

# Primjena BiVO<sub>4</sub> u fotoelektrokemijskoj razgradnji aromatskih spojeva

---

**Božiković, Mia**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:566024>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Mia Božiković**

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, prosinac, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mia Božiković

PRIMJENA  $\text{BiVO}_4$  U FOTOELEKTROKEMIJSKOJ RAZGRADNJI  
AROMATSKIH SPOJEVA

**DIPLOMSKI RAD**

Mentor: prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. dc. Marijana Kraljić Roković

Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

doc. dr. sc. Marin Kovačić

Zagreb, prosinac 2021.

*Diplomski rad izrađen je na Zavodu za elektrokemiju pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Kraljić Roković u akademskoj godini 2020./2021.*

### Zahvala

*Prvenstveno želim zahvaliti mentorici izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na beskonačnom razumijevanju, strpljenju, potpori i velikom prenesenom znanju prilikom izrade ovog rada.*

*Hvala svim profesorima, asistentima i kolegama Zavoda za elektrokemiju i Zavoda za polimerno inženjerstvo i tehnologiju na ugodnoj atmosferi i svakom pruženom savjetu tijekom provedbe ovog istraživanja.*

*Mojoj obitelji, hvala na neizmjerne ljubavi koju mi svakodnevno pružate i bezuvjetnoj podršci na svakom koraku.*

*Lege Zege i prijatelji, zbog Vas ovaj period života ispunjen je žarkim, toplim i veselim tonovima.  
Hvala Vam jer ste bili moje „doma“ kad je „doma“ bilo daleko.  
Hvala Vam jer me (i dalje) činite boljom.*

*In this master thesis I would like to say my thanks to Tayabeh Sharifi for her guidance during this work. This period of education was marked by so many highlights, but surely one of the brightest was your passion for chemistry.*

*Thank you for all the knowledge and support you have given me.*

## SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ispitati fotoelektrokemijska svojstva  $\text{BiVO}_4$  i  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektroda elektrokemijskim metodama karakterizacije, te odrediti djelotvornost fotoelektrokemijskog (PEC) elektrokemijskog (EC) i fotokatalitičkog (PC) procesa. Ispitivanja su provedena u otopinama 5-aminosalicilne kiseline i fenola masenih koncentracija 28 mg/L, salicilne kiseline masenih koncentracija 28 mg/L i 14 mg/L, te 0,1 M otopini NaCl. Cilj je bio utvrditi koja aromatska tvar pokazuje najveći stupanj razgradnje te odrediti kako pH, napona i koncentraciju utječu na brzinu razgradnje.

Primjenom kronoamperometrije i linearne voltometrije pokazano je da se uz  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektrodu postiže veća djelotvornost razgradnje u odnosu na  $\text{BiVO}_4$  elektrodu. Utvrđeno je da najvjerojatnije dolazi i do ireverzibilnih promjena u rGO strukturi tijekom izvebe PEC procesa. Metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) praćena je koncentracija tijekom razgradnje iz čega su određeni optimalni pH uvjeti za razgradnju pojedine aromatske molekule korištene u ovom radu. Osim toga utvrđeno je kako napon i koncentracija utječu na proces razgradnje.

**Ključne riječi:** aromatski spojevi, bizmutov vanadat, fotoelektrode, fotoelektrokemijski proces, reducirani grafenov oksid

## SUMMARY

The main goal of this study was to investigate photoelectrochemical properties of  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  electrodes by electrochemical methods of characterization, as well as, to determine efficiency of photoelectrochemical (PEC), electrochemical (EC) and photocatalytic process (PC). Electrodes were tested in 0,1 M aqueous solution of NaCl before and after PEC process. Degradation of salicylic acid, 5-aminosalicylic acid and phenol was carried out. The selected compounds were tested in order to find out which aromatic compound is most susceptible to degradation under certain conditions of pH, voltage and concentration.

Chronoamperometry and linear sweep voltametry have shown that higher degradation efficacy is achieved by using  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  electrode compared to  $\text{BiVO}_4$  electrode. Results also indicate that irreversible changes of rGO structure take place during PEC process. The decrease in concentration value during degradation process was monitored by high performance liquid chromatography (HPLC). The obtained results indicate the optimal pH value for degradation of each aromatic compound used in this study. In addition, the influence of voltage and concentration on degradation process was found.

**Key words:** aromatic compounds, bismuth vanadate, photoelectrodes, photoelectrochemical process, reduced graphene oxide



# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. ONEČIŠĆENJE VODA : TOČKASTI I DIFUZNI IZVORI.....	2
2.2. FARMACEUTICI KAO NOVA ONEČIŠĆAVALA.....	3
2.2.1. Salicilna kiselina (SA).....	4
2.2.2. 5-aminosalicilna kiselina (5-ASA).....	5
2.2.3. Fenol.....	6
2.3. KONVENCIONALNI POSTUPCI OBRADE VODA.....	6
2.4. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI.....	7
2.4.1. Fotokatalitički procesi.....	7
2.5. FOTOKATALIZATORI.....	8
2.5.1. Poluvodiči.....	9
2.5.1.1. Dopiranje : p- tip i n-tip poluvodiča.....	10
2.6. FOTOELEKTROKEMIJSKI PROCESI.....	11
2.6.1. Osnove fotoelektrokemijskog procesa.....	11
2.6.2. Mehanizam fotoelektrokemijskog procesa.....	12
2.7. Bizmut vanadat - BiVO <sub>4</sub> .....	14
2.7.1. Modifikacija površine BiVO <sub>4</sub> reduciranim grafenovim oksidom (rGO).....	15
2.7.2. Savijanje elektronskih vrpce u n-tipu poluvodiča.....	16
2.8. METODE KARAKTERIZACIJE.....	17
2.8.1. Linearna polarizacija.....	17
2.8.2. Kronoamperometrija.....	17
2.8.3. HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti.....	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
3.1. Kemikalije i otopine.....	19
3.2. Priprema radnih elektroda.....	19
3.3. Elektrokemijska karakterizacija.....	20
3.4. Linearna polarizacija.....	21
3.5. Kronoamperometrija.....	21
3.6. Određivanje udjela adsorbirane tvari na fotokatalizator HPLC metodom.....	22
4. REZULTATI.....	23
4.1. Linearna polarizacija.....	23
4.2. Kronoamperometrija.....	25

4.2.1. Rezultati kronoamperometrije za otopinu salicilne kiseline.....	25
4.2.2. Rezultati kronoamperometrije za otopinu fenola .....	28
4.2.3. Rezultati kronoamperometrije za otopinu 5-ASA .....	30
4.3. HPLC rezultati.....	32
5. RASPRAVA .....	39
6. ZAKLJUČAK.....	45
7. SIMBOLI I KRATICE .....	46
8. LITERATURA .....	47

## 1. UVOD

Prisutnost toksina biološkog i industrijskog podrijetla u otpadnim i pitkim vodama predstavlja veliki problem današnjice. Voda, kao izvor života, svakodnevno je kontaminirana onečišćavateljima koji utječu na homeostazu biljaka, životinja i ljudi. Univerzalno je otapalo koje ima mogućnost otapanja više supstanci nego bilo koja druga tekućina na Zemlji, što je ujedno i razlog njezinoj podložnosti i lakoći zagađivanja. Farmaceutici, koji se koriste u svrhu liječenja, iako imaju pozitivan učinak na ljudsko zdravlje, zbog povećane potrebe za njihovim korištenjem, klasificirani su kao „nova onečišćavala“.<sup>[1]</sup> Nužno je istraživanje metoda pročišćavanja voda, kojima se farmaceutici i ostala mikroonečišćavala mogu ukloniti na učinkovit, ekološki i ekonomski prihvatljiv način. Klasični postupci obrade voda kao što su adsorpcija i koagulacija neće u potpunosti otkloniti sva onečišćavala, dok neke druge metode (sedimentacija i filtracija) iziskuju visoke troškove, te također mogu rezultirati nastankom sekundarnog otpada. Kao prikladno rješenje nameću se napredni oksidacijski procesi, posebice fotokataliza. Proces fotokatalize podrazumijeva pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu poluvodiča. Pobuđivanje elektrona uzrokovano je apsorpcijom fotona dovoljne energije za stvaranje fotoinduciranog para elektron-šupljina. Uporabom vanjskog potencijala dolazi do inhibicije rekombinacije što pogoduje djelotvornosti procesa. Osnovni princip ovakve metode je postizanje direktne oksidacije organskih molekula na pozitivnim šupljinama.<sup>[2]</sup>

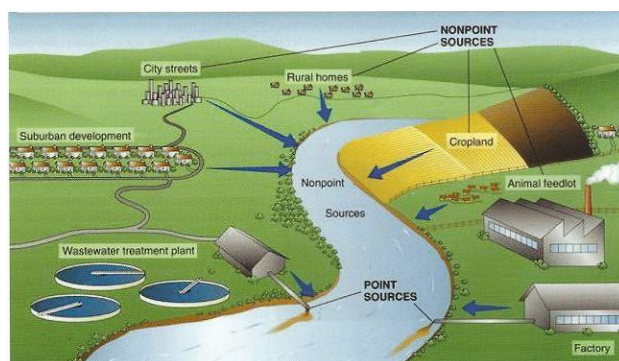
Konvencionalni fotokatalizator  $\text{TiO}_2$  aktivan je isključivo u UV području, a njegova fotoaktivnost je niska u dijelu spektra koji odgovara Sunčevom zračenju. Zbog toga se sve više budi zanimanje za fotokatalizatorima koji su aktivni u vidljivom dijelu spektra, kao što je  $\text{BiVO}_4$ . Osim što je aktivan na Sunčevom zračenju, također je visoko stabilan, ne-otrovan, otporan na foto-koroziju, i ekonomski prihvatljiv. S obzirom da se prilikom njegovog korištenja može upotrijebiti Sunčeva svjetlost, koja je prirodni izvor energije, sam postupak također utječe na promoviranje održivosti i uštede energije, koja u većini procesa nerijetko rezultira visokim troškovima.<sup>[3]</sup>

Cilj ovog rada bio je definiranje stupnja razgradnje aromatskih spojeva (salicilna kiselina (SA), fenol i 5-aminosalicilna kiselina (5-ASA)) u prisustvu poluvodiča  $\text{FTO/BiVO}_4$  i  $\text{FTO/BiVO}_4/\text{rGO}$  pri različitim eksperimentalnim uvjetima. Također, provedena je i karakterizacija poluvodiča  $\text{FTO/BiVO}_4$  te  $\text{FTO/BiVO}_4/\text{rGO}$  u otopini  $\text{NaCl}$ .

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. ONEČIŠĆENJE VODA : TOČKASTI I DIFUZNI IZVORI

Onečišćenje vode definira se kao prisutnost kemijskih, fizičkih ili bioloških komponenti ili čimbenika koji je čine neadekvatnom, štoviše štetnom za uporabu i konzumaciju. Izvori onečišćivača se mogu podijeliti u dvije kategorije : točkasti („point“) i difuzni („nonpoint“) izvori. Točkasti izvori onečišćenja većinski podrazumijevaju industrijske objekte (uljne rafinerije, auto postrojenja, tvornice papira) koji za svoj proces proizvodnje koriste vodu, te je u konačnici otpuštaju natrag u okoliš kao otpadnu vodu koja sadrži štetne i opasne kemikalije. Također u ovu grupu onečišćivača ubrajamo i postrojenja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda koje za sobom u vodotok mogu donijeti razne štetne mikrobe. Difuzni onečišćivači (agrokemikalije kao što su herbicidi i pesticidi) iznimno su rasprostranjeni što uvelike otežava proces njihovog uklanjanja. Potencijalno dugo se mogu zadržati u ekosustavu i kao posljedicu mogu imati dugoročne i kronične efekte na ljudsko zdravlje i „degradaciju“ vode. U ovu kategoriju izvora onečišćenja ubrajamo procese otjecanja onečišćene vode u rijeke, jezera i mora prilikom kišnog nevremena. Iako je to veliki problem u gradovima, čak i u ruralnim područjima može isprati sediment sa cesta u šume, kao što može i prenijeti kiselinu iz napuštenih rudnika te pesticide i gnojiva iz polja i farmi u riječne tokove i jezera. S obzirom da su točkasti zagađivači visoko toksični, njihovo uklanjanje je dosad bilo prioritet. No, njihova lokacija i identitet su uglavnom poznati, što ih čini manje nepoznatom prijetnjom, dok difuzni onečišćivači dolaze iz mnogobrojnih izvora i mogu imati kumulativni efekt koji može biti prisutan desetljećima, zbog čega se fokus zadnjih godina mijenja. Procijenjeno je da 30-50% svih površinskih i ispodpovršinskih izvora vode je zagađeno difuznim onečišćivačima. [4]



**Slika 2.1.** Usporedba PS i NPS onečišćivača. [5]

## 2.2. FARMACEUTICI KAO NOVA ONEČIŠĆAVALA

Nesumnjivo farmaceutski proizvodi imaju kritičnu ulogu u dobrobiti i zdravlju čovjeka. Dakako, kao i svaki ljudski proizvod, nakon nekog vremena postanu otpad, te ako je njihovo odlaganje neadekvatno može postati globalni problem. Prisutnost farmaceutika je detektirana u vodenom okolišu, uključujući površinske i podzemne vode. Neke od karakteristika po kojima se farmaceutici razlikuju od konvencionalnih onečišćavala i kompliciraju njihovo uklanjanje su :

- njihova varijacija u molekulskoj masi, strukturi, funkcionalnosti i obliku
- polarnost molekula sa ionizirajućim grupama čija svojstva visoko ovise o pH medija
- metaboličke reakcije nakon apsorpcije ili konzumacije koje modificiraju njihovu kemijsku strukturu.

Tako na primjer antibiotici koji su otpušteni u okoliš mogu uzrokovati dugoročne i nepovratne efekte na mikroorganizme uzrokujući genetske mutacije, ubrzavajući otpornost patogena na veliki raspon antibiotika.

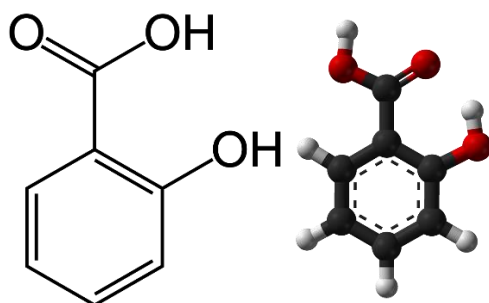
U ovom smislu farmaceutski zagađivači podrazumijevaju kemijski ili biološki farmaceutski produkt koji se koristi u ljudske ili veterinarske medicinske svrhe, a koji može biti nekorišten ili izlučen iz ljudskog ili životinjskog organizma. Mogu biti prisutni u obliku tekućine, plina ili krutine, te kao otapala koja se koriste kao reakcijski medij za pročišćavanje i otpad medicinske aparature koji su došli u kontakt sa farmaceutikom (vijalice, boce i vrećice). Neki od najpoznatijih farmaceutika i ujedno zagađivača voda su prikazani na slici 2.2.<sup>[6]</sup>



Slika 2.2. Najčešće korišteni farmaceutici prisutni u okolišu.<sup>[7]</sup>

### 2.2.1. Salicilna kiselina (SA)

Salicilna kiselina (SA) organski je spoj s kemijskom formulom  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ . Bezbojna je, krutina gorkog okusa koja služi kao prekursor i metabolit za sintezu aspirina (acetilsalicilna kiselina). Slično drugim hidroksi kiselinama, salicilna kiselina je sastojak mnogih proizvoda za njegu kože. Koristi se za liječenje seboreje, akni, psorijaze, žuljeva i bradavica, ali i u lijekovima protiv peruti, ihtioze i lišajeva s obzirom da ima sposobnost uklanjanja vanjskog sloja kože.



**Slika 2.3.** Strukturni prikaz kemijske građe salicilne kiseline.<sup>[8]</sup>

Salicilna kiselina se također koristi za proizvodnju drugih farmaceutika uključujući: sulpirid, bizmut-subsalicilat, 4-amino-salicilnu kiselinu i salethamid. Njihove kemijske formule i upotreba prikazane su u tablici 1.<sup>[8]</sup>

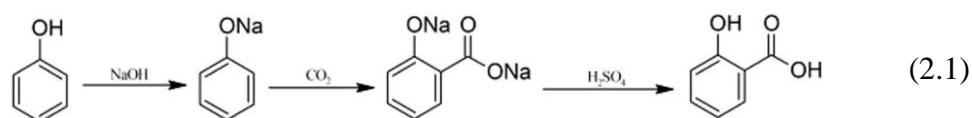
**Tablica 1.** Prikaz derivata salicilne kiseline.

Ime	Komercijalni naziv	Strukturna formula	Kemijska formula	Upotreba
Sulpirid	Dogmatil		$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$	Liječenje shizofrenije i depresije i anksioznosti
Bizmut-subsalicilat	Pepto-Bismol		$(\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2)_3)$	Liječenje privremenih neugoda probavnog trakta
4-aminosalicilna kiselina	Paser		$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$	Liječenje tuberkuloze, Chronove bolesti i ulceroznog kolitisa.
Salethamid	-		$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	Antiupalni lijek - koristi se kao anelgetik.

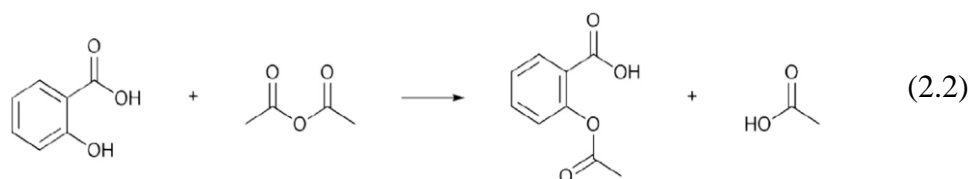
### 2.2.1.1 Aspirin (*Acetil-salicilna kiselina*)

Acetil-salicilna kiselina, komercijalno poznata pod imenom „Aspirin“ široko je korišten lijek. Njegova analgetička, antipiretička i antiupalna svojstva čine ga jako efektivnim lijekom za olakšavanje simptoma boli, vrućice i upala općenito.

