

Primjena WO₃/BiVO₄ elektrode u fotoelektrokemijskoj razgradnji amoksicilina

Mihaljević, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:149:773483>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Iva Mihaljević

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Iva Mihaljević

Predala je izraden diplomski rad dana: 23. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Zoran Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Danijela Ašperger, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Elvira Vidović, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 28. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Iva Mihaljević

PRIMJENA $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ ELEKTRODE U
FOTOELEKTROKEMIJSKOJ RAZGRADNJI AMOKSICILINA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

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

prof. dr. sc. Zoran Mandić

prof. dr. sc. Danjiela Ašperger

Zagreb, rujan 2022.

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na odabiru teme, prenesenom znanju, strpljenju i savjetima tijekom cijele izrade ovoga rada.

Također, zahvaljujem mag. appl. chem. Gabrijeli Radić na pomoći i savjetima pri izradi eksperimentalnog dijela rada, te ugodnom društvu.

Zahvaljujem svojim prijateljima i Tašni uz koje je ovo vrijeme studiranja bilo ispunjeno brojnim lijepim trenucima i smijehom.

Na kraju, neizmjereno hvala roditeljima na bezuvjetnoj potpori u svemu, bez kojih sve ovo što sam do sada postigla ne bi bilo moguće.

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

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ispitati strukturna, optička i fotoelektrokemijska svojstva WO_3 i $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoaktivnih materijala te izraditi elektrode pogodne za primjenu u fotoelektrokemijskim procesima. Pri tome su ispitane WO_3 fotoelektrode, fotoelektrode $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ dvoslojne strukture, i fotoelektrode $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ homogene smjese.

Struktura fotoelektroda određena je metodom rendgenske difrakcije praha, a optička svojstva ispitana su metodom ultraljubičaste/vidljive spektroskopije. Za elektrokemijsku karakterizaciju korištene su metode linearna voltometrija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Mott-Schottky analiza, te je praćen potencijal otvorenog kruga u vremenu. Fotoelektrokemijski proces degradacije amoksicilina proveden je metodom kronoamperometrije. Promatran je utjecaj različitih elektrolita (NaCl i Na_2SO_4) i žarenja fotoelektroda na uspješnost degradacije amoksicilina. Učinkovitost procesa određena je praćenjem promjena koncentracija amoksicilina tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti. Rezultati karakterizacije elektrokemijskim metodama pokazali su dobru fotoaktivnost WO_3 i $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektroda. Praćenjem promjene potencijala otvorenog kruga i Mott-Schottky analizom pokazano je da su analizirani fotokatalitički materijali poluvodiči n-tipa. Rezultati HPLC analize ukazuju da su $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektrode dvoslojne strukture najučinkovitije u degradaciji amoksicilina.

Ključne riječi: amoksicilin, bizmutov vanadat, fotoelektrokemijski proces, fotokatalizator, volframov (VI) oksid

ABSTRACT

The main goal of this study was to examine the structural, optical and photoelectrochemical properties of WO_3 and $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ photoactive materials and to create electrodes suitable for use in photoelectrochemical processes. Therefore, WO_3 photoelectrodes, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ photoelectrodes with two-layer structure and $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ homogeneous mixture photoelectrodes were tested.

The structure of the photoelectrodes was determined by the X-ray powder diffraction method, and the optical properties were examined by the ultraviolet/visible spectroscopy method. For electrochemical characterization, methods of linear voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, Mott-Schottky analysis were used, and the open circuit potential was monitored over time. The photoelectrochemical process of amoxicillin degradation was carried out using chronoamperometry. The influence of different electrolytes (NaCl and Na_2SO_4) and photoelectrode annealing on the success of amoxicillin degradation was observed. The efficiency of the process was determined by monitoring changes in amoxicillin concentration using high-performance liquid chromatography. The results of electrochemical characterization showed good photoactivity of WO_3 and $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ photoelectrodes. Monitoring the change of the open circuit potential and Mott-Schottky analysis showed that the analyzed photocatalytic materials were n-type semiconductors. The results of the HPLC analysis indicated that $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ photoelectrodes with a two-layer structure are the most effective in the degradation of amoxicillin.

Key words: amoxicillin, bismuth vanadate, photocatalyst, photoelectrochemical process, tungsten (VI) oxide,

SADRŽAJ

1. UVOD	3
2. OPĆI DIO	4
2.1. ONEČIŠĆENJE VODA	4
2.2. FARMACEUTICI: NOVA ONEČIŠĆIVALA	6
2.2.1. Amoksicilin	8
2.3. METODE OBRADNE OTPADNIH VODA	10
2.3.1. Konvencionalne metode obrade	11
2.3.2. Napredni oksidacijski procesi	11
2.4. POLUVODIČI: FOTOKATALIZATORI	12
2.4.1. Podjela poluvodiča	16
2.4.2. p-n spoj	18
2.4.3. Foto(elektro) katalizatori	19
2.5. FOTOELEKTROKEMIJSKI PROCES	23
2.5.1. Osnove fotoelektrokemijskih procesa	23
2.5.2. Mehanizam fotoelektrokemijskih procesa WO₃/BiVO₄	23
2.5.3. Fenomen savijanja energetskih vrpca na granici faza poluvodič/elektrolit	25
2.6. METODE KARAKTERIZACIJE	27
2.6.1. Rendgenska difrakcija (XRD)	27
2.6.2. Ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija (UV/Vis)	28
2.6.3. Elektrokemijske metode	29
3. EKSPERIMENTALNI DIO	37
3.1. KEMIKALIJE	37
3.2. APARATURA	37
3.3. IZRADA FOTOELEKTRODA	39
3.3.1. Hidrotermalna sinteza WO₃ fotokatalizatora	39
3.3.2. Imobilizacija WO₃/BiVO₄ fotokatalizatora na supstrat	40
3.4. PRIPREMA OTOPIHA	42
3.5. KARAKTERIZACIJA FOTOELEKTRODA	42
3.5.1. Karakterizacija fotoelektroda elektrokemijskim metodama	42
3.6. FOTOELEKTROKEMIJSKA RAZGRADNJA AMOKSICILINA	44
3.6.1. Kronoamperometrija	44
3.6.2. HPLC analiza	44

4. REZULTATI.....	45
4.1. KARAKTERIZACIJA FOTOELEKTRODA	45
4.1.1. Karakterizacija rendgenskom difrakcijom (XRD)	45
4.1.2. Karakterizacija ultraljubičastom/vidljivom spektroskopijom (UV/Vis).....	46
4.1.3. Karakterizacija elektrokemijskim metodama	47
4.2. FOTOELEKTROKEMIJSKA RAZGRADNJA AMOKSICILINA	57
4.2.1. HPLC analiza	57
5. RASPRAVA.....	58
6. ZAKLJUČAK	65
7. POPIS SIMBOLA.....	66
8. LITERATURA.....	69

1. UVOD

Brz rast stanovništva i odgovarajuće povećanje potrošnje, razvoj tehnologija, ubrzana modernizacija i industrijalizacija te mnoga druga antropogena djelovanja prouzročila su znatna onečišćenja okoliša. Posljedice se očituju u onečišćenju zraka, tla, toplinskom, svjetlosnom i radioaktivnom onečišćenju, zagađenju bukom te onečišćenju vode. Voda je jedan od spojeva neophodnih za postojanje života na Zemlji, no manje od 1% vode na Zemlji je slatka voda koja je lako dostupna, odnosno koju je moguće koristiti. Onečišćenje vode postalo je ozbiljan problem u cijelom svijetu koji uzrokuje nestašicu vode pogodne za korištenje. [1,2,3] Najvećim kemijskim zagađivačima pitke vode smatraju se arsen, fluoridi i nitrati, a sve veću zabrinutost izazivaju farmaceutici, pesticidi, per- i polifluoroalkilne tvari mikroplastika, odnosno takozvana *nova zagađivala*. [7] Unutar kategorije *novih zagađivala* antibiotici su jedna od najznačajnijih skupina, čija prisutnost u okolišu uzrokuje brojne probleme, poput antimikrobne rezistencije. Infekcije otporne na lijekove uzrokuju oko 700 000 smrti svake godine u svijetu, a predviđa se da će se do 2050. godine ta brojka povećati na 10 milijuna godišnje. [9]

Konvencionalne metode pročišćavanja nisu dovoljno učinkovite za uklanjanje antibiotika i njihovih tragova iz otpadnih voda farmaceutskih industrija. Također, nepotpuni metabolizam antibiotika kod ljudi doveo je do ispuštanja velikih količina farmaceutskih lijekova u komunalna postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda. Stoga, konvencionalne metode potrebno je zamijeniti ili kombinirati s alternativnim, učinkovitijim metodama. Tijekom posljednja tri desetljeća razvijeni su mnogi napredni oksidacijski procesi kao učinkovitije tehnologije za uklanjanje postojećih organskih onečišćivala iz otpadnih voda. Temelje na *in situ* proizvodnji visoko reaktivnih radikala, poput hidroksilnog radikala ($\bullet\text{OH}$) koji neselektivno reagiraju s većinom organskih tvari i sposobni su ih razgraditi. Jedna od najčešće korištenih tehnologija je fotoelektrokemijski proces koji se sastoji od primjene vanjskog potencijala na poluvodički materijal (fotokatalizator), poput WO_3 i BiVO_4 .

Cilj ovog rada bio je okarakterizirati WO_3 fotoelektrode, fotoelektrode $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ s dvoslojnom strukturom, i fotoelektrode $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ s homogenom smjesom, te ispitati fotoaktivnost i učinkovitost navedenih elektroda u degradaciji amoksicilina pri različitim uvjetima fotoelektrokemijskog procesa.

2. OPĆI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE VODA

Voda je jedan od spojeva neophodnih za postojanje života na Zemlji. Oko 70 % planeta prekriveno je tekućom vodom ili ledom. Ciklus vode u prirodi beskonačan je proces koji povezuje Zemljine oceane, kopno i atmosferu. Zemljin vodeni ciklus započeo je prije otprilike 3,8 milijardi godina, kada su zabilježeni najraniji dokazi o postojanju života na Zemlji. [1]

Od ukupne vode na Zemlji, 97% je slana voda dok se preostalih 3% smatra slatkom vodom. Većina rezervi slatke vode nedostupna je, s obzirom da se nalazi u polarnim ledenim kapama, ledenjacima ili je pohranjena preduboko ispod zemljine površine. Stoga, manje od 1% vode na Zemlji je slatka voda koja je lako dostupna, odnosno koju je moguće koristiti. Voda na Zemlji može biti u tekućoj, plinovitoj i krutoj fazi; kruženje vode, odnosno prijelazi iz jedne faze u drugu naziva se Zemljin hidrološki ciklus (Slika 2.1.). [2,3]



Slika 2.1. Hidrološki ciklus vode [4]

Osnovni procesi kruženja vode su isparavanje, kondenzacija, precipitacija (oborine) i infiltracija (otjecanje). Kada voda ispari, molekule tekućine prelaze u molekule plina prilikom dizanja kroz atmosferu. Kondenzacija počinje kada vlaga iz molekula plina postane tolika da dolazi do oborina. Budući da je proces isparavanja, kondenzacije i precipitacije u biti „destilirao“ vodu, ona se smatra čistom prije nego što padne na tlo. Kada oborina padne na tlo, skuplja se u vodonosnike, rijeke ili jezera. [2,3] Nažalost, modernizacija i industrijalizacija narušile su kvalitetu i dostupnost vode. Prosječnoj osobi potrebno je minimalno 5 L vode dnevno, od čega se 1,5-2 L unese pićem, dok se ostatak zadržava iz hrane. Zbog toga,

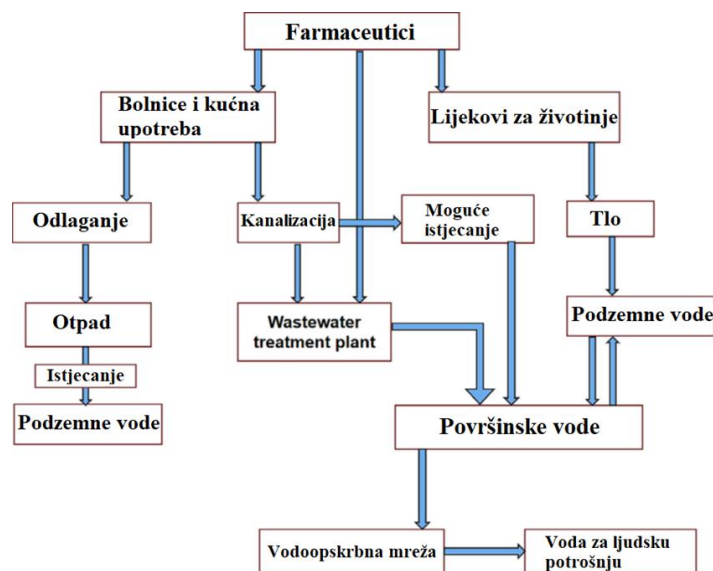
onečišćenje vode negativno utječe na zdravlje ljudi i životinja, te na okoliš. Onečišćenje vode podrazumijeva promjene prirodne kvalitete i utjecaj stranih elemenata, a rezultat je niza prirodnih i antropogenih pojava, čineći je neprikladnom za prethodno navedene ciljeve. Kada je opskrba vodom kontaminirana, ona predstavlja prijetnju za zdravlje ljudi, životinja, biljaka i drveća osim ako ne prođe kroz skupi postupak pročišćavanja. Zagađivači poput herbicida, pesticida, gnojiva i opasnih kemikalija lako dospijevaju u sustav vodoopskrbe. [3,5]

Većina ljudskih aktivnosti, od uzgoja hrane preko proizvodnje proizvoda do proizvodnje električne energije ima potencijal ispuštanja onečišćenja u okoliš. Dvije su glavne kategorije onečišćenja: onečišćenje iz točkastih (eng. *point*) i netočkastih (eng. *non-point*) izvora. Agencija za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država (eng. *U.S. Environmental Protection Agency*, EPA) definira točkasti izvor onečišćenja kao svako zagađenje koji ulazi u okoliš s lako prepoznatljivog i zatvorenog mjesta, dok je onečišćenje iz netočkastih izvora teže prepoznati jer dolazi s više izvora, istovremeno. Primjeri izvora točkastih onečišćenja su dimnjaci, ispusne cijevi, tvornice i elektrane. Dimnjaci ispuštaju ugljikov monoksid, teške metale, sumporov dioksid, dušikov dioksid ili onečišćujuće čestice u zrak. Rafinerije nafte, tvornice papira i automobilska postrojenja koja koriste vodu kao dio svojih proizvodnih procesa ispuštaju otpadne vode koje sadrže štetne kemijske zagađivače u rijeke, jezera ili oceane. Komunalna postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda još su jedan primjer točkastog izvora onečišćenja, otpadne vode iz postrojenja za pročišćavanje mogu unijeti mikrobe i hranjive tvari u vodotokove, koje potom uzrokuju nekontroliran rast algi u vodi. Onečišćenja iz netočkastih izvora, koji se nekada nazivaju i prirodnim izvorima, poput pesticida i herbicida ispuštaju se istovremeno na širem području, te zbog toga predstavljaju veći problem od točkastih izvora onečišćenja. Do spomenutog tipa onečišćenja dolazi najčešće tijekom oborinskog razdoblja, kada kiša ili snijeg prolazi zemljom odnosno cestom/gradskom ulicom, otapajući razne štetne tvari poput herbicida, pesticida ili toksičnih građevinskih materijala (boje, lakovi, kiseline lakovi). Otjecanje je glavni uzrok širenja onečišćenja iz netočkastih izvora, na primjer isprana onečišćenja s gradskih ulica otječu u kanalizacijski sustav, te na poslijetku u potoke, rijeke ili jezera. U ruralnim područjima, otjecanjem dolazi do ispiranja sedimenta s cesta u šumskom području, te pesticida i gnojiva s poljoprivrednih polja. [5,6]

Najveći kemijski zagađivači pitke vode su arsen, fluoridi i nitrati, a sve veću zabrinutost izazivaju nova zagađivala (eng. *Emerging Contaminants*, EC): farmaceutici, pesticidi, per- i polifluoroalkilne tvari (eng. *Per- and Polyfluoroalkyl substances*, PFAS) te mikroplastika. [7]

