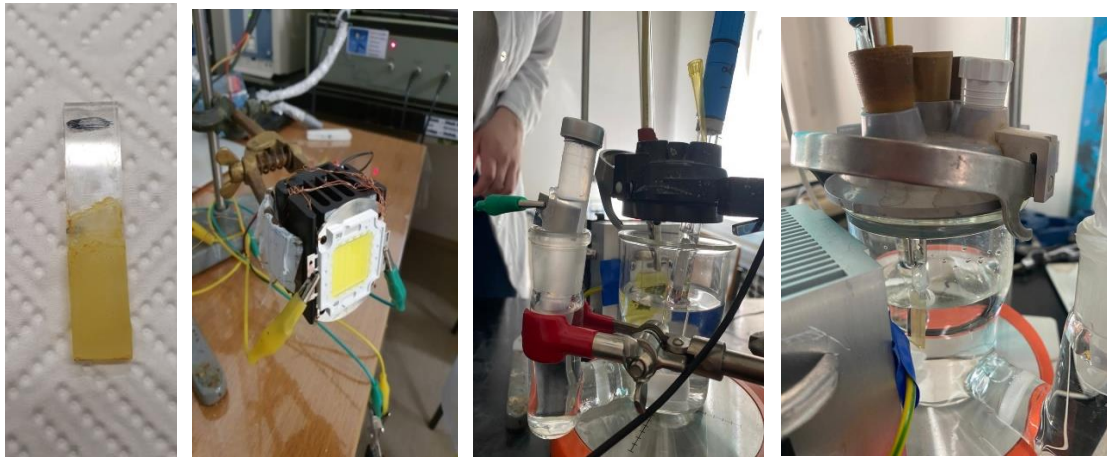
Za pripremu elektroda korišten je komercijalni TiO_2 (P25, Evonik) i SnS_2 priređen u laboratoriju hidrotermalnim postupkom. SnS_2 je sintetiziran otapanjem alikvota prekursora (kositrov (IV) klorid i tioacetamid) u 5%-oj otopini octene kiseline u etanolu uz stalno miješanje te se potom prebacuje u autoklav gdje se tretira 12h na 180° . Nakon toga slijedi hlađenje na sobnoj temperaturi, dobivena suspenzija se ispire destiliranom vodom, centrifugira, suši u vakuumu te homogenizira porculanskim tučkom i mužarom. [34]

3.2. Provedba fotoelektrokemijskog procesa dobivanja vodika

Korišteni uređaji tijekom provođenja fotoelektrokemijskog procesa:

- Potenciostat - SP 150 BioLogic Science Instruments (programski paket EC lab)
- Potenciostat - Palm Sense (programski paket PC trace)
- Računalo
- UV lampa
- LED lampa – tijekom mjerenja kontrolira se struja koja prolazi kroz LED lampu u rasponu od 1,2 do 1,3 A
- Miješalica

SnS₂ mjerenja:



Slika 3.2. SnS₂ elektroda, LED lampa, elektrokemijska ćelija i elektrokemijska ćelija pod utjecajem svjetlosti

TiO₂ mjerenja:



Slika 3.3. TiO₂ elektroda, UV lampa, elektrokemijska ćelija i elektrokemijska ćelija pod utjecajem UV svjetlosti, zaštićena zbog mogućih neželjenih učinaka

Elektrodni sustav:

Pri svim mjerenjima korišten je troelektrodni sustav:

1. **referentna elektroda**- kalomel elektroda
2. **protuelektroda**- platinska (Pt) elektroda
3. **radna elektroda**- staklo fluor dopiranog oksida (FTO) (SnO_2 staklom dopirano fluorom zbog čega je vodljivo i prozirno) te presvučeno s titanovim oksidom (TiO_2) i kositrovim sulfidom (SnS_2).

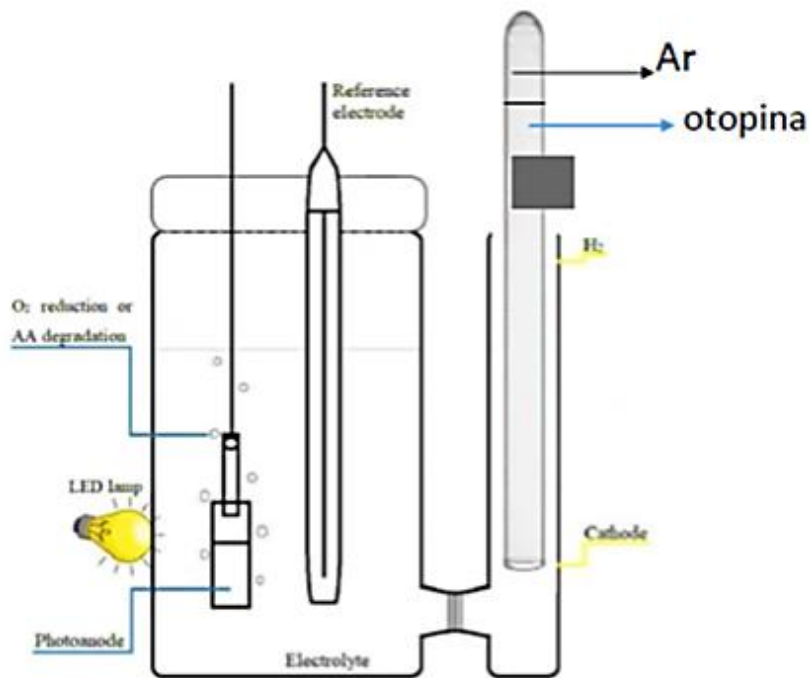
PROTUELEKTRODA



**REFERENTNA
ELEKTRODA**

**RADNA
ELEKTRODA**

Slika 3.4. Prikaz dijelova troelektrodnog sustava



Slika 3.5. Shema aparature

Na slici 3.5. prikazana je shema korištene aparature. Nakon što su u elektrokemijsku ćeliju, postavljena na magnetsku miješalicu, dodane fotoelektroda (TiO_2 ili SnS_2), referentna elektroda i magnet, na desni dio aparature dodana je epruveta sa septom koja sadrži protuelektrodu (Pt). Nakon što je aparatura postavljena, zasebno se propuhuje argonom svaki dio u trajanju od 10 minuta. Redom se propuhuje velika ćelija, mala ćelija te epruveta. Nakon propuhivanja, u epruvetu je uveden 4,5 mL argon. Potom se aparatura zaštiti parafilmom te je time smanjena mogućnost otapanja kisika u sustavu.

Proizvodnja vodika provodila se metodom kronoamperometrije (CA), a rezultati su pohranjeni u programu EC-Lab. Kao i u prethodnim mjerenjima, elektroda TiO_2 osvijetljena je UV lampom, dok je elektroda SnS_2 osvijetljena LED lampom. Proces je proveden tijekom 2 sata, a površina fotoanode je iznosila 2 cm^2 .

Proizvedeni vodik nakuplja se u gornjem dijelu epruvete, ispunjene argonom. Uzorkovanje se provodi injektiranjem vrha epruvete, odnosno preko septe pri čemu se uzima uzorak od 0,3 mL koji se analizira plinskom kromatografijom.



Slika 3.6. Injektiranje uzorka

3.3. Analiza količine dobivenog μ vodika u fotoelektrokemijskom procesu

Nakon provedbe fotoelektrokemijskog procesa, provedena je kvantitativna analiza dobivenog vodika fotoelektromijskim putem.

Količina proizvedenog vodika određivana je u zadanim vremenskim intervalima tijekom dva sata i analizirana pomoću plinskog kromatografu (Perkin Elmer, SAD) opremljenog s detektorom toplinske vodljivost (engl. *Thermal Conductivity Detector*, TCD) (Slika 3.7.). Kao plin nosioc korišten je argon, a volumen injektiranog uzorka iznosio je 0,3 mL. Konačna količina proizvedenog vodika izražena je u $\mu\text{L}/\text{cm}^2$.