Salicilna kiselina se može sintetizirati iz benzena putem fenola u tri koraka prikazanih u reakciji (2.1)

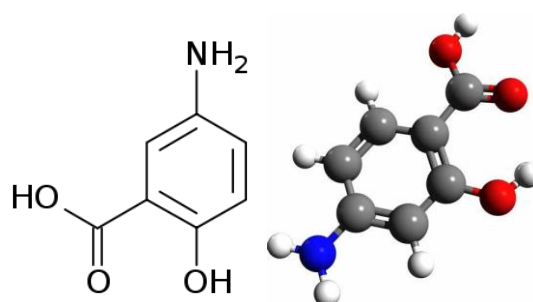


Nakon sinteze SA, sinteza aspirina se može postići u jednom jednostavnom koraku, O-acetilacijom salicilne kiseline (prikazano na reakciji 2.2). Iznimno je važna visoka čistoća produkta s obzirom da se radi o farmaceutiku.<sup>[9]</sup>



### 2.2.2. 5-aminosalicilna kiselina (5-ASA)

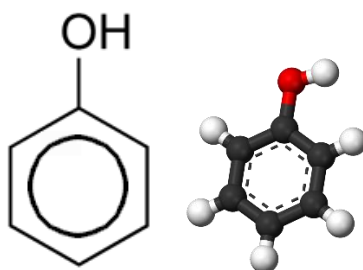
5-aminosalicilna kiselina, poznata još i pod komercijalnim nazivom Mesalazin, protuupalni je lijek koji se slabo resorbira i djeluje lokalno, te se koristi kao intestinalni protuupalni agens za liječenje Chronove bolesti i ulceroznog kolitisa.<sup>[10]</sup>



Slika 2.4. Strukturni prikaz Mesalazina.<sup>[10]</sup>

### 2.2.3. Fenol

Fenol je organski hidroksi spoj koji se sastoji od aromatskog prstena na koji je vezana jedna hidroksilna skupina ( $\text{OH}^-$ ). Predstavnik je grupe fenola a nosi kemijsku formulu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , i strukturnu formulu prikazanu na slici 2.5.<sup>[11]</sup>



Slika 2.5. Strukturni prikaz fenola.<sup>[11]</sup>

Fenol se može kemijski sintetizirati, ali dolazi i iz prirodnih izvora (katran ugljena). Bezbojne je do bijele boje kada posjeduje visoku čistoću. Komercijalni produkt je u tekućem stanju, te ima karakterističan miris koji je iznimno sladak. Služi kao antiseptik, dezinficijens, ljudski ksenobiotički metabolit i mišji metabolit. Također je sastavni dio u ljekovitim pripravcima kao što su vodica za ispiranje usta i pastile protiv grlobolja. Isparava mnogo slabije od vode, a u umjerenim količinama može tvoriti otopinu s vodom. Zapaljiv je, a koristi se primarno u proizvodnji fenolnih smola, proizvodnji najlona i drugih sintetičkih vlakana.<sup>[12]</sup>

## 2.3. KONVENCIONALNI POSTUPCI OBRADJE VODA

Učinkovitost konvencionalnih metoda obrada voda postala je limitirana u zadnjem desetljeću zbog postojanja novih izazova. Iako se ove metode odavno koriste za otklanjanje raznih kemijskih i mikrobioloških onečišćenja, zbog povećanja svijesti o mogućim posljedicama zbog zagađenja voda, propisi su postali mnogo stroži. Želja za boljom i većom kvalitetom vode rezultirala je smanjenjem maksimalnih dozvoljenih koncentracija onečišćivala i širenja opsega reguliranih onečišćujućih tvari. Većem onečišćenju pogoduje razvoj brojnih industrija, i rast broja stanovnika zbog čega se oslobađa više toksičnih spojeva koji se mogu otkloniti tek naprednim tehnologijama obrade voda. No, napredak industrije i rastuće tržište vezano u napredne tehnologije obrade omogućava i primjenu takvih tehnologija uz manje troškove, a veću efikasnost.<sup>[13]</sup>



Metode pročišćavanja otpadnih voda imaju glavnu svrhu uklanjanja različitih vrsta onečišćenja, a prema principu djelovanja dijele se na : mehaničke, fizikalne, kemijske, fizikalno-kemijske i biološke procese obrade, dok fizikalni procesi uključuju postupke taloženja i flotacije. Mehanički proces obrade otpadnih voda uklanja krute tvari većih dimenzija, što omogućuju grane na rešetkama prije ulaska u pročišćivač. Kemijski procesi djeluju po principu da koriste kemijske agense koji uzrokuju stvaranje manje štetnih spojeva ili uklanjanje istih, a u ove postupke ubrajaju se ozonizacija, kloriranje, neutralizacija, oksidacija-redukcija. Fizikalno-kemijski procesi također koriste prikladne kemijske tvari kako bi pokrenuli taloženje ili omogućili odvajanje onečišćenja koagulacijom, flokulacijom ili adsorpcijom. Biološki procesi obrade koriste mikroorganizme koji svojim enzimskim procesima razgrađuju onečišćivače prisutne u vodi, a razlikuju se aeroban i anaeroban način biološkog procesa obrade.<sup>[14,15]</sup>

## **2.4. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI**

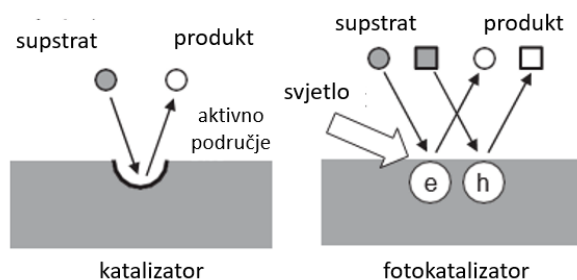
Napredni oksidacijski procesi (eng. „*Advanced Oxidation Processes*“, AOPs) metode su često primjenjive u zaštiti okoliša, razgradnji različitih organskih i anorganskih onečišćivala u vodi, te u obradi otpadnih voda. Po definiciji, to su procesi u kojima u različitim kemijskim reakcijskim sustavima dolazi do stvaranja vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala koji imaju visok reakcijski potencijal i mogu brzo oksidirati većinu složenih organskih spojeva pri uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Zbog visoke cijene imaju negativan ekonomski aspekt, no mogu se iskoristiti u upotpunjivanju biološke obrade.

Hidroksilni radikali, ključni za napredne oksidacijske procese mogu nastati pod utjecajem : energije zračenja, kemijske i električne energije. U skladu s tom podjelom procesi se mogu podijeliti na: kemijske, fotokemijske, fotokatalitičke i električne.<sup>[16]</sup>

### **2.4.1. Fotokatalitički procesi**

Pojam fotokatalize uveden je 1930-ih godina, a prvi fotokatalitički proces opisali su znanstvenici Fujishima i Honda provedbom elektrolize vode u fotoelekrokemijskom članku uz uporabu TiO<sub>2</sub> kao fotokatalizatora. Danas se fotokataliza najjednostavnije može opisati kao promjena u kinetici kemijske reakcije koja je potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima – fotokatalizatorima.<sup>[17]</sup>

Fotokatalizator ne posjeduje aktivna područja na svojoj površini kao katalizator već ona nastaju uslijed apsorpcije zračenja. Stoga će brzina reakcije iznimno ovisiti o intenzitetu emitiranog svjetla koje će započeti fotokatalitičku reakciju. S obzirom da neosvijetljeni fotokatalizator nije direktno uključen u fotokatalitičku reakciju, pojam „aktivno područje“ je neprikladan kod neosvijetljenog fotokatalizatora. [18]



**Slika 2.6.** Prikaz razlike u konceptu katalitičke i fotokatalitičke reakcije. [18]

## 2.5. FOTOKATALIZATORI

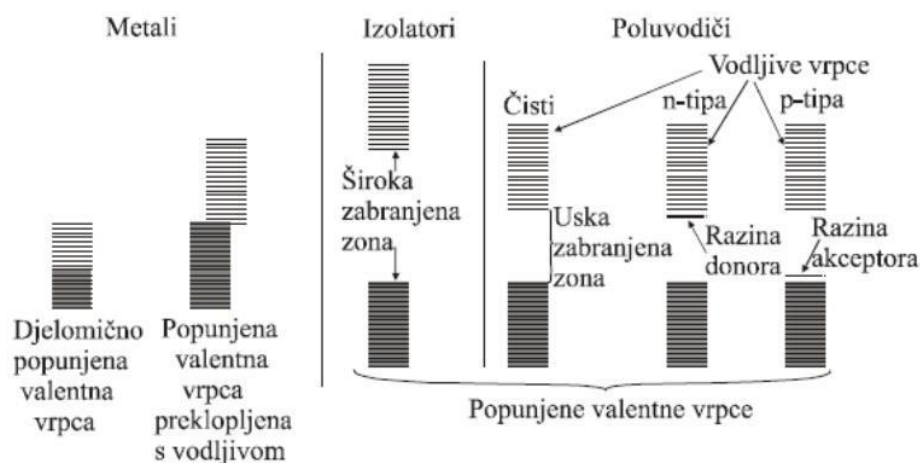
Fotokatalizatori su tvari koje nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluju u kemijskim pretvorbama reaktanata pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti. Imaju mogućnost regeneracije nakon svakog ciklusa.<sup>[17]</sup> Fotokatalizatori se upotrebljavaju u procesima oksidacije pri pročišćavanju zraka i obradi otpadnih voda jer imaju mogućnost razgradnje i složenih organskih onečišćenja. Poželjne karakteristike dobrog katalizatora su: kemijska postojanost, jednostavna priprema, fotokemijska stabilnost, sposobnost adsorpcije reaktanta na površinu čestica, visoka reaktivnost i niska cijena.<sup>[19]</sup>

Fotoelektrokemijske reakcije zasnivaju se na istom fizičko-kemijskom principu kao i kod fotokatalize, s jedinom razlikom da ulogu fotokatalizatora u ovom slučaju ima fotoelektroda, koja je poluvodič.<sup>[17]</sup>

### 2.5.1. Poluvodiči

Elektronska struktura tvari definira električna svojstva materijala koja se objašnjavaju teorijom elektronskih vrpca. S obzirom na električna svojstva, ta teorija dijeli čvrste tvari na metale, poluvodiče i izolatore čija se elektronska struktura razlikuje po širini zabranjene zone. Zabranjena zona definira se kao energetska područje između valentne i vodljive vrpce u kojem elektroni ne mogu egzistirati jer posjeduju veću ili manju energiju od nivoa zabranjene zone.<sup>[20]</sup>

Elektronska struktura poluvodiča sastoji se od potpuno popunjene valentne vrpce te potpuno prazne vodljive vrpce, dok se kod vodiča valentna i vodljiva vrpca preklapaju, što za posljedicu ima velik broj slobodnih elektrona te veću električnu vodljivost. Obe strukture također posjeduju i zabranjenu zonu koja je definirana energijom zabranjene zone ( $E_g$ ).<sup>[21]</sup>

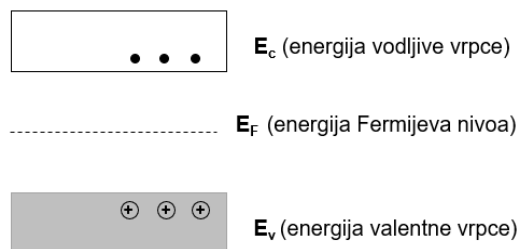


**Slika 2.7.** Shematski prikaz energetske strukture za: a) vodič, b) izolator, c) poluvodič.<sup>[22]</sup>

Kod poluvodiča energija zabranjene zone može poprimiti vrijednost u rasponu 1 eV – 3 eV, te ukoliko se dovede odgovarajuća vrijednost energije može potaknuti prijelaz elektrona ( $e^-$ ) iz valentne u vodljivu vrpca (ukoliko je dovedena energija veća od  $E_g$ ). Npr. ukoliko se radi o elektromagnetskom zračenju, apsorpcija fotona će izazvati razdvajanje naboja, te će doći do prijelaza elektrona iz jedne vrpce u drugu, dok će na mjestu ekscitiranog elektrona zaostati šupljina ( $h^+$ ). Na taj način nastaju parovi elektron-šupljina koji su također poznati i kao nositelji električnog naboja unutar materijala.<sup>[21]</sup>

Postoje dvije općenite podjele poluvodiča ovisno o vrsti njihove električne vodljivosti: *intrinzični* poluvodiči i *ekstrinzični* poluvodiči. Intrinzični poluvodiči građeni su od samo jednog materijala, te posjeduju intrinzičnu vodljivost – dovođenjem energije u materijalu se stvaraju parovi elektron-

šupljina koji služe kao nosioci naboja. Ekstrinzični poluvodiči, se sastoje od osnovnog materijala i dodanih „nečistoća“ koje povećavaju električnu vodljivost poluvodiča.<sup>[23]</sup>



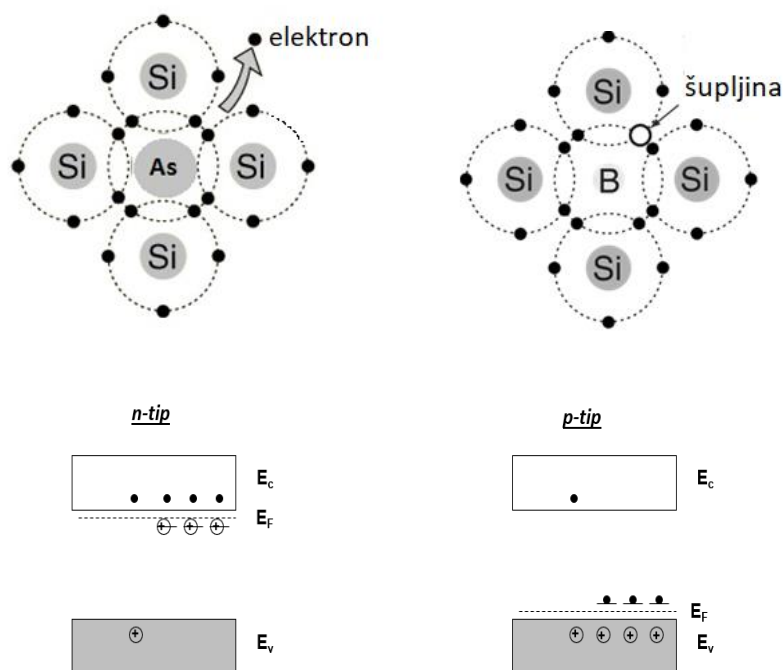
**Slika 2.8.** Intrinzična vodljivost poluvodiča<sup>[24]</sup>

### 2.5.1.1. Dopiranje : p- tip i n-tip poluvodiča

Dopiranje je proces modifikacije strukture poluvodiča dodavanjem novih supstanci tkz. nečistoća čime se mijenjaju električna svojstva materijala i postiže se ekstrinzična vodljivost. Poluvodiči se dopiraju kako bi se unutar njihove strukture generirale šupljine ili višak negativnog naboja. U tome smislu, prema načinu dopiranja razlikujemo p-tip i n-tip poluvodiča.

Pri dopiranju poluvodiča elemenata IV grupe – silicija (Si) s petovalentnim n-tip dopantom iz V grupe u periodnom sustavu elemenata – arsenom (As), dopant se ponaša kao elektron donor, jer ima jedan valentni elektron više od poluvodiča. U ovom slučaju atom dopanta zamjenjuje atom silicija u kristalnoj rešetki, stvarajući u strukturi jedan valentni elektron viška. Kada se nekoliko atoma dopanta zamijeni silicijev atom u kristalnoj rešetki, formira se n-tip poluvodiča koji će zbog viška elektrona imati bolju električnu vodljivost u odnosu na čisti poluvodič.

Pri dopiranju poluvodiča elemenata IV grupe – silicija (Si) sa trovalentnim p-tip dopantom (kao što je bor (B)), koji ima jedan valentni elektron manjka u odnosu na čisti silicij, dopant se ponaša kao elektron akceptor. Kada nekoliko atoma trovalentnog dopanta zamijeni atome silicija u strukturi dolazi do generiranja šupljina, koje se mogu ponašati kao nosioci naboja kroz kristalnu rešetku, te na taj način dobivamo p-tip poluvodiča. Povećanje broja šupljina ima isti efekt kao i povećanje broja slobodnih elektrona, a to je poboljšanje električne vodljivosti poluvodiča.<sup>[23]</sup>



**Slika 2.8.** Strukturni prikaz n-tip i p-tip poluvodiča i njihovih elektronskih vrpci.<sup>[24]</sup>

## 2.6. FOTOELEKTROKEMIJSKI PROCESI

Napredni oksidacijski procesi kao što je fotoelektrokataliza (eng. „*photoelectrocatalysis*“, PEC) u zadnjem se desetljeću pokazala kao efikasna metoda pročišćavanja voda, te je zbog visokog stupnja degradacije organskih molekula zatomila pažnju mnogih znanstvenika.<sup>[25]</sup>

### 2.6.1. Osnove fotoelektrokemijskog procesa

U ovom procesu dolazi do kombinacije dva procesa – fotokatalize i elektrolize, što pospješuje ukupnu djelotvornost procesa. Djelotvornost samog procesa ovisiti će o materijalu fotoanode, vrsti i prirodi onečišćavala i uvjetima razgradnje kao što su temperatura i tlak.<sup>[26]</sup>

Fotoanoda (tj. poluvodič) osvijetljena je svjetlom i priključena je na vanjski potencijal koji smanjuje rekombinaciju fotogeneriranih parova elektron-šupljina čime dolazi do postepene razgradnje organskih molekula onečišćavala u otpadnim vodama. Zbog kontinuiranog dotoka energije zračenja (svjetlo) održava se određena količina parova elektron-šupljina unutar strukture poluvodiča.

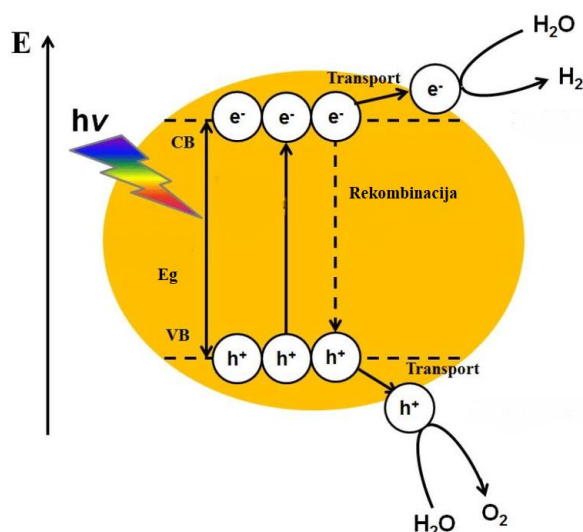
PEC je idealna metoda za pročišćavanje industrijskih otpadnih voda, jer zbog prisutnosti elektrolita (soli sulfata, klorida i karbonata) voda ima veliku vodljivost koja je nužna za odvijanje ovog procesa.