2.2. FARMACEUTICI: NOVA ONEČIŠĆIVALA

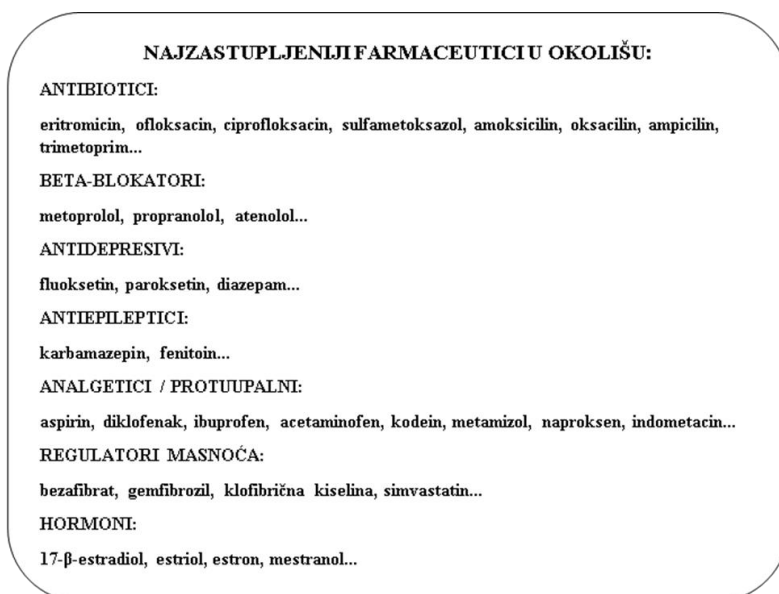
Širok je raspon nereguliranih kemikalija sintetskog ili prirodnog podrijetla koje su potencijalni kandidati za buduće propise, odnosno regulativne liste poput *Watch Liste*. Farmaceutski aktivni spojevi (eng. *Pharmaceutical active compounds*, PhACs) ili farmaceutska zagađivala (eng. *Pharmaceutical Contaminants*, PCs) jedna su od glavnih skupina EC-a koji mogu izazvati štetan učinak na žive organizme čak i u vrlo niskim koncentracijama. Praćenje kvalitete podzemnih i površinskih voda neophodno je jer su one glavni izvori vode za kućansku i industrijsku upotrebu. U posljednje vrijeme sve je veći utjecaj novih zagađivala na kvalitetu vode. Nusprodukti farmaceutske industrije najčešće su biološki aktivni spojevi koji se koriste za prevenciju, tretiranje ili liječenje bolesti. Također, veliki problem predstavljaju proizvodi za osobnu njegu (eng. *Personal Care Products*, PCP) koji se uglavnom koriste za poboljšanje kvalitete svakodnevnog života; uključuju losione, deterdžente, boje za kosu, ruževe za usne, kozmetiku, kreme, sapune, proizvode za njegu zuba, šampone, kreme za sunčanje, mirise, kućanska sredstva za čišćenje te mnoge druge proizvode. PhACs i PCPs zajedno se smatraju izvorom farmaceutskih onečišćivala u okolišu, a putevi njihovog ulaska u okoliš prikazani su na Slici 2.2. [8]



Slika 2.2. Putevi dospjevanja farmaceutika u vodu za ljudsku potrošnju [8]

Najviše zabrinjavaju hormoni, antibiotici, analgetici, antidepresivi i lijekovi protiv raka koji se koriste za zdravlje ljudi, te hormoni, antibiotici i paraziticidi koji se koriste kao veterinarski lijekovi. Glavne skupine farmaceutika i najčešći predstavnici svake od njih koji su značajni sa stajališta onečišćenja vode prikazani su na Slici 2.3. Navedeni farmaceutici detektirani su u

priljevima postrojenja za obradu otpadnih voda, površinskim vodama, podzemnim vodama a neki od njih čak i u vodi za piće. Također, prisutnost antibiotika u rasponu od ng/L do µg/L zabilježena je u kanalizacijskom i bolničkom otpadu. [9,10]



Slika 2.3. Najzastupljeniji farmaceutici u okolišu [10]

Dokazano je da određeni lijekovi uzrokuju neželjene štetne učinke na ekosustave, uključujući smrtnost, kao i promjene u fiziologiji, ponašanju i reprodukciji. Na primjer, oralna hormonalna kontracepcija uzrokovala je feminizaciju riba i vodozemaca, antidepresivi su promijenili ponašanje riba čineći ih manje sklonim riziku i ranjivima na predatore, a pretjerana uporaba i ispuštanje antibiotika u vodena tijela pogoršava problem antimikrobne rezistencije. U realnom sustavu tvari nisu izolirane u okolišu, umjesto toga pojavljuju se pomiješane i u kombinaciji s drugim zagađivačima. Sve je više dokaza da mješavine farmaceutskih proizvoda pokazuju veću zajedničku toksičnost od pojedinačne toksičnosti. [9]

Od navedenih ekoloških problema bitno je izdvojiti antimikrobnu rezistenciju. Antimikrobna rezistencija (eng. *Antimicrobial resistance*, AMR) predstavlja globalnu zdravstvenu krizu s potencijalom za goleme zdravstvene, prehrambene i ekonomske posljedice. AMR je sposobnost mikroba da se odupre učincima lijekova koji su nekad mogli uspješno uništiti ili inhibirati mikrob. Infekcije otporne na lijekove uzrokuju oko 700 000 smrti svake godine u svijetu, a predviđa se da će se do 2050. godine ta brojka povećati na 10 milijuna godišnje. Predviđa se da će kontinuirani porast AMR-a dovesti do smanjenja od 2-3,5% u globalnom BDP-u, s kumulativnim troškom do 100 trilijuna USD. Pogrešna i prekomjerna uporaba antibiotika važan je čimbenik koji pridonosi AMR-u. Do 50% antibiotika propisanih

za ljudsku upotrebu smatra se nepotrebnim, a kao posljedica toga okoliš postaje spremnik rezistentnih gena i područje za razvoj i širenje otpornosti na patogene. [9]

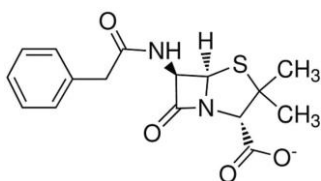
2.2.1. Amoksicilin

Antimikrobni lijekovi specifični su proizvodi mikrobnog metabolizma koji imaju visoku fiziološku aktivnost prema određenim grupama mikroorganizama (bakterijama, virusima, plijesnima, protozoama) sprječavaju im rast ili ih uništavaju. Ovi lijekovi mogu biti prirodni proizvodi mikroorganizama ili sintetski proizvedeni. Antimikrobni lijekovi koji zaustavljaju rast bakterija imaju bakteriostatsku aktivnost, dok baktericidni antimikrobni lijekovi (penicilin) uzrokuju smrt bakterijskih stanica, odnosno smanjuju njihov broj. Ovisno o uvjetima, pojedini lijekovi posjeduju ili bakteriostatsku ili baktericidnu aktivnost. U posljednjih 70 godina, većina antimikrobnih lijekova korištenih u kliničkom liječenju infektivnih bolesti u ljudi prirodni su lijekovi proizvedeni u bakterijama ili plijesnima. [11]

Prema mehanizmu djelovanja, postoje četiri skupine antimikrobnih lijekova: oni koji inhibiraju sintezu stanične stijenke, oni koji inhibiraju sintezu proteina, oni koji oštećuju citoplazmatsku membranu i oni koji inhibiraju sintezu nukleinskih kiselina. β -laktami, pripadaju skupini lijekova koji inhibiraju sintezu stanične stijenke, te su najraširenija skupina antimikrobnih lijekova, zbog vrlo niske toksičnosti i snažnog antimikrobnog djelovanja najčešće se koriste u humanoj i veterinarskoj medicini. Dijele se u tri skupine:

1. penicilini (amoksicilin, ampicilin, benzilpenicilin, penicilin V, kloksacilin, oksacilin)
2. monobaktami
3. cefalosporini

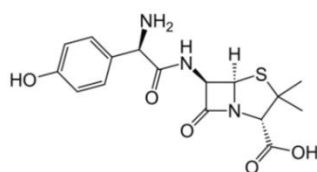
Osnovna gradivna jedinica molekule penicilina je kemijski nestabilna 6-aminopenicilanska kiselina koja u svojoj molekuli sadrži jedan tiazolidinski prsten i jedan β -laktamski prsten koji su osnova antibakterijskih svojstava penicilina (Slika 2.4.). [11]



Slika 2.4. Osnovna struktura penicilinskih antimikrobnih lijekova [11]

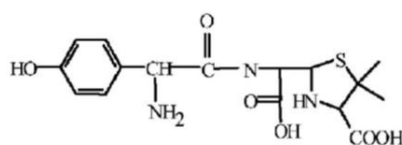
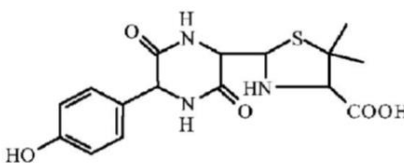
Penicilin je slaba organska kiselina, netopljiva u vodi. Djelovanjem enzima mikroorganizama β -laktamaze (penicilinaze) i amidaze penicilini podliježu razgradnji. Cijepanjem β -laktamskog prstena (C-N veze na C7-atomu) nastaje penicilinska kiselina i gubi se antibakterijska aktivnost penicilina. Kiseli radikal na aminoskupini (R-NH) β -laktamskog prstena može se odcijepiti pomoću enzima amidaze, što dovodi do nastajanja 6-aminopenicilanske kiseline koja je polazna supstanca za sintezu polusintetskih penicilina. Acilni ostatak aminoskupine ove kiseline je promjenjiv, ovisno o fermentacijskom mediju te se dodavanjem raznih radikala dobivaju penicilini s različitim spektrom djelovanja, poput amoksisilina. [11]

Izvorno uveden ranih 1970-ih za oralnu primjenu u Ujedinjenom Kraljevstvu, ovaj lijek postupno je postao sveprisutan antibiotik širokog spektra. Amoksicilin (AMX), čija je struktura prikazana na Slici 2.5. je polusintetski lijek koji pripada skupini penicilina s proširenim spektrom djelovanja. Često se koristi u kombinaciji sa soli klavulanske kiseline, kako bi mu se povećala učinkovitosti. AMX se pokazao učinkovitim protiv infekcija uzrokovanih gram-pozitivnim i gram-negativnim bakterijama te se zbog svojih farmakoloških i farmakokinetičkih svojstava koristi za liječenje i prevenciju respiratornih, urinarnih i kožnih bakterijskih infekcija. Osim upotrebe u humanoj medicini, amoksicilin se koristi za liječenje i prevenciju bolesti životinja, te kao promotor rasta mnogih životinja. Propisana dnevna doza AMX-a veća je u odnosu na doze drugih antibiotika, a kreće se u rasponu od 750 do 2250 mg/dan. Vrijeme poluraspada AMX-a iznosi od 1 do 1,5 sat, a izlučivanje je pretežno bubrežno, te se više od 80% izvornog lijeka pronalazi nepromijenjeno u urinu. [11,12,13]



Slika 2.5. Kemijska struktura amoksicilina [11]

Kemijske strukture glavnih metabolita AMX-a; amoksiciloične kiseline (AMA) i amoksicilin diketopiperazin-2,5-diona (DIKETO) prikazani su na Slici 2.6. [14] Metaboliti nemaju antimikrobno djelovanje. Alexy i sur. [15] proveli su „test zatvorene boce“ kako bi procijenili razgradnju AMX-a, pokazano je da se samo 5% AMX razgradilo nakon 28 dana inkubacije. [13]

Amoksiciloična kiselina**Amoksicilin diketopiperazin-2,5-dion**

Slika 2.6. Kemijske strukture metabolita amoksicilina; amoksiciloična kiselina, AMA (lijevo), amoksicilin diketopiperazin-2,5-dion, DIKETO (desno) [14]

AMX i DIKETO detektirani su u tri od osam postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda u Italiji. Amoksicilin se nalazio u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda u Latini (15 ng/L), Varese-Oloni (25 ng/L) i Palermu (120 ng/L). Nadalje, u trima postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda u Ujedinjenom Kraljevstvu izmjerene su sljedeće koncentracije AMX-a; 56–60 ng/L u Cardiffu, 198–245 ng/L u Trefforest Estateu, te 39–49 ng/L u Merthyr Tydfilu. U Brisbaneu, Australija, dokazana je prisutnost amoksicilina u otpadnim vodama (30 ng/L) i otpadnim vodama (280 ng/L) postrojenja za pročišćavanje vode. [13,16]

AMX je potencijalno kancerogen i mutagen, štetni učinci vidljivi su pri visokim dozama. Široko se koristi u stočnoj hrani, zbog čega je često detektiran u životinjskim tkivima i uzorcima mlijeka. Godine 2018. donesena odluka Europske unije o uključivanju AMX-a u popis tvari za koje je potrebno praćenje (eng. *EU Watch List*) na razini Unije u području vodne politike u skladu s Direktivom 2008/105/EZ Europskog parlamenta i Vijeća. [13,16]

2.3. METODE OBRADNE OTPADNIH VODA

Pročišćavanje otpadnih voda odnosi se na procese kojima se otpadna voda podvrgava kako bi se postigla određena kvaliteta vode prije ispuštanja u okoliš. Regulatorna tijela zahtijevaju pročišćavanje otpadnih voda kako bi se spriječilo ispuštanje nepročišćenih voda u prirodu i očuvalo zdravlje zajednice i okoliša. Unatoč tome, Ujedinjeni narodi su 2017. procijenili da se više od 80% globalne otpadne vode ispušta u okoliš potpuno neobrađeno. Dostupne su mnoge tehnologije i metode za pročišćavanje otpadnih voda, one se uglavnom biraju na temelju njihove prikladnosti u pročišćavanju specifične otpadne vode koju proizvodi zajednica ili tvornica kako bi se zadovoljili potrebni uvjeti kvalitete. Cijena i svijest o dostupnim tehnologijama također su važni čimbenici za zbrinjavanje otpadne vode. [17]

2.3.1. Konvencionalne metode obrade

Konvencionalne metode pročišćavanja otpadnih voda u osnovi se kategoriziraju u tri skupine: biološke, kemijske i fizikalne metode. Biološka metoda sastoji se od anaerobne digestije, aeriranih laguna, aktivnog mulja, tretmana gljivicama i stabilizacije. Biološki tretmani koriste bakterije i druge manje organizme za transformaciju biorazgradivih organskih zagađivala u jednostavnije tvari i biomasu. Kemijska obrada otpadnih voda podrazumijeva procese fotokatalize, elektrolize, ionske izmjene, neutralizacije, te oksidacije i redukcije. Pročišćavanje otpadnih voda fizikalnim metodama postiže se uklanjanjem onečišćujućih tvari korištenjem prirodnih sila, na primjer, van der Waalsovih sila, električnog privlačenja i gravitacije, kao i korištenjem fizičkih barijera. Fizikalna obrada ne uzrokuje promjenu kemijske strukture onečišćujućih tvari, no, postoje iznimke kada se fizikalno stanje mijenja u pojedinim slučajevima. Primjer su dispergirane kemikalije koje mogu uzrokovati aglomeraciju, a često su dio procesa filtracije i isparavanja. Nadalje, procesi sedimentacije, koagulacije, membranske obrade, adsorpcije, destilacije i filtracije također pripadaju fizikalnim metodama obrade. Međutim, postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda (eng. *Wastewater Treatment Plants*, WWTPs) farmaceutskih industrija nisu dovoljno učinkovita za uklanjanje antibiotika i njihovih tragova iz otpadnih voda. Osim toga, nepotpuni metabolizam antibiotika kod ljudi doveo je do ispuštanja velikih količina farmaceutskih lijekova u komunalna postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda. Stoga, konvencionalne metode je potrebno zamijeniti ili kombinirati s alternativnim, učinkovitijim metodama. [18]

2.3.2. Napredni oksidacijski procesi

Tijekom posljednja tri desetljeća razvijeni su mnogi napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced Oxidation Processes*, AOP) kao učinkovitije tehnologije za uklanjanje postojećih organskih onečišćivala iz otpadnih voda. AOP se temelje na *in situ* proizvodnji visoko reaktivnih hidroksilnih radikala ($\bullet\text{OH}$) koji neselektivno reagiraju s većinom organskih tvari i sposobni su ih razgraditi. Spomenuti radikal drugi je najjači oksidans, nakon fluora, s visokim standardnim redukcijskim potencijalom $E^\circ(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,80 \text{ V (SHE)}$ i konstantom brzinom reakcije reda veličine od 10^6 do $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Uz to, $\bullet\text{OH}$ ima vrlo kratak životni vijek, tek nekoliko nanosekundi u vodi, zbog čega se brzo i samostalno eliminira iz sustava za obradu. Hidroksilni radikali mogu nastati djelovanjem tri tipa energije: kemijske, električne ili energije

zračenja. Sukladno tome AOP se dijele na kemijske, fotokemijske, fotokatalitičke i električne procese. [19,20]