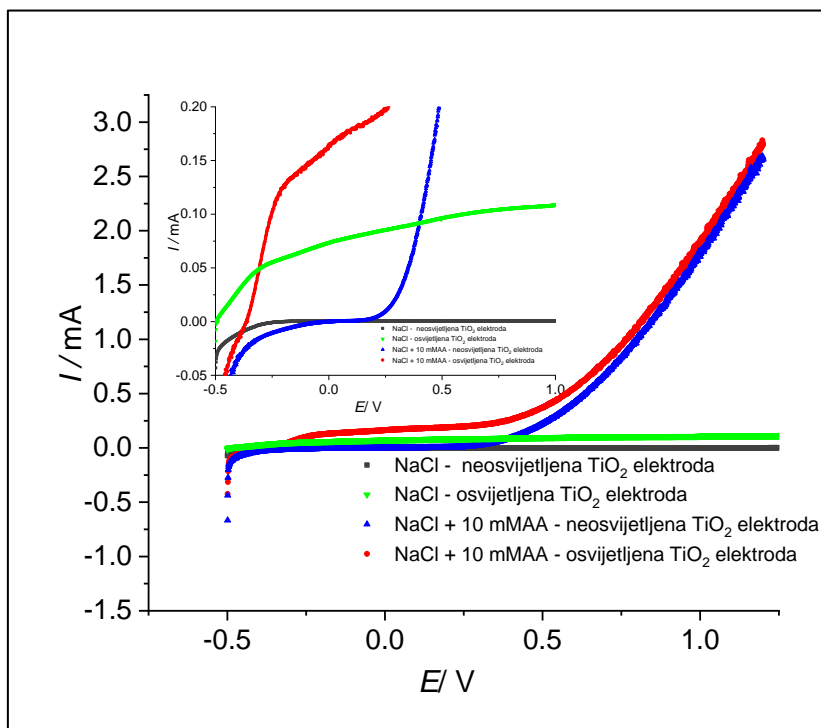


Slika 3.7. Plinski kromatograf opremljen TCD detektorom

4. Rezultati

4.1. Voltometrija linearne promjene potencijala (LSV)

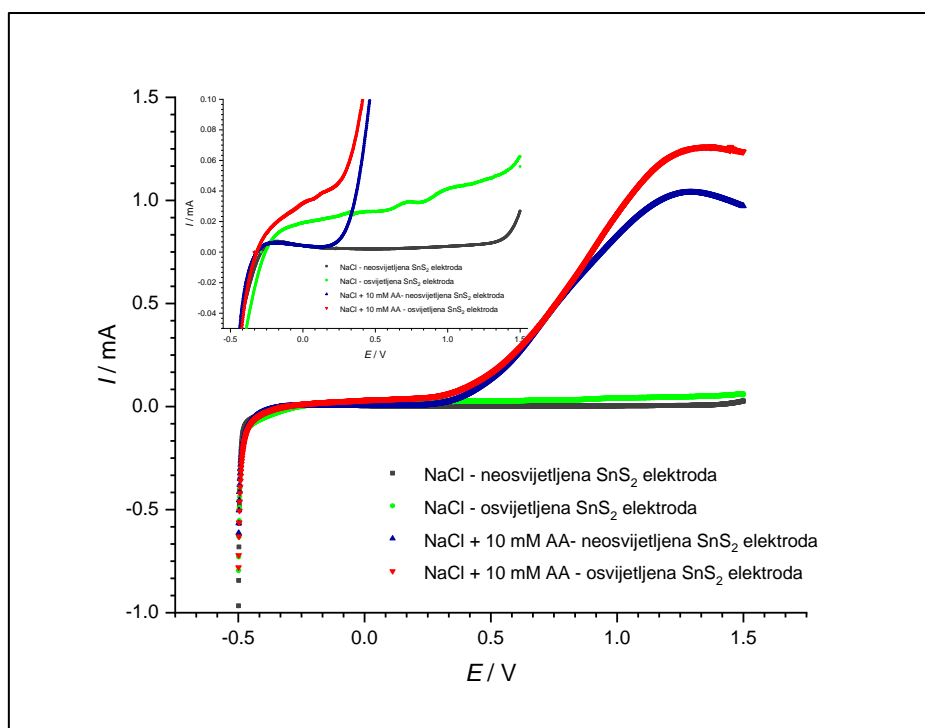
4.1.1. 10 mM askorbinska kiselina



Slika 4.1. Grafički prikaz voltometrije linearne promjene potencijala za TiO_2 elektrodu u otopini 10 mM askorbinske kiseline u 0,1 M NaCl

Na slici 4.1. prikazana je ovisnost struje o potencijalu za TiO_2 elektrodu, ispitano u otopini 10 mM askorbinske kiseline u 0,1 M NaCl te u čistom 0,1 M NaCl. U otopini NaCl zabilježene su značajno manje struje od onih u askorbinskoj kiseline. Polarizacija je provedena za osvjetljenu i neosvijetljenu elektrodu. Za obje elektrode uočava se nagli porast struje iznad 0,3 V u otopini askorbinske kiseline.

Unutar grafičkog prikaza nalazi se i slika uvećanog dijela grafa odakle se zapaža da struja neosvijetljene elektrode u NaCl iznosi nula. Također se uočava kako u otopini askorbinske kiseline struja neosvijetljene elektrode iznosi nula do 0,25 V te nakon toga počinje naglo rasti. Kod osvjetljene elektrode struja blago raste s porastom potencijala, u granicama od -0,25 V do 0,25 V, a veći iznos evidentan je u otopini askorbinske kiseline.

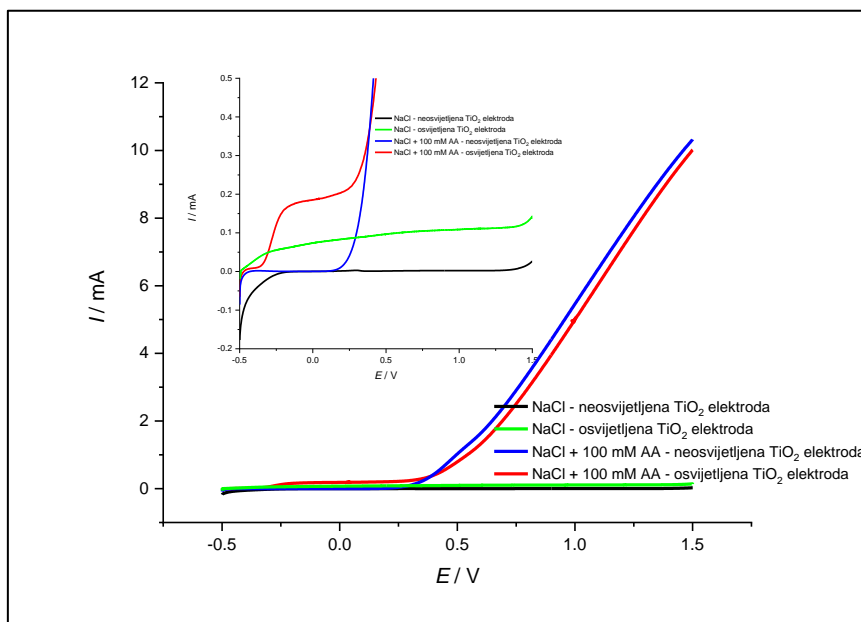


Slika 4.2. Grafički prikaz voltametrije linearne promjene potencijala za SnS₂ elektrodu u otopini 10 mM askorbinske kiseline u 0,1 M NaCl

Na slici 4.2. prikazana je ovisnost struje o potencijalu za SnS₂ elektrodu, ispitano u otopini 10 mM askorbinske kiseline u 0,1 M NaCl te u čistom 0,1 M NaCl. Zabilježene su značajno manje struje u otopini NaCl naspram onih u askorbinskoj kiselini. Polarizacija je provedena za osvijetljenu i neosvijetljenu elektrodu. Za obje elektrode uočava se nagli porast struje iznad 0,2 V u otopini askorbinske kiseline.

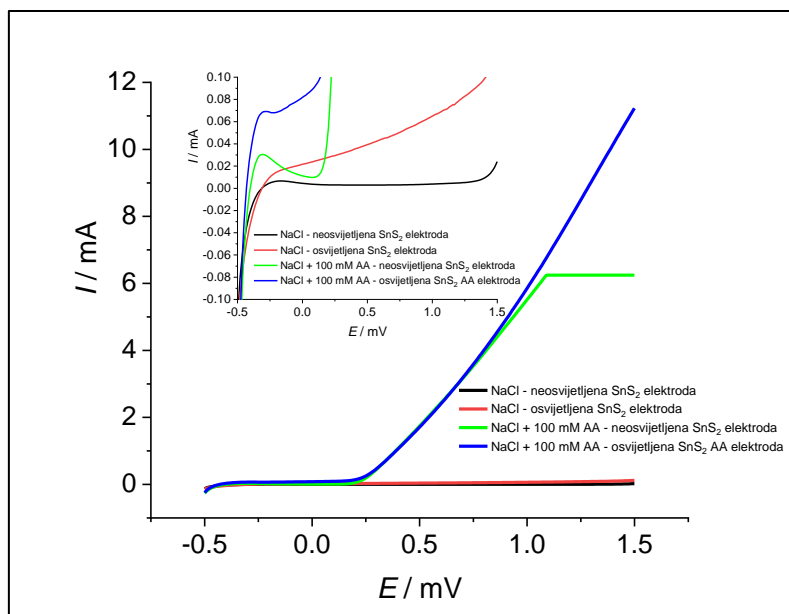
Na uvećanom dijelu grafa, uočava se da je struja neosvijetljene elektrode u NaCl jednaka nuli. Također se uočava kako u otopini askorbinske kiseline struja neosvijetljene elektrode iznosi nula do 0,20 V te nakon toga počinje naglo rasti. Uočava se, također, kako struja osvijetljene elektrode blago raste s porastom potencijala, u granicama od -0,4 V do 0,3 V, a veći iznos evidentan je u otopini askorbinske kiseline.