Također, ova metoda pokazala se efikasnom pri redukciji anorganskih iona i CO<sub>2</sub>, deaktivaciji mikroorganizama i pri proizvodnji vodika.<sup>[25]</sup>

### 2.6.2. Mehanizam fotoelektrokemijskog procesa

Fotogenerirani parovi elektron-šupljina se stvaraju kao posljedica osvjetljenja poluvodiča energijom fotona koja je veća od zabranjene zone, drugim riječima elektroni poprimaju dovoljno energije kako bi iz valentne vrpce prešli u vodljivu vrpcu. Inducirani naboji i pozitivne šupljine mogu migrirati sve do površine poluvodiča, a šupljine često mogu reagirati direktno s organskim molekulama ili H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup> stvarajući hidroksilne radikale. Generirani elektroni imaju mogućnost reagiranja s otopljenim kisikom te tako stvaraju reaktivne kisikove spojeve.

U procesu fotoelektrokatalize često se javlja proces rekombinacije koji može djelovati kao inhibirajući faktor procesa razdvajanja naboja. Naime, elektroni zauzimaju kroz jedan ili više koraka „prazno stanje“ koje je povezano sa šupljinom, te se zapravo na taj način poništavaju i nestaju u procesu. Procesom rekombinacije oslobađa se toplinska energija te je smanjena efikasnost procesa.



Slika 2.9. Shematski prikaz mehanizma fotoelektrokatalize.<sup>[27]</sup>

Problem rekombinacije može se djelomično spriječiti dovođenjem napona pri čemu elektroni kroz strujni krug putuju do katode. S obzirom da se fotogenerirane šupljine zadržavaju na anodi a elektroni na katodi rekombinacija je spriječena i onečišćavala se mogu djelotvorno razgraditi.

Parovi elektron-šupljina generiraju se po reakciji (2.3) gdje je  $e^-$  elektron,  $h^+$  šupljina,  $h\nu$  foton svjetlosti, CB vodljiva vrpca i VB valentna vrpca.

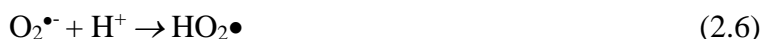


Generirana šupljina djeluje kao jako oksidacijsko sredstvo, dok elektron može zauzeti ulogu potencijalnog reducensa. U tom smislu šupljine mogu oksidirati organske spojeve do njihove mineralizacije.

Reakcija (2.4) prikazuje reakciju generirane šupljine sa vodom pri čemu nastaje hidroksilni radikal koji također djeluje u reakciji kao jaki oksidans, dok je u reakciji (2.5) prikazano stvaranje radikal superoksida  $\bullet\text{O}_2^-$  reakcijom otopljenog kisika i generiranog elektrona.



Reakcije (2.6) i (2.7) prikazuju potencijalne reakcije stvaranja vodikova peroksida i njegovog radikala  $\text{HO}_2\bullet$ .



Sljedeće reakcije prikazuju nestabilnost  $e^-_{\text{CB}}$  koji se pokušava vratiti u osnovno stanje s adsorbiranim radikalom  $\bullet\text{OH}$  (2.8) ili rekombinacijom s  $h^+_{\text{VB}}$  (2.9).



U klasičnom fotoelektrokemijskom procesu glavni problem predstavlja rekombinacija nestabilnog elektrona sa šupljinom (reakcija 2.9).

Kako bi se poboljšala razgradnja organskih spojeva, separacija naboja izvodi se uporabom nanočestica fotokatalizatora koji iako imaju veliku specifičnu površinu. U tome smislu, pri izvođenju procesa koristi se sustav s radnom elektrodom koja je prevučena tankim slojem aktivnog materijala, te se istodobno izlaže zračenju i polarizira (ili uz konstantan anodni potencijal ili konstantnu gustoću anodne struje). Na taj način fotoinducirani elektron lakše izlazi u vanjski strujni krug, te samim time povećava efikasnost separacije para elektron-šupljina. Posljedično su reakcije

(2.5)-(2.9) inhibirane. Djelovanjem na smanjenje rekombinacije povećava se iskorištenje i dugotrajnost šupljina koje mogu direktno oksidirati i ubrzati razgradnju organskih molekula koje su adsorbirane na površinu fotoanode. Također može doći i do indirektne razgradnje povećanjem koncentracije hidroksilnog radikala koji nastaje reakcijom (2.4). Fotokatalizator se lako oporavlja nakon korištenja i može se koristiti u više uzastopnih reakcija.<sup>[25,26]</sup>

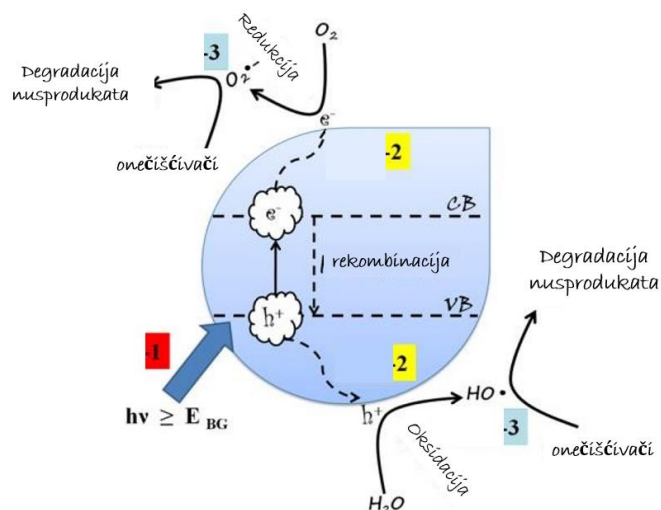
## 2.7. Bizmut vanadat - BiVO<sub>4</sub>

Bizmut-vanadat je obećavajući poluvodič i fotokatalizator koji je aktivan u vidljivom dijelu spektra. Samo neke od njegovih prednosti su : niska cijena proizvodnje, niska toksičnost, visoka fotostabilnost, otpornost na foto-koroziju i niska vrijednost  $E_g$ .

Zbog potrebe za razvijanjem novih strategija koje će poboljšati korištenje Sunčeve energije znanstvenici su posvetili mnogo pažnje kako bi razvili fotokatalizatore aktivne u vidljivom dijelu Sunčevog spektra ( eng. „*visible-light-driven*“, VLD). Trenutno je dostupno više od 150 materijala za poluvodiče koji uključuju : okside, sulfide, karbide, halide, hidrokside i ostale. Između njih ističu se poluvodiči metalnih oksida, posebice oni metalni oksidi temeljeni na bizmutu : BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, BiFeO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, Bi<sub>5</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>15</sub>, BiOX (X=Cl, Br, I), Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I. Svi materijali pokazuju odličnu fotokatalitičku efikasnost zbog mogućnosti pojačanog prijenosa naboja, a među navedenima posebice se ističe bizmut vanadat.

BiVO<sub>4</sub> je n-tip poluvodiča s dobrom kemijskom stabilnosti i fotostabilnosti. Ima fleksibilna optička i elektronska svojstva, te  $E_g$  vrijednost od ~2.4 eV čine ga dobrim kandidatom za istraživanje i primjenu sunčeve energije. S druge strane, nedostatak male  $E_g$  vrijednosti je pojava brze rekombinacije fotoinduciranih nositelja naboja, stoga je poželjno modificirati ponašanje čistog BiVO<sub>4</sub> fotokatalizatora. Različite metode su prihvaćene za razdvajanje fotogeneriranih nositelja naboja a neki od njih su: su kontroliranje morfologije, dopiranje metalima i nemetalima, te spojevi poluvodiča.<sup>[28]</sup>





**Slika 2.10.** Shematski prikaz fotokatalize na primjeru  $\text{BiVO}_4$  poluvodiča.<sup>[28]</sup>

### 2.7.1. Modifikacija površine $\text{BiVO}_4$ reduciranim grafenovim oksidom (rGO)

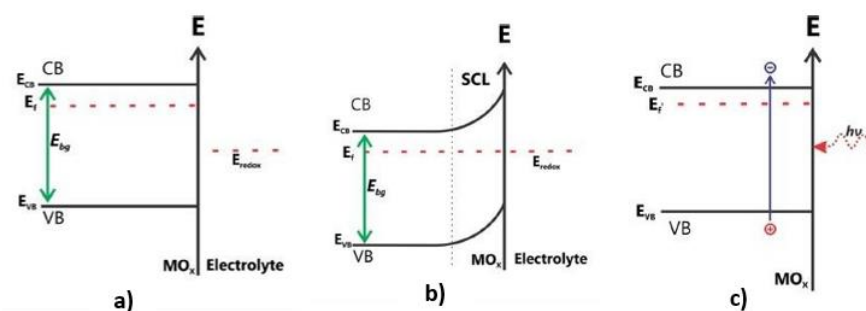
Reducirani grafenov oksid je 2D materijal koji se sastoji od ugljikovih atoma povezanih u „sačastu“ strukturu kristalne ćelije. Reducirani je oblik monomolekularnih listova grafenskog oksida, što znači da za razliku grafenovog oksida sadrži znatno manje kisikovih funkcionalnih skupina. Grafen se koristi kao nova potpora poluvodičima zbog svojih dobrih svojstava : velike specifične površine, fleksibilnosti, velike pokretljivosti naboja i transparentnosti. Funkcionalne skupine koje u svojoj strukturi sadrže kisik (hidroksilna, epoksidna i karboksilna) konjugirani  $\pi$  sustav dijele na nezavisne otoke. Stoga će stupanj oksidacije grafena utjecati, osim na veličinu domene s delokaliziranim  $\pi$  elektronima, i na energiju zabranjene zone.

Primjerice, GO koji sadrži 6,25 % kisika ima zabranjenu zonu 0,109 eV, a onaj koji ima 50 % 3,004 eV. Kompozit grafenova oksida i fotokatalizatora ima ulogu smanjenja rekombinacije naboja i brzi prijenos naboja.

Grafitni ugljik može poboljšati prijenos fotogeneriranih nosioca naboja u poluvodičkim materijalima zahvaljujući velikoj količini delokaliziranih elektrona konjugirane  $sp^2$  veze između ugljika. Kombinacija fotokatalizatora i grafena ili rGO je obećavajuća jer kompozit posjeduje odlična apsorpcijska svojstva, dobru vodljivost i zadovoljavajuću kontrolu procesa što su ključni faktori za ostvarivanje fotodegradacije onečišćivača.<sup>[28]</sup>

### 2.7.2. Savijanje elektronskih vrpce u n-tipu poluvodiča

Fermijev nivo označava područje u zabranjenoj zoni poluvodiča koje se definira kao energija najvišeg popunjenog energetskog stanja pri 0 K. Prilikom kontakta elektrolita i površine poluvodiča dolazi do fenomena koji se naziva savijanje energetskih vrpce. Takva pojava posljedica je promjena koje utječu na elektrokemijski potencijal i Fermijev nivo u cilju postizanja ravnoteže. Područje unutar poluvodiča unutar kojeg dolazi do savijanja vrpce naziva se sloj prostornog naboja, SCL (eng. „space charge layer“). Za to područje karakteristično je smanjenje broja ekscitiranih elektrona (za n-tip poluvodiča) ili šupljina (za p-tip poluvodiča). S obzirom da navedeni nositelji naboja reagiraju sa tvarima u otopini, dolazi do smanjivanja njihovog broja. Mijenjanjem potencijala može se utjecati na koncentraciju nosioca naboja, debljinu sloja prostornog naboja i Fermijev nivo poluvodiča. Na slici 2.11. prikazana su tri moguća slučaja savijanja vrpce. Na slici a) vanjski primijenjeni potencijal jednak je potencijalu ravne vrpce, pa su ekscitirani elektroni i šupljine neutralizirani rekombinacijom. Do povećanog savijanja vrpce, za slučaj n-tipa poluvodiča, doći će kada se primjeni potencijal koji je pozitivniji od potencijala ravnih vrpce. Kao posljedica odsutnosti elektrona višak šupljina se formira na površini. Drugim riječima vodljiva vrpca je osiromašena elektronima unutar područja prostornog naboja, te se vrpca savija prema gore (b). U slučaju kada je primijenjeni napon veći od potencijala ravne vrpce, ali je uz to poluvodič osvijetljen svjetlom većom energijom od energije zabranjene zone, dolazi do induciranja fotogeneriranih šupljina koje će na površini pojačati oksidaciju reduciranih molekula čiji je potencijal negativniji od valentne vrpce poluvodiča, odnosno doći će do poravnjanja vrpce.<sup>[29]</sup>

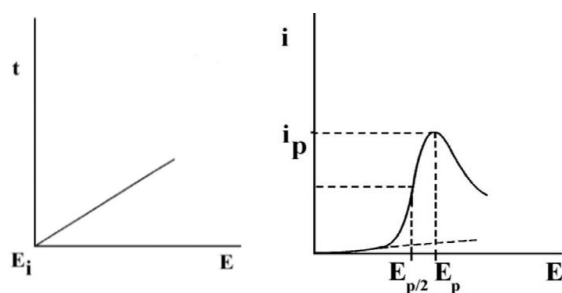


**Slika 2.11.** Prikaz savijanja vrpce n-tip poluvodiča za a)  $E=E_{FB}$ , b)  $E>E_{FB}$ , c)  $E>E_{FB}$  uz svjetlo s  $h\nu>E_{BG}$ .<sup>[29]</sup>

## 2.8. METODE KARAKTERIZACIJE

### 2.8.1. Linearna polarizacija

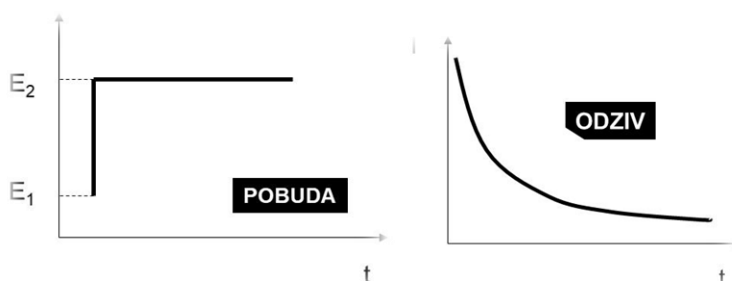
Linearna polarizacija (eng. „*Linear sweep voltammetry*“, LSV), jedna je od najšire korištenih voltametrijskih elektroanalitičkih tehnika za proučavanje redoks reakcija organskih i anorganskih vrsta. Ova metoda koristi linearnu pobudu potencijala između radne i referentne elektrode, a kao odziv daje ovisnost struje o vremenu (*Slika 2.12.*). Jednostavna je i ekonomski prihvatljiva metoda koja postiže relevantne odzive u nekoliko milisekundi. Zbog navedenih prednosti služi za proučavanje mehanizama koji uključuju vrlo brze reakcije, detekcije kratkoročnih tranzijentnih mehanizama, te reakcija koje su usko vezane uz prijenos naboja.<sup>[30]</sup>



**Slika 2.12.** Prikaz pobude (lijevo) i odziva (desno) za metodu linearne polarizacije.<sup>[30]</sup>

### 2.8.2. Kronoamperometrija

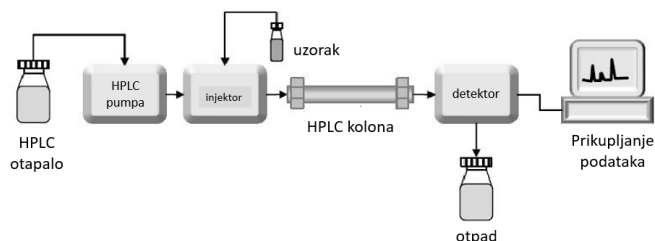
Kronoamperometrija je elektrokemijska tehnika karakterizacije kojom se radna elektroda pobuđuje skokomičnom promjenom potencijala, a rezultirajuća struja se prikazuje u funkciji vremena (*Slika 2.13.*). Ova metoda stvara velike struje čija vrijednost opada u vremenu. Ukoliko se odredi dovoljno velika vrijednost  $E_2$ , sustav ulazi u područje graničnih struja difuzije, te koncentracija reaktanata pada na nulu. Konačni odziv metode ovisit će o relativnom omjeru brzine izmjene naboja i brzine transporta mase elektroaktivne tvari do elektrode.<sup>[31]</sup>



**Slika 2.13.** Prikaz pobude i odziva za metodu kronoamperetrije.<sup>[31]</sup>

### 2.8.3. HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

HPLC skraćenica je za metodu tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (eng. „*High performance liquid chromatography*“, HPLC). U usporedbi sa klasičnom kromatografijom, otapalo ne prolazi kroz kolonu pod utjecajem gravitacije već pod visokim tlakom (do 400 atm) koji ubrzava proces. Sve kromatografske separacije, uključujući HPLC, imaju isti princip rada – separacija uzoraka na konstituentne ovisno o različitim afinitetima molekula prema mobilnoj i stacionarnoj fazi.<sup>[32]</sup>



**Slika 2.14.** Shematski prikaz instrumentacije za HPLC.<sup>[32]</sup>

Mobilna faza predstavlja otapalo koje će otopiti tvar koju želimo analizirati. Stacionarna faza predstavlja dio stupca koji stupa u interakciju sa željenom tvari. Što je veći afinitet između analizirane komponente i mobilne faze, komponenta će se brže pomicati kroz kolonu, zajedno s mobilnom fazom. S druge strane, ukoliko je afinitet analizirane tvari veći prema stacionarnoj fazi, sporije će se pomicati kroz kolonu HPLC. Kao rezultat različitih afiniteta tvari prema mobilnoj i stacionarnoj fazi dobije se kromatogram koji daje uvid u udio separacije.<sup>[33]</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Kemikalije i otopine

*Tablica 2.* Popis kemikalija korištenih u eksperimentalnim mjerenjima.