2.3.2.1. Elektrokemijski napredni oksidacijski procesi

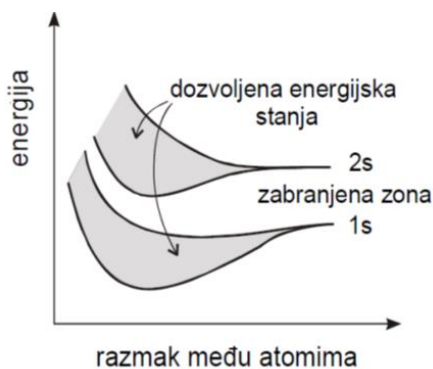
Fotokataliza (eng. *Photocatalysis*, PC) koristi poluvodič, fotokatalizator, pod svjetlosnim osvjetljenjem (UV ili solarno (LED)) za generiranje parova elektron-šupljina sa sposobnošću razgradnje organskih zagađivala stvaranjem jakog oksidansa na površini fotokatalizatora. Prednosti ove metode su netoksičnost, niska cijena i temeljita mineralizacija, uz to ne dolazi do stvaranja sekundarnog onečišćenja. Međutim, PC je ograničena svojom niskom učinkovitošću. Brza rekombinacija fotogeneriranih parova elektron-šupljina na površini fotokatalizatora predstavlja glavni nedostatak PC. Tijekom posljednja tri desetljeća elektrokemijski napredni oksidacijski procesi (eng. *Electrochemical Advanced Oxidation Processes*, EAOPs) sve su popularniji, te glase kao obećavajuća klasa AOP-a. Pojavili su se kao nove tehnologije obrade za eliminaciju širokog spektra organskih zagađivala iz otpadnih voda. Prednosti EAOP-a su visoka energetska učinkovitost, mogućnost automatizacije, jednostavna oprema, sigurnost procesa (rad u blagim uvjetima temperature i tlaka) te njihova svestranost. Od početka 21. stoljeća sve se više razvija kombinacija fotokatalitičkih i elektrokemijskih procesa u metodi fotoelektrokemijski proces (eng. *Photoelectrochemical process*, PEC). PEC proces cijepanja vode prvi su opisali Fujishima i Honda 1972. godine, a s elektrokemijskog gledišta analizirali Brockis i sur. ranih 1980-ih, no tek početkom 21. stoljeća primijenjen je za pročišćavanje otpadnih voda. PEC proces se također uspješno primjenjuje za redukciju anorganskih iona, inaktivaciju mikroorganizama, smanjenje udjela CO₂, te proizvodnju električne energije i vodika procesom razlaganja vode (eng. *water-splitting*). [19]

2.4. POLUVODIČI: FOTOKATALIZATORI

S obzirom na elektronsku vodljivosti materijala čvrste tvari dijele se na vodiče, poluvodiče i izolatore. Elektronska vodljivost, kao i mnoga druga svojstva određena je elektronskom strukturom koja je opisana *teorijom elektronske vrpce čvrstih tvari*, analognom teoriji molekulskih orbitala. [21,22,23]

Prema teoriji molekularskih orbitala iz sličnih atomskih orbitala (AO) dvaju atoma nastaju molekulske orbitale (MO) kada se atomske jezgre nalaze na određenom razmaku (ravnotežni razmak). U nastale zajedničke molekulske orbitale ulaze elektroni spojenih atoma. Naime, dvije AO (čijim preklapanjem nastaju MO) ukupno mogu primiti četiri elektrona. Stoga, i linearnom kombinacijom (zbrajanjem ili oduzimanjem AO) moraju nastati dvije MO koje ukupno mogu primiti četiri elektrona. Polovina nastalih MO su vezne MO, stabilnije (energijski niže), a polovina su manje stabilne, protuvezne MO (energijski više) od preklopljenih AO. Raspodjela elektrona određena je tzv. *Paulijevim principom isključenja* koji glasi da u pojedinim orbitalama ne mogu egzistirati elektroni s jednakim spinskim brojem; te *Hundovim pravilom* prema kojemu se najprije popunjavaju orbitale nižih energija na način da broj nesparenih elektrona s paralelnim spinovima bude maksimalan. [23]

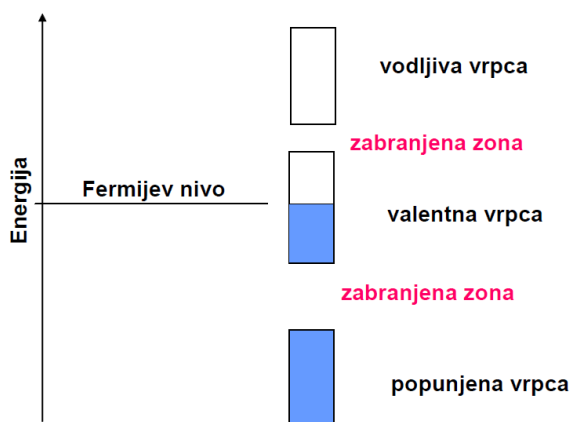
Prema tome, u kristalnoj rešetki metala, gdje su atomi gusto složeni, dolazi do preklapanja AO i nastaju MO. Broj nastalih MO ovisi o broju atoma, odnosno broju AO u atomima. Dakle, porastom broja atoma raste broj MO i smanjuje se razlika u energiji između uzastopnih energijskih nivoa. Kako se u kristalnoj rešetki metala nalazi velik broj atoma (N), raste gustoća energijskih nivoa koji se cijepaju u N energijskih stanja, te nastaju kontinuirane elektronske vrpce (Slika 2.7.). [21,23]



Slika 2.7. Grafički prikaz nastajanja elektronskih vrpce u kristalu metala [22]

Elektronske vrpce međusobno su odijeljene takozvanom zabranjenom zonom (eng. *band gap*) koja ne sadrži dopuštene energijske nivoe i elektroni ne mogu postojati u toj zoni. Električna i druga fizikalna svojstva kondenzirane materije (čvrstih tijela) određena su strukturom energijski niže, valentne vrpce (eng. *Valence Band*, VB) i sljedeće dozvoljene, energijski više, vodljive vrpce (eng. *Conduction Band*, CB). Djelomično popunjena, VB, odnosi se na elektrone koji su lokalizirani u valencijskim vezama između susjednih atoma. Sljedeća

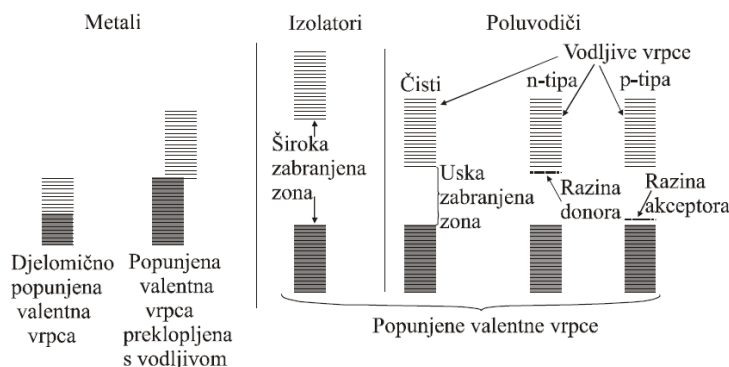
energijski viša vrpca je potpuno prazna, CB, nazvana tako jer su elektroni tog energijskog nivoa pokretni i prenosioci su električne struje (Slika 2.8.). [21]



Slika 2.8. Shematski prikaz energijskih vrpca u čvrstom tijelu (metal) [21]

Elektroni potpuno popunjene vrpce ne sudjeluju u električnoj vodljivosti jer ne sadrže slobodne energijske nivoe, a zabranjena zona im priječi prijelaz u višu vrpcu. Energija zabranjene zone (E_{bg}) odgovara razlici energija najniže neokupirane orbitale CB, E_{CB} (eng. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) i najviše okupirane orbitale VB, E_{VB} (eng. *Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO). Unutar zabranjene zone nalazi se Fermijev nivo (E_F). [21,23]

Za metale pri temperature apsolutne nule (0 K), Fermijev nivo, E_F je najviši zaposjednuti energijski nivo elektronima, koji dijeli popunjene od praznih nivoe (Slika 2.8.). U poluvodičima E_F se nalazi u zabranjenoj zoni, između potpuno popunjene VB i prazne CB. Električna vodljivost krutina ovisi o popunjenosti VB i širini zabranjene zone između VB i CB. Odnos energija VB i CB u metalima, poluvodičima i izolatorima prikazan je na Slici 2.9. [22,24]



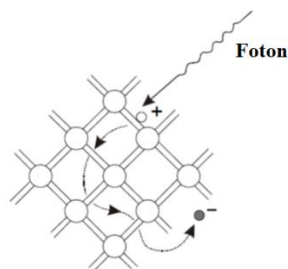
Slika 2.9. Elektronske vrpce i razlike u širini zabranjene zone u metalima izolatorima i poluvodičima (n- i p-tipa) [24]

U metalima je VB djelomično popunjena ili ako je popunjena, onda između VB i CB nema zabranjene zone, odnosno vrpce se preklapaju. Postojanje nepopunjenih razina u VB odnosno preklapljenomj CB omogućuje razdiobu elektrona metala i po tim energijskim razinama. U metalima ima mnogo „nesparenih“ elektrona istog spina koji, pod učinkom električnoga polja, putuju kristalnom strukturom metala, smjerom polja, što predstavlja tok električnog naboja u jednom smjeru, odnosno električnu struju. Dakle, u metalima su prenosioci električnog naboja elektroni, oni elektroni koji sudjeluju u prijenosu naboja nazivaju se vodljivim elektronima. Suprotno metalima, u izolatorima je popunjena VB i prazna CB odijeljene su vrlo širokom zabranjenom zonom (Slika 2.9.), te u izolatoru ne dolazi do toka elektrona pod utjecajem električnog polja. Na primjer, u slučaju dijamanta zabranjena zona iznosi 7 eV (za 1 elektron) odnosno 650 kJ mol^{-1} . Čvrste tvari koje imaju malu električnu vodljivost pri nižim temperaturama, no koja znatno poraste s porastom temperature jesu poluvodiči. Poluvodiči, kao i izolatori imaju praznu CB, no ona je odijeljena znatno užom zabranjenom zonom (Slika 2.9.). Na primjer, zabranjene zone za silicij i germanij iznose 1,1 eV, odnosno 0,72 eV. Toplinska energija elektrona, pri sobnoj temperaturi iznosi oko 0,03 eV i nedovoljna je za prijelaz elektrona preko zabranjene zone u CB. Međutim, zbog razdiobe energije elektrona svi elektroni nemaju istu energiju, te određen broj elektrona i pri sobnoj temperaturi ima energiju koja omogućuje prijelaz zabranjene zone. S porastom temperature, raste toplinska energija elektrona i omogućava prijelaz sve većeg broja elektrona iz VB u CB, posljedično raste električna vodljivost poluvodiča. Prijelaz elektrona iz VB u CB ostavlja u valentnoj vrpici prazna mjesta – šupljine (eng. *holes*) u koje elektrona može doći s drugog energijskog mjesta u vrpici, ostavljajući za sobom ponovo prazno mjesto; dakle dolazi do pomicanja pozitivno nabijenog praznog mjesta (šupljine), što je ekvivalentno pomicanju elektrona, u suprotnom smjeru. Između pobuđenih elektrona i šupljina uspostavlja se dinamička ravnoteža uz neprekidni prijelaz elektrona iz VB u CB i natrag u VB uz rekombinaciju elektrona i šupljina u VB i ponovnu pobudu u CB. Rekombinacijom šupljina i elektrona oslobađa se energija, dok se za pobudu elektrona u CB energija se troši. Na ovaj način uspostavlja se termodinamička ravnoteža pri kojoj je koncentracija i elektrona i šupljina, pri određenoj temperaturi, konstantna. Opisano pomicanje šupljina također predstavlja električnu struju, stoga su prijenosnici naboja u poluvodičima i elektroni i šupljine. [22,23,24]

2.4.1. Podjela poluvodiča

2.4.1.1. Intrinzični (unutrašnji) poluvodiči

Poluvodiči koji se sastoje od iste vrste atoma i čija vodljivost ovisi o elektronima koji svojom toplinskom energijom prelaze zabranjenu zonu nazivaju se intrinzičnim poluvodičima. Najčešći poluvodiči su silicij i germanij, nalaze se u 14. skupini periodnog sustava elemenata. Kristaliziraju u dijamantnoj kubičnoj kristalnoj rešetci s kovalentnom vezom; svaki atom nalazi se u centru tetraedra, a valentnim vezama povezan je sa susjedna četiri atoma. Pet atoma smještena su u vrhovima tetraedra. Pri temperaturi apsolutne nule četiri valentna elektrona raspoređena su između četiri susjedna atoma i udružena u parove, tvoreći na taj način kovalentne veze. Kad su sve veze kompletne, svi su valentni elektroni vezani uz atome i ne dolazi do gibanja kroz kristal, odnosno nema nosilaca naboja i kristalom ne teče struja. Međutim, porast temperature uzrokuje titranje atoma u kristalnoj rešetci. Zahvaljujući tome, poneki elektron iz kovalentnih parova dobiva dovoljnu količinu energije da se oslobodi iz svoje kovalentne veze. Slobodni elektron više nije vezan za određene atome, te se gotovo slobodno giba unutar kristala, i predstavlja nosioca električne struje kroz kristal. Nastajanjem slobodnog elektrona u kristalu, njegovo prijašnje mjesto u kovalentnoj vezi ostaje prazno, odnosno nastaje šupljina koja prividno ima pozitivan naboj, a atom koji je izgubio elektron teži da upotpuni šupljinu i na taj način šupljina putuje po kristalnoj rešetci kao i elektron. U intrinzičnom poluvodiču broj slobodnih elektrona jednak je broju šupljina. Opisani proces prikazan naziva se generiranje elektron-šupljina parova. Osim temperaturom, elektron je moguće ekscitirati i fotonima dovoljne energije (veće od E_{bg}), kao što je prikazano na Slici 2.10.; električna vodljivost tada se naziva *fotovodljivost*. [21,22,23]



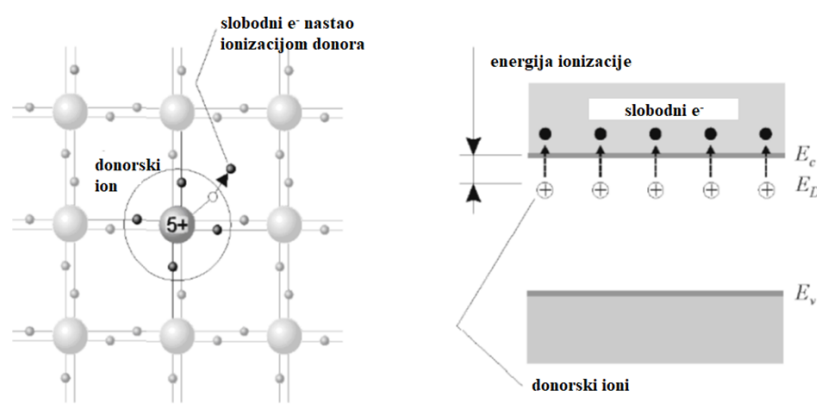
Slika 2.10. Grafički prikaz nastajanja nosilaca naboja i vodljivosti u intrinzičnom poluvodiču

[22]

2.4.1.2. Ekstrinzični (vanjski) poluvodiči

Poluvodiči kojima se dodatkom (dopiranjem) male količine primjesa (nečistoća) povećava vodljivost nazivaju se ekstrinzični poluvodiči ili vodiči s nečistoćama. Kao atomi nečistoća, germaniju i li siliciju najčešće se dodaju atomi elemenata 15. (P, As, Sb) ili 13. (B, Al, Ga, In) skupine, dakle elementi koji imaju jedan valentni elektron više ili manje. Atomi nečistoća u kristalnoj rešetki zamjenjuju atome germanija, odnosno silicija, da se pritom ne mijenja kristalna rešetka, a električna vodljivost poraste za oko 50 puta. Efekt poboljšanja vodljivosti dodatkom spomenutih primjesa objašnjava *teorija elektronske vrpce*. Dva su tipa ekstrinzičnih poluvodiča, n-tip i p-tip, ovisno o tome sadrži li atom nečistoće jedan valentni elektron više ili manje od čistog poluvodiča (Si ili Ge). [23]

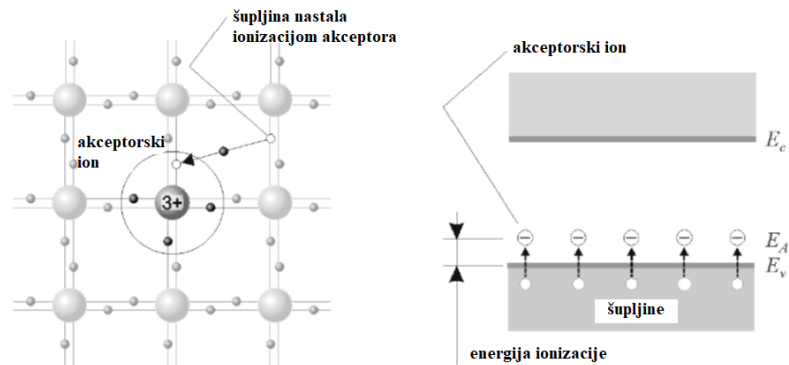
Na Slici 2.11. shematski su prikazane kristalna rešetka i elektronska vrpca n-tipa poluvodiča. Ovaj tip poluvodiča nastaje dopiranjem čistog poluvodiča, na primjer, četverovalentnog germanija, atomima iz 15. skupine, koji imaju pet elektrona u valentnoj ljusci od kojih su samo četiri potrebna za stvaranje veza sa četiri susjedna germanijeva atoma. Peti elektron je veoma slabo vezan, te već pri sobnoj temperaturi dobiva dovoljno energije, od termičke energije kristala i oslobađa se iz valentne ljuske, gibajući se kao slobodni elektron kroz kristalnu rešetku. Prema tome, kada su nečistoće atomi 15. skupine, nazivaju se *atomima donora*, jer donose negativne nosioce naboja kristalu. Većinski nosioci naboja u n-tipu poluvodiča su elektroni. [21,23,25]