4.1.2. 100 mM askorbinska kiselina



Slika 4.3. Grafički prikaz voltametrije linearne promjene potencijala za TiO_2 elektrodu u otopini otopini 100 mM askorbinske kiseline u otopini 0,1 M NaCl

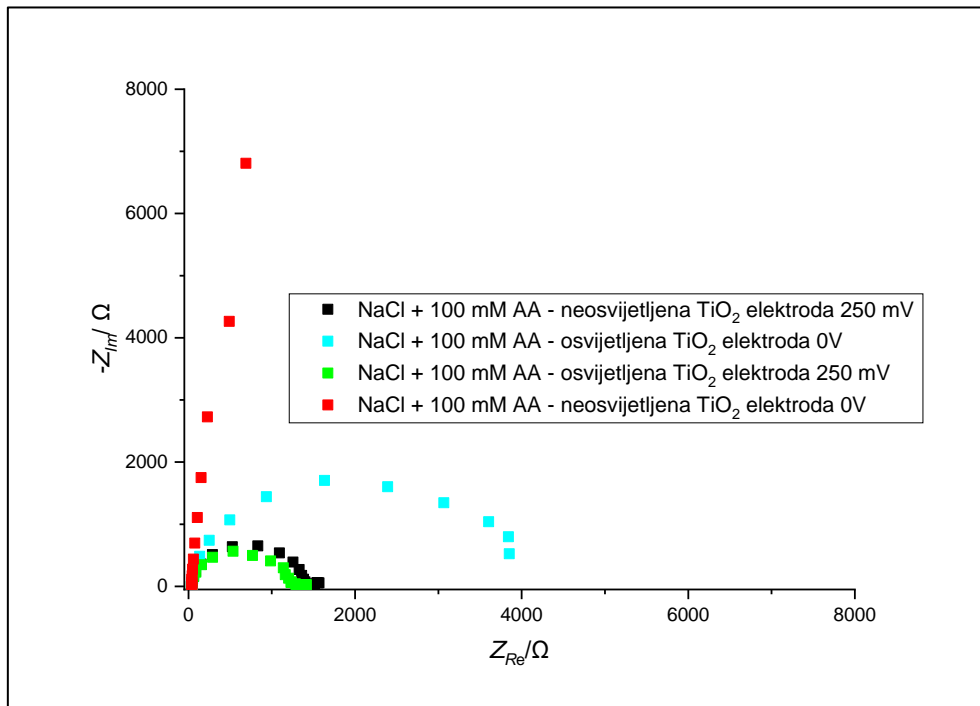
Na slici 4.3. prikazana je ovisnost struje o potencijalu za TiO_2 elektrodu, ispitano u otopini 100 mM askorbinske kiseline u 0,1 M NaCl te u čistom 0,1 M NaCl. U otopini NaCl zabilježene su značajno manje struje od onih u askorbinskoj kiselini. Polarizacija je provedena za osvjetljenu i neosvijetljenu elektrodu. Za obje elektrode uočava se nagli porast struje iznad 0,4 V u otopini askorbinske kiseline. Unutar grafičkog prikaza nalazi se i slika uvećanog dijela grafa odakle se zapaža da struja neosvijetljene elektrode u NaCl iznosi nula. Također se uočava kako u otopini askorbinske kiseline struja neosvijetljene elektrode iznosi nula do 0,3 V te nakon toga počinje naglo rasti. Kod osvjetljene elektrode struja blago raste s porastom potencijala, u granicama od -0,25 V do 0,4 V, a veći iznos evidentan je u otopini askorbinske kiseline.



Slika 4.4. Grafički prikaz voltametrije linearne promjene potencijala za SnS₂ elektrodu u otopini 100 mM askorbinske kiseline u otopini 0,1 M NaCl

Na slici 4.4. prikazana je ovisnost struje o potencijalu za SnS₂ elektrodu, ispitano u otopini 100 mM askorbinske kiseline te u čistom 0,1 M NaCl. Zabilježene su značajno manje struje u otopini NaCl nego u otopini askorbinske kiseline. Polarizacija je provedena za osvijetljenu i neosvijetljenu elektrodu. Za obje elektrode uočava se nagli porast struje iznad 0,15 V u otopini askorbinske kiseline. Unutar grafičkog prikaza nalazi se i slika uvećanog dijela grafa odakle se zapaža da struja neosvijetljene elektrode u NaCl iznosi nula. Također se uočava kako u otopini askorbinske kiseline struja neosvijetljene elektrode iznosi nula kod potencijala manjih od 0,15 V te nakon toga počinje naglo rasti. Kod osvijetljenih elektroda uočava se kontinuirani porast struje od -0,25 V do 1,5 V, u otopini askorbinske kiseline jasno se može uočiti veći iznos ukupne struje.

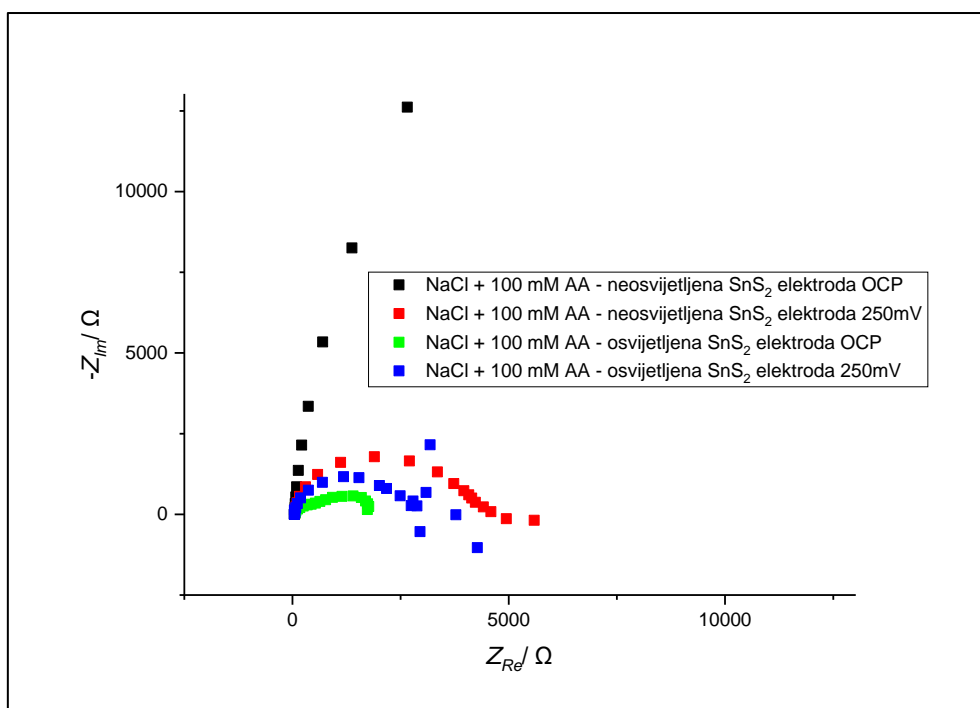
4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)



Slika 4.5. Grafički prikaz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije zabilježenih za TiO₂ elektrodu u otopini 100 mM askorbinske kiseline u 0,1 M NaCl kod različitih potencijala

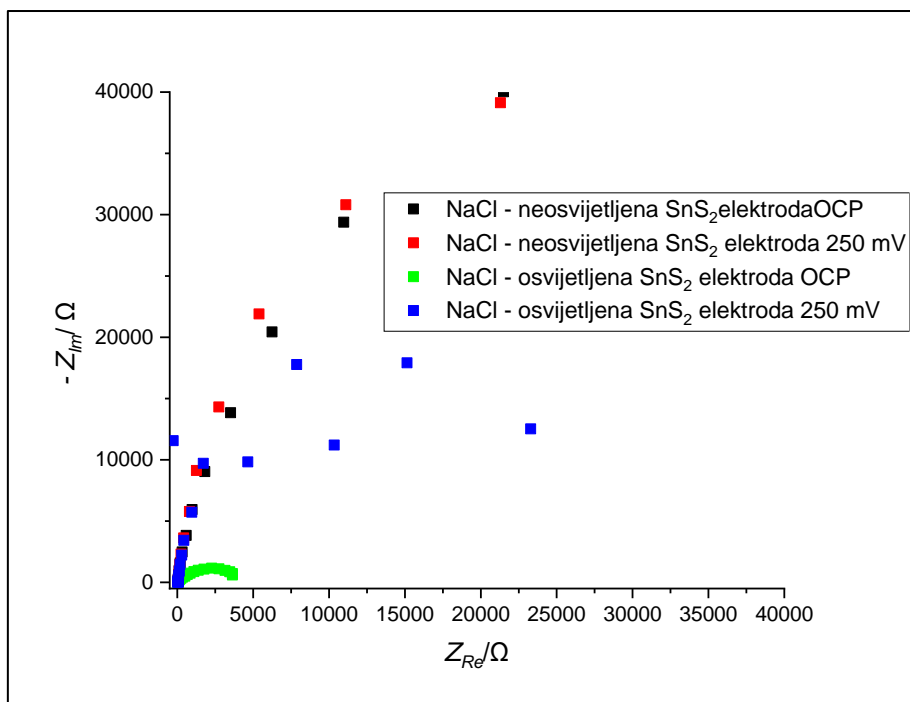
Na slici 4.5. nalazi se Nyquistov prikaz zabilježenih za TiO₂ elektrodu u otopini 100 mM askorbinske kiseline u kod različitih potencijala. U svim slučajevima, osim za neosvijetljenu elektrodu u otopini askorbinske kiseline pri 0V zabilježen je polukrug. Za neosvijetljenu elektrodu pri 0V zabilježena je ovisnost koja odgovara dijelu polukruga. U slučaju kad je formiran polukrug imaginarna komponenta impedancije kod niskih i visokih frekvencija približava se nuli iz čega je moguće očitati otpor elektrolita (visoke frekvencije) i otpor prijelazu naboja (niske frekvencije).

S obzirom na manji promjer, može se zaključiti da je manji otpor zabilježen pri 250 mV.