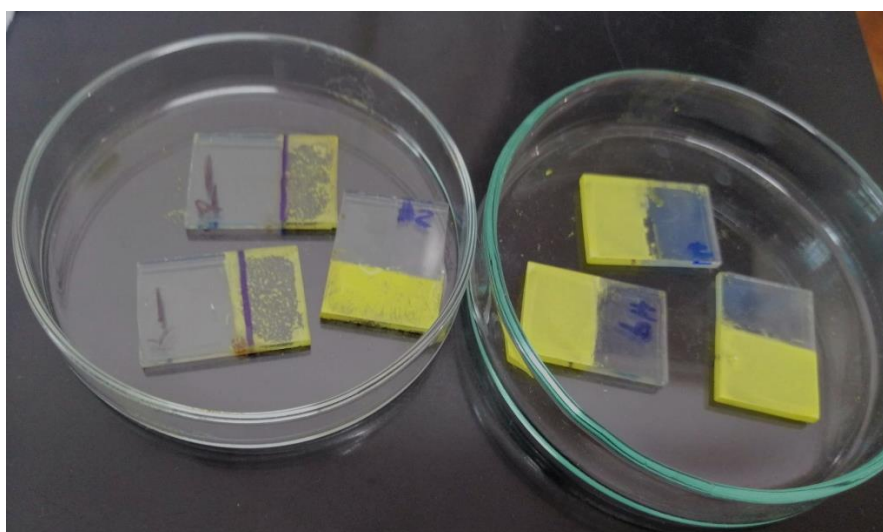
KEMIKALIJA	PROIZVOĐAČ
0,1 mol/dm <sup>3</sup> NaCl	Sigma-Aldrich
SA	Kemica
Fenol	Sigma-Aldrich
5-ASA	Sigma-Aldrich

Sve kemikalije korištene u eksperimentalnom radu pripravljene su iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode.

#### 3.2. Priprema radnih elektroda

Elektrode su pripravljene metodom rotirajućeg nanošenja suspenzije BiVO<sub>4</sub> na FTO stakalce. Prilikom pripreme BiVO<sub>4</sub> elektroda nanosena su tri sloja (3 puta po 200 μL) dok su BiVO<sub>4</sub>/rGO elektrode pripravljene nanošenjem dva sloja (2 puta po 200 μL) i jednim slojem rGO (100 μL). Elektrode su tretirane u peći dva sata na 200 °C nakon nanošenja pojedinog sloja.

Sve korištene radne elektrode površine 2 cm<sup>2</sup> pripravljene su u laboratoriju Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku tehnologiju.



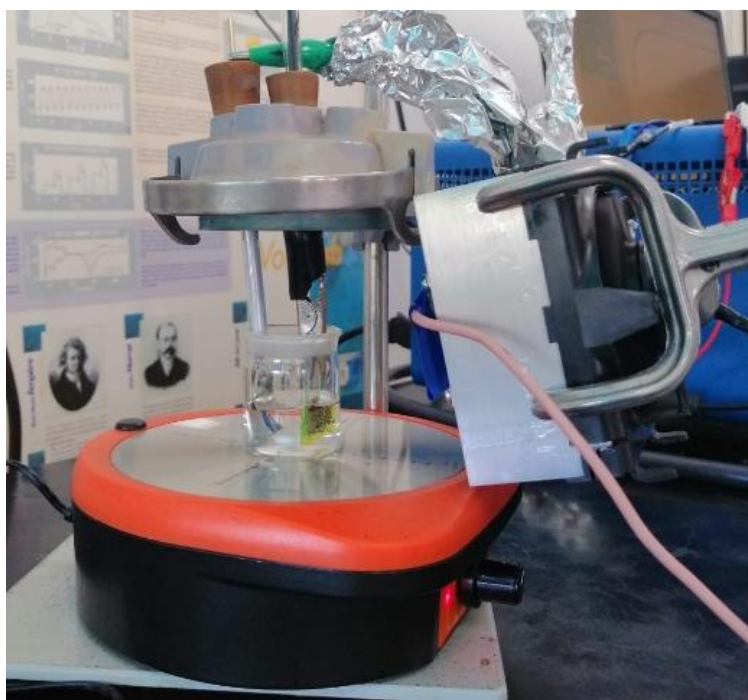
**Slika 3.1.** Radne elektrode BiVO<sub>4</sub>/rGO (lijevo) i BiVO<sub>4</sub> (desno).

### 3.3. Elektrokemijska karakterizacija

Elektrokemijska karakterizacija radnih elektroda provedena je metodama linearne polarizacije (LSV) i kronoamperometrije (CA).

Aparatura koja se koristila prilikom ispitivanja :

- Osobno računalo
- Potenciostat SP-200 BioLogic Science Instruments
- Multimetar
- Magnetna miješalica
- Izvor zračenja – LED svjetlo
- Troelektrodni /dvoelektrodni sustav
- Program za analizu



**Slika 3.2.** Dvoelektrodni sustav i izvorom zračenja (lampa).

### 3.4. Linearna polarizacija

Linearna polarizacija izvodila se u ~30 mL 0,1 mol/dm<sup>3</sup> otopini NaCl u troelektrodnom sustavu sljedećeg sastava:

- Radna elektroda : BiVO<sub>4</sub> (A= 1 cm<sup>2</sup>; 2 cm<sup>2</sup>) i BiVO<sub>4</sub>/rGO (A= 2 cm<sup>2</sup>)
- Protuelektroda – Pt
- Referentna elektroda – zasićena kalomel elektroda (ZKE)

Prilikom karakterizacije metodom linearne polarizacije radna elektroda se prethodno održava na potencijalu -0,5 V 15 s, nakon čega se provodi daljnje ispitivanje pri uvjetima:

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

Ispitivanja su provedena u prisustvu i odsustvu izvora svjetla.

### 3.5. Kronoamperometrija

*Tablica 3.* Prikaz različitih uvjeta eksperimenata.

Elektroda	Eksperimentalni uvjeti	SA	fenol	5-ASA
BiVO <sub>4</sub>	pH	4; 6; 8	4; 6; 8	4; 6; 8
	$E / V$	1,3	1,3	1,3
	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	28	28	28
BiVO <sub>4</sub> /rGO	pH	4; 6; 8	4; 6; 8	4; 6; 8
	$E / V$	0,6; 1,3; 2,5	0,6; 1,3; 2,5	1,3
	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	28; 14	28	28

\*Svako mjerenje trajalo je po jedan sat pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku.

Metodom kronoamperometrije praćene su reakcije fotoelektrokemijskog procesa (PEC) koji se odvijao uz primijenjeno svjetlo i napon te elektrolize gdje je primijenjen samo napon (EC). Ove reakcije su se provodile u dvoelektrodnom sustavu uz elektrode BiVO<sub>4</sub> i BiVO<sub>4</sub>/rGO u 9 mL otopine salicilne kiseline, fenola te 5-aminosalicilne kiseline.

Mjerenja su provedena pri različitim uvjetima pH, napona i koncentracije za pojedinu tvar kao što je prikazano u tablici 3.

### 3.6. Određivanje udjela adsorbirane tvari na fotokatalizator HPLC metodom

Uzorci za HPLC određivali su se za reakcije fotoelektrokemijskog procesa (PEC), elektrolize (EC) i fotokatalize. Prvi uzeti uzorak označava početnu koncentraciju otopine koja će u analizi poslužiti za usporedbu. Trideset minuta nakon stabilizacije sustava uzima se drugi uzorak, priključuje se izvor svjetla i/ili napona, te se svaki sljedeći uzorak uzima u razmaku od 15 minuta kroz sat vremena. Uzorci su zatim analizirani HPLC uređajem u laboratoriju Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju.



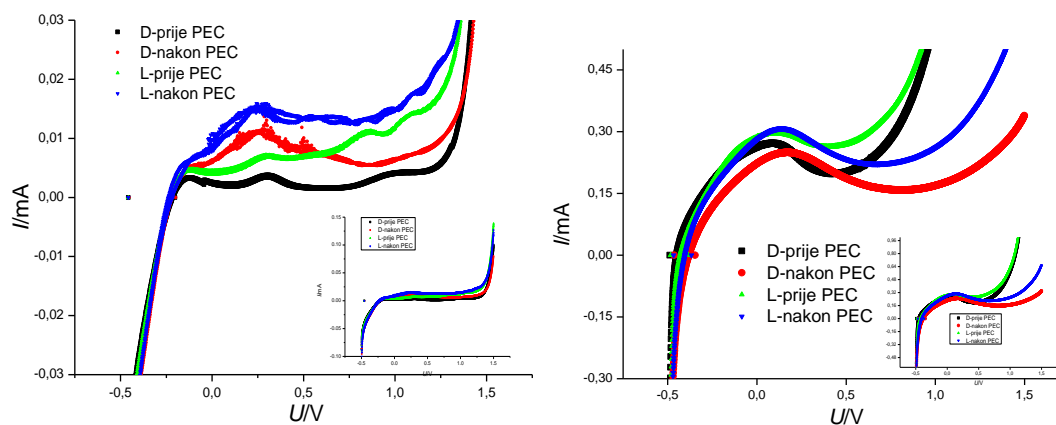
**Slika 3.3.** Eksperimentalni uzorci za HPLC.



## 4. REZULTATI

### 4.1. Linearna polarizacija

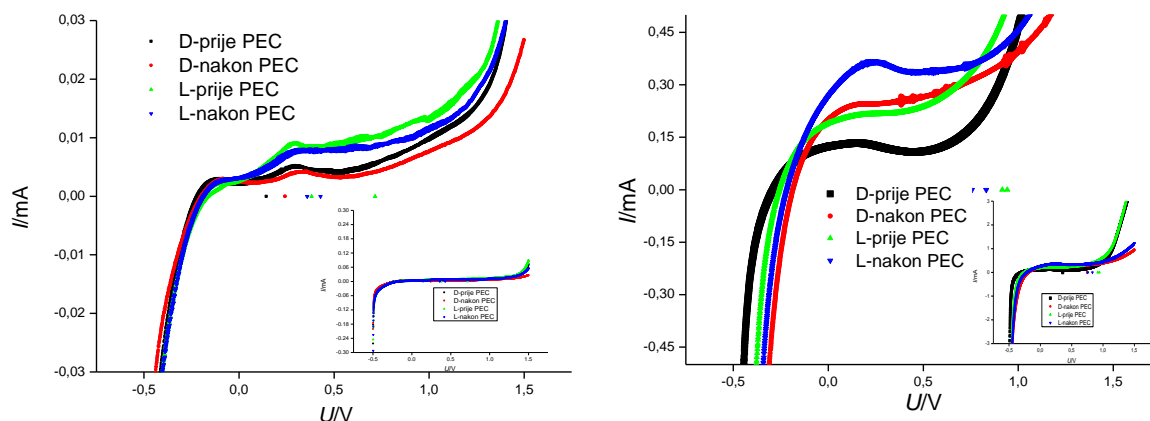
#### Salicilna kiselina (SA)



**Slika 4.1.** Voltamogrami zabilježeni za a) BiVO<sub>4</sub> i b) BiVO<sub>4</sub>/rGO elektrodu prije i nakon PEC procesa u otopini SA koncentracije 28 mg/L u 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaCl .

Na slici 4.1. prikazan je voltamogram za osvjetljenu i neosvijetljenu BiVO<sub>4</sub> i BiVO<sub>4</sub>/rGO elektrodu u otopini 28 mg/L otopini salicilne kiseline u 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaCl prije i nakon fotoelektrokemijskog procesa (PEC). Praćen je odziv struje prilikom promjene potencijala u intervalu -0,5 V – 1,5 V. Za elektrodu BiVO<sub>4</sub> vidljiva su značajna odstupanja u odzivima prilikom korištenja svjetla (L) i u njegovom odsustvu (D), kao i prije i nakon PEC procesa. Kod elektrode BiVO<sub>4</sub>/rGO ističe se znatan porast struje u mjerenjima prije PEC na potencijalima pozitivnijim od 0,8 V. No, nakon provedenog PEC procesa odziv struje smanjen je u usporedbi s odzivom prije PEC.

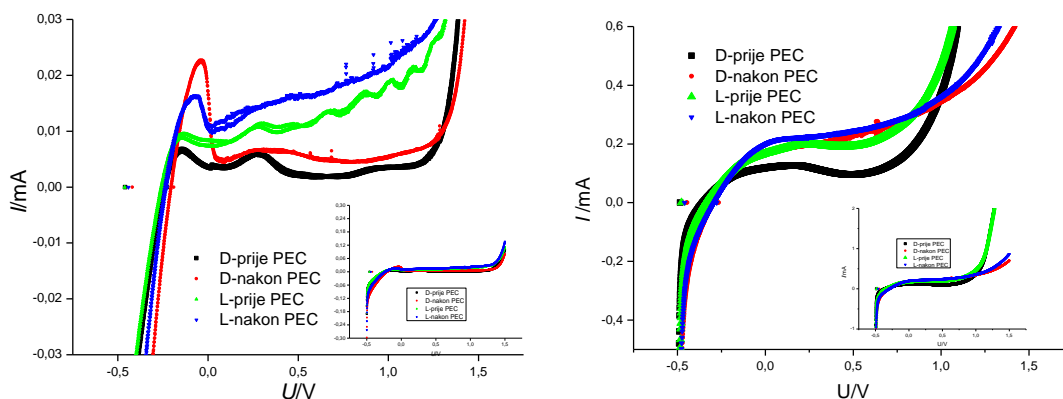
## Fenol



**Slika 4.2.** Voltamogrami zabilježeni za a)  $\text{BiVO}_4$  i b)  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektrodu prije i nakon PEC procesa u otopini fenola koncentracije 28 mg/L u  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ .

Na slici 4.2. prikazan je voltamogram za osvijetljenu i neosvijetljenu  $\text{BiVO}_4$  i  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektrodu u otopini 28 mg/L otopini fenola u  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$  prije i nakon PEC procesa. Praćen je odziv struje prilikom promjene potencijala u intervalu  $-0,5 \text{ V} - 1,5 \text{ V}$ . Za elektrodu  $\text{BiVO}_4$  vidljiva su neznatna smanjenja odziva u ispitivanjima nakon PEC. Kod elektrode  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  zabilježen je značajno veći odziv struje u intervalu  $0,0 \text{ V} - 1,0 \text{ V}$  za procese nakon PEC.

## 5-aminosalicilna kiselina (5-ASA)

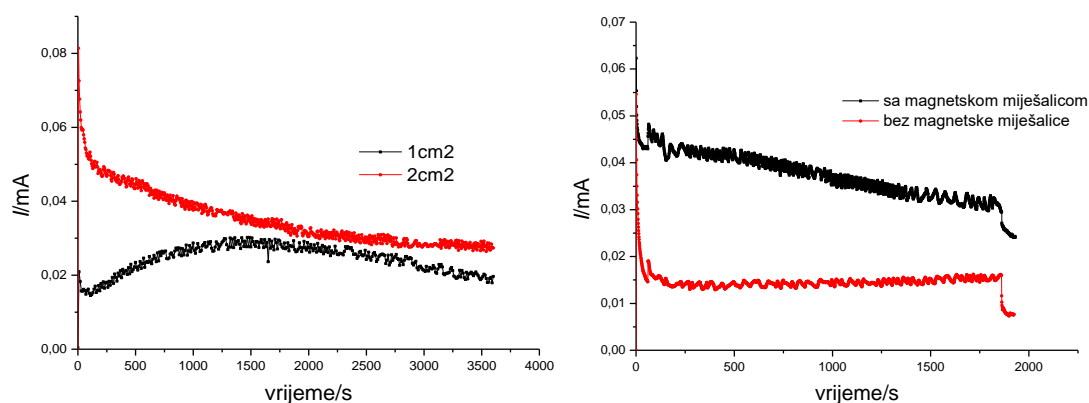


**Slika 4.3.** Voltamogrami zabilježeni za a)  $\text{BiVO}_4$  i b)  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektrodu prije i nakon fotoelektrokemijskog procesa u otopini 5-ASA koncentracije 28 mg/L u  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ .

Na slici 4.3. prikazan je voltamogram za osvijetljenu i neosvijetljenu  $\text{BiVO}_4$  i  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektrodu u otopini 28 mg/L otopini 5-ASA u 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaCl prije i nakon PEC procesa. Praćen je odziv struje prilikom promjene potencijala u intervalu -0,5 V – 1,5 V. Za elektrodu  $\text{BiVO}_4$  vidljivo je povećanje odziva struje u ispitivanjima nakon PEC, te je razlika odziva prilikom ispitivanja osvijetljene i neosvijetljene elektrode značajno izražena. Kod elektrode  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  ispitivanja nakon PEC procesa pokazuju neznatnu razliku u odzivu za osvijetljenu elektrodu, te nešto značajniju razliku za slučaj neosvijetljene elektrode.

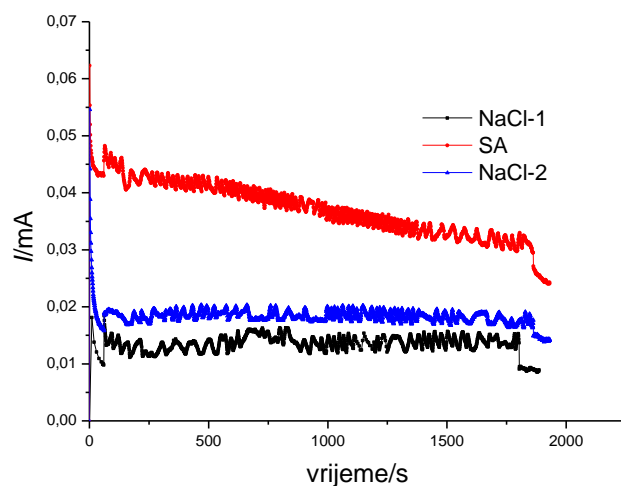
## 4.2. Kronoamperometrija

### 4.2.1. Rezultati kronoamperometrije za otopinu salicilne kiseline



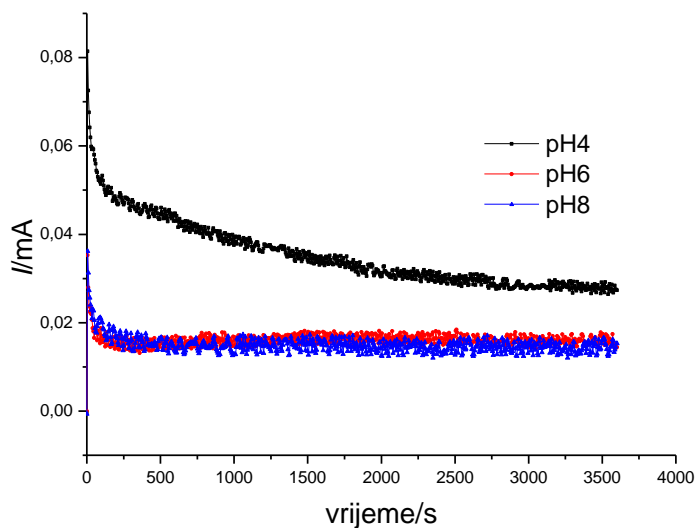
**Slika 4.4.** Ovisnost struje o vremenu za elektrodu  $\text{BiVO}_4$  u otopini SA koncentracije 28 mg/L za: a) različite aktivne površine i b) uvjete miješanja pri naponu 1,3 V.