Slika 2.11. Dvodimenzionalni prikaz kristalne rešetke (a) i elektronskih vrpca (b) n-tipa poluvodiča [25]

Na Slici 2.12. shematski su prikazane kristalna rešetka i elektronska vrpca p-tipa poluvodiča. Povećanje električne vodljivosti germanija može se postići i dopiranjem

elementima 13. skupine, koji imaju tri elektrona u valentnoj ljusci. Kad takav atom zamijeni atom germanija u kristalu, za formiranje kovalentne veze sa četiri susjedna germanijeva atoma, mora oduzeti jedan elektron nekom germanijevu atomu – kao posljedica toga dolazi do nastajanja šupljine, prividnog nosioca pozitivnog naboja u poluvodiču germanija. Stoga, kada su nečistoće atomi 13. skupine, nazivaju se *atomima akceptora*, jer primaju jedan od elektrona iz kristalne rešetke osnovnog elementa poluvodiča. Većinski nosioci naboja u p-tipu poluvodiča su šupljine. [21,23,25]

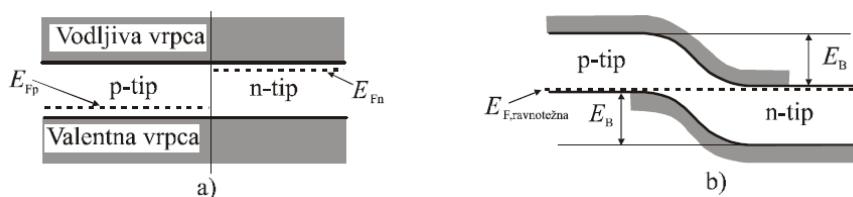


Slika 2.12. Dvodimenzionalni prikaz kristalne rešetke (a) i elektronskih vrpci (b) p-tipa poluvodiča [25]

2.4.2. p-n spoj

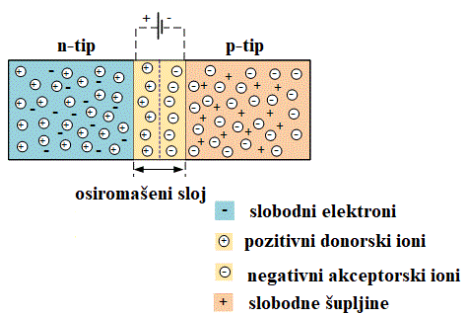
Fermijev nivo za poluvodiče nalazi se unutar zabranjene zone i iskazuje prosječnu energiju elektrona u poluvodiču. Kod intrinzičnih poluvodiča gdje je koncentracija elektrona jednaka koncentraciji šupljina, Fermijev nivo nalazi se u sredini zabranjene zone. Za poluvodiče n-tipa, u kojima su većinski nosioci naboja elektroni Fermijev nivo nalazi se bliže LUMO orbitali, dok se kod poluvodiča p-tipa, u kojima su većinski nosioci naboja šupljine nalazi bliže HOMO orbitali (Slika 2.13. a)). Kada dođe do kontakta p- i n-tipa poluvodiča nastaje p-n spoj. S obzirom da se potencijali u poluvodičima razlikuju, na kontaktu poluvodiča doći će do uspostavljanja termodinamičke ravnoteže i Fermijevi nivoi će se izjednačiti, $E_{F,ravnoteža}$ (Slika 2.13. b)). Spontanom uspostavljanjem razlike električnih potencijala između poluvodiča n- i p-tipa, uspostavlja se *kontaktni potencijal*. Kao posljedica uspostavljene ravnoteže, na kontaktu poluvodiča dolazi do savijanja VB i CB, a E_B predstavlja energetska

barijeru koju moraju prijeći elektroni iz n-tipa u p-tip i šupljine iz p-tipa u n-tip poluvodiča. [24]



Slika 2.13. Energijske vrpce i Fermijeve razine u p-n spoju prije (a) i nakon (b) uspostavljanja termodinamičke ravnoteže [24]

Formiranjem p-n spoja, prije uspostave ravnoteže postoji veliki gradijent gustoće naboja s obje strane spoja. Rezultat toga je da neki od slobodnih elektroni iz atoma donora u n-tipu poluvodiča difundiraju preko p-n spoja u materijal p-tipa, gdje ih je manje. Analogno tome, šupljine iz p-tipa poluvodiča difundiraju u suprotnom smjeru u materijal n-tipa. [26]



Slika 2.14. Grafički prikaz p-n spoja [26]

Na kontaktu p- i n- poluvodiča dolazi do rekombinacije elektrona i šupljina čime se smanjuje koncentracija nosioca naboja u oba materijala i preostaju dva fiksna sloja pozitivnih i negativnih iona. Proces rekombinacija traje sve dok ne dođe do formiranja „potencijalne barijere“ iona suprotnih naboja u novonastalom p-n spoju, koji sprječavaju difuziju elektrona odnosno šupljina. Dakle, dolazi do formiranja *osiromašenog sloja* (Slika 2.14.) u kojemu nema slobodnih nosioca naboja. [26]

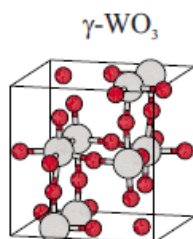
2.4.3. Foto(elektro) katalizatori

Fotokatalizatori su materijali koji u pobuđenom stanju, koje je posljedica apsorpcije svjetlosti (fotona) ubrzavaju brzinu kemijske reakcije. U fotokatalizi ključnu ulogu imaju poluvodički materijali, zbog svoje elektronske strukture. Fotokatalizatori se koriste za

sterilizaciju, samočišćenje, pročišćavanje zraka, obradu otpadnih voda – uključujući i uklanjanje farmaceutika. Metalni oksidi često su korišteni za fotokatalitičko rješavanje ekoloških problema zbog odgovarajuće elektronske strukture koja omogućava apsorpciju svjetlosti i transport naboja, odnosno električnu vodljivost. Metalni oksidi kao što su TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , ZnS , ZrO_2 , CdO , HgO , PbO , PbO_2 , Fe_2O_3 , BiVO_4 , SrTiO_3 , PbCrO_4 , PbMoO_4 i PbWO_4 pokazuju dobru fotokatalitičku aktivnost zbog uske zabranjene zone, izdrživosti, stabilnosti, isplativosti, mogućnosti ponovne upotrebe te netoksične prirode. [27,28]

2.4.3.1. Volframov (VI) oksid, WO_3

Kao metalni oksid, WO_3 otkriven je 1976. godine, te je pokazao izvrsna elektronska i morfološka svojstva i dobru stabilnost. WO_3 je poluvodički fotokatalizator čija kristalna struktura ovisi o temperaturi, a najčešća je monoklinska faza ($\gamma\text{-WO}_3$), postojana pri temperaturama između 17 i 330 °C, prikazana na Slici 2.15. Glavne karakteristike koje WO_3 čine obećavajućim materijalom za razgradnju organskih kontaminanata su relativno visoka apsorpcija unutar vidljivog dijela sunčevog spektra i dobra pokretljivost elektrona ($\sim 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Uz to, WO_3 pokazuje dobru stabilnost u vodenim otopinama s niskim pH i nisku osjetljivost na fotokoroziju. Također, karakterizira ga netoksičnost, biokompatibilnost te niska cijena. [19,30,31]



Slika 2.15. Kristalna struktura $\gamma\text{-WO}_3$; sivi krugovi predstavljaju atome volframa, a crveni atome kisika [29]

Značajan nedostatak tradicionalnih fotokatalizatora kao što je titanijev dioksid (TiO_2) je nemogućnost apsorpiranja svjetlosti vidljivog (Vis) dijela sunčevog spektra. Zbog široke zabranjene zone, $E_g(\text{TiO}_2) \sim$ od 3,0 do 3,2 eV, fotoaktivni su samo u ultraljubičastom (UV) području. S obzirom da je vidljivu svjetlost poželjno iskoristiti za primjenu u okolišu, zbog zastupljenosti u solarnom spektru, značajnu pozornost privukao je razvoj fotokatalizatora temeljenih na WO_3 . Zabranjena zona WO_3 kreće se u rasponu od 2,5 do 2,7 eV, stoga, aktivan

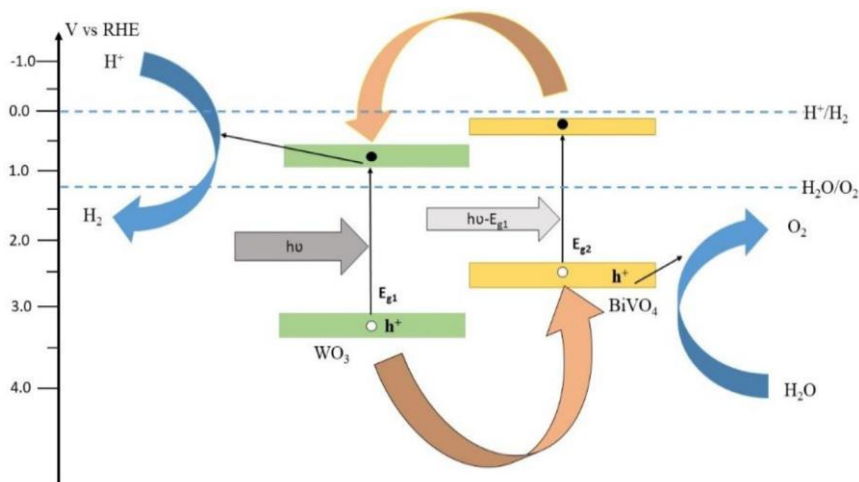
je ukoliko se izloži zračenju valnih duljina $\lambda \leq 460$ nm, što znači da ga je moguće aktivirati svjetlošću iz Vis području spektra. [19,31,32]

Nedostatak WO_3 je relativno niska gustoća energije i manja specifična površina. Međutim, spomenuti nedostaci mogu se riješiti razvojem različitih materijala na bazi WO_3 kako bi se poboljšala njihova izvedba. Nadalje, kao i mnogih drugih metalnih oksida, učinkovitost fotoaktivnosti WO_3 smanjuje brza rekombinacija fotogeneriranih elektrona i šupljina. Stoga se primjenjuju uobičajeni pristupi za poboljšanje fotokatalitičkih karakteristika WO_3 , kao što su modifikacije postupka sinteze za dobivanje morfologija s poboljšanim svojstvima, dopiranje metalima, stvaranje kompozita s ugljikovim nanomaterijalima, te formiranje heterospojeva s drugim poluvodičkim materijalima. [30, 32]

2.4.3.2. $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ kompozit

Bizmutov vanadat, BiVO_4 je n-tip poluvodiča s dobrom kemijskom stabilnosti, fotostabilnosti, fleksibilnim optičkim i elektronskim svojstvima. Zabranjena zona BiVO_4 iznosi oko 2,4 eV, što ga čini dobrim materijalom za adsorpciju Vis dijela spektra ($\lambda \leq 520$ nm). Međutim, fotokatalitičko ponašanje čistog BiVO_4 fotokatalizatora potrebno je dodatno poboljšati zbog brze rekombinacije fotoinduciranih nositelja naboja, kao rezultat relativno uske zabranjene zone, te loše pokretljivosti elektrona. [33,35]

Kombiniranje WO_3 i BiVO_4 za formiranje kompozitnog fotoaktivnog sloja obećavajuća je strategija za postizanje poboljšanje učinkovitosti PEC procesa. Fotoanode $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ pokazuju veću učinkovitost od fotoanoda pojedinačnih fotoaktivnih materijala. Zbog dobro usklađenih pozicija zabranjenih zona WO_3 i BiVO_4 (Slika 2.16.), separacija naboja i sposobnost apsorpcije zračenja su učinkovitije. U $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterospoju, BiVO_4 služi kao izvrstan apsorber vidljive svjetlosti (30% sunčeve svjetlosti), a WO_3 funkcionira kao aktivni vodič elektrona. [34,35]



Slika 2.16. Shema zabranjene zone $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterospoja [35]

Fotoanoda $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ pokazuje manji otpor prijenosu naboja, u odnosu na čiste WO_3 i BiVO_4 . Sinergijom svojstava BiVO_4 za apsorpciju svjetla i WO_3 za prijenos naboja u konačnici je formirana visoko učinkovita fotoanoda. Formiranje heterospoja $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ rezultiralo je povećanom fotoelektrokatalitičkom učinkovitošću zbog sporije rekombinacije fotogeneriranih parova elektron-šupljina. Du i sur., [37] proveli su PEC razgradnju norfloksacina korištenjem $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ i čiste BiVO_4 fotoanode, te zabilježili značajno bolju učinkovitost razgradnje kada je korištena kompozitna fotoanoda. $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ fotoanoda postigla je 67% uklanjanja norfloksacina (10 mg L^{-1}), dok je postotak uklanjanja s BiVO_4 iznosio oko 40%. Također, autori su utvrdili da je $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterospoj tipa II. Prema mehanizmu izmjene naboja tipa II, elektronima iz BiVO_4 spriječena je rekombinacija budući da su prebačeni u CB WO_3 (Slika 16.). Šupljine iz oba fotokatalitička materijala, i WO_3 i BiVO_4 , odvojene u VB BiVO_4 , poboljšale su oksidaciju norfloksacina. [35,36]

Iako je učinkovitost postignuta upotrebom fotoanode $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ često manja od 100%, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ najčešći je heterospoj temeljen na BiVO_4 koji se koristi u PEC oksidaciji organskih zagađivača. U svim studijama, mehanizam razdvajanja naboja unutar $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ n-n heterospoja odvija se na sličan način, međutim, izvedba (morfologija strukture i slojevi WO_3 i BiVO_4) i stabilnost elektrode uvelike ovise o koncentraciji analita, primijenjenom potencijalu kao i o metodi sinteze heterospoja. [34,36]

2.5. FOTOELEKTROKEMIJSKI PROCES

2.5.1. Osnove fotoelektrokemijskih procesa

Fotoelektrokemijski (PEC) proces je elektrokemijski napredni oksidacijski proces koji je dobio posebnu pozornost kao tehnologija za pročišćavanje vode i otpadnih voda, kombiniranjem procesa elektrolize i fotokatalize. PEC proces se sastoji od primjene vanjskog potencijala na poluvodički materijal (fotokatalizator), nanesen na vodljivu podlogu (anodu) kako bi se usporila rekombinacija fotogeneriranih parova elektron/šupljina (e^-/h^+). Ovaj proces maksimalno povećava učinkovitost šupljina na fotoanodi, koje su odgovorne za stvaranje hidroksil radikala ($\bullet\text{OH}$) i posljedično za razgradnju i/ili mineralizaciju organskih zagađivača u vodenom mediju. Dodatno, PEC proces može generirati druge vrste oksidansa kao što su: perokso-spojevi, vrste aktivnog klora i druge reaktivne kisikove vrste (eng. *Reactive oxygen species*, ROS). Nastali oksidansi povećavaju učinkovitost razgradnje i optimiziraju vrijeme obrade vode. Iz tog razloga, PEC proces se smatra ekološki prihvatljivom tehnologijom i učinkovitom metodom obrade u razgradnje organskih zagađivala. [19,37]

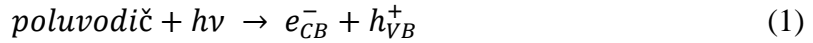
2.5.2. Mehanizam fotoelektrokemijskih procesa $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$

Poluvodički fotokatalizator apsorbira fotone (svjetlosnu energiju) energije veće od energije zabranjene zone što rezultira stvaranjem šupljina u VB i elektrona u CB. Fotogenerirani nositelji naboja mogu migrirati na površinu fotokatalizatora. Fotogenerirane šupljine u VB i elektroni u CB reagiraju s O_2 i H_2O na površini katalizatora, te nastaju superoksidni ($\bullet\text{O}_2^-$) i hidroksilni ($\bullet\text{OH}$) radikali. Nastali radikali potom služe za razgradnju onečišćivala (farmaceutika) u vodenom mediju. Glavne reakcije koje se odvijaju tijekom fotoelektrokemijskog procesa opisane su reakcijama (1-4). [33]

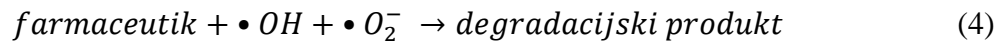
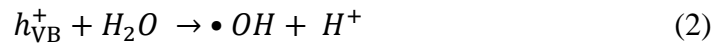
Općenito, fotoelektrokatalitička reakcija sastoji se od tri osnovna koraka:

1. fotogeneriranje parova elektrona i šupljina
2. razdvajanje para elektrona i šupljina i njihova difuzija na površinu poluvodiča
3. reakcije fotoredukcije i fotooksidacije na površinskim katalitičkim aktivnim mjestima

Proces PEC-a zasniva se na prijelazu elektrona (e^-_{CB}) iz VB poluvodiča, koja je potpuno popunjena u potpuno praznu vodljivu vrpcu CB uz formiranje pozitivno nabijene šupljine (h^+_{VB}) u VB. Potrebna je izloženost poluvodiča zračenju čija je energija veća od energije njegove zabranjene zone (E_{bg}), pri čemu dolazi do fotopobude elektrona iz VB u CB, odnosno generiranja elektron-šupljina parova kako je opisano jednačbom (1):



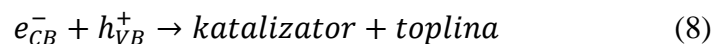
Fotogenerirana šupljina djeluje kao jako oksidacijsko sredstvo, dok je elektron potencijalno reducens. Dakle, šupljine oksidiraju organske spojeve do njihove potpune mineralizacije. Jednačba (2) opisuje reakciju generirane šupljine s vodom pri čemu nastaje hidroksilni radikal, $\bullet OH$ koji također djeluje u reakciji kao jaki oksidans (iako nema jasnih dokaza za formiranje $\bullet OH$ iz h^+_{VB}). U jednačbi (3) opisano je stvaranje radikala superoksida $\bullet O_2^-$ reakcijom otopljenog kisika i generiranog elektrona, a jednačba (4) opisuje razgradnju farmaceutika reakcijom s nastalim radikalima.