Slika 4.6. Grafički prikaz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije zabilježenih za SnS₂ elektrodu u otopini 100 mM askorbinske kiseline u 0,1 M NaCl kod različitih potencijala.

Na Slici 4.6. prikazan je Nyquistov prikaz za SnS₂ elektrodu u otopini 100 mM askorbinske kiseline u 0,1 M NaCl kod različitih potencijala. U svim slučajevima, osim za neosvijetljenu elektrodu pri potencijalu otvorenog kruga zabilježen je polukrug. Za neosvijetljenu elektrodu pri potencijalu otvorenog kruga u ispitivanom području frekvencija zabilježen je samo dio polukruga. Imaginarna komponenta impedancije kod niskih i visokih vrijednosti frekvencija približava se nuli iz čega je moguće očitati otpor elektrolita (visoke frekvencije) i otpor prijelazu naboja (niske frekvencije). Veći promjer polukruga označava veći otpor prijelazu naboja pa stoga iz dobivenih rezultata proizlazi da je manji otpor prijelazu naboja zabilježen kod osvijetljene elektrode u odnosu na neosvijetljenu. Isto tako proizlazi da je za osvijetljenu elektrodu je zabilježen manji otpor kod otvorenog kruga u odnosu na 0,25 V, dok je za neosvijetljenu elektrodu manji otpor zabilježen kod 0,25 V.

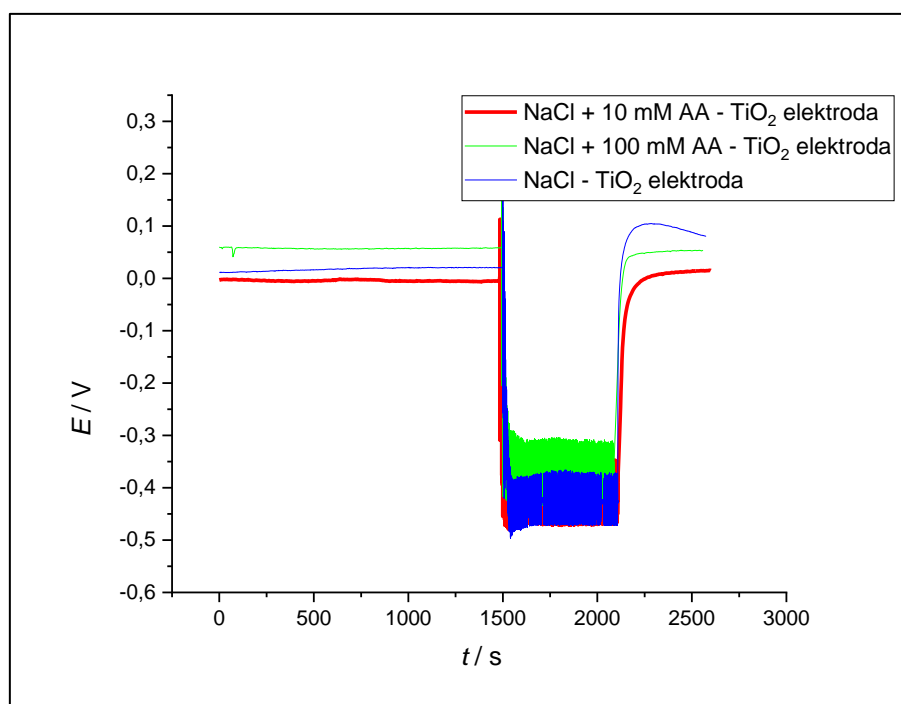


Slika 4.7. Grafički prikaz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije zabilježenih za za SnS₂ elektrodu u otopini 0,1 M NaCl kod različitih potencijala

Na Slici 4.7. prikazan je Nyquistov prikaz za SnS₂ elektrodu u otopini 0,1 M NaCl.

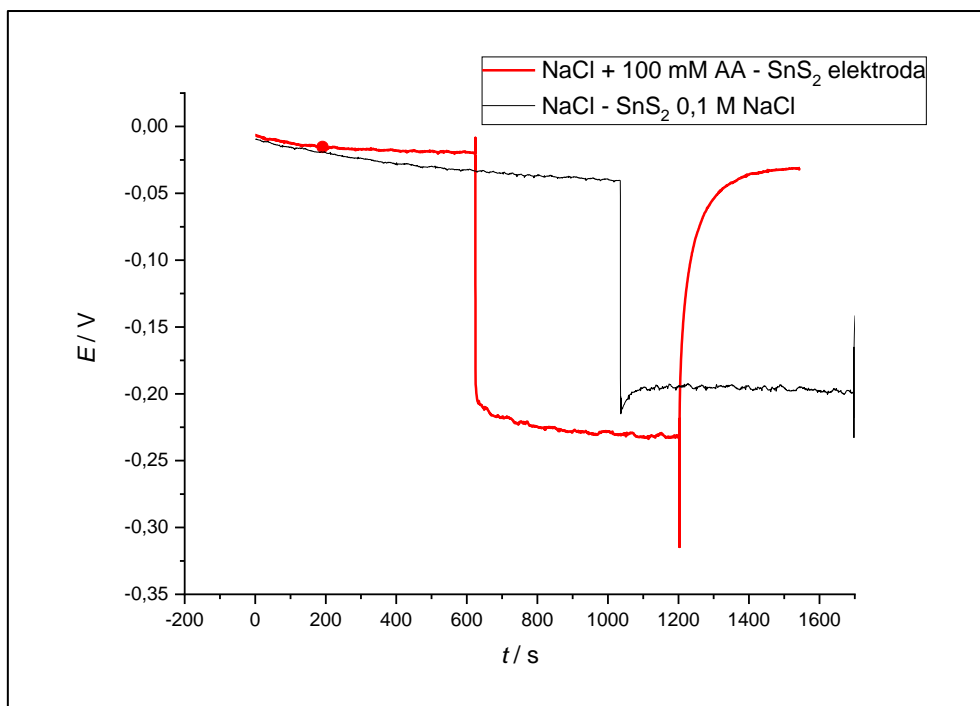
Uočava se veći polukrug za neosvijetljenu elektrodu za obje vrijednosti potencijala što označava veći otpor prijelazu naboja. Osvijetljena elektroda pokazuje veći otpor pri 250 mV, dok se kod neosvijetljenih elektroda ne uočava jasna razlika otpora.

4.3. Mjerenje potencijala otvorenog kruga



Slika 4.8. Grafički prikaz mjerenja potencijala otvorenog kruga TiO₂ elektrode u otopinama s različitim koncentracijama askorbinske kiseline i otopini bez askorbinske kiseline.

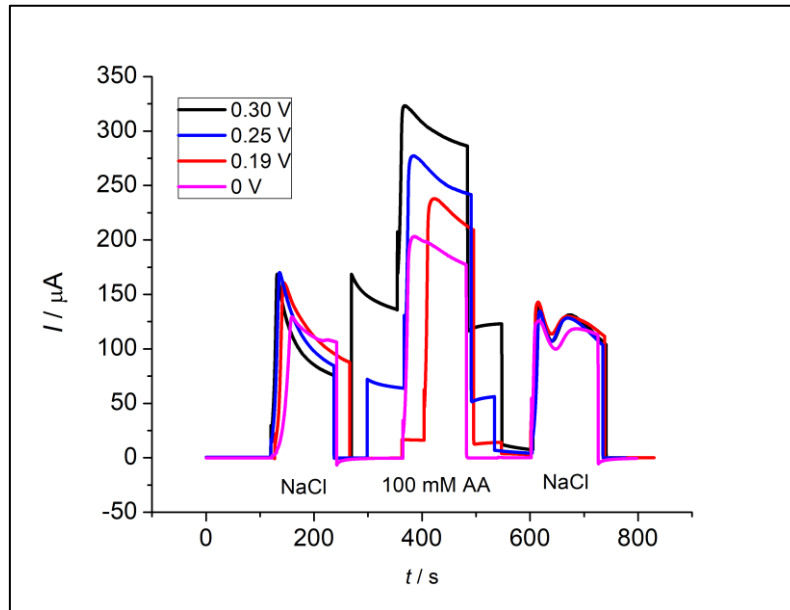
Na grafičkom prikazu 4.8. uočava se uspostavljena konstantna vrijednost potencijala u otopini kod početnih vremena koja ovisi o koncentraciji askorbinske kiseline. U trenutku kada se upali svjetlo potencijal elektrode postaje negativniji, a dobivena razlika napona predstavlja fotonapon. Potencijal elektrode zadržava konstantnu vrijednost dok je svjetlo upaljeno. Nakon prestanka izlaganju svjetla, vrijednost potencijala je približno jednaka onom na početku. Iz dobivenih rezultata proizlazi da utjecaj askorbinske kiseline na iznos fotonapona nije značajan.



Slika 4.9. Grafički prikaz mjerenja potencijala otvorenog kruga SnS₂ elektrode u otopinama s različitim koncentracijama askorbinske kiseline i otopini bez askorbinske kiseline.

Na slici 4.9. prikazu uočava se kako je početni potencijal relativno konstantan, a dolazi do naglog opadanja potencijala elektrode kada se osvijetli. Dok je svjetlo upaljeno potencijal elektrode je relativno konstantan te se gašenjem svjetla vraća na početnu vrijednost. Uočava se kako dodatkom askorbinske kiseline raste fotonapon.