Na slici 4.4. a) prikazan je odziv struje u vremenu za različite površine  $\text{BiVO}_4$  elektrode. Vidljivo je da se veće struje postižu prilikom korištenja veće površine. Na slici b) cilj je bio ispitati utjecaj promjene uvjeta miješanja, te kao što se može primijetiti, približno duplo veća vrijednost struje postiže se korištenjem magnetske miješalice.



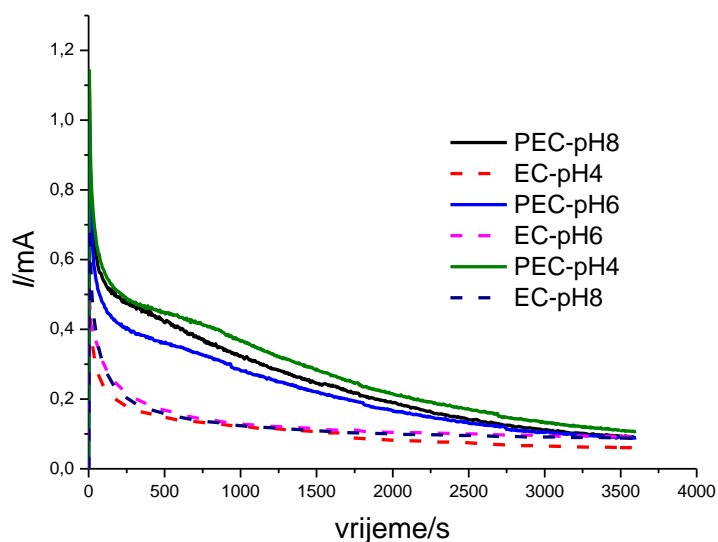
**Slika 4.5.** Ovisnost struje o vremenu za elektrodu  $\text{BiVO}_4$  u  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  NaCl prije i nakon PEC procesa u otopini SA koncentracije  $28 \text{ mg/L}$  u  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  NaCl pri naponu  $1,3 \text{ V}$ .

Na slici 4.5. prikazana je usporedba odziva struje za PEC u otopini SA, te u otopini u  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  otopini NaCl prije (1) i nakon (2) PEC pri naponu  $1,3 \text{ V}$ . Primjećuje se neznatan porast odziva struje u mjerenju nakon PEC.



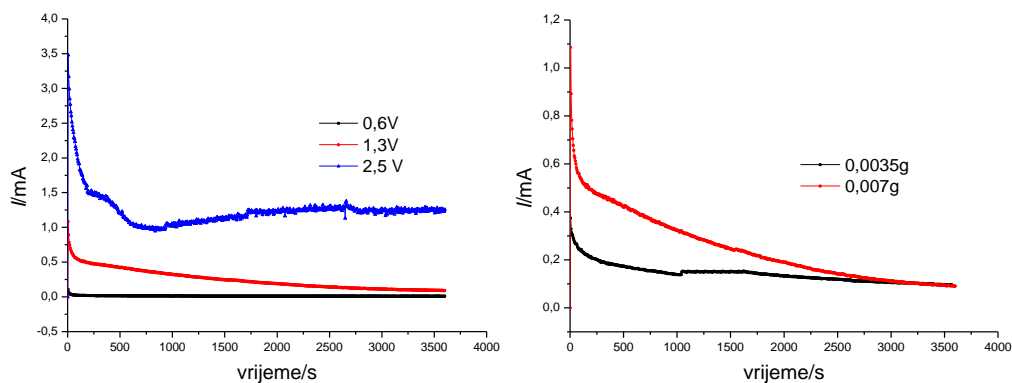
**Slika 4.6.** Usporedba ovisnosti struje o vremenu za  $\text{BiVO}_4$  elektrode pri različitim pH vrijednostima otopine SA koncentracije  $28 \text{ mg/L}$  za PEC proces pri naponu  $1,3 \text{ V}$ .

Na slici 4.6. prikazana je ovisnost struje o vremenu za PEC proces u 28 mg/L otopini SA pri različitim pH, za  $\text{BiVO}_4$  elektrodu pri naponu 1,3 V. Najveće vrijednosti struje postižu se pri vrijednosti pH 4, dok se vrijednosti struje za pH 6 i pH 8 skoro pa u potpunosti preklapaju. Za vrijednosti pH 6 i pH 8 strujni odziv mnogo ranije postiže približno konstantnu vrijednost u vremenu, u odnosu na krivulju pH 4.



**Slika 4.7.** Usporedba ovisnosti struje o vremenu za  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektrode tijekom PEC i EC procesa za otopinu SA koncentracije 28 mg/L pri naponu 1,3 V.

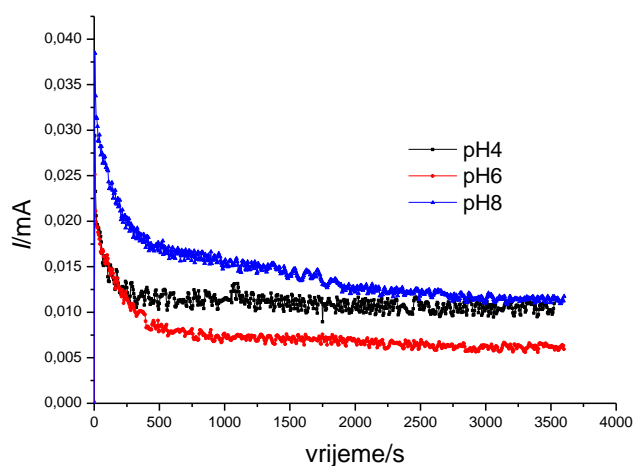
Na slici 4.7. prikazana je usporedba ovisnosti struje o vremenu za  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektrode i procese PEC i EC procesa u otopini salicilne kiseline koncentracije 28 mg/L pri naponu 1,3 V. Za PEC procese vidljivo je opadanje struje promjenom pH redosljedom  $\text{pH } 4 > \text{pH } 8 > \text{pH } 6$ . Za sva tri pH krivulje pokazuju isti trend opadanja vrijednosti struje u vremenu. Za EC procese nisu vidljive značajne promjene u strujnom odzivu zbog promjene pH. U usporedbi sa PEC procesima, EC krivulje prikazuju postizanje znatno manjih vrijednosti struje, te postižu strujni „plato“ puno ranije od krivulja PEC procesa.



**Slika 4.8.** Usporedba ovisnosti struje o vremenu za  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektrode za PEC procese pri a) različitim vrijednostima napona za otopinu SA koncentracije 28 mg/L i b) pri različitim koncentracijama SA pri naponu 1,3 V.

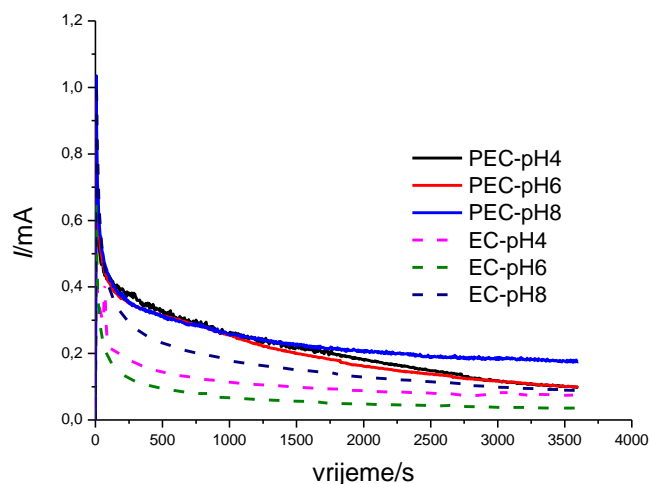
Na slici 4.8. a) prikazana je usporedba ovisnosti struje o vremenu za  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektrode i PEC procese u otopini salicilne kiseline koncentracije 28 mg/L za različite vrijednosti napona. Vidljivo je da se najveće vrijednosti struje postižu za vrijednost primijenjenog napona od 2,5 V, te se u istom smislu, smanjivanjem primijenjenog napona smanjuje i strujni odziv. Na slici b) prikazana je usporedba ovisnosti struje o vremenu pri različitim koncentracijama otopine. Primjećuje se da se veće vrijednosti struje postižu za otopinu sa većom koncentracijom onečišćavala.

#### 4.2.2. Rezultati kronoamperometrije za otopinu fenola



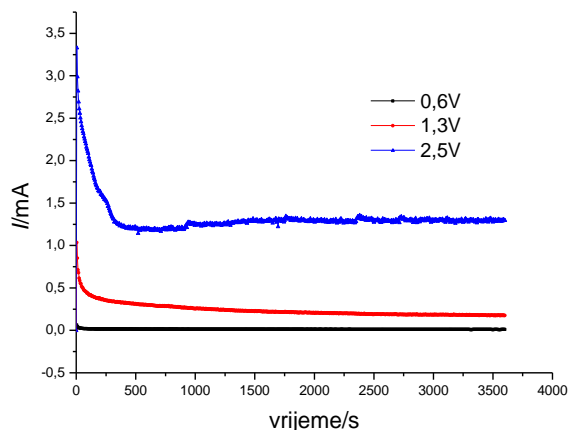
**Slika 4.9.** Usporedba ovisnosti struje o vremenu za  $\text{BiVO}_4$  elektrode pri različitim pH vrijednostima otopine fenola koncentracije 28 mg/L za PEC proces pri naponu 1,3 V.

Na slici 4.9. prikazana je ovisnost struje o vremenu za PEC proces u 28 mg/L otopini fenola pri različitim pH, za BiVO<sub>4</sub> elektrodu pri naponu 1,3 V. Najveće vrijednosti struje postižu se pri vrijednosti pH 8, dok se najmanja vrijednost struje postiže za pH 6.



**Slika 4.10.** Usporedba ovisnosti struje o vremenu za BiVO<sub>4</sub>/rGO elektrode tijekom PEC i EC procesa za otopinu fenola koncentracije 28 mg/L pri naponu 1,3 V.

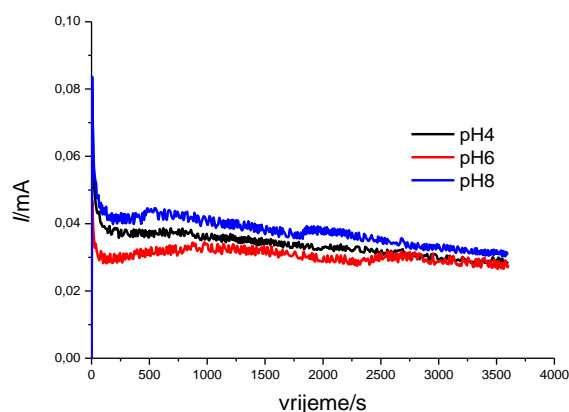
Na slici 4.10. prikazana je usporedba ovisnosti struje o vremenu za BiVO<sub>4</sub>/rGO elektrode i procese PEC i EC u otopini fenola koncentracije 28 mg/L pri naponu 1,3 V. Iako PEC krivulje ne pokazuju međusobna značajnija odstupanja promjenom pH, oko 28. minute eksperimenta krivulja pH 8 postiže donekle konstantnu vrijednost, dok krivulje pH 4 i pH 6 nastavljaju opadati. Kod EC procesa vidljivo je da pH ima utjecaj na odziv struje, te se isti mijenja sljedećim redoslijedom pH 8 > pH 4 > pH 6. U usporedbi sa PEC procesima, EC krivulje prikazuju postizanje manje vrijednosti struje, te postižu strujni „plato“ puno ranije od krivulja PEC procesa.



**Slika 4.11.** Usporedba ovisnosti struje o vremenu za  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektrode za PEC procese pri različitim vrijednostima napona za otopinu fenola koncentracije 28 mg/L.

Na slici 4.11. a) prikazana je usporedba ovisnosti struje o vremenu za  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektrode i PEC procese u otopini fenola koncentracije 28 mg/L za različite vrijednosti napona. Vidljivo je da se najveće vrijednosti struje postižu za vrijednost primijenjenog napona od 2,5 V, te se u istom smislu, smanjivanjem primijenjenog napona smanjuje i strujni odziv. Na slici b) prikazana je usporedba ovisnosti struje o vremenu pri različitim koncentracijama otopine. Primjećuje se da se veće vrijednosti struje u širokom vremenskom području postižu za otopinu sa najvećom koncentracijom onečišćavala, dok pri kraju ispitivanja najveći odziv struje daje otopina srednje koncentracije (28 mg/L).

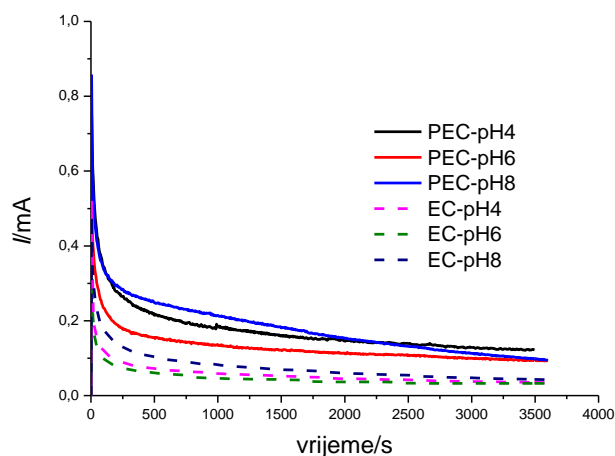
#### 4.2.3. Rezultati kronoamperometrije za otopinu 5-ASA



**Slika 4.12.** Usporedba ovisnosti struje o vremenu za  $\text{BiVO}_4$  elektrode pri različitim pH vrijednostima otopine 5-ASA koncentracije 28 mg/L za PEC proces pri naponu 1,3 V.



Na slici 4.12. prikazana je ovisnost struje o vremenu za PEC proces u 28 mg/L otopini 5-ASA pri različitim pH, za  $\text{BiVO}_4$  elektrodu pri naponu 1,3 V. Najveće vrijednosti struje postižu se pri vrijednosti pH 8, dok se najmanja vrijednost struje kroz cijeli eksperiment postiže se za pH 6. Pri kraju eksperimenta sva tri sustava daju približno jednake odzive struje.

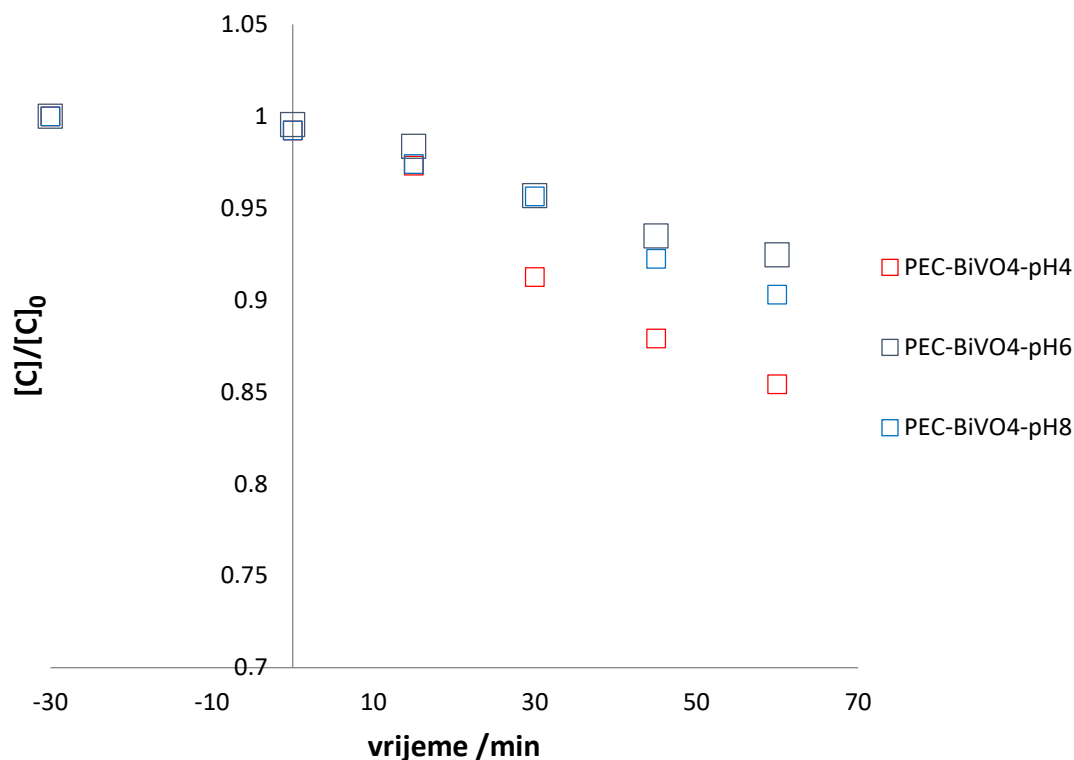


**Slika 4.13.** Usporedba ovisnosti struje o vremenu za  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektrode tijekom PEC i EC procesa za otopinu 5-ASA koncentracije 28 mg/L pri naponu 1,3 V.

Na slici 4.13. prikazana je usporedba ovisnosti struje o vremenu za  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektrode i procese PEC i EC u otopini fenola 5-ASA koncentracije 28 mg/L pri naponu 1,3 V. do 33. minute eksperimenta vidljivo je da je najveća vrijednost struje postignuta za sustav pH 8 ( $\text{pH}4 > \text{pH}6$ ). nakon toga krivulje za sustave pH 4 i pH 6 formiraju plato do kraja trajanja eksperimenta, dok krivulja sustava pH 8 i dalje nastavlja padati te u konačnici postiže približno jednaku vrijednost struje kao i krivulja sustava pH 6. Kod EC procesa vidljivo je da pH ima neznatan utjecaj na odziv struje, te se isti mijenja sljedećim redoslijedom  $\text{pH}8 > \text{pH}4 > \text{pH}6$ . U usporedbi sa PEC procesima, EC krivulje prikazuju postizanje manje vrijednosti struje, te postižu strujni „plato“ puno ranije od krivulja PEC procesa.