Osim spomenutih, moguće je i nastajanje slabijih ROS kao što su vodikov peroksid radikal, $\bullet HO_2$ i vodikov peroksid, H_2O_2 , kako je opisano izrazima (5) i (6):



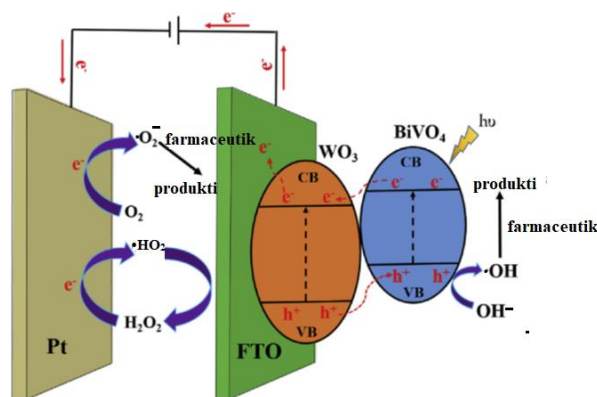
Međutim, pobuđeni elektron vrlo je nestabilan te ima tendenciju povratka u osnovno stanje, reakcijom s adsorbiranim $\bullet OH$ (7) ili reakcijom rekombinacije s neizreagiranom šupljinom (8):



Posljednja reakcija predstavlja glavni nedostatak za učinkovitosti apsorbiranih fotona u klasičnoj PC. Kako bi se poboljšala učinkovitost, separacija naboja nastalih reakcijom (1) izvodi se korištenjem nanočestica fotokatalizatora s velikom specifičnom površinom. Dakle, fotokatalitički aktivni materijal nanosi se u tankom sloju na površinu vodljive elektrode, čime one postaju fotoanode u fotoelektrolitičkom sustavu. Tijekom provođenja PEC procesa

fotoanoda je istovremeno izložena zračenju i polarizirana djelovanjem konstantnog potencijala ili konstantne gustoće struje. Polarizacija fotoelektrode omogućava ekstrakciju fotogeneriranih elektrona u vanjski električni krug, čime se postiže učinkovito odvajanje elektron-šupljina parova. Sprječavanje rekombinacije naboja pospješuje učinkovitost procesa jer dolazi generiranja većeg broja i produljenja životnog vijeka šupljina (jednadžba (1)). U procesu može doći do izravne oksidacije organske tvari na površini fotoanode ili do neizravne razgradnje pomoću $\cdot\text{OH}$, nastalog reakcijom opisanom jednadžbom (2). U PEC procesu uporaba fotokatalizatora je jednostavna, te se može koristiti u nekoliko uzastopnih tretmana. [19,33]

Na Slici 2.17. prikazan je mehanizam PEC proces degradacije farmaceutika uz $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotokatalizator.



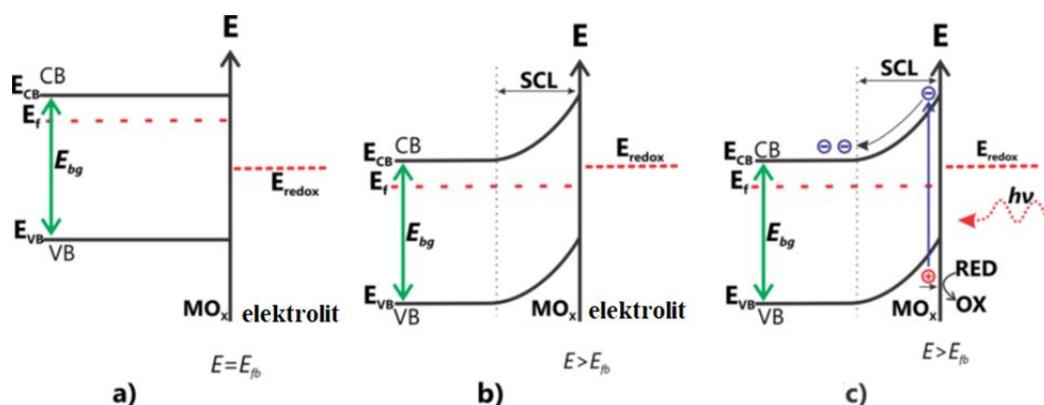
Slika 2.17. Shematski prikaz separacije nositelja naboja i procesa degradacije farmaceutika uz $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotokatalizator [38]

Elektroni i šupljine formirani su u CB i VB kao posljedica izloženosti zračenju. Budući da je CB potencijal BiVO_4 viši od potencijala WO_3 , elektroni prelaze iz BiVO_4 u WO_3 , nakon čega su ekstrahirani do Pt protuelektrode preko vanjskog strujnog kruga, zbog narinutog vanjskog potencijala. Dolazi do reakcije elektrona s O_2 i formiranja O_2 radikala, koji će dodatno oksidirati farmaceutik, smanjujući time brzinu rekombinacije nositelja naboja. Istovremeno, šupljine koje su ostale na VB WO_3 mogu učinkovito migrirati u VB BiVO_4 . [38]

2.5.3. Fenomen savijanja energetske vrpe na granici faza poluvodič/elektrolit

Kada je poluvodič u kontaktu s redoks elektrolitom, dolazi do stvaranja spoja (Schottkyjev spoj) koji uzrokuje promjenu elektrokemijskog potencijala (Fermijevog nivoa) poluvodiča kako bi se postigla ravnoteža na međupovršini poluvodič/elektrolit. Kao posljedica toga dolazi do fenomena *savijanja energetske vrpe* poluvodiča, ovisno o razlici Fermijevog

nivoa poluvodiča i elektrolita. Područje unutar poluvodiča u kojem dolazi do savijanja vrpce naziva se *slaj prostornog naboja* (eng. *Space Charge Layer, SCL*). Spomenuti slaj je područje osiromašeno nositeljima naboja, elektronima u n-tipu odnosno šupljinama u p-tipu poluvodiča. Smanjen broj nositelja naboja u SCL posljedica je njihove reakcije s tvarima u otopini. Na Slici 2.18. shematski su prikazani mogući načini savijanja vrpce, ovisno o primijenjenom vanjskom potencijalu na sustav. [39]



Slika 2.18. Savijanje vrpca za n-tip poludiča za a) pod $E = E_{fb}$, b) $E > E_{fb}$ i c) $E > E_{fb}$ uz zračenje s $h\nu \geq E_{bg}$

Savijanje vrpce važan je fenomen za izbjegavanje rekombinacije jer pogoduje odvajanju elektron-šupljina naboja i dopušta elektronima cirkuliranje kroz sustav, prema katodi. Što je veće područje SCL, dolazi do učinkovitije separacije naboja. Ukoliko je vanjski potencijal jednak potencijalu ravne vrpce (eng. *Flat Band Potential, E_{fb}*) elektroni i šupljine neutralizirani su rekombinacijom, no ne dolazi do savijanja vrpce (Slika 2.18. a)). Djelovanjem potencijala većeg od E_{fb} doći će do savijanja vrpce, odnosno formiranja SCL. Zbog odsutnosti elektrona, višak šupljina ostaje na površini te se vrpca savija prema gore (Slika 2.18 b)). Ako se uz primjenu vanjskog napona, poluvodič osvjetli zračenjem ($h\nu \geq E_{bg}$), kao što je prikazano na Slici 2.18. c), fotogenerirane šupljine na površini dodatno će potaknuti oksidaciju reduciranih molekula (RED) čiji je potencijal negativniji od VB poluvodiča. [37,39]

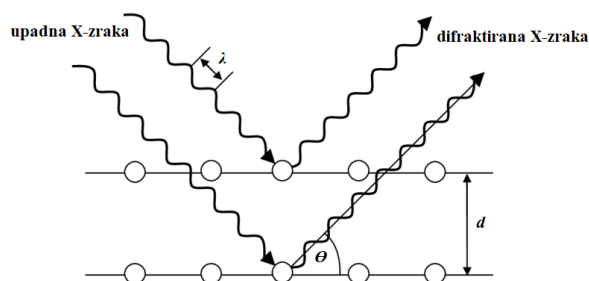
2.6. METODE KARAKTERIZACIJE

2.6.1. Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenska difrakcija praha je analitička metoda za određivanje kemijskog sastava i kristalografskih karakteristika uzorka. Zasniva se na upotrebi rendgenskih (X-zraka) i njihovoj difrakciji, odnosno ogibu. Rendgensko zračenje je vrsta elektromagnetskog zračenja visokih frekvencija i energija. Valna duljina zračenja iznosi oko 10^{-10} m, što odgovara redu veličine razmaka između atoma u kristalu. Stoga, kristalinični uzorci ponašaju se kao „optička rešetka“ za rendgensko zračenje. Kada X-zrake pogode površinu kristala djelomično dolazi do raspršenja na atomima, točnije elektronima koji u interakciji s upadnim zračenjem postaju sekundarni izvori zračenja. Dio X-zraka koji nije raspršen prolazi kroz sljedeći sloj atoma, gdje se ponovno djelomično raspršuje, a djelomično prolazi kroz sljedeći sloj. X-zrake uzrokuju osciliranje elektrona u atomima, frekvencijom ulaznog zračenja. Kako bi došlo do difrakcije X-zrake (Slika 2.19.), uzorak mora biti kristalan, a razmak između slojeva atoma blizu valne duljine zračenja. Kada su zrake, difraktirane na dva različita sloja, u fazi, dolazi do konstruktivne interferencije i difrakcijski uzorak pokazuje izražen vrh difrakcije na difraktogramu. Međutim, ukoliko nisu u fazi, dolazi do destruktivne interferencije. Vrhovi difrakcije pojavljuju se samo ukoliko slijede Braggov zakon, opisan izrazom (9):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (9)$$

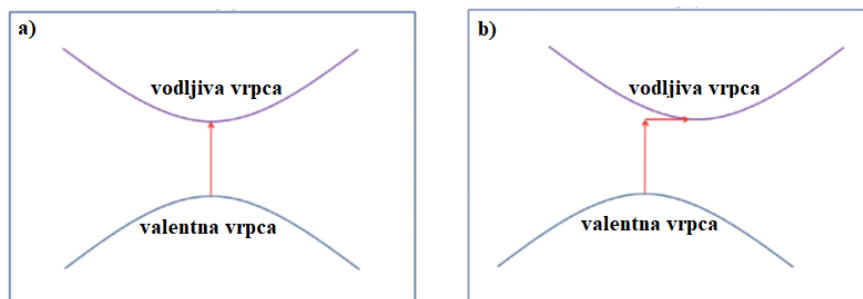
gdje je λ valna duljina elektromagnetskog zračenja, d razmak između susjednih ravnina u kristalu, a θ difrakcijski kut. Budući da je za pojavu difrakcije potrebna vrlo pravilna struktura, difraktiraju samo kristalne čvrste tvari, dok uzorci amorfni materijala ne prikazuju značajan vrh difrakcije. [40]



Slika 2.19. Difrakcija X-zraka na kristalu [41]

2.6.2. Ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija (UV/Vis)

Spektroskopija proučava spektre dobivene zbog energijskih ili strukturnih promjena u atomima i molekulama tvari. Do promjena dolazi nakon međudjelovanja atoma ili molekula s elektromagnetskim zračenjem kako bi se dobili podaci o kvalitativnom i kvantitativnom sastavu analizirane tvari. Ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija (UV/Vis) obuhvaća područje ultraljubičastog zračenja, valnih duljina od 200 nm do 400 nm i područje vidljivog zračenja, valnih duljina od 400 nm do 700 nm. Rezultat mjerenja je ovisnost intenziteta apsorpcije zračenja o valnoj duljini. Pri apsorpciji fotona dolazi do pobude elektrona, odnosno prijelaza elektrona iz VB u CB, pri čemu se u VB stvaraju šupljine. Osim apsorpcije, može doći i do transmisije i refleksije. Do koje će pojave doći, ovisi o energiji fotona, ali i o vrsti i debljini poluvodiča. Do apsorpcije dolazi kada je energija fotona jednaka ili veća od E_g . U prvom slučaju foton ima upravo energiju potrebnu za ekscitaciju, dok u drugom slučaju foton ima više energije, te ekscitirani elektron otpušta razliku energije između energije fotona i E_g u vidu topline, odnosno vibracija kristalne rešetke, ili u vidu fotona, ostajući u energetskom stanju koje odgovara donjem rubu CB. Energija otpuštena u vidu topline, odnosno mehaničkih vibracija često se opisuje fononima, kvantnim kvazičesticama ili kvantima energije oscilacija atoma u kristalnoj rešetci analognima fotonu, kvantu elektromagnetskog titraja. S druge strane, do transmisije će doći ukoliko je energija fotona manja od E_g . Za poluvodiče, UV/Vis spektroskopija prikladna je metoda procjene E_g , budući da ispituje elektronske prijelaze između VB i CB. E_g u apsorpcijskom spektru odgovara točki u kojoj apsorpcija počinje izrazito rasti u odnosu na baznu liniju, budući da to ukazuje na minimalnu količinu energije potrebnu da elektron prijeđe preko zabranjene zone. Nadalje, UV/Vis omogućuje karakterizaciju elektronskog prijelaza kao izravnog ili neizravnog (Slika 2.20.). [42,43,44]



Slika 2.20. Shematski prikaz a) direktnog i b) indirektnog prijelaza elektrona [44]

Izravni prijelaz definira se kao interakcija dvije čestice (elektrona i fotona), a neizravni kao interakcija tri čestice (fotona, elektrona i fonona). U procesu apsorpcije fotona (sudara fotona

i elektrona), osim energije, mora biti očuvan i impuls. U slučaju direktnog prijelaza zabranjene zone elektron može prijeći iz najvišeg energetskeg stanja VB u najniže energetske stanje CB bez promjene impulsa. Međutim, u slučaju indirektnog prijelaza zabranjene zone, pri prijelazu elektrona iz VB u CB mora doći do promjene impulsa elektrona. U tom slučaju je energija potrebna za prijelaz elektrona veća od zabranjene zone. Dakle, kod poluvodiča s direktnim prijelazom zabranjene zone do optičke apsorpcije doći će samo apsorpcijom fotona (Slika 2.20. a)), dok je u slučaju poluvodiča s indirektnim prijelazom zabranjene zone apsorpcija fotona praćena je i emisijom ili apsorpcijom fonona (slika 2.20. b)). U tom slučaju proces se odvija u dva stupnja; elektron najprije prijeđe iz maksimuma VB u jednaku točku hipotetske intermedijarne energijske razine, te potom u minimum CB uz apsorpciju fonona. Pomoću oblika krivulje UV/Vis apsorpcijskog spektra moguće je razlikovati navedene tipove prijelaza. [43,44]

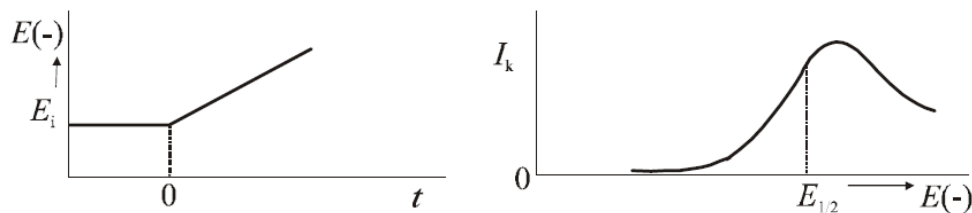
2.6.3. Elektrokemijske metode

2.6.3.1. Linearna voltametrija

Voltametrijske metode pripadaju skupini elektroanalitičkih postupaka kod kojih je signal pobude električni napon. Signal odziva je struja elektrokemijske ćelije koja se mjeri u funkciji narinutog napona, a dobiveni graf naziva se voltamogram. Voltametrija u kojoj se signal pobude mijenja linearno kao funkcija vremena naziva se linearna voltametrija. Uz pretpostavku da je elektrodna reakcija redukcije definirana jednadžbom (10):