4.4. Kronoamperometrija (CA)

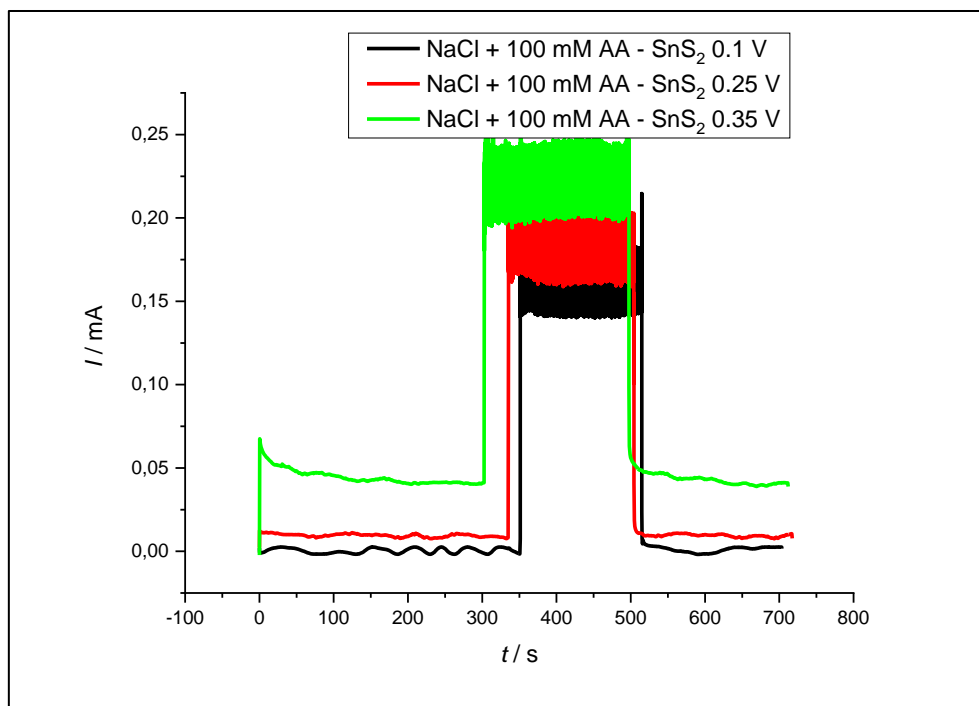


Slika 4.10. Grafički prikaz odziva dobivenog metodom kronoamperometrije za TiO_2 elektrodu u otopini 0,1 M NaCl i otopini 100 mM AA u 0,1 M NaCl.

Osvijetljena i neosvijetljena TiO_2 elektroda ispitane su metodom kronoamperometrije kod različitih potencijala te u dvije različite otopine, otopini NaCl i otopini 100 mM askorbinske kiseline u 0,1 M NaCl (slika 4.10). Veće fotostruje su dobivene u otopini askorbinske kiseline.

Sa porastom potencijala fotostruja u NaCl se ne mijenja značajno, za razliku od fotostruja u askorbinskoj kiselini koja raste s porastom potencijala.

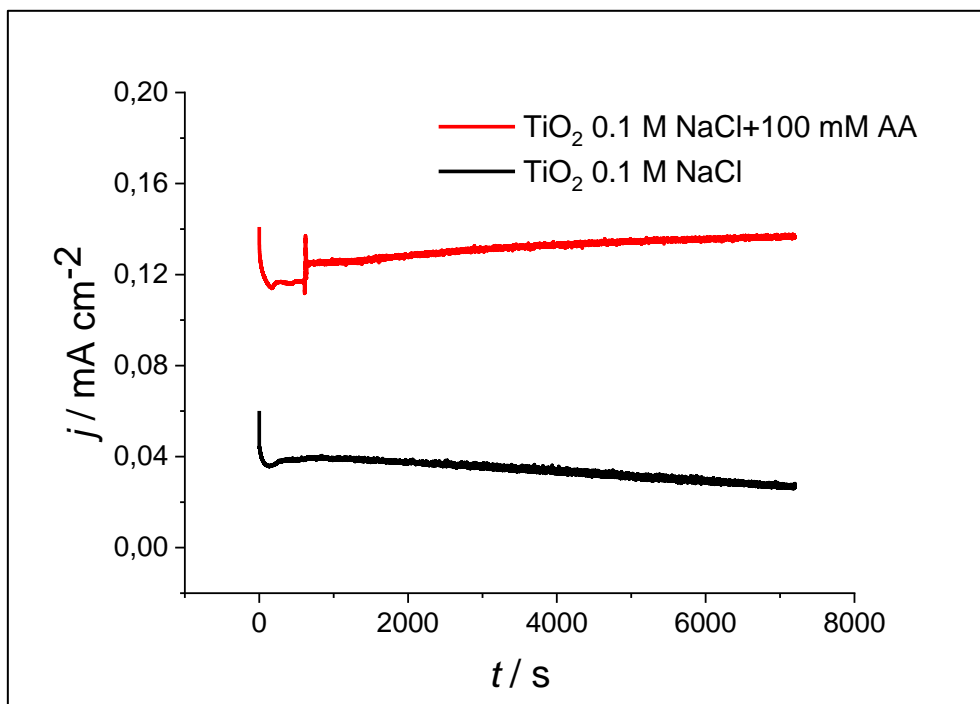
Sa prikaza se uočava da su struje neosvijetljene elektrode u otopini askorbinske kiseline različite od nule i da rastu s porastom potencijala. Za neosvijetljene elektrode u otopini NaCl struje nisu zabilježene.



Slika 4.11. Grafički prikaz odziva dobivenog metodom kronoamperometrije za SnS₂ elektrodu u otopini 100 mM AA u 0,1 M NaCl.

Provedena je karakterizacija SnS₂ elektrode metodom kronoamperometrijom u otopini askorbinske kiseline i otopini NaCl (slika 4.11.). U mraku su struje nula pri 0,1 V, ali s porastom potencijala struje rastu. Na svjetlu struja također raste proporcionalno s potencijalom.

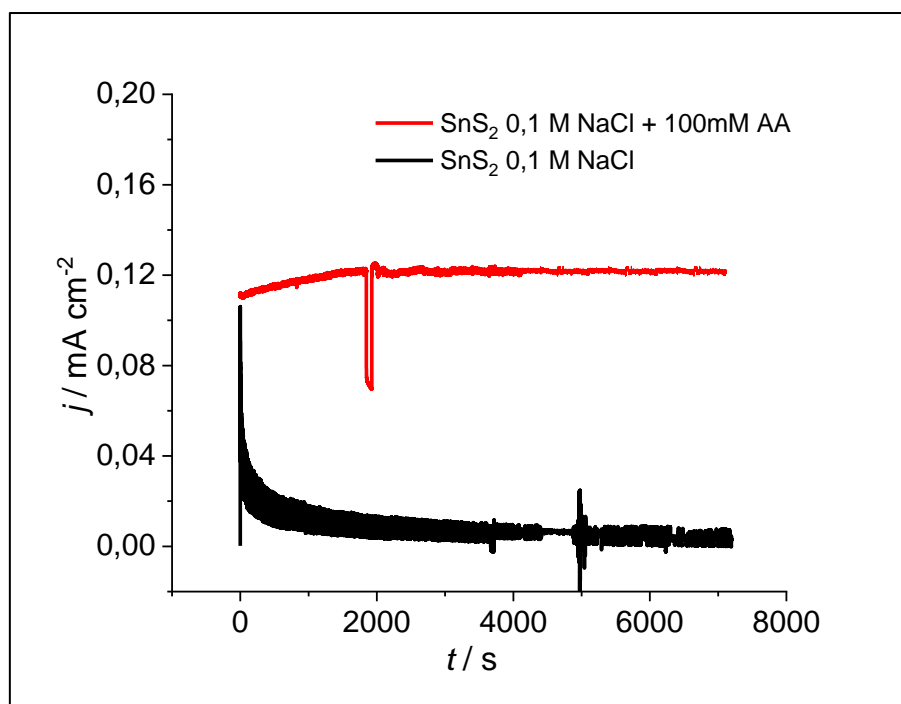
4.5. Fotoelektrokemijski proces dobivanja vodika



Slika 4.12. Prikaz odziva metode kronoamperometrije zabilježen tijekom fotoelektrokemijskog dobivanja vodika na TiO₂ elektrodi u otopini NaCl i 100 mM otopini askorbinske kiseline u 0,1 M NaCl

Fotoelektrokemijski proces je proveden tijekom dva sata u otopini 100 mM askorbinske kiseline pri potencijalu 0,25 V. Za usporedbu elektroda je ispitana u otopini NaCl.

Uočava se mali porast struje s vremenom u otopini askorbinske kiseline, a u otopini NaCl struja kontinuirano pada nakon početnog skoka koji predstavlja nabijanje elektrokemijskog dvosloja.