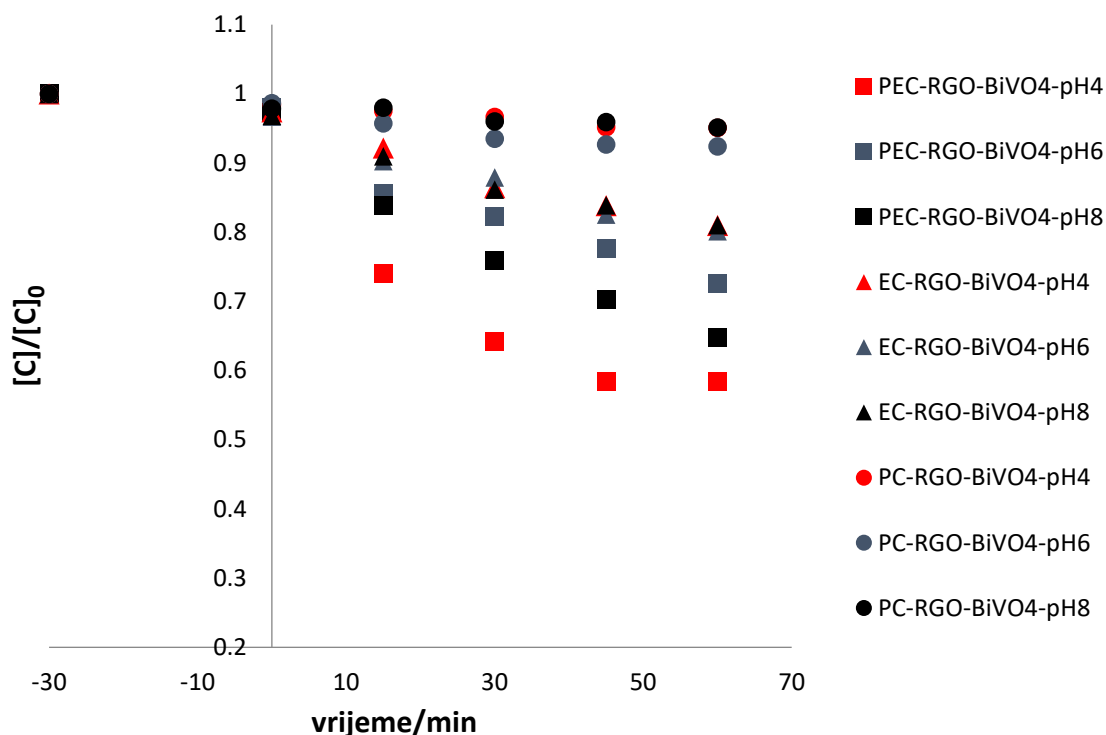
### 4.3. HPLC rezultati

#### Salicilna kiselina (SA)



**Slika 4.14.** Ovisnost omjera koncentracija o vremenu za BiVO<sub>4</sub> elektrodu u otopini SA koncentracije 28 mg/L u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl pri različitim pH.

Na slici 4.14. prikazana je ovisnost omjera koncentracija SA u vremenu za elektrodu BiVO<sub>4</sub> u otopini 28 mg/L SA u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl pri različitim vrijednostima pH za proces PEC. Vidljivo je da za sva tri slučaja dolazi do smanjenja omjera koncentracija u vremenu, te da se najveće smanjenje očituje kod sustava pH 4 (15 %). Sustav pH 8 pokazuje djelotvornost od približno 10 %, dok sustav pH 6 pokazuje smanjenje od približno 8 %.



**Slika 4.15.** Ovisnost omjera koncentracija SA o vremenu za BiVO<sub>4</sub>/rGO elektrodu u otopini SA koncentracije 28 mg/L u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl pri različitim pH.

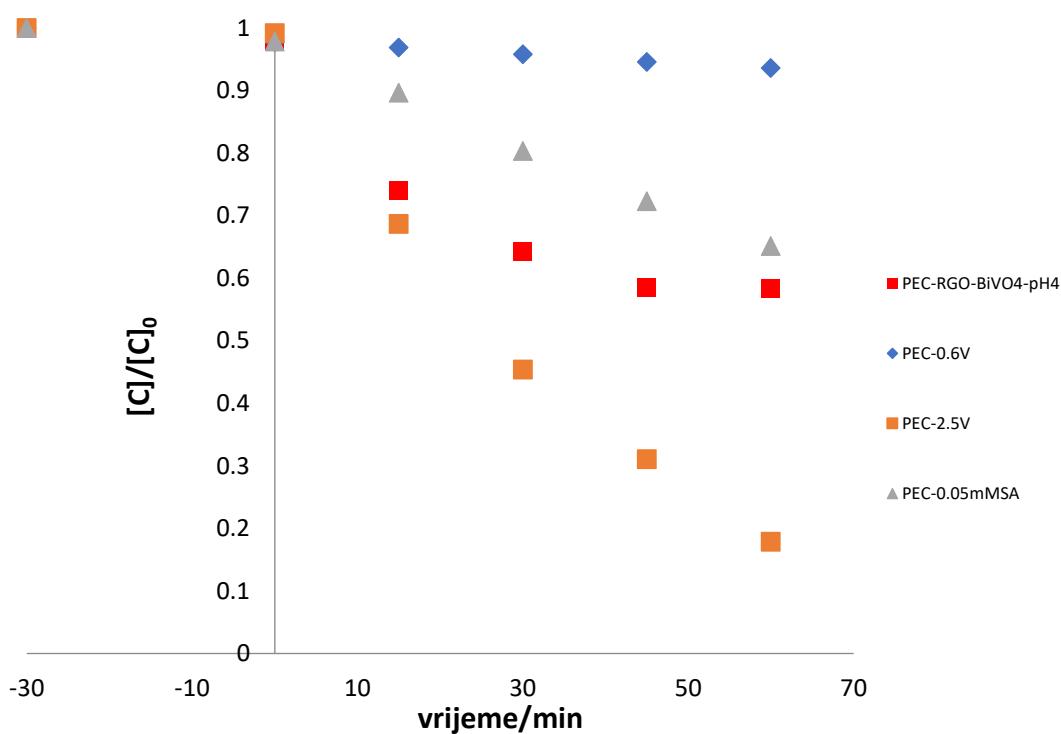
Na slici 4.15. prikazana je ovisnost omjera koncentracija SA u vremenu za elektrodu BiVO<sub>4</sub>/rGO u otopini 28 mg/L SA u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl pri različitim vrijednostima pH za PEC, EC i fotokatalitičke (PC) procese.

Svi procesi ukazuju na smanjenje koncentracije SA u vremenu, osim sustava PEC-rGO-BiVO<sub>4</sub>-pH4 čije zadnja dva mjerenja poprimaju približno jednaku vrijednost. Ujedno, za taj slučaj zabilježeno je i najveće smanjenje omjera koncentracija (42 %). Za pojedini proces omjer koncentracija opada u smjeru :

- a) PEC – pH4 >> pH8 >> pH6
- b) EC – pH6 > pH8 ≅ pH4
- c) PC – pH6 > pH8 ≅ pH4

Za procese EC i PC vidljiva je mala razlika u rezultatima za razne pH, dok je razlika u za razne pH u PEC procesima znatno veća.

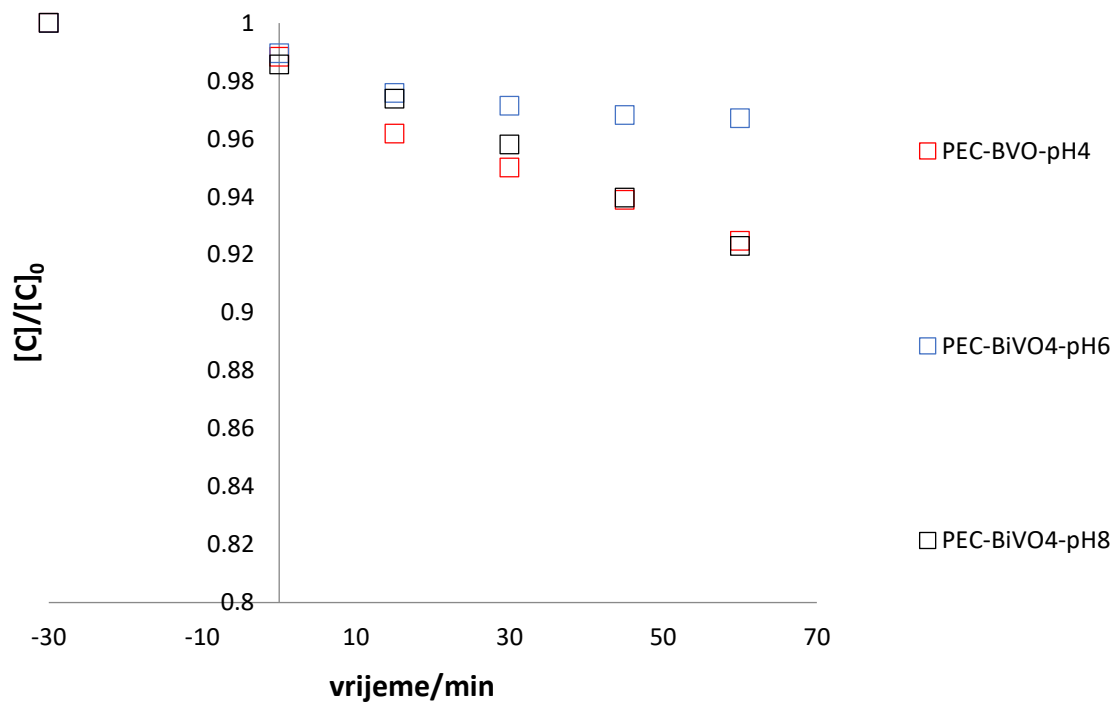
Uspoređujući procese može se reći da se najveća djelotvornost smanjenja koncentracije SA postiže za procese PEC (40%), dok se najmanja djelotvornost javlja u procesima FC (5 – 8 %). Kod EC procesa postiže se djelotvornost od 20%.



**Slika 4.16.** Ovisnost omjera koncentracija SA o vremenu za BiVO<sub>4</sub>/rGO elektrodu i otopinu SA koncentracije 28 mg/L u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl pri pH 4 za PEC procese, pri različitim uvjetima napona i koncentracije.

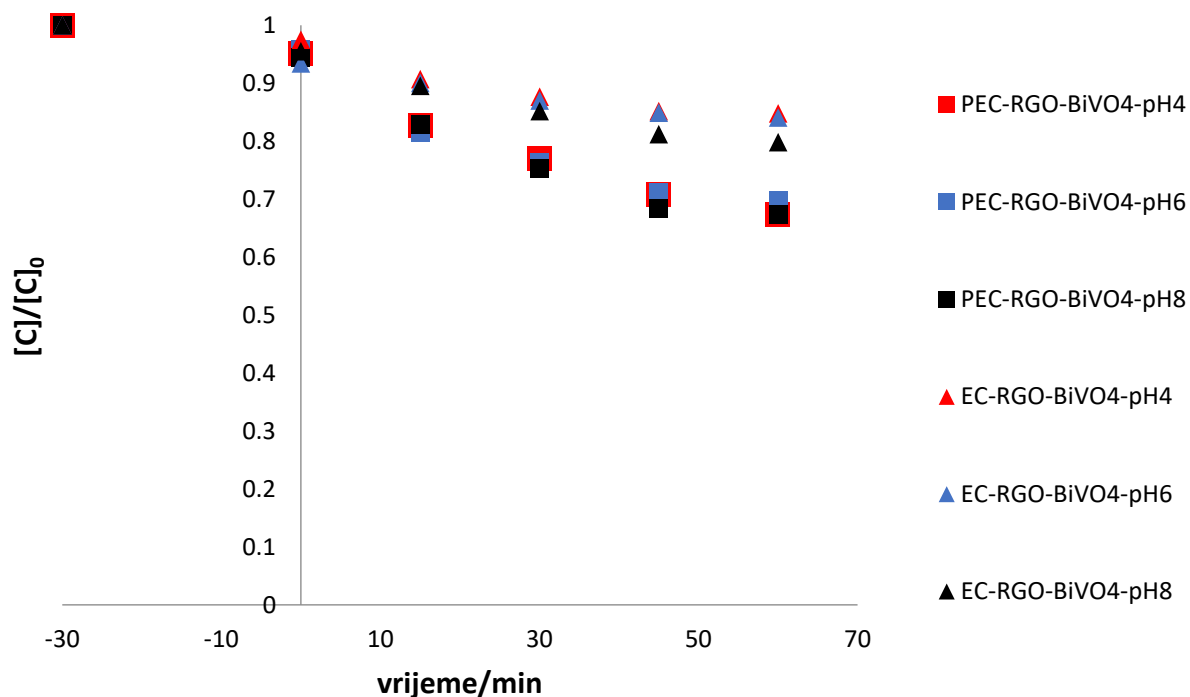
Na slici 4.16. prikazana je ovisnost omjera koncentracija SA u vremenu za elektrodu BiVO<sub>4</sub>/rGO u otopini 28 mg/L SA u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl pri pH4 za procese PEC procese pri različitim uvjetima napona i koncentracija. Uspoređujući koncentracije SA vidljivo je da se veća djelotvornost postiže pri većim koncentracijama (42 %). Uspoređujući utjecaj napona vidljivo je da povećanjem napona raste i djelotvornost, pa tako pri naponu od 0,6 V se postiže djelotvornost od svega 7 %, dok je djelotvornost procesa za napon 2,5 V iznosi 83 %.

## Fenol



**Slika 4.17.** Ovisnost omjera koncentracija o vremenu za  $\text{BiVO}_4$  elektrodu u otopini fenola koncentracije  $28 \text{ mg/L}$  u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaCl}$  pri različitim pH.

Na slici 4.16. prikazana je ovisnost omjera koncentracija fenola u vremenu za elektrodu  $\text{BiVO}_4$  u otopini  $28 \text{ mg/L}$  fenola u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaCl}$  pri različitim vrijednostima pH za proces PEC. Vidljivo je da za sva tri slučaja dolazi do smanjenja omjera koncentracija u vremenu, te da se približno jednako smanjenje očituje kod sustava pH 4 i pH 8 (djelotvornost 8 %). Sustav pH 6 pokazuje najmanju djelotvornost od približno 4 %.



**Slika 4.18.** Ovisnost omjera koncentracija o vremenu za  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  elektrodu u otopini fenola koncentracije  $28 \text{ mg/L}$  u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaCl}$  pri različitim pH.

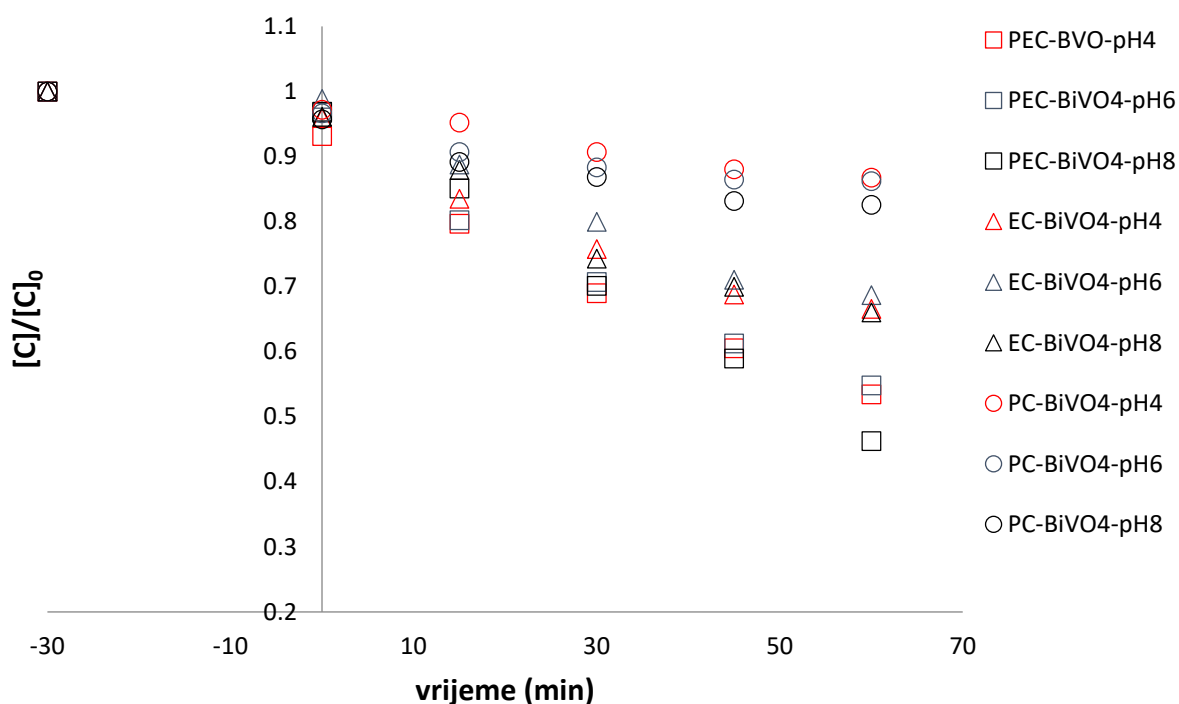
Na slici 4.17. prikazana je ovisnost omjera koncentracija fenola u vremenu za elektrodu  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  u otopini  $28 \text{ mg/L}$  fenol u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaCl}$  pri različitim vrijednostima pH za procese PEC i EC.

Za pojedini proces omjer koncentracija opada u smjeru :

- a) PEC –  $\text{pH8} \cong \text{pH4} > \text{pH6}$
- b) EC –  $\text{pH8} > \text{pH6} > \text{pH4}$

Uspoređujući procese može se reći da se najveća djelotvornost postiže za procese PEC (33 %), dok se najmanja djelotvornost javlja u procesima EC (16 – 21 %).