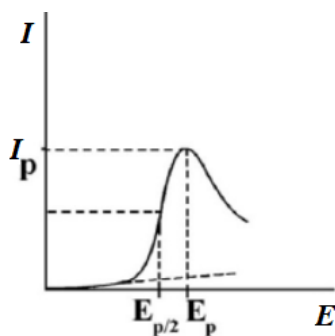
Pri potencijalu radne elektrode, koji je pozitivniji od formalnog elektrodnog potencijala redoks-sustava elektroaktivne vrste (E°), elektrokemijskom ćelijom protječe samo osnovna struja. Negativiranjem potencijala rade elektrode sve bliže potencijalu elektroaktivne vrste, kao što je prikazano na Slici 2.21. (lijevo), brzina elektrodne reakcije redukcije raste. Zbog redukcije čestica na površini elektrode njihova koncentracija opada i dolazi do stvaranja koncentracijskog gradijenta oksidiranog oblika tvari O kao funkcija udaljenosti od elektrode. Kao posljedica razlike u koncentracijama odvija se difuzija oksidiranog oblika tvari O iz mase otopine prema površini elektrode. Istodobno, povećava se koncentracija reducirane vrste na površini elektrode (zbog reakcije redukcije) te dolazi do difuzije reduciranog oblika tvari R od površine elektrode prema masi otopine. [24]



Slika 2.21. Signal pobude (lijevo) i odziva (desno) linearne voltametrije [24]

Porastom vrijednosti potencijala (brzine reakcije), raste i vrijednost struje te pri dovoljno negativnim vrijednostima potencijala dolazi do trenutačne redukcije svih čestica O pristiglih na površinu elektrode difuzijom. Tada je koncentracija O jednaka nuli, te pri tom potencijalu dolazi do maksimalnog toka O iz mase otopine prema površini elektrode što se očituje u strujnom vrhu na voltamogramu (Slika 2.21. (desno)), odnosno maksimalnoj vrijednosti struje odziva. [24]

Na Slici 2.22. prikazan je voltamogram s označenim karakterističnim parametrima koje pružaju informacije o prirodi i koncentraciji analita. Struja je mjerena tijekom cijelog eksperimenta, a rezultirajuća krivulja pokazuje ovisnosti struje o potencijalu. I_p označava maksimalnu vrijednost struje, E_p odgovarajući potencijal za I_p , $E_{p/2}$ potencijal poluvrha, odnosno potencijal pri kojem je zabilježena struja $I_{p/2}$.



Slika 2.22. Voltamogram s karakterističnim parametrima [45]

Položaj strujnog vrha na skali potencijala (E_p) povezan je s E° i stupnjem reverzibilnosti redoks procesa (određujući i oblik vrha $E_p - E_{p/2}$), pruža informacije o prirodi analita. Visina vrha (I_p) pruža informacije o koncentraciji analita, odnosno broju elektrona uključenih u elektrokemijski proces i mogućoj prisutnosti povezanih kemijskih reakcija. Sve dok se potencijal elektrode kreće u području gdje nema prijenosa naboja (od početnog potencijala E_i do rastućeg dijela krivulje strujnog vrha) detektirana je samo mala kapacitivna struja jer promjena potencijala elektrode uzrokuje promjene orijentacija iona i molekula u blizini površine elektrode. Stoga se granica faza elektroda-otopina ponaša kao kondenzator. Međutim, kada potencijal dosegne

vrijednosti u kojima se odvija određena elektrokemijska reakcija, detektira se faradejska struja koja ubrzano raste sve dok se ne postigne maksimum; nakon čega struja opada. [45]

2.6.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (eng. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) je *in situ* tehnika koja se koristi za karakterizaciju materijala, a temelji se na promatranju sustava koji ometa protok struje. Mjerenja se provode primjenom malog sinusnog električnog opterećenja na elektrodama povezanim s uzorkom pri širokom rasponu frekvencija. Na temelju izmjerenog odziva struje izračunava se impedancija kao funkcija frekvencije ili kutne frekvencije primijenjene sinusoidne perturbacije male amplitude. Mjerenja se obično izvode u velikom rasponu frekvencija koje pokrivaju nekoliko dekada, od mHz (ili ponekad čak i μHz) do stotina kHz (ili čak MHz). Tijekom EIS mjerenja ne dolazi do značajnih promjena u sustavu, te se metoda smatra nedestruktivnom. Područje primjene EIS mjerenja vrlo je široko, koristi se kod proučavanja elektrokemijskog dvosloja i kinetike prijelaza naboja (čime se dobiva bolji uvid u mehanizme reakcija i svojstva materijala), u zaštiti od korozije baterija i elektrodepoziciji metala. Nadalje, u proučavanju elektrokatalize u gorivim ćelijama, fotokatalize, elektrokemijskih biosenzora, fotonapona, i solarnih ćelija, sekundarnih baterija i kao alat za optimizaciju elektrokemijskih uređaja. Kod vodljivih polimera pruža uvid u mehanizam prijelaza i skladištenja naboja te proces dopiranja. [46, 47]

U teoriji istosmjerne struje (eng. *Direct Current*, DC) otpor je definiran Ohmovim zakonom prema jednadžbi (11) kao omjer pada napona i struje koja ga uzrokuje prolaskom kroz otpornik:

$$R = \frac{U}{I} \quad (11)$$

Teorija DC specifičan je slučaj izmjenične struje (eng. *Alternative Current*, AC) kada je frekvencija jednaka nuli, a otpornik je jedini element koji ometa tok elektrona. Međutim, u ostalim slučajevima, prema teoriji AC frekvencija nije jednaka nuli, a tok elektrona osim otpornika ometaju kondenzator i zavojnica. U takvim sustavima ukupni otpor definiran je pojmom impedancije (Z) koja obuhvaća i doprinose mehanizama kapacitivnosti i indukcije u promatranom strujnom krugu. [46]

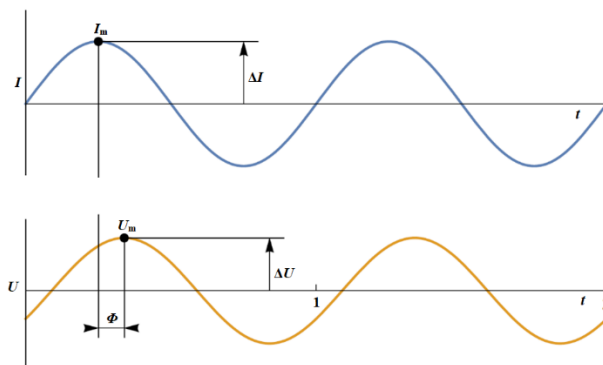
EIS mjerenja temelje se na pomicanju sustava iz stanja ravnoteže za male vrijednosti pobude (12) primjenom izmjeničnog napona (prikazuje se sinusoidalnom funkcijom) male amplitude ($\Delta\tilde{V}$ od 5 mV do 10 mV):

$$U(t) = U_m \sin(\omega t) \quad (12)$$

gdje je E_m amplituda napona, ω kutna frekvencija ($\omega = 2\pi f$), f frekvencija (broj titraja u sekundi) i t vrijeme. S obzirom da je signal pobude relativno malih vrijednosti, sustav se može smatrati linearnim, te je strujni odziv također sinusoidalan, iste frekvencije no pomaknut u fazi za fazni kut (Φ) i različite amplitude. Signal odziva definiran je jednadžbom (13):

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \Phi) \quad (13)$$

gdje je I_m amplituda struje a Φ fazni kut. Na Slici 2.23. prikazan je grafički prikaz ulaznog i signala odziva. [46,47]



Slika 2.23. Grafički prikaz ulaznog signala (dolje) i signala odziva (gore) pri istoj frekvenciji u vremenu t [47]

Uvrštavanjem jednadžbi (12) i (13) u Ohmov zakon (11) dobiven je izraz za impedanciju strujnog kruga (14):

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_m \sin(\omega t)}{I_m \sin(\omega t + \Phi)} = Z_m \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Phi)} \quad (14)$$

Korištenjem Eulerove relacije (15):

$$\exp(j\Phi) = \cos\Phi + j\sin\Phi \quad (15)$$

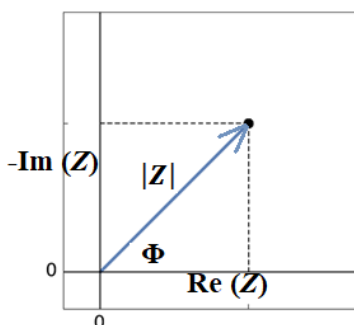
impedanciju je moguće izraziti kao kompleksni broj (16), koji se sastoji od realne (Z_{Re}) i imaginarne (Z_{Im}) komponente, koje se mogu prikazati u kompleksnoj ravnini (Slika 2.24.):

$$Z = \frac{U}{I} = Z_m(\cos\Phi + j\sin\Phi) = |Z|(\cos\Phi + jsin\Phi) = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad (16)$$

gdje je $j = \sqrt{-1}$, kompleksni broj, a $|Z| = \sqrt{(Z_{Im})^2 + (Z_{Re})^2}$, apsolutna vrijednost, odnosno modul impedancije.

Fazni kut pomaka definiran je izrazom (17):

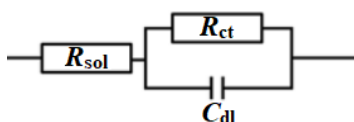
$$\tan\Phi = \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \quad (17)$$



Slika 2.24. Grafički prikaz impedancije kao vektora u kompleksnoj ravnini [47]

Realna i imaginarna komponenta impedancije računaju se određivanjem faznog pomaka i promjene amplitude pri različitim frekvencijama. Tipični prikazi podataka impedancijskih spektara su Nyquistov i Bodeov prikaz. Nyquistov prikaz predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije o realnoj (Z_{Im} vs. Z_{Re}). Bodeov prikaz je dvostruki prikaz koji predstavlja ovisnost logaritma modula impedancije o logaritmu frekvencije ($\log |Z|$ vs. $\log f$), odnosno faznog kuta o logaritmu frekvencije ($-\Phi$ vs. $\log f$). [46]

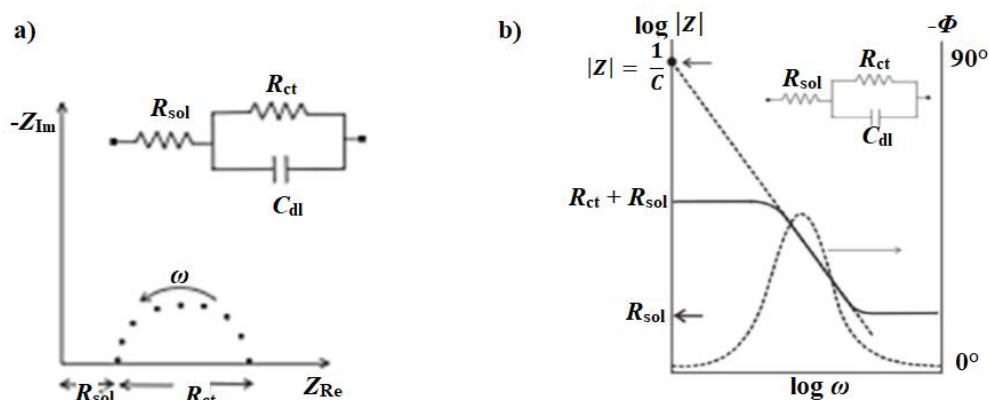
S obzirom da se svaki elektrokemijski sustav može prikazati pomoću ekvivalentnog strujnog kruga, na Slici 2.25. prikazan je ekvivalentni strujni krug granice faza elektroda/elektrolit.



Slika 2.25. Grafički prikaz ekvivalentnog strujnog kruga granici faza elektroda/elektrolit [46]

Prikazani strujni krug sastoji se od serijskog spoja otpornika R_{sol} i paralelnog spoja otpornika R_{ct} s kondenzatorom C_{dl} . R_{sol} predstavlja otpor elektrolita (otopine) prolasku struje, C_{dl} predstavlja elektrokemijski dvosloj na granici faza, a R_{ct} opisuje prijelaz naboja na granici faza

elektroda/elektrolit. Nyquistov prikaz (a) i Bodeov prikaz (b) opisanog ekvivalentnog kruga prikazani su na Slici 2.26. [46]

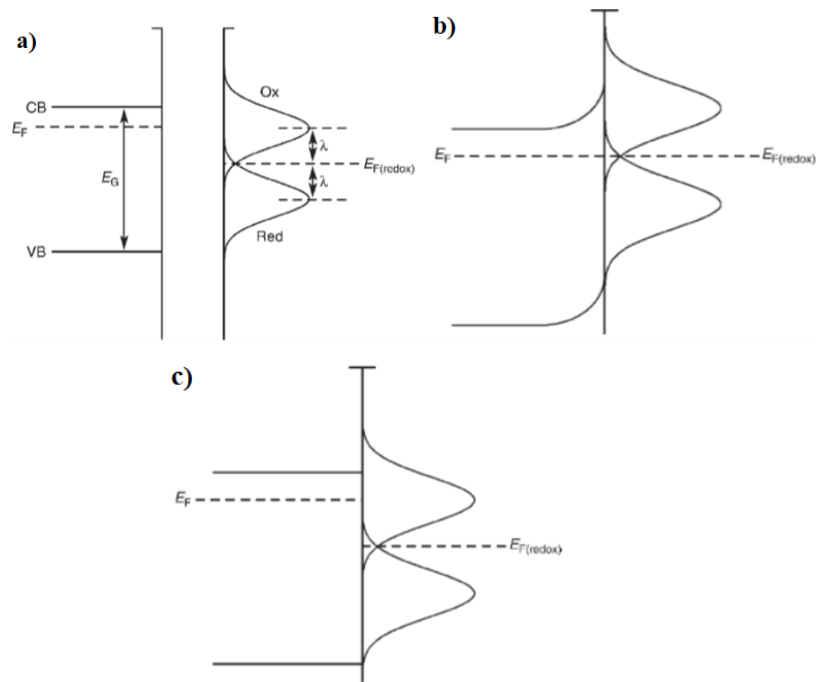


Slika 2.26. Shema Nyquistovog (a) i Bodeovog (b) prikaza za ekvivalentni električni krug granice faza elektroda/elektrolit

2.6.3.3. Mott-Schottky analiza

Flat-band potencijal jedan je od ključnih parametara koji se koristi u procjeni učinkovitosti fotoelektrode. Njegovo određivanje također može pomoći u procjeni položaja VB i CB u novo-sintetiziranim materijalima. *Flat-band* potencijal poluvodiča je potencijal pri kojemu ne dolazi do formiranja osiromašenog sloja (SCL) na međupovršini poluvodič/elektrolit, odnosno ne dolazi do savijanja energetske vrpce poluvodiča. Jedna od metoda koja se koristi za određivanje *flat-band* potencijala je Mott-Schottky analiza koja uključuje mjerenje kapaciteta električnog dvosloja na međupovršini poluvodič/elektrolit. [39,48]

Dijagrami energetske razine za poluvodič n-tipa i redoks par u otopini elektrolita prikazani su na Slici 2.27., gdje VB označava granicu valentne vrpce, CB granicu vodljive vrpce, E_g energiju zabranjene zone, E_F Fermijev nivo poluvodiča, a $E_{F(\text{redoks})}$ Fermijev nivo redoks para u elektrolitu.



Slika 2.27. Shematski prikaz poluvodiča n-tipa koja prikazuje i redoks stanja u otopini čija je gustoća prikazana Gaussovom raspodjelom (a); elektronske ravnoteže između poluvodiča n-tipa i redoks para u otopini (b); energetskih stanja pri flat-band potencijalu poluvodiča (c) [49]

Kada poluvodič n-tipa dođe u kontakt s redoks parom u elektrolitu, E_F veća je u odnosu na $E_{F(\text{redoks})}$ (Slika 2.27. a)). Uspostavljanje ravnoteže moguće je postići prijelazom elektrona iz poluvodiča na oksidans u elektrolitu, sve dok se Fermijevi nivoi ne izjednače (Slika 2.27. b)). Kao posljedica prijelaza negativnog naboja s poluvodiča, njegova površina postaje pozitivno nabijena, zbog viška pozitivnog naboja. Novonastala pozitivno nabijena površina poluvodiča, uravnotežena je s negativnim slojem naboja u elektrolitu, te dolazi do formiranja sloja prostornog naboja, SCL na međupovršini i savijanja vrpce u poluvodiču. U SCL nastaje jako električno polje, neophodno za razdvajanje fotoekscitiranih elektrona i šupljina. Primjena vanjskog napona na sustav uzrokuje razdvajanje Fermijevih nivoa poluvodiča i redoks para u elektrolitu, stoga će i stupanj savijanja vrpce mijenjati ovisno o primijenjenom naponu. Kada je primijenjeni napon takav da više ne dolazi do savijanja vrpce ili SCL (Slika 2.27. c)), tada je poluvodič na *flat-band* potencijalu.