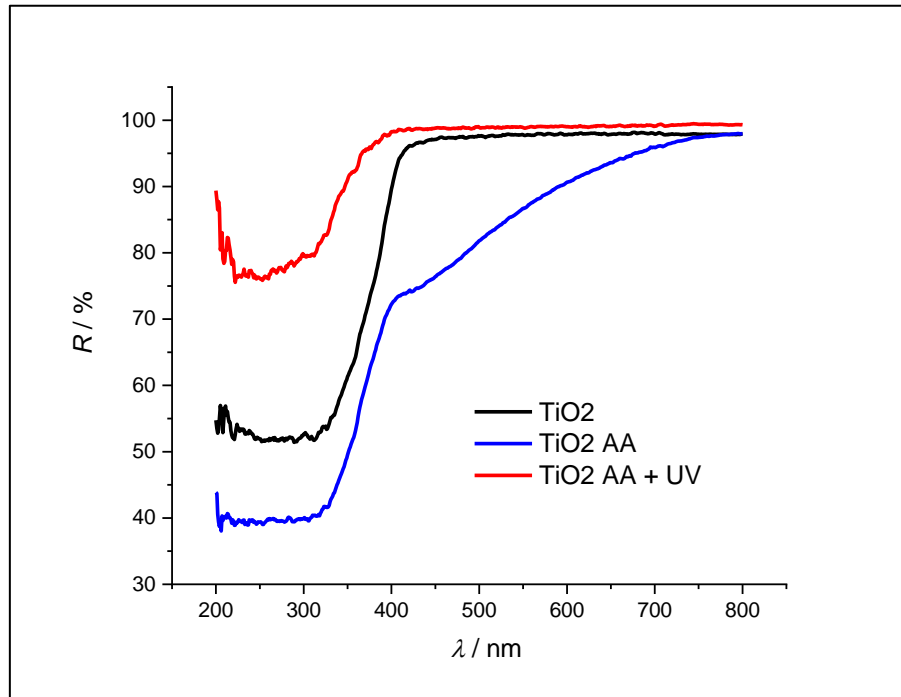
Slika 4.13. Prikaz odziva kronoamperometrije tijekom fotoelektrokemijskog dobivanja vodika na SnS₂ elektrodi u 10 mM i 100 mM otopini askorbinske kiseline u 0,1 M NaCl

Na slici 4.13. prikazana je strujna ovisnost zabilježena tijekom procesa fotoelektrokemijske proizvodnje vodika u trajanju od dva sata u otopini 100 mM askorbinske kiseline i u otopini NaCl. Dobiven je mali porast struje u askorbinskoj kiselini i kontinuirani pad struje u NaCl nakon početnog strujnog skoka koji predstavlja nabijanje elektrokemijskog dvosloja.

Tablica 4.1. Prikaz količina dobivenog vodika fotoelektrokemijskim procesom

| | SnS ₂ | TiO ₂ |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| t ₁ = 30 min | | 3,13 μL/cm ² |
| t ₂ = 2 h | 20,89 μL/cm ² | 14,33 μL/cm ² |

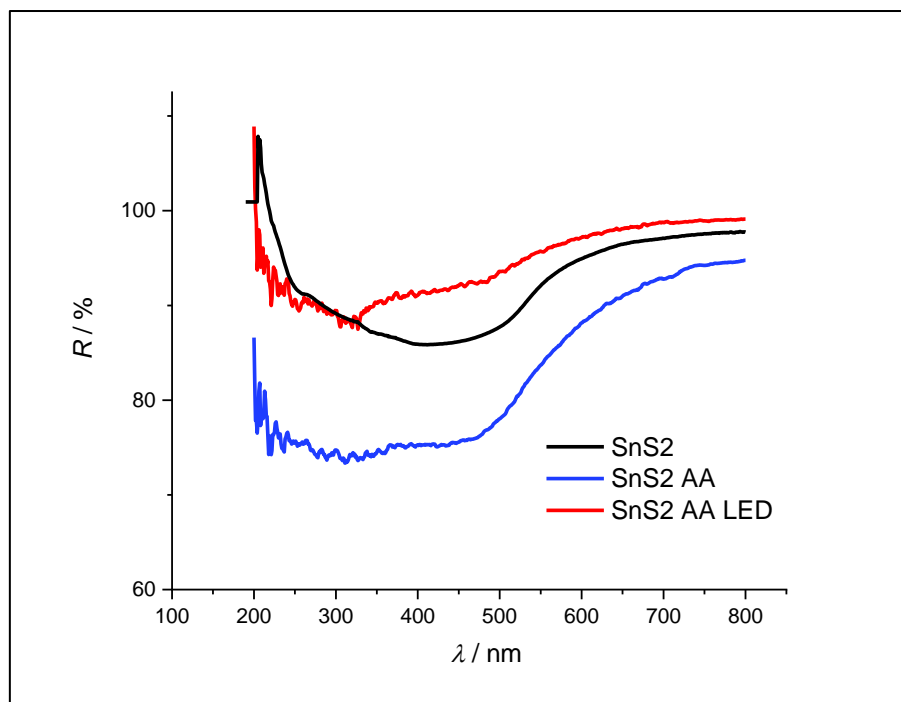
4.6. Refleksijska UV/VIS spektrofotometrija



Slika 4.14. Grafički prikaz UV/Vis spektra zabilježenog za uzorak TiO₂, TiO₂ modificiran s askorbinskom kiselinom i TiO₂ izložen UV zračenju tijekom modifikacije s askorbinskom kiselinom.

Metodom UV/VIS spektroskopije ispitan je TiO₂. TiO₂ koji je tijekom 24 sata držan u askorbinskoj kiselini i potom ispran vodom te TiO₂ koji je tijekom 24h držan u askorbinskoj kiselini i izložen UV zračenju te potom ispran vodom.

Na slici 4.14. prikazani su refleksijski spektri. TiO₂ apsorbira valne duljine manje od 400 nm, TiO₂ koji je uronjen u askorbinsku kiselinu (TiO₂ AA) pokazuje dodatnu apsorbanciju u rasponu od 400 do 650 nm. Nakon što je materijal modificiran askorbinskom kiselinom i izložen UV zračenju (TiO₂ AA UV) njegov spektar je identičan spektru čistog TiO₂.



Slika 4.14. Grafički prikaz UV/VIS spektra zabilježenog za uzorak SnS₂, SnS₂ modificiran s askorbinskom kiselinom i SnS₂ izložen LED zračenju tijekom modifikacije s askorbinskom kiselinom.

Metodom UV/VIS spektroskopije ispitan je SnS₂ i kao rezultat dobiven je refleksijski spektar prikazan na slici 4.14.

SnS₂ je tijekom 24h držan u askorbinskoj kiselini i potom ispran u vodi (SnS₂ AA), a jedan dio uzorka SnS₂ je držana 24 sata u askorbinskoj kiselini uz izlaganje LED svjetlu i potom isprana vodom (SnS₂ AA LED).

SnS₂ apsorbira zračenje od 200 do 500 nm, s time da je veća apsorbanacija u rasponu od 400 do 500 nm nego u rasponu od 200 do 400 nm.

Kod SnS₂ uzorka modificiranog askorbinskom kiselinom u svim područjima od 200 do 600 nm jednaka je apsorbanacija. Za uzorak SnS₂ modificiran askorbinskom kiselinom i izlagan LED zračenju apsorbanacija je veća od 200 do 300 nm nego 300 do 600 nm.

5. Rasprava

Povećane potrebe za energijom i nužno smanjenje negativnog utjecaja korištenih energenata na okoliš glavni su izazovi današnjice. Značajna potrošnja energije dovodi do prekomjernog iskorištavanja neobnovljivih izvora, kao što su prirodni plin i nafta. Osim toga, neobnovljivi izvori energije emitiraju stakleničke plinove koji uzrokuju klimatske promjene, ali i negativne učinke na zdravlje ljudi. Stoga je nužno pronaći alternativna rješenja, a jedno od rješenja je korištenje vodika kao "zelenog goriva". Vodik se u prirodi nalazi u spoju s drugim elementima, poput vode i organskih spojeva. Također, vodik karakterizira visoka gustoća energije, čak tri puta veća nego u fosilnim gorivima. Vodik je i vrlo važna kemikalija za brojnu kemijsku industriju. Također, vjeruje se kako bi vodik mogao biti budući izvor energije za stambene, prometne i industrijske sektore. Međutim, danas se pri proizvodnji otprilike 95% vodika koriste fosilna goriva, poput metana, stoga je potrebno učiniti žurne preinake u samom procesu proizvodnje vodika koje uključuju čiste obnovljive tehnologije za proizvodnju vodika.

Smatra se da je proizvodnja vodika fotokatalitičkim putem atraktivna metoda zbog mogućnosti generiranja zelenog vodika te zbog iskorištavanja solarne energije koja je dostupna u neograničenim količinama. Također, paralelno s proizvodnjom vodika fotokatalizom se mogu ukloniti organske nečistoće iz vode, kao što su fenoli, ketoni, alkoholi, alkeni i karboksilne kiseline.

U svrhu unaprijeđenja proizvodnje vodika fotokatalitičkim putem, potrebno je učiniti određene preinake i savladati određene tehničke prepreke: (1) proces mora biti ekonomski konkurentan i stabilan, u usporedbi s drugim dostupnim tehnologijama koje generiraju vodik iz neobnovljivih izvora energije i (2) proizvodnja vodika se treba odvijati uz visoku konverziju fotona.