### 5-Aminosalicilna kiselina (5-ASA)

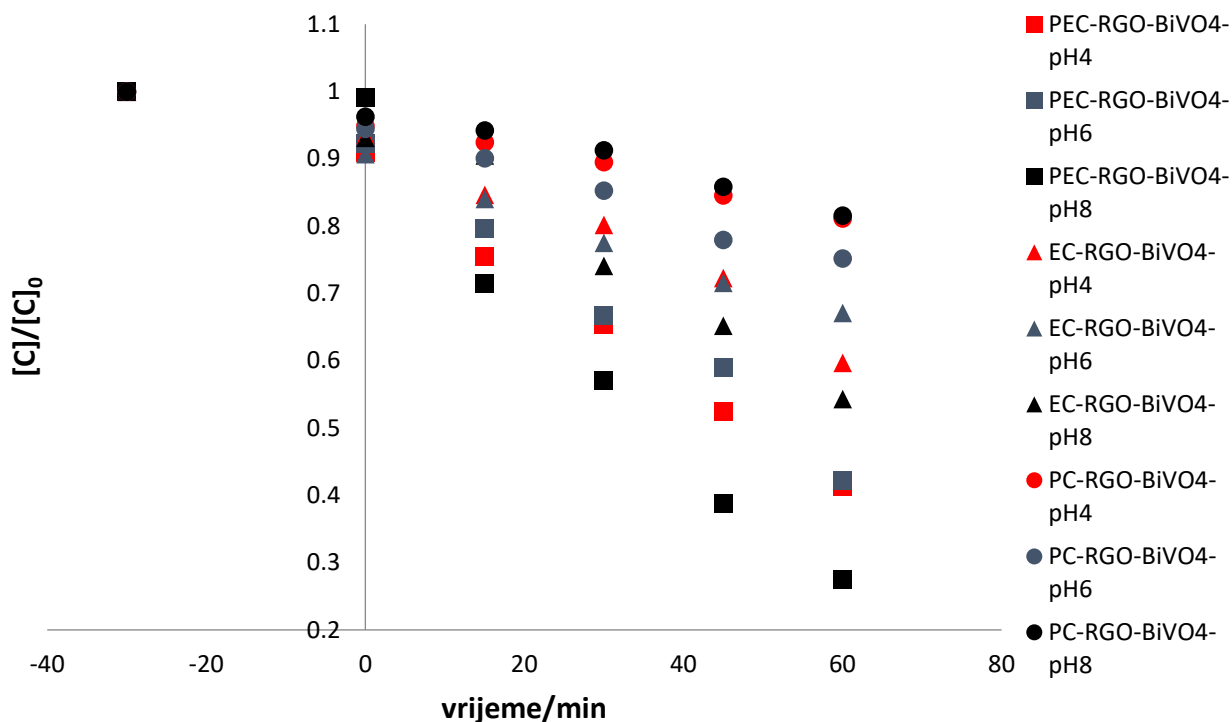


**Slika 4.19.** Ovisnost omjera koncentracija o vremenu za  $\text{BiVO}_4$  elektrodu u otopinu 5-ASA koncentracije 28 mg/L u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl pri različitim pH.

Na slici 4.18. prikazana je ovisnost omjera koncentracija 5-ASA u vremenu za elektrodu  $\text{BiVO}_4$  u otopini 28 mg/L 5-ASA u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl pri različitim vrijednostima pH za procese PEC, EC i PC. Svi procesi ukazuju na smanjenje koncentracije u vremenu, osim za PC čija zadnja dva mjerenja poprimaju približno jednake vrijednosti. Najveća djelotvornost zabilježeno je za sustav  $\text{PEC-BiVO}_4\text{-pH8}$  (64%). Za pojedini proces omjer koncentracija opada u smjeru:

- PEC –  $\text{pH8} > \text{pH4} > \text{pH6}$
- EC –  $\text{pH8} \cong \text{pH4} > \text{pH6}$
- PC –  $\text{pH8} > \text{pH6} \cong \text{pH4}$

Uspoređujući procese može se reći da se najveća djelotvornost postiže za procese PEC (46 – 64 %), dok se najmanje otklanjanje javlja u procesima PC (14 – 18 %). Kod EC procesa postiže se djelotvornost od 34 %.



**Slika 4.20.** Ovisnost omjera koncentracija o vremenu za BiVO<sub>4</sub>/rGO elektrodu u otopinu 5-ASA koncentracije 28 mg/L u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl pri različitim pH.

Na slici 4.19. prikazana je ovisnost omjera koncentracija 5-ASA u vremenu za elektrodu BiVO<sub>4</sub>/rGO u otopini 28 mg/L 5-ASA u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl pri različitim vrijednostima pH za procese PEC, EC i PC.

Svi procesi ukazuju na smanjenje koncentracije 5-ASA u vremenu, te je najveće smanjenje zabilježeno za sustav PEC-BiVO<sub>4</sub>-rGO-pH8 (73 %).

Za pojedini proces omjer koncentracija opada u smjeru :

- a) PEC – pH8 > pH4 > pH6
- b) EC – pH8 > pH4 > pH6
- c) PC – pH6 > pH4 ≅ pH8

Uspoređujući procese može se reći da se najveća djelotvornost smanjenja koncentracije 5-ASA postiže za procese PEC (73 %), dok se najmanja djelotvornost javlja u procesima EC (19 – 25 %). Kod EC procesa postiže se djelotvornost u intervalu 33 %- 46 %.



## 5. RASPRAVA

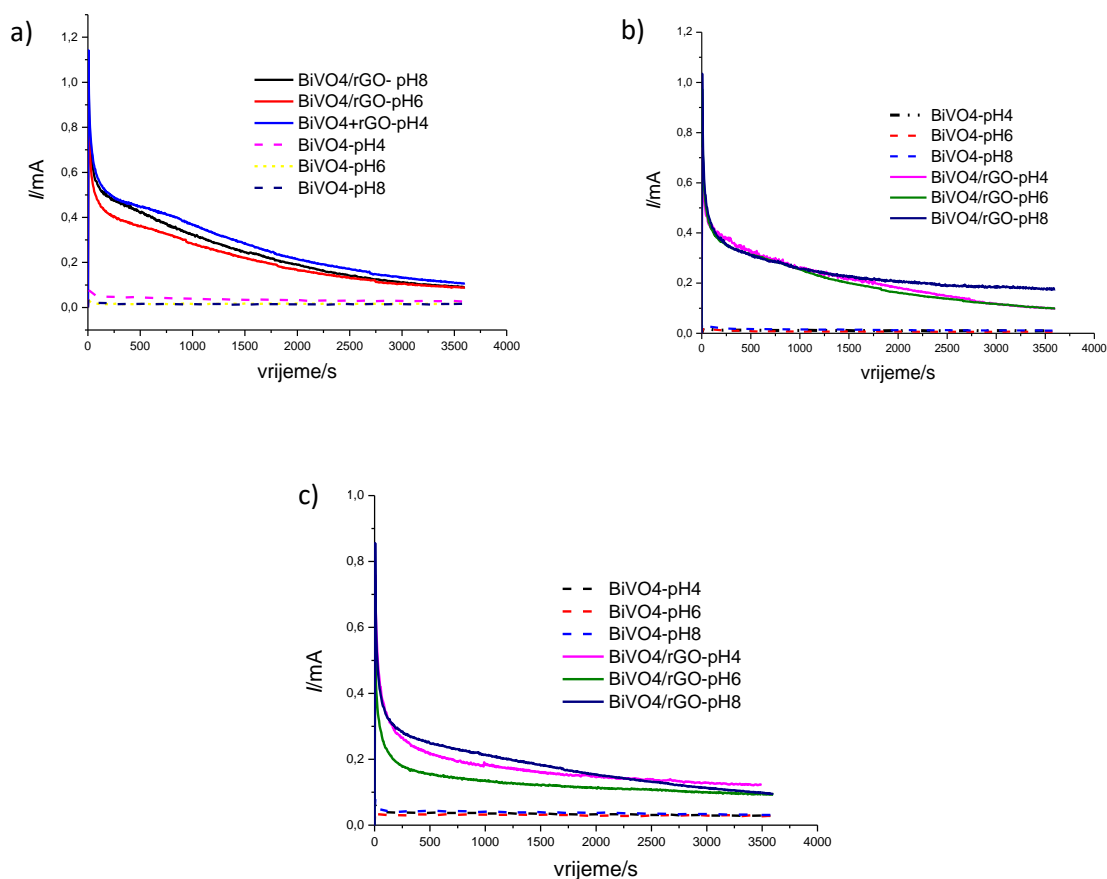
Napredni oksidacijski procesi, kao što je fotoelektrokemijski proces (PEC), intenzivno se istražuju u posljednja dva desetljeća zbog iznimne djelotvornosti u razgradnji farmaceutika. Hidroksilni radikal ( $\bullet\text{OH}$ ) koji nastaje ovim procesom, jak je neselektivni oksidans sa visokim standardnim potencijalom ( $E_0 = 2.80 \text{ V/SHE}$ ) koji može razgraditi većinu organskih i organo-metalnih onečišćivača do njihove potpune mineralizacije ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , anorganske soli). Velika raznolikost naprednih oksidacijskih procesa koji uključuju kemijske, fotokemijske, elektrokemijske i fotoelektrokemijske metode, nude različite načine generiranja  $\bullet\text{OH}$  radikala. Stoga se odabir procesa može prilagoditi zahtjevima tretmana u cilju što djelotvornijeg uklanjanja onečišćivača iz vode.<sup>[34]</sup>

U ovom radu provedena su ispitivanja vezana uz fotoelektrokemijsku razgradnju tri različita aromatska spoja (salicilna kiselina (SA), fenol i 5-aminosalicilna kiselina (5-ASA)). Za usporedbu je provedena fotokatalitička (PC) i elektrokemijska razgradnja (EC). Ovi spojevi predstavljaju neke od najvećih zagađivača voda, a potječu iz farmaceutske, kozmetičke i prehrambene industrije pa se stoga javlja potreba istražiti njihovu potencijalnu razgradnju.

Prije nego što se pristupilo fotoelektrokemijskoj razgradnji navedenih spojeva elektrode korištene u procesu fotoelektrokemijske razgradnje prethodno su ispitane metodom linearne polarizacije u otopinama koje su sadržavale aromatske spojeve. Iz prethodnog istraživanja je poznato da fotostruje zabilježene metodom linearne polarizacije za  $\text{BiVO}_4$  rastu dodatkom navedenih organskih spojeva što je posljedica oksidacije ovih spojeva.<sup>[35]</sup> Porast struje ovisi o vrsti spoja pa je tako pokazano da struje najviše rastu u prisustvu 5-ASA, a najmanje u prisustvu fenola što je povezano sa strukturom aromatskog spoja. Do oksidacije organskih tvari dolazi kod osvijetljene i neosvijetljene elektrode (Slike 4.1.-4.3.) što znači da se osim fotoelektrokemijske oksidacije odvijaju i reakcije koje odgovaraju elektrokemijskoj oksidaciji. Kod svih elektroda se uočava nagli porast struje iznad 1 V što može biti rezultat razvijanja kisika ili klora. Isto tako se zapaža da se struje kod rGO/ $\text{BiVO}_4$  elektrode u području pozitivnih potencijala (iznad 1 V), veće u odnosu na struje kod  $\text{BiVO}_4$  elektrode te da se ove struje smanjuju nakon procesa fotoelektrokemijske razgradnje aromatskih spojeva. Zanimljivo je da su visoke struje iznad 1 V zabilježene kod osvijetljene i neosvijetljene elektrode pa se može zaključiti da ove struje nisu rezultat fotoelektrokemijskog procesa već odgovaraju reakcijama koje se odnose na grafen. Dobiveni rezultati ukazuju da je nakon procesa fotoelektrokemijske

razgradnje došlo do značajnog smanjenja ovih struja, što je najvjerojatnije posljedica ireverzibilnih promjena na grafenu koje su se dogodile tijekom navedenog procesa.

Iz rezultata dobivenih u ovom radu uočava se da su struje zabilježene tijekom razgradnje aromatskih spojeva za jedan red veličine veće u slučaju kada se koristi rGO/BiVO<sub>4</sub> elektroda u odnosu na struje dobivene samo uz BiVO<sub>4</sub> (slika 5.1.) što je u suglasnosti s prethodnim ispitivanjima.<sup>[35]</sup> Slično ponašanje je dobiveno kad je provedeno ispitivanje metodom linearne polarizacije BiVO<sub>4</sub> i rGO/BiVO<sub>4</sub> elektroda (Slike 4.1.–4.3). Veće struje posljedica su prisutnosti reduciranog grafenovog oksida, koji smanjuje rekombinaciju parova elektron-šupljina, a ujedno grafen osigurava i veću specifičnu površinu.



**Slika 5.1.** Usporedba ovisnosti struje o vremenu za BiVO<sub>4</sub>/rGO i BiVO<sub>4</sub> elektrode u procesu fotoelektrokatalize (PEC) za 28 mg/L otopine a) SA b) fenol i c) 5-ASA u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl.

U ovom radu zabilježeni su strujni tranzijenti za različite dimenzije elektroda (Slika 4.4.) odakle se uočava da s porastom površine rastu fotostruje, što je bilo i očekivano. Isto tako je pokazano

da miješanje otopine ima pozitivan učinak na struju. S obzirom da se reakcija odvija na međufazi elektroda/elektrolit brzina reakcije je kontrolirana prijenosom tvari do površine elektrode. Fluks tvari, odnosno količina tvari koja se prenese po površini u jedinici vremena opisana je prvim Fickovim zakonom prema jednadžbi (5.1.)

$$J = \frac{j}{nF} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (5.1)$$

Gdje je  $J$ -fluks, mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>,  $j$ -gustoća struje, A dm<sup>2</sup>,  $F$  –Faradayeva konstanta, C mol<sup>-1</sup>,  $D$ -difuzijski koeficijent cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Iz gornje relacije proizlazi da će struja ovisiti o  $n$  i  $D$  te debljini difuzijskog sloja ( $\partial x$ ). S povećanjem brzine miješanja smanjuje se debljina hidrodinamičkog graničnog sloja, a samim time i debljina difuzijskog sloja što će povećati struju odnosno brzinu reakcije.

Osim u otopini salicilne kiseline strujni tranzijenti su zabilježeni i u otopini NaCl i to prije i nakon polarizacije elektrode u otopini salicilne kiseline (Slika 4.5.). Veće struje su zabilježene u otopini salicilne kiseline što je u suglasnosti s rezultatima linearne polarizacije i što je dokaz da dolazi do oksidacije salicilne kiseline na površini elektrode. Veće struje u otopini NaCl su zabilježene nakon ispitivanja u otopini salicilne kiseline što je vjerojatno posljedica prisutnosti adsorbirane salicilne kiseline i nusprodukata njene razgradnje.

Reakcije elektrokemijske razgradnje SA, fenola i 5-ASA je provedena kod različitih pH vrijednosti (4, 6 i 8) kako bi se utvrditi optimalni uvjeti za njihovu razgradnju. Iz dobivenih rezultata proizlazi da je optimalna pH vrijednost za SA pH=4, a za fenol i 5-ASA optimalna pH vrijednost je pH=8.

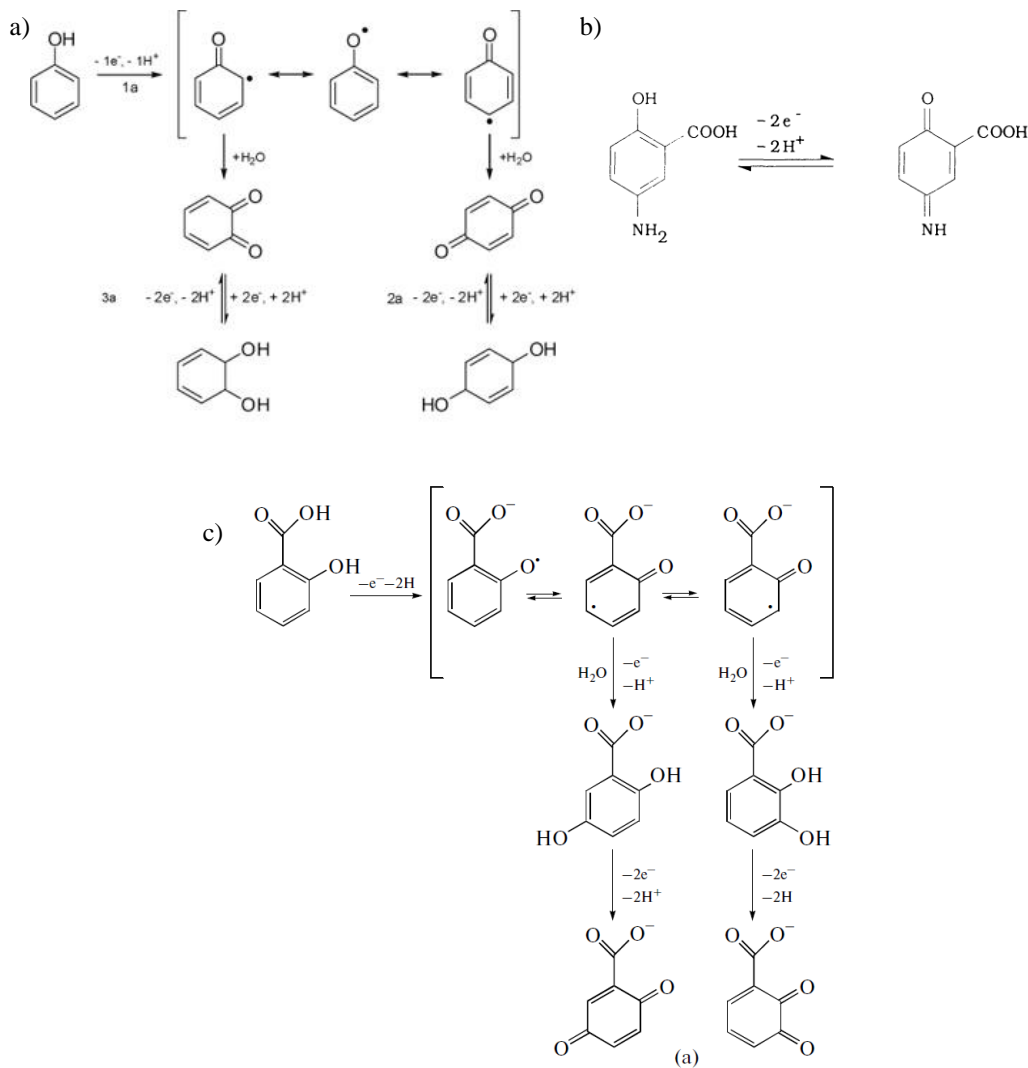
Uzevši u obzir da kod pH=3 vrijednost površinskog naboja kod BiVO<sub>4</sub> iznosi nula (PZC) i uzevši u obzir pK<sub>a</sub> vrijednosti za organske spojeve moguće je izvesti zaključke o interakciji između ispitivanih molekula i površine fotokatalizatora. Točka nultog naboja PZC=3 govori da će kod pH vrijednosti manjih od 3 BiVO<sub>4</sub> biti nabijen pozitivno, a kod pH vrijednosti većih od 3 BiVO<sub>4</sub> biti nabijen negativno. Kod fenola pK<sub>a</sub>=9,95 što znači da kod svih ispitanih vrijednosti pH fenol neće sadržavati naboj. Prema tome se očekuje slična interakcija fenola i BiVO<sub>4</sub> kod svih pH vrijednosti. S obzirom da je najveća djelotvornost razgradnje dobivena kod pH=8 može se zaključiti da adsorpcija fenola nije imala presudnu ulogu. Uzevši u obzir da potencijal oksidacije fenola ovisi o pH, odnosno da se smanjuje s porastom pH vrijednosti može se zaključiti da je ovaj efekt imao presudnu ulogu na najveći stupanj razgradnje kod povišene pH

vrijednosti.<sup>[36]</sup> Isto tako činjenica da pri razgradnji fenola nastaju organske kiseline može ukazati da će porast pH ubrzati reakciju.<sup>[37]</sup>

Kod SA postoje dvije pKa vrijednosti, pKa1=2,97 dok je pKa2=13,6. To znači da će kod svih ispitanih pH vrijednosti SA imati negativan naboj na karboksilnoj grupi (COO<sup>-</sup>). To je najvjerojatnije razlog da se nešto bolja djelotvornost razgradnje salicilne postiže kod nižih pH vrijednosti u odnosu na fenole jer kod nižih pH vrijednosti salicilna neće biti u potpunosti disocirana pa će se dio salicilne adsorbirati na negativno nabijenu površinu BiVO<sub>4</sub>. Ako se promatra oksidacijski potencijal salicilne kiseline on bi trebao biti niži s porastom pH vrijednosti.<sup>[38]</sup> Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da najznačajniji utjecaj na razgradnju ima adsorpcija. U prethodnim istraživanjima je također pokazano da je djelotvornost razgradnje salicilne kiseline veća kod manjih pH vrijednosti.<sup>[39]</sup>

Kod 5-ASA postoje dvije pKa vrijednosti, pKa1=2,02 dok je pKa2=5,87. To znači da će kod svih ispitanih pH vrijednosti SA imati negativan naboj na karboksilnoj grupi (COO<sup>-</sup>) dok će aminoskupina do pH=5,87 biti pozitivno nabijena (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), a iznad navedene pH vrijednosti neutralna (-NH<sub>2</sub>). Stoga kod pH=4 ova molekula ima jedan pozitivan i jedan negativan naboj, a kod pH=6 i 8 ima jedan negativan naboj. Na temelju navedenih podataka bilo bi očekivano da se bolja razgradnja postiže kod nižih pH vrijednosti jer će pozitivni naboja osigurati bolju adsorpciju 5-ASA. S obzirom da je djelotvornost razgradnje bolja kod pH=8 moguće je da i u ovom slučaju, slično kao i kod fenola, presudnu ulogu ima činjenica da se 5-ASA ima niži potencijal oksidacije kod većih pH vrijednosti.