Pri uvjetima prikazanim na Slici 2.27. a), kada je $E_F > E_{F(\text{redoks})}$ Mott–Schottkyjevom jednadžbom moguće je odrediti *flat-band* potencijal poluvodiča. Kako bi se odredio flat-band potencijal, polazna točka je Poissonova jednadžba (18) u jednoj dimenziji koja opisuje odnos između gustoće naboja, ρ i razlike potencijala, φ :

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (18)$$

gdje je x udaljenost od površine poluvodiča, ε_0 permitivnost vakuuma, a ε dielektrična konstanta poluvodiča. Korištenjem Boltzmannove raspodjele za opis distribucije elektrona u sloju prostornog naboja i Gaussovog zakona koji povezuje električno polje kroz međupovršinu s nabojem sadržanim u tom području, rješavanjem Poissonova jednadžbe dobiva se Mott–Schottkyjeva jednadžba (19):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{\text{FB}} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (19)$$

gdje je C kapacitet međupovršine, A površina, N_D koncentracija donora, E primijenjeni napon, k_B Boltzmannova konstanta, T apsolutna temperatura i e naboj elektrona. Stoga, iz linearnog dijela ovisnosti C^{-2} o E ekstrapolacijom na x os moguće je odrediti potencijal flat-band potencijala poluvodiča, prikazano jednadžbom (20):

$$E = E_{\text{FB}} + \frac{k_B T}{e} \quad (20)$$

Također, moguće je odrediti i N_D iz nagiba pravca, ukoliko su poznate vrijednosti ε i A . [49]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Tijekom provođenja eksperimentalnog dijela ovog rada korištene su sljedeće kemikalije:

- NH_3 otopina, 25%, p.a. čistoće, Kemika
- Na_2SO_4 , p.a. čistoće, Lach-Ner s.r.o.
- Etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA),
- $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, p.a. čistoće, BDH Prolabo
- HCl , 37%, p.a. čistoće, BDH Prolabo
- NaCl , krist., p.a. čistoće, Kemika
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%, p.a. čistoće, Alfa Aesar
- Amoksicilin, 96%, Acros Chemicals

3.2. APARATURA

Tijekom provođenja eksperimentalnog dijela ovog rada korištena je sljedeća aparatura:

- Digitalna vaga RADWAG (PS600.R2)
- Digitalna vaga KERN (ALJ220-5DNM)
- Sušionik Instrumentaria (ST-01/02)
- Chemat Technology Spin-Coater (KW-4A)
- Multifunkcionalna laboratorijska centrifuga Nuve (NF 800)
- Magnetna miješalica Labware (uniSTIRRER 2)
- LED lampa (COB, 50 W, 4400 lm, 6000K)
- UV lampa ((Pen-Ray 90-0019-01, 365 nm)
- Osobno računalo s programom EC-Lab
- Potenciostat BioLogic Science Instruments (SP-150)
- Elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom:
Radna elektroda: FTO stakalce s nanesenim fotoaktivnim materijalom (WO_3 , sloj BiVO_4 nanesen na sloj WO_3 ($\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$), homogena smjesa, WO_3 i BiVO_4 ($\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$))
Protuelektroda: Pt pločica
Referentna elektroda: zasićena kalomel elektroda (ZKE)

- Elektrokemijska ćelija s dvoelektrodnim sustavom:
 Radna elektroda: (WO_3 , sloj BiVO_4 nanesen na sloj WO_3 ($\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$),
 homogena smjesa, WO_3 i BiVO_4 ($\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$))
 Protuelektroda: Pt pločica



Slika 3.1. Troelektrodni sustav korišten za karakterizaciju fotoelektroda (lijevo);
 dvoelektrodni sustav korišten za provođenje fotoelektrokatalize (desno)



Slika 3.2. UV lampa (lijevo); LED lampa (desno) korištene tijekom fotoelektrokemijskih
 mjerenja

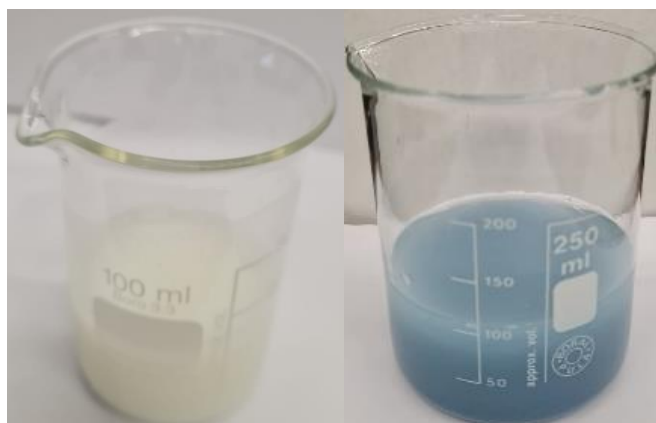


Slika 3.3. Spin-coater korišten za imobilizaciju fotokatalizatora na supstrat (lijevo); potencijostat (desno)

3.3. IZRADA FOTOELEKTRODA

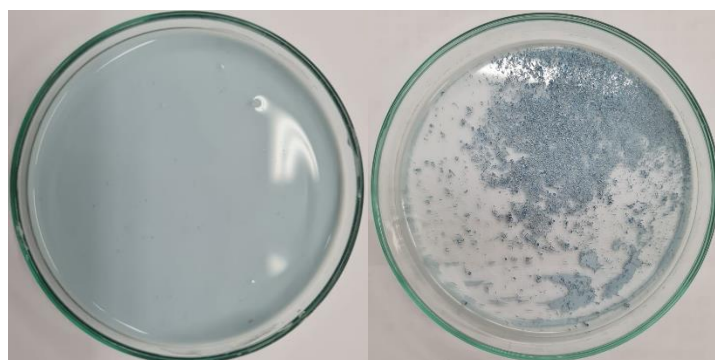
3.3.1. Hidrotermalna sinteza WO₃ fotokatalizatora

Prah WO₃ fotokatalizatora sintetiziran je hidrotermalnom metodom, kao prekursori korišteni su EDTA i volframova sol Na₂WO₄ · 2 H₂O. Pripremljene su dvije otopine. Otopina 1 priređena je otapanjem Na₂WO₄ · 2 H₂O u redestiliranoj vodi. Bistra 0,55 mol dm⁻³ otopina soli zakiseljavana je postepenim dodavanjem 3 mol dm⁻³ otopine HCl do pH vrijednosti 1,1, uz konstantno miješanje. Dodatak HCl otopina je poprimila blijedožuto obojenje. Otopina 2 priređena je otapanjem EDTA u redestiliranoj vodi, uz dodatak NH₄OH. Dobivena otopina EDTA koncentracije 0,11 mol dm⁻³ dodana je otopini 1. U pomiješane otopine dodan je Na₂SO₄ te odgovarajuća količina 3 mol dm⁻³ HCl kako bi se postigao pH = 1,1; uz konstantno miješanje. Dobivena otopina (Slika 3.4. (lijevo)) dodana je u autoklav te stavljena u prethodno zagrijani sušionik na temperaturu od 180 °C tijekom 12 sati. Nakon reakcije dobivena otopina bila je pastelno plave boje (Slika 3.4. (desno)).



Slika 3.4. Pripremljena otopina prije (lijevo) i nakon reakcije u autoklavu (desno)

Slijedilo je ispiranje otopine redestiliranom vodom i etanolom te centrifugiranje kako bi se istaložio WO_3 , prikazan na Slici 3.5. (lijevo). Dobiveni talog sušen je u prethodno zagrijanom sušioniku na temperaturi od $60\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 12 sati. Nakon usitnjavanja u tarioniku, ukupna masa WO_3 praha (Slika 3.5. (desno)) iznosila je 2,56 g.



Slika 3.5. WO_3 talog prije sušenja (lijevo); WO_3 prah nakon sušenja (desno)

3.3.2. Imobilizacija $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotokatalizatora na supstrat

Materijal za fotoelektrode pripremljen je sol-gel metodom, nakon čega je imobiliziran na električki vodljiva FTO (eng. *Fluorine-doped Tin Oxide*) stakalca metodom rotacijskog nanošenja (eng. *spin-coating*). Korišteni su WO_3 prah čija je sinteza opisana i već prije sintetiziran prah BiVO_4 [50], prikazani na Slici 3.6.



Slika 3.6. WO_3 prah (lijevo); BiVO_4 prah (desno)

Izrađene su fotoelektrode čistog WO_3 (jedan sloj) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ dvoslojne strukture (najprije je nanesen jedan sloj WO_3 , potom jedan sloj BiVO_4), te $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ homogena smjesa, na način da su WO_3 i BiVO_4 prah pomiješani i naneseni kao jedan sloj na FTO stakalce. Na Slici 3.7. prikazane su fotoelektrode čistog WO_3 i $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ dvoslojne strukture.



Slika 3.7. WO_3 fotoelektroda (lijevo); $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektroda dvoslojne strukture (desno)

Površine svih izrađenih elektroda iznosile su 2 cm^2 a volumen suspenzije koja je nanesena rotacijskim oblaganjem $200 \mu\text{L}$. Nakon nanošenja svakog pojedinog sloja elektrode su sušene na temperaturi od $200 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 2 sata.

3.4. PRIPREMA OTOPINA

Pripremljene su sljedeće otopine:

- Otopina natrijevog klorida koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ pripremljena je otapanjem stehiometrijske količine NaCl u redestiliranoj vodi u odmjernoj tikvici. Otopina je korištena kao elektrolit tijekom elektrokemijske karakterizacije fotoelektroda.
- Otopina natrijevog sulfata koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ pripremljena je otapanjem stehiometrijske količine Na_2SO_4 u redestiliranoj vodi u odmjernoj tikvici. Otopina je korištena kao elektrolit tijekom elektrokemijske karakterizacije fotoelektroda.
- Otopina amoksicilina koncentracije $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ u NaCl pripremljena je otapanjem stehiometrijske količine farmaceutika u otopini NaCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ u odmjernoj tikvici. Otopina je korištena za fotoelektrokemijsku razgradnju farmaceutika.
- Otopina amoksicilina koncentracije $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ u Na_2SO_4 pripremljena je otapanjem stehiometrijske količine farmaceutika u otopini Na_2SO_4 koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ u odmjernoj tikvici. Otopina je korištena za fotoelektrokemijsku razgradnju farmaceutika.

3.5. KARAKTERIZACIJA FOTOELEKTRODA

3.5.1. Karakterizacija fotoelektroda elektrokemijskim metodama

Elektrokemijska karakterizacija fotoelektroda provedena je u troelektrodnom sustavu u kojem su kao radne elektrode korištene fotoelektrode WO_3 , $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ homogena smjesa ili $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ dvoslojne strukture, kao protuelektroda korištena je platinska pločica, a kao referentna elektroda, zasićena kalomel elektroda (ZKE). Za provođenje mjerenja, otopine NaCl i Na_2SO_4 koncentracija $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ korištene su kao elektroliti. Površina radnih elektroda na kojoj su se odvijale reakcije iznosila je 1 cm^2 . Karakterizacija WO_3 fotoelektroda provedena je uz UV i LED izvor zračenja, za karakterizaciju kompozitnih fotoelektroda korišten je isključivo LED izvor zračenja. Karakterizacija je provedena mjerenjem potencijala otvorenog kruga (OCP), primjenom linearne voltometrije (LSV), elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) te Mott-Schottky analize (MS).

3.5.1.1. Potencijal otvorenog kruga

Promjena potencijala otvorenog kruga radnih fotoelektroda praćena je tijekom devedeset minuta. Snimana su uglavnom dva do tri ciklusa neosvijetljena/osvijetljena fotoelektroda.

3.5.1.2. Linearna voltametrija

Linearna polarizacija fotoelektroda mjerena je u prisutstvu i odsutstvu izvora zraćenja. Prije početka ispitivanja elektroda je 15 sekundi održavana na potencijalu od - 0,5 V. Mjerenja su provedena pri sljedećim uvjetima:

- Brzina promjene potencijala: 20 mV s⁻¹
- Početni potencijal: - 0,5 V
- Konačni potencijal: 1,5 V

3.5.1.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su pri naponu $E_{WE} = 0 \text{ V}$ vs. E_{OC} (potencijal otvorenog kruga), odnosno $E_{WE} = 0,5 \text{ V}$ vs. E_{REF} (potencijal referentne ZKE elektrode) u sljedećim uvjetima:

- Područje frekvencija: od 20 mHz do 100 kHz
- Amplituda pobude potencijala: $\pm 5,0 \text{ mV}$

3.5.1.4. Mott-Shottky analiza

Mott-Shottky analiza provedena je u sljedećim uvjetima:

- Raspon potencijala: od 1,0 V do - 0,5 V
- Frekvencija: 1 kHz
- Amplituda pobude potencijala: $\pm 5,0 \text{ mV}$

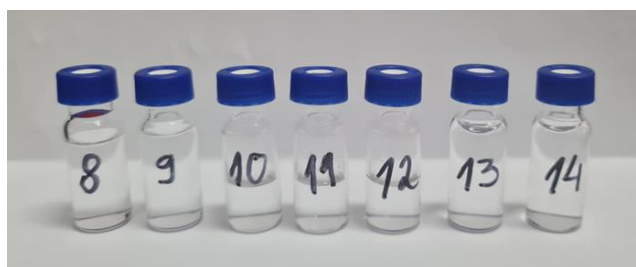
3.6. FOTOELEKTROKEMIJSKA RAZGRADNJA AMOKSICILINA

3.6.1. Kronoamperometrija

Metodom kronoamperometrije proveden je proces fotoelektrokemijske razgradnje amoksicilina. Mjerenja su provedena u dvoelektrodnom sustavu u kojem su kao radne elektrode korištene fotoelektrode WO_3 , $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ homogena smjesa ili $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ dvoslojne strukture, a kao protuelektroda korištena je platinska pločica. Mjerenja su provedena u otopinama amoksicilina koncentracije $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ u otopini NaCl , odnosno Na_2SO_4 koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Reakcije su provedene pri potencijalu od $0,8 \text{ V}$ tijekom devedeset minuta, uz konstantno miješanje. Za razgradnje provedene s WO_3 fotoelektrodama korištena je UV lampa kao izvor svjetlosti, dok je za reakcije s kompozitnim fotoelektrodama korišten LED izvor zračenja.

3.6.2. HPLC analiza

Učinkovitost degradacije amoksicilina, odnosno promjene koncentracija farmaceutika tijekom fotoelektrokatalize određene su HPLC analizom. Za svaku razgradnju uzeto je 7 uzoraka u određenim vremenskim intervalima. Prva dva uzorka uzeta iz otopine amoksicilina služili su kao početne, referentne vrijednosti koncentracija. Trideset minuta nakon stabilizacije sustava uzet je treći uzorak ($t = 0 \text{ min}$), neposredno prije pokretanja mjerenja i paljenja izvora zračenja. Četvrti i peti uzorak uzimani su svakih trideset minuta, šesti i sedmi uzorak uzeti su iz reakcijske smjese nakon fotoelektrokatalize ($t = 90 \text{ min}$). Volumeni uzoraka 1,2,6 i 7 iznosili su 1 mL . U uzorke 3,4 i 5 čiji su volumeni iznosili $500 \mu\text{L}$ dodano je $200 \mu\text{L}$ redestilirane vode do ukupnog volumena od $700 \mu\text{L}$ (Slika 3.8.).