Aktivnost TiO_2 poluvodičkih materijala ovisi o njihovim površinskim svojstvima te dodanim elementima (prijelazni ili plemeniti metali). Novijim istraživanjima nastoji se postići: (1) smanjenje rekombinacije parova elektron/šupljina, (2) smanjenje energije zabranjene zone i (3) povećanje specifične površine za poboljšanu adsorpciju organskih nečistoća i učinkovitiju apsorpciju energije fotona. Očekuje se kako će se primjenjujući navedene promjene smanjiti proizvodni i operativni trošak novih tehnologija fotokatalitičke proizvodnje vodika.

Neki od poluvodiča na bazi TiO_2 sadrže aktivne materijale poput grafitnog ugljikovog nitrida ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) i vrsta koje sadrže sumpor (CdS , CuInS_2) kojima se mogu postići prethodno navedene

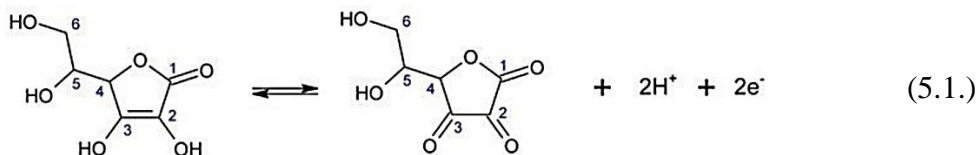
ciljeve. Dodatak ovih komponenti u strukturu TiO₂ rezultira djelotvornijim razdvajanjem fotogeneriranog para elektron-šupljina te omogućuje rad uz korištenje vidljivog dijela spektra. Jedan od načina na koji se može smanjiti rekombinacija parova elektron-šupljina je korištenje žrtvujućeg sredstva. Žrtvujuće sredstvo utječe na termodinamiku procesa te znatno smanjuje napon neophodan za fotoelektrokemijski proces, a osim toga povećava učinkovitosti iskorištenja fotona. Postoje dvije vrste žrtvujućih sredstava: (1) organski spojevi (ugljikovodici, alkoholi i organske kiseline) i (2) anorganski spojevi (sulfidi, sulfiti, jodati, jodidi). Navedena žrtvujuća sredstva imaju sljedeće funkcije: (1) ulaze u interakciju s fotogeneriranim šupljinama što smanjuje vjerojatnost rekombinacije, (2) sprječavaju povratnu reakciju proizvodnje vode i (3) djeluju kao dodatni izvor protona. [33]

U ovom radu provedena je elektrokemijska karakterizacija dva poluvodička materijala, SnS₂ i TiO₂. Mjerenja su provedena u otopini NaCl sa i bez prisustva askorbinske kiseline kako bi se utvrdilo pokazuju li elektrode fotokatalitičko djelovanje te postoji li utjecaj askorbinske kiseline na ponašanje elektroda.

Uočava se kako u otopini NaCl neosvijetljena elektroda TiO₂ pokazuje struje približno jednake nuli, dok osvijetljena elektroda pokazuje struje približno 0,1 mA. U otopini 10 mM askorbinske kiseline, također se ne uočavaju fotostruje neosvijetljene elektrode, dok se kod osvijetljene elektrode uočavaju fotostruje u iznosu od 0,20 mA. (slika 4.1.) Za neosvijetljenu TiO₂ elektrodu u 100 mM otopini askorbinske kiseline uočava se da su fotostruje jednake nuli, dok za osvijetljenu elektrodu fotostruja iznosi 0,25 mA. (slika 4.3.). Iz navedenog se može zaključiti da askorbinska kiselina pokazuje svojstva karakteristična za žrtvujuće sredstvo.

Može se također zaključiti da je fotostruja ovisna i o koncentraciji askorbinske kiseline jer njene vrijednosti rastu s porastom koncentracije.

Fotostruje su promatrane u rasponu potencijala od -0,25 V do 0,25 V jer kod većih potencijala dolazi do naglog porasta struje uslijed odvijanja elektrokemijske reakcije. Relacijom 5.1. prikazana je elektrokemijska oksidacija askorbinske kiseline.



Pri ispitivanju SnS₂ elektrode u otopini NaCl može se uočiti kako je struja neosvijetljene elektrode jednaka nuli, dok je fotostruja osvijetljene elektrode približno 0,02 mA. U otopini 10 mM askorbinske kiseline fotostruja neosvijetljene elektrode iznosi nula, dok osvijetljena elektroda pokazuje struje oko 0,045 mA. (Slika 4.2.). Za SnS₂ neosvijetljenu elektrodu u 100 mM otopini askorbinske kiseline uočava se da fotostruja iznosi 0,02 mA, dok za osvijetljenu elektrodu fotostruja iznosi 0,10 mA. (Slika 4.4)

Ispitivanje SnS₂ elektrode ozračene LED lampom, metodom linearne polarizacije potvrdilo je fotoaktivnost ove elektrode (Slika 4.4.).

U slučaju SnS₂ elektrode kod potencijala pozitivnijih od 0,25 V također dolazi do naglog porasta struje uslijed elektrokemijske oksidacije pri čemu se formira strujni vrh.

Osim što je fotoaktivnost dokazana metodom linearne polarizacije dodatno je provedeno ispitivanje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Ispitivanja provedena s TiO₂ elektrodom (Slika 4.5.) pokazuju da se pri izlaganju elektrode UV zračenju smanjuje otpor prijelazu naboja što dodatno potvrđuje fotoaktivnost ove elektrode.

Ispitivanje SnS₂ elektrode ozračene LED lampom, metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, također je potvrdilo fotoaktivnost ove elektrode (Slika 4.6). Pri osvjetljenju su zabilježeni manji otpori prijelazu naboja. Uloga askorbinske kiseline kao žrtvujućeg sredstva potvrđena je na temelju manjih vrijednosti otporu prijelaza naboja u otopini askorbinske kiseline u odnosu na otopinu NaCl.

Praćenjem potencijala otvorenog kruga za TiO₂ elektrodu (slika 4.8.) nije uočena promjena fotonapona u prisutnosti askorbinske kiseline. Za slučaj SnS₂ elektrode (slika 4.9.) fotonapon rase u otopini askorbinske kiseline. Slično ponašanje je zabilježeno u literaturi [34,35]. Međutim s obzirom da taj porast fotonapona nije značajan pretpostavlja se da je on posljedica smanjenja fotokorozije SnS₂ u prisustvu askorbinske kiseline. TiO₂ nije podložan fotokoroziji pa kod TiO₂ elektrode nije zabilježen porast fotonapona u prisustvu askorbinske kiseline.

Metodom kronopotencijometrije (slika 4.10.) određen je optimalni potencijal za fotoelektrokemijski proces. S obzirom da s porastom potencijala rastu struje elektrokemijske reakcije (slika 4.10.) cilj je bio odabrati potencijal kod kojeg struje elektrokemijske reakcije nisu visoke. Na slici 4.10. i 4.11. te struje odgovaraju odzivu elektrode u mraku pri 0,1 V, ali porastom potencijala uočava se porast struja elektrokemijskih reakcija. Uočava se kako osvjetljavanjem elektroda dolazi do porasta struja, proporcionalno s potencijalom. Na temelju

dobivenih rezultata došlo se do zaključka da je optimalni potencijal za provođenje fotoelektrokemijskog procesa 0,25 V. Naime, kod ovog potencijala struje u mraku nisu nula, ali su slabo izražene.

Fotoelektrokemijski proces je fotokatalitički proces koji uključuje polarizaciju elektrode pri čemu dolazi do djelotvornijeg razdvajanja elektrona i šupljina. Kod n-tipa poluvodiča elektrodu je potrebno polarizirati kod potencijala pozitivnijih od potencijala ravnih vrpca. Ukoliko je svjetlosna energija veća od energije zabranjene zone, dolazi do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Prijelaz elektrona generira stvaranje parova elektron/šupljina. Formirane šupljine su jaka oksidacijska sredstva koja mogu reagirati s organskom molekulom koju razgrađuje ili s vodom formirajući hidroksilne radikale. Fotogenerirani elektroni u forokatalitičkom procesu mogu reagirati s kisikom i formirati reaktivne spojeve. U slučaju fotoelektrokemijskih procesa fotogenerirani elektroni prelaze na katodu gdje se odvija redukcija vodika. Paralelno s ovim procesom može doći do redukcije kisika koji je otopljen u vodi. Stoga je potrebno kisik ukloniti na način da se otopina propuhuje s argonom. Zbog svoje nestabilnosti u pobuđenom stanju, fotogenerirani elektron može preći u valentnu vrpcu pri čemu gubi čitavu potencijalnu energiju koja je adsorbirana od izvora svjetlosne energije, takav proces naziva se rekombinacija. Pri tome se energija koju elektron gubi pretvara u toplinu.

Fotoelektrokemijski proces dobivanja vodika je proveden tijekom dva sata u otopini 100 mM askorbinske kiseline pri 0,25V. Dobivene su količine vodike prikazane u tablici 4.1. Uzorak se injektirao dva puta, prvi put nakon 30 minuta i drugi put nakon dva sata. TiO₂ elektroda bilježi jasan porast količine vodika s vremenom, dok je za elektrodu SnS₂ provedeno samo ispitivanje nakon dva sata.