Djelotvornost razgradnje kod različitih aromatskih spojeva opada u smjeru 5-ASA>SA>fenol. Oksidacija fenola, SA i 5-ASA započinje prema shemama navedenim na slici 5.2. Dakle u slučaju fenola i SA odvija se preko -OH skupine, a u slučaju 5-ASA odvija se preko -OH i -NH<sub>2</sub> skupina. Prema navedenim prikazima može se zaključiti da će u slučaju 5-ASA biti povećana gustoća elektronskog oblaka na -OH i -NH<sub>2</sub> skupini uslijed rezonancijskog efekta pa će samim time biti olakšana oksidacija ovog spoja u odnosu na fenol i SA. Kod SA će zbog disocirane -COOH skupine biti povećana gustoća elektronskog oblaka na -OH skupini i samim time će biti olakšana oksidacija SA u odnosu na fenol.



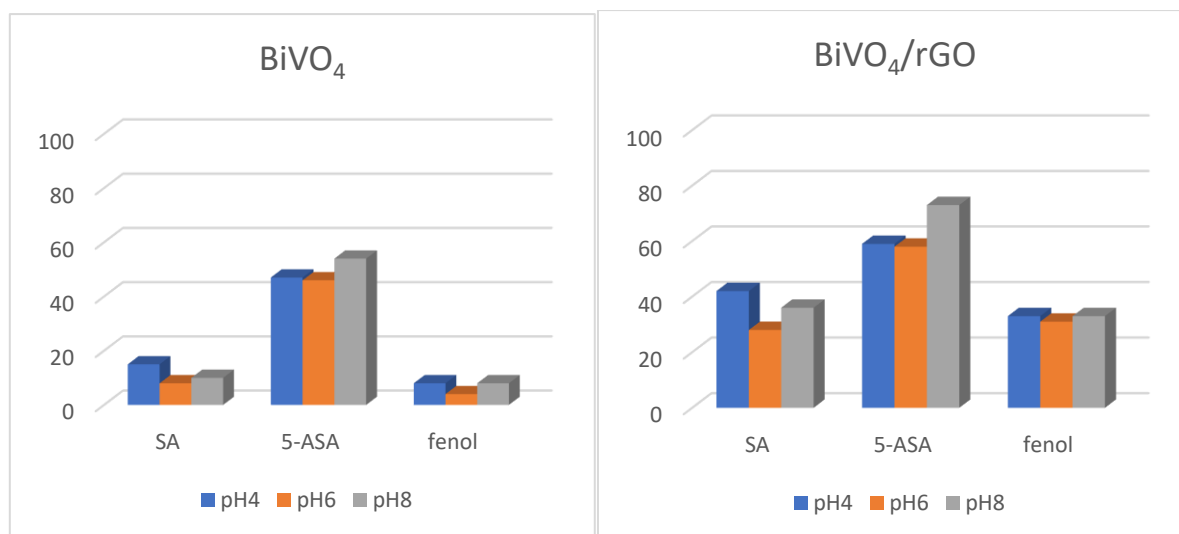
**Slika 5.2.** Shematski prikaz oksidacije različitih aromatskih spojeva : a) fenola, b) 5-ASA i c) SA.<sup>[38]</sup>

U ovom radu također su ispitani utjecaji napona i koncentracije na djelotvornosti procesa za otopine salicilne kiseline i fenola. Najveći strujni odzivi dobiveni su za najveći primijenjeni napon od 2,5 V (Slika 4.8.a) i 4.11.). Struja je proporcionalna narinutom naponu, stoga je bilo i očekivano da će veće vrijednosti napona za posljedicu imati veće vrijednosti struje. Ono što nije u skladu sa klasičnim kronoamperometrijskim mjerenjima je to da ne dolazi do znatnog smanjenja struje u vremenu, što bi ukazivalo na smanjenje debljine difuznog sloja i samim time smanjenje koncentracijskog gradijenta. To ukazuje da kod većih vremena dominiraju fotostruje koje nisu ovisne o koncentraciji organske tvari, a isto tako je moguće da značajniji utjecaj na struje ima reakcija razvijanja klora ili kisika. Veći odziv struje se postiže za veće vrijednosti koncentracija (Slika 4.8. b)), što se može objasniti jednadžbom 5.1.

Najveća djelotvornost razgradnje dobivena je kod PEC procesa, zatim kod EC i najmanja kod PC procesa za sve otopine. Iz toga možemo zaključiti da kombinacija fotokatalize potpomognuta naponom ima veći utjecaj na proces generiranja parova elektron-šupljina koji su neophodni za razgradnju onečišćivača. PEC je u odnosu na PC postigao veće vrijednosti razgradnje u svim otopinama, što je i bilo očekivano s obzirom da napon ima inhibirajući učinak na proces rekombinacije.

Uspoređujući utjecaje pojedinih parametara kao što su napon i koncentracija na PEC procese razgradnje, vidljivo je da najveći utjecaj na degradaciju onečišćavala ima napon. Povećanjem vrijednosti napona postignuto je i najveće otklanjanje za sustav PEC-rGO-BiVO<sub>4</sub>-pH4 pri 2,5 V za salicilnu kiselinu (82 %). To se može pripisati mogućem stvaranju klora pri visokim naponima ( $E^{\circ}(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ ) koji djeluje kao jako oksidacijsko sredstvo koje pogoduje razgradnji aromatskog spoja, u ovom slučaju, salicilne kiseline.

Također, uspoređujući rezultate za BiVO<sub>4</sub> i rGO/BiVO<sub>4</sub> elektrodu, vidljivo je da se znatno veća razgradnja postiže za rGO/BiVO<sub>4</sub> elektrodu za sve otopine (Slika 5.3.).



**Slika 5.3.** Usporedba djelotvornosti razgradnje različitih aromatskih spojeva pri različitim pH i naponu 1,3 V za BiVO<sub>4</sub> i BiVO<sub>4</sub>/rGO elektrode.

Bolja djelotvornost BiVO<sub>4</sub>/rGO elektrode u odnosu na BiVO<sub>4</sub> elektrodu može se objasniti prisutnošću reduciranog grafenovog oksida za kojeg je poznato da smanjuje rekombinaciju fotogeneriranih parova elektron-šupljina. S obzirom na morfološku strukturu reduciranog grafenovog oksida, koju karakterizira velika specifična površina materijala, razumljivo je da će i ovaj efekt doprinijeti većoj razgradnji.

## 6. ZAKLJUČAK

U ovome radu ispitana su fotoelektrokemijska (PEC) svojstva  $\text{BiVO}_4$  i  $\text{BiVO}_4/\text{rGO}$  fotoelektroda metodom linearne polarizacije. Ispitane elektrode su također korištene u fotoelektrokemijskom procesu razgradnje aromatskih spojeva. Za dodatnu usporedbu ove elektrode su također su ispitane u elektrokemijskom i (EC) i fotokatalitičkom (PC) procesu. Ispitivanje je provedeno u prisustvu tri različita aromatska spoja koncentracija 28 mg/L. Za slučaj salicilne kiseline korištena je i otopina koncentracije 14 mg/L. Ispitan je utjecaj pH i korištenog napona na djelotvornost procesa.

Pokazalo se da je pri višim vrijednostima koncentracije i napona razgradnja djelotvornija. Djelotvornost razgradnje ovisi o strukturi aromatskog spoja te raste u nizu fenol<SA<5-ASA. Za svaku od tvari određena je optimalna pH vrijednost za razgradnju pa je tako utvrđeno da se najbolja razgradnja SA postiže pri pH=4, a 5-ASA i fenola kod pH=8. Ovaj rezultat je posljedica toga što na razgradnju fenola i 5-ASA najznačajniji utjecaj ima pH ovisnost same reakcije koja je posljedica toga što protoni sudjeluju u reakciji. U slučaju salicilne kiseline najznačajniji utjecaj na djelotvornost razgradnje ima adsorpciji molekula SA na površinu fotokatalizatora.

Najbolja djelotvornost uklanjanja pri 1,3 V dobivena je kod 5-aminosalicilne kiseline pri pH=8 (73%). Iako salicilna kiselina pokazuje nešto slabiju razgradnju u odnosu na 5-ASA, povećanjem napona (2,5 V) dobiven je najbolji rezultat razgradnje upravo za ovu otopinu (83 %), što potvrđuje pozitivan utjecaj napona na smanjenje rekombinacije. Ustanovljeno je da od svih procesa najbolje rezultate razgradnje pruža PEC proces, dok se najlošija djelotvornost procesa postiže kod PC procesa. Iz rezultata elektrokemijske karakterizacije potvrđen je pozitivan utjecaj reduciranog grafenovog oksida na fotokatalitičku djelotvornost  $\text{BiVO}_4$  što je dodatno potvrđeno u svim procesima razgradnje.

## 7. SIMBOLI I KRATICE

$A$  – površina,  $\text{cm}^2$

$D$  – difuzijski koeficijent

$E_g$  – energija zabranjene zone, eV

$E_{kon}$  – konačni potencijal, V

$E_{poč}$  – početni potencijal, V

$F$  – Faradayeva konstanta

$I$  – struja, A

$J$  – fluks,  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

$j$  – gustoća struje

$\gamma$  - masena koncentracija, mg/L

AOP – Napredni oksidacijski proces

CA - kronoamperometrija

CB – vodljiva vrpca

EC – elektrokemijska razgradnja

FTO – fluor-kositar oksid

GO - grafenov oksid

HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

LSV – linearna voltometrija

PC - fotokataliza

PEC – fotoelektrokemijski proces

pKa – logaritamska vrijednost konstante disocijacije kiseline

PZC – točka nultog naboja

rGO – reducirani grafenov oksid

SA – salicilna kiselina

VB – valentna vrpca

ZKE – zasićena kalomel elektroda

5-ASA – 5-aminosalicilna kiselina



## 8. LITERATURA

- [1] O.V. Enick, M.M. Moore, Assessing the assessments: Pharmaceuticals in the environment, *Environmental Impact Assessment Review* 27 (2007) 707-729.
- [2] S. Garcia-Segura, E. Brillas, Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 31 (2017) 2-5.
- [3] T.Senasu, S.Youngme, K.Hemavibool, S.Nanan, Sunlight-driven photodegradation of oxytetracycline antibiotic by BiVO<sub>4</sub> photocatalyst, *Journal of Solid State Chemistry*, 297 (2021) 1-4.
- [4] korištenje interneta : <https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/point-source-and-nonpoint-sources-pollution/>, 14. listopada, 2021.
- [5] korištenje interneta : <https://www.scbwa.org/sites/default/files/sourcewater2.jpg>, 14. listopada, 2021.
- [6] R. B. Gonzalez-Gonzalez, A.Sharma, R. Parra-Saldívar, R. A. Ramirez-Mendoza, M.Bilal, H. M.N. Iqbal, Decontamination of emerging pharmaceutical pollutants using carbon-dots as robust materials, *Journal of Hazardous Materials*, 423 (2021) 1-5.
- [7] A. Nikolau, S. Meric, D. Fatta, Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environment. *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2010) 1225-1234.
- [8] korištenje interneta : [https://en.wikipedia.org/wiki/Salicylic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Salicylic_acid), 15. listopada, 2021.
- [9] Pharmaceuticals, Chapter 13, Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes (Second Edition) (2020), 553-595.
- [10] korištenje interneta : <https://en.wikipedia.org/wiki/Mesalazine> , 5. listopada, 2021.
- [11] korištenje interneta : <https://en.wikipedia.org/wiki/Phenol> , 15. listopada, 2021.
- [12] korištenje interneta : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/phenol> , 15. listopada, 2021.
- [13] H. Zhou, D. W. Smith, Advanced technologies in water and wastewater treatment, *J. Environ. Eng. Sci.* 1 (2002) 247-248.
- [14] S. Zrnčević, Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije. *Hrvatske vode* 24 (2016) 119-136.
- [15] S.-H. Lee, C.-G. Park, Y. Onoda, N. Satou, A. Tabata, S.-H. Lee, B.-D. Lee, Characteristics of pharmaceuticals removal in the sewage treatment process, *Desalination Water Treat.* 54 (2015) 1080-1089.
- [16] A. Pelesk, Utjecaj kemijske i termičke reaktivacije TiO<sub>2</sub>-SnS<sub>2</sub> na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje diklofenaka u vodi pod simuliranim sunčevim zračenjem, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2016., str.13-14.

- [17] F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* 60 (2011) (7-8) 387–403.
- [18] B. Ohtani, Principle of Photocatalysis and Design of Active Photocatalysts, *New and Future Development sin Catalysis (Solar Photocatalysis)*, (2013) 121-144.
- [19] V. Gilja, Razvoj polimernih nanokompozitnih fotokatalizatora za pročišćavanje otpadnih voda, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2019., str. 12-19.
- [20] M. Metikoš Huković, S. Martinez, Praktikum iz elektrokemije, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2004., str. 1-9.
- [21] V. Gilja, Razvoj polimernih nanokompozitnih fotokatalizatora za pročišćavanje otpadnih voda, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2019., str. 12-19.
- [22] I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print, Zagreb, 2010., str.5.
- [23] korištenje interneta : <https://courses.lumenlearning.com/introchem/chapter/doping-connectivity-of-semiconductors/>, 17. listopada, 2021.
- [24] M. Roković, Vodljivi polimeri, Fotonaponske ćelije, FKIT, Zagreb, 2020.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] korištenje interneta: [https://www.researchgate.net/figure/Mechanism-of-electron-hole-pair-formation-recombination-and-transport-in-a-semiconductor\\_fig7\\_314081363](https://www.researchgate.net/figure/Mechanism-of-electron-hole-pair-formation-recombination-and-transport-in-a-semiconductor_fig7_314081363), 17. listopada, 2021.
- [28] A. Malathi, J. Madhavan, M. Ashokkumar, P. Arunachalam, A review on BiVO<sub>4</sub> photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications, *Applied Catalysis A: General* (2010) 1-20.
- [29] 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.
- [30] G. Bontempelli, N. Dossi, R. Toniolo, Linear sweep and Cyclic, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering (2016) 1-3.
- [31] K. Ivić, Utjecaj strukture površinski aktivne tvari na elektrokemijsko raslojavanje grafita, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2016., str. 14-15.
- [32] korištenje interneta: [https://www.researchgate.https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/basic/what\\_is\\_hplc.html](https://www.researchgate.https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/basic/what_is_hplc.html) , 17.listopada, 2021.

- [33] korištenje interneta: <https://laboratoryinfo.com/hplc> , 17.listopada, 2021.
- [34] B. Garza-Campos, E. Brillas, A. Hernandez-Ramirez, A. Ghenymy, J. L. Guzman-Mar, E. J. Ruiz-Ruiz, Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis, *Journal of Hazardous Materials*, 319 (2016) 34-42.
- [35] M. Belec, Fotokatalitička svojstva BiVO<sub>4</sub> i rGO/BiVO<sub>4</sub> u prisustvu organskih onečišćavala, Diplomski rad, FKIT, Zagreb 2021
- [36] R. K. Palsmeier, D. M. Radzik and C. E. Lunte, Investigation of the Degradation Mechanism of 5-Aminosalicylic Acid in Aqueous Solution, *Pharmaceutical Research*, 9 (1992) 933-937.
- [37] M. Pimentel, Oxidation of phenol and cresol by electrochemical advanced oxidation method in homogeneous medium : application to treatment of a real effluent of aeronautical industry, (2008).
- [38] S. Kruanetr, R. Prabhu, P. Pollard , C. Fernandez, Pharmaceutical Electrochemistry: The Electrochemical Detection of Aspirin Utilising Screen Printed Graphene Electrodes as Sensors Platforms, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 51 (2015) 283–289.
- [39] Q. Zhanga, J. Zhuc, Y. Wang, J. Feng, W. Yana, H. Xub, Electrochemical assisted photocatalytic degradation of salicylic acid with highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube electrodes, *Applied Surface Science* 308 (2019) 161-169.