Na slici 4.12. i 4.13. prikazane su struje TiO₂, odnosno SnS₂ elektrode u otopini NaCl i askorbinske kiseline. Zapaža se porast struje s vremenom u prisutnosti askorbinske kiseline što navodi na zaključak da nastali produkti reagiraju na elektrodi. Uočava se veći pad struje u otopini NaCl za SnS₂ elektrodu. Veći pad struje za SnS₂ rezultat je fotokorozije. Slični iznosi struje su dobiveni za obje elektrode u otopini askorbinske kiseline što znači da je vjerojatno spriječena fotokorozija.

Kako bi se utvrdio utjecaj askorbinske kiseline na fotokatalizator provedeno je ispitivanje metodom UV/Vis spektrofotometrije. Pokazalo se da modifikacijom TiO₂ s askorbinskom kiselinom fotokatalizator apsorbira zračenje kod većih valnih duljina odnosno u vidljivom

području (slika 4.14.). To je u skladu s dosadašnjim zapažanjem u literaturi [36,37,38]. Međutim nakon izlaganja modificiranog fotokatalizatora UV zračenju na površini ne zaostaju produkti koje je moguće detektirati ovom metodom. To bi značilo da se sva organska tvar prisutna na površini potpuno razgrađuje u kratkom vremenu.

Izlaganjem fotokatalizatora SnS₂ askorbinskoj kiselini raste apsorbanacija u području nižih valnih duljina. Navedeni efekt se dodatno povećava izlaganjem modificirane elektrode LED zračenju. Iz literature je poznato da askorbinska kiselina i njen oksidacijski produkt, dehidroaskorbinska kiselina, apsorbiraju zračenje kod valnih duljina manjih od 300 nm. Moguće je da stajanjem SnS₂ u askorbinskoj kiselini količina askorbinske kiseline adsorbirane na površinu SnS₂ raste, a pri izlaganju LED zračenju moguće je da je nastao produkt koji se također adsorbira na površini. Povećanje količine organske tvari može dovesti do porasta struje što je zabilježeno na slici 4.13.

6. Zaključak

- Rezultati mjerenja dobiveni metodama linearne polarizacije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije i praćenjem potencijala otvorenog kruga pokazali su dobra fotokatalitička svojstva TiO_2 i SnS_2 elektroda.
- Za neosvijetljene elektrode struja iznosi nula, a pri osvjetljavanju elektroda dolazi do porasta struja čime je dokazana fotoaktivnost TiO_2 i SnS_2 . Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije zabilježeno je da otpor pada, a praćenjem potencijala otvorenog kruga utvrđeno je da potencijal postaje negativniji tijekom osvjetljenja elektrode.
- Askorbinska kiselina kao žrtvujuće sredstvo pozitivno utječe na fotoelektrokemijska svojstva TiO_2 i SnS_2 . Veće fotostruje su dobivene u prisustvu askorbinske kiseline, a s porastom njene koncentracije fotostruje rastu.
- U rasponu potencijala $-0,25$ V do $0,25$ V bilo je moguće pratiti vrijednost fotostruje dok se kod pozitivnijih vrijednosti potencijala bilježi znatni porast struje koji odgovaraju strujama elektrokemijskih reakcija.
- Kao optimalni potencijal za fotoelektrokemijski proces odabrano je $0,25$ V. Proces je proveden tijekom dva sata na potencijalu $0,25$ V u prisutnosti askorbinske kiseline pri čemu je potvrđena mogućnost dobivanja vodika na elektrodama TiO_2 i SnS_2 uz UV odnosno vidljivo zračenje. Količina razvijenog vodika određena je metodom plinske kromatografije.
- Metodom UV/Vis spektrofotometrije dokazana je adsorpcija askorbinske kiseline na TiO_2 i SnS_2 .

7. Literatura

1. Renewable Energy: An Overview, Energy efficiency and renewable energy, (2001)
2. Marthe Emelie Melandso Buan, Photoelectrochemical Hydrogen Production, Norwegian University of Science and Technology, Norwegian University of Science and Technology (2012)
3. https://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_12_27858_153.pdf (datum pristupa: 10.12.2022.)
4. <https://www.pearsonhighered.com/assets/samplechapter/0/1/3/4/0134414446.pdf> (datum pristupa: 5.1.2023.)
5. B. Radetić, Priprema i primjena TiO₂/CNT fotokatalizatora za pročišćavanje voda i zraka, diplomski rad izrađen na Geotehničkom fakultetu, Zagreb (2020).
6. https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/materijali_poluvodici.pdf (datum pristupa: 10.1.2023.)
7. http://www2.pv.unsw.edu.au/nsite-files/pdfs/UNSW_Understanding_the_p-n_Junction.pdf (datum pristupa: 5.1.2023.)
8. K Hashimoto i sur., TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics* **44** (2005) 8269
9. A. Zaleska, Doped-TiO₂: a review, *Recent patents on engineering*, **2** (2108) 157-164
10. A. Voznyi, V. Kosyak, A. Opanasyuk, N. Tirkusova, L. Grase, A. Medvids, G. Mezinskis, Structural and electrical properties of SnS₂ thin films, *Materials Chemistry and Physics*, **173** (2016) 1-10
11. C. Sekyerebea Diko, M. Abitonze. Y. Liu, Y. Zhu, Y. Yang, Synthesis and Applications of Dimensional SnS₂ and SnS₂/Carbon *Nanomaterials*, **12** (2022) 4497
12. M. Belec, Fotokatalitička svojstva BiVO₄ i rGO/BiVO₄ u prisustvu organskih onečišćavala, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2021).
13. R. Marschall, 50 Years of Materials Research for Photocatalytic Water Splitting, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2021** (2021) 2435-2441
14. M. Lovrić, Primjena metalni oksid/rGO elektroda u farmaceutskoj razgradnji farmaceutika, završni rad izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2021).
15. J. Joy, S.C. George, J. Mathew, Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting e review, *International Journal of Hydrogen Energy* **43** (2018) 4804-4817
16. J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today* **139** (2009) 244-260
17. A. Đukić, Proizvodnja vodika elektrolizom vode pomoću sunčeve energije i fotonaponskoga modula, doktorat izrađen na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Zagreb (2013).
18. A. Zuttel, Hydrogen storage methods, (2004).
19. L. Zhou, Progress and problem sin hydrogen storage methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **9** (2005) 395-408
20. A. Hacisevki, An overview of ascorbic acid biochemistry, *J.Fac. Pharm*, Ankara **38** (2009) 233-255
21. C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, Electrochemistry – Principles, Methods, and Applications, C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, Oxford University Press, Portugal, (1994).

22. <https://www.supradyn.hr/imunitet/vitamin-c-saveznik-vaseg-imuniteta> (pristup 12.1.2023.)
23. D. Harvey, *Electrochemical Methods, Analytical Chemistry 2.0*, D. Harvey, D.T.J. Anal (2013).
24. C.P. Canales, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Nonstructured Materials, Classification, Growth, Simulation, Characterization, and Devices*, C.P. Canales, IntechOpen London (2021).
25. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac0313973> (datum pristupa: 6.1.2023.)
26. <https://repository.up.ac.za/bitstream/handle/2263/28834/02sectionA-chapters2-3.pdf?sequence=3&isAllowed=y> (datum pristupa: 8.1.2023.)
27. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb, (2010).
28. D. del Olmo, M. Pavelka, J. Kosek, Open-Circuit Voltage Comes from Non-Equilibrium Thermodynamics, *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, **46** (2021) 91-108
29. G.A. Oreški, D. Balaić, Fotoelektrokemijsko dobivanje vodika potpomognuto askorbinskom kiselinom, Vježbe iz inženjerstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2022.
30. T. Gazivoda Kraljević, Određivanje struktura organskih spojeva, Nastavni tekst, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za organsku kemiju
31. G. Kaur, S. Sharma, Gas Chromatography – A Brief Review, *International Journal of Information and Computing Science*, (2018).
32. 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.
33. S. Escobedo, H. de Lasa, Synthesis and Performance of Photocatalysts for Photocatalytic Hydrogen Production: Future Perspectives, *Catalysts* **11** (2021) 1505.
34. M. C. Li, J.N. Shen, Photoelectrochemical oxidation behavior of organic substances on TiO₂ thin-film electrodes, *J. Solid State Electrochem.*, **10** (2005) 980.
35. R. Matarrese, M. Mascia, A. Vacca, L. Mais, E.M. Usai, M. Ghidelli, L. Mascaretti, B.R. Bricchi, V. Russo, C.S. Casari, A. Li Bassi, I. Nova, S. Palmas, Integrated Au/TiO₂ Nanostructured Photoanodes for Photoelectrochemical Organics Degradation, *Catalysts*, **9** (2019) 340.
36. E. H. Mert, Y. Yalçın, M. Kılıç, N. San, Z. Çınar, Surface Modification of TiO₂ with Ascorbic Acid for Heterogeneous Photocatalysis: Theory and Experiment, *J. Adv. Oxid. Technol.* **11** (2008) 199-207
37. B. Moongraksathum, P.-T. Hsu, Y.-W. Chen, Photocatalytic activity of ascorbic acid-modified TiO₂ sol prepared by the peroxo sol-gel method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **78** (2016) 647-659
38. C. A. D'Amato, R. Giovannetti, M. Zannotti, E. Rommozzi, M. Minicucci, R. Gunnella, A. Di Cicco, Band Gap Implications on Nano-TiO₂ Surface Modification with Ascorbic Acid for Visible Light-Active Polypropylene Coated Photocatalyst, *Nanomaterials* **8** (2018) 599