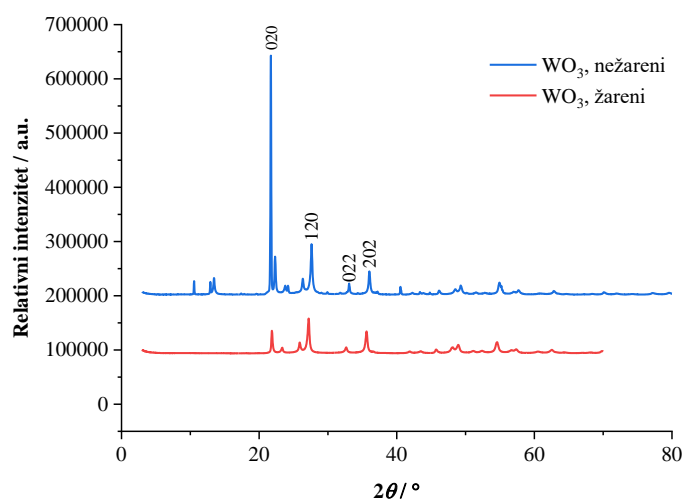
Slika 3.8. Uzorci otopina amoksicilina za HPLC analizu

4. REZULTATI

4.1. KARAKTERIZACIJA FOTOELEKTRODA

4.1.1. Karakterizacija rendgenskom difrakcijom (XRD)

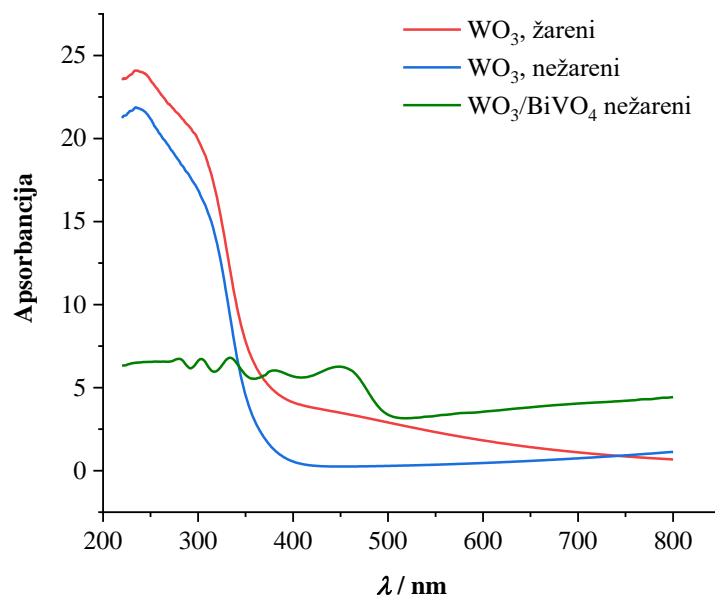
Rendgenskom difrakcijom praha određene su kristalografske karakteristike uzoraka. Na **Slici 4.1.** prikazani su difraktogram nežarenog i žarenog WO_3 praha na 350 °C snimljeni u području 2θ u području od 0 do 80 ° pri $T = 22 \pm 2\text{ °C}$.



Slika 4.1. Difraktogram nežarenog i žarenog WO_3 praha snimljeni u području 2θ u području od 0 do 80 °

4.1.2. Karakterizacija ultraljubičastom/vidljivom spektroskopijom (UV/Vis)

Metodom UV/Vis spektroskopije određena su optička svojstva uzorka žarenog WO_3 pri $350\text{ }^\circ\text{C}$ i nežarenog WO_3 , te nežarenog $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ snimljeni u području valnih duljina od 800 do 220 nm pri $T = 22 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. Snimljeni UV/Vis spektri, ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini prikazani su na **Slici 4.2**.

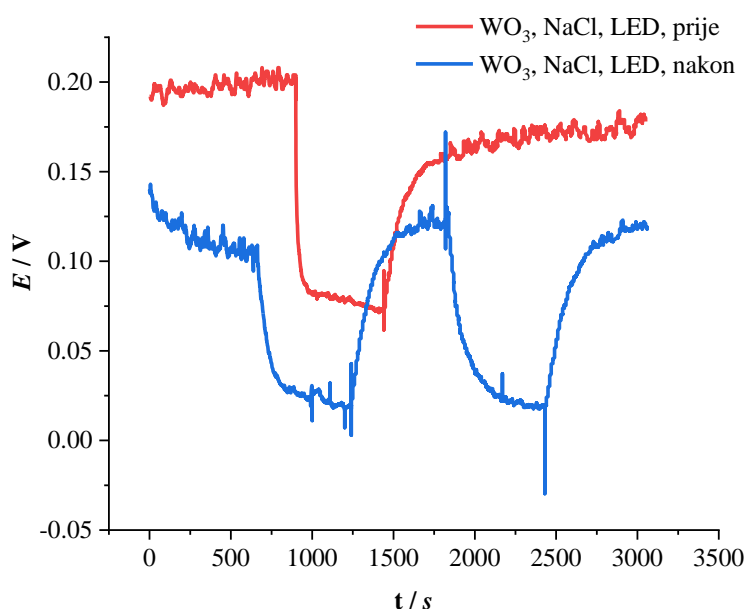


Slika 4.2. UV/Vis spektri za uzorke žarenog i nežarenog WO_3 i nežarenog $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ praha snimljeni u području valnih duljina od 800 do 220 nm

4.1.3. Karakterizacija elektrokemijskim metodama

4.1.3.1. Potencijal otvorenog kruga

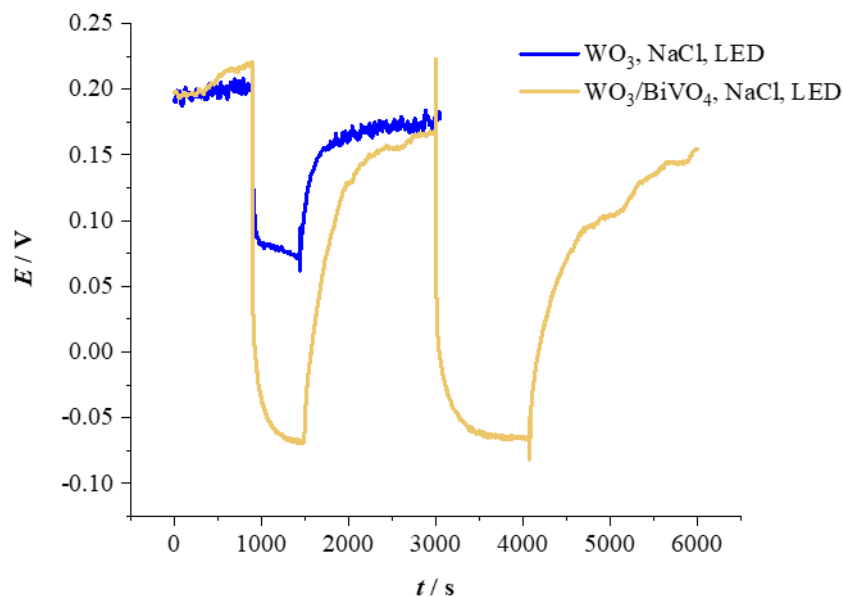
Na **Slici 4.3.** prikazana je promjena potencijala otvorenog kruga za WO_3 fotoelektrodu. Praćen je potencijal otvorenog kruga WO_3 elektrode uz elektrolit $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl . Primjećuje se značajna promjena potencijala prilikom izlaganja fotoelektrode vidljivom svjetlu. Uključivanjem LED svjetla postignuta je razlika u potencijalu otvorenog kruga od $\sim 150 \text{ mV}$ za fotoelektrodu prije mjerenja i $\sim 100 \text{ mV}$ za fotoelektrodu nakon mjerenja. Elektroda pokazuje dobru stabilnost i reproducibilnost.



Slika 4.3. Promjena potencijala otvorenog kruga za WO_3 fotoelektrodu izlaganjem LED svjetlu prije i nakon provedenog većeg broja mjerenja; mjerenja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl

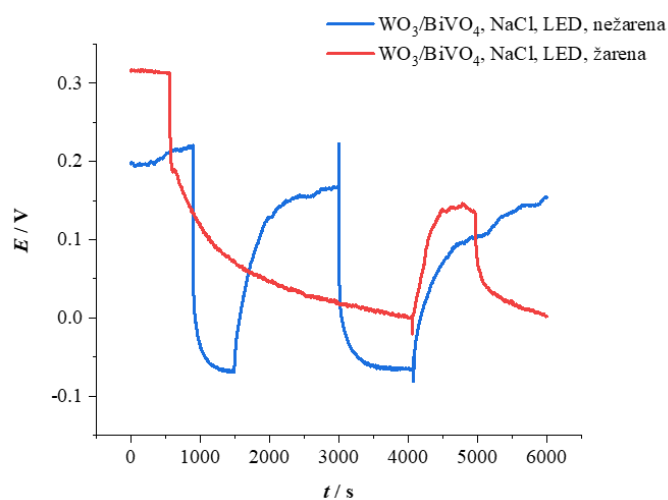
Na **Slici 4.4.** uspoređeni su potencijali otvorenog kruga čiste WO_3 fotoelektrode i $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ kompozita dvoslojne strukture uz elektrolit $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl . Na grafu je vidljivo da značajno veću promjenu potencijala otvorenog kruga pokazuje $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektroda. Osvjetljavanjem elektroda LED svjetlom formiraju se parovi elektron-šupljina, pri čemu se šupljine generiraju na površini elektrode, dok elektroni odlaze prema FTO elektrodi, zbog čega elektroda poprima negativniji potencijal. Negativniji potencijal kompozita

dvoslojne strukture u odnosu na čisti WO_3 ukazuje na generiranje većeg broja parova elektron-šupljina.



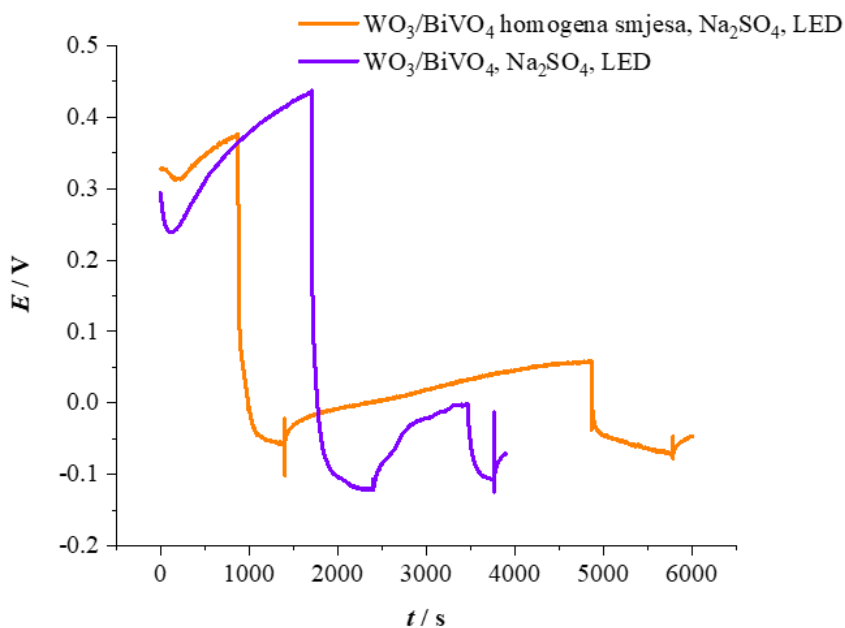
Slika 4.4. Promjena potencijala otvorenog kruga za WO_3 fotoelektrodu i fotoelektrodu $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ kompozita dvoslojne strukture fotoelektrode, izlaganjem LED svjetlu; mjerenja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl

Na **Slici 4.5.** uspoređeni su potencijali otvorenog kruga žarene i nežarene fotoelektrode $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ kompozita dvoslojne strukture. Mjerenja su provedena u elektrolitu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl , izlaganjem LED svjetlu. Rezultati pokazuju veću razliku potencijala za žarenu fotoelektrodu, no bolju stabilnost nežarene fotoelektrode.



Slika 4.5. Promjena potencijala otvorenog kruga za $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektrodu izlaganjem LED svjetlu, prije i nakon žarenja; mjerenja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl

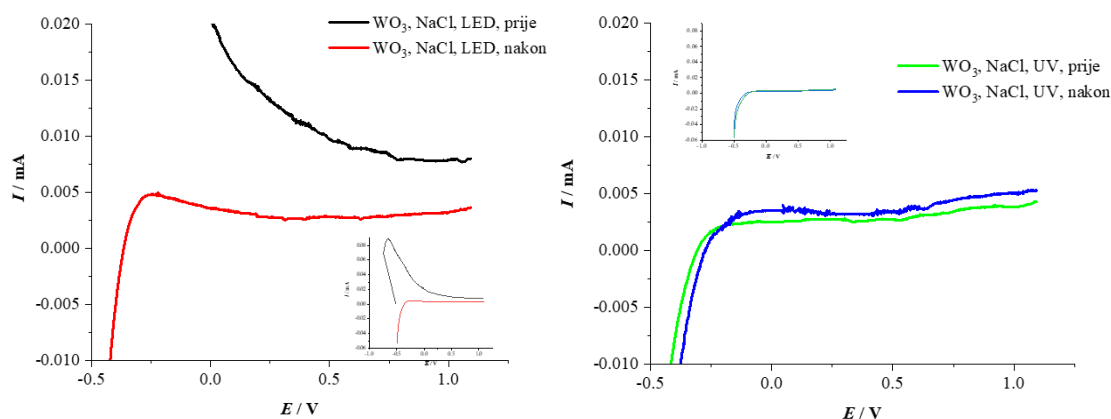
Na **Slici 4.6.** prikazana je promjena potencijala otvorenog kruga s vremenom za $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ kompozitnu fotoelektrodu dvoslojne strukture i fotoelektrodu homogene smjese $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ uz $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 elektrolit. Na grafu je vidljivo da veće vrijednosti potencijala otvorenog kruga pokazuje dvoslojna $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektroda, odnosno da pokazuje veću fotoaktivnost.



Slika 4.6. Promjena potencijala otvorenog kruga za $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ kompozitnu fotoelektrodu dvoslojne strukture i fotoelektrodu homogene smjese $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ izlaganjem LED svjetlu; mjerenja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2SO_4

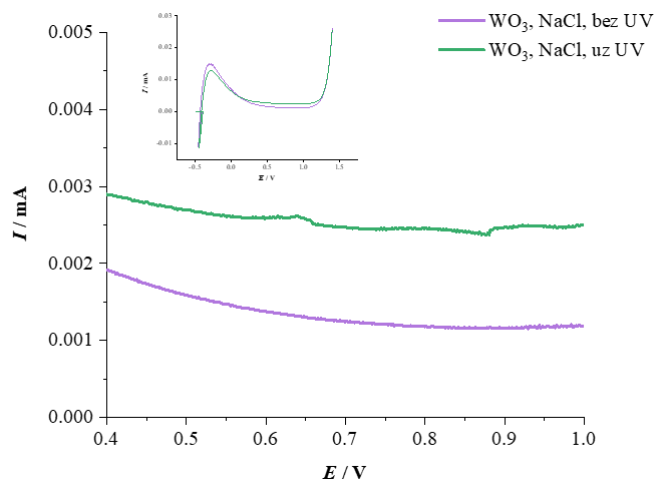
4.1.3.2. Linearna voltametrija

Na **Slici 4.7.** prikazani su voltamogrami za osvijetljene WO_3 fotoelektrode prije i nakon većeg broja provedenih elektrokemijskih mjerenja. Na grafu (**lijevo**) prikazani su voltamogrami LED osvijetljene fotoelektrode, dok su na grafu (**desno**) prikazani voltamogrami za UV osvijetljenu WO_3 fotoelektrodu, prije i nakon većeg broja provedenih elektrokemijskih mjerenja. Fotostruje su izraženije pod djelovanjem LED svjetla, kao i njihovo smanjenje nakon provedenog niza mjerenja, u odnosu na iznose prije provedenog niza mjerenja. Nadalje, voltamogram elektrode osvijetljene LED svjetlom, snimljen prije provedenih analiza pokazuje značajan strujni vrh pri potencijalu oko $-0,6$ V. Mjerenja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl prije i nakon većeg broja ispitivanja elektrokemijskim metodama



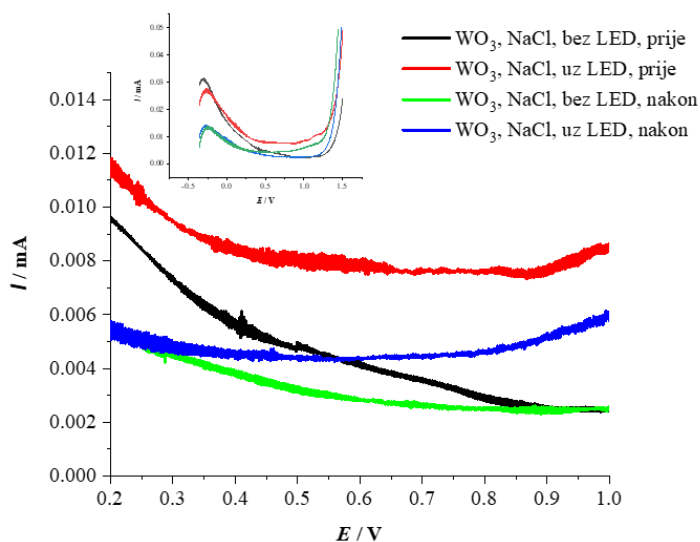
Slika 4.7. Voltamogrami zabilježeni za WO_3 fotoelektrodu izlaganjem LED svjetlu prije i nakon provedenog većeg broja mjerenja (lijevo); Voltamogrami zabilježeni za WO_3 fotoelektrodu izlaganjem UV svjetlu prije i nakon provedenog većeg broja mjerenja; mjerenja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl

Na **Slici 4.8.** prikazani su voltamogrami za neosvijetljenu i UV osvijetljenu WO_3 fotoelektrodu u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl. Praćen je odziv struje prilikom promjene potencijala u intervalu od $-0,5$ V do $1,5$ V. Vidljivo je da su struje kod UV osvijetljene fotoelektrode veće, u odnosu na neosvijetljenu, što ukazuje na dobru fotoaktivnost WO_3 . Na oba voltamograma zabilježen je strujni vrh u području oko $-0,25$ V. Strujni vrh je nešto manji u slučaju neosvijetljene elektrode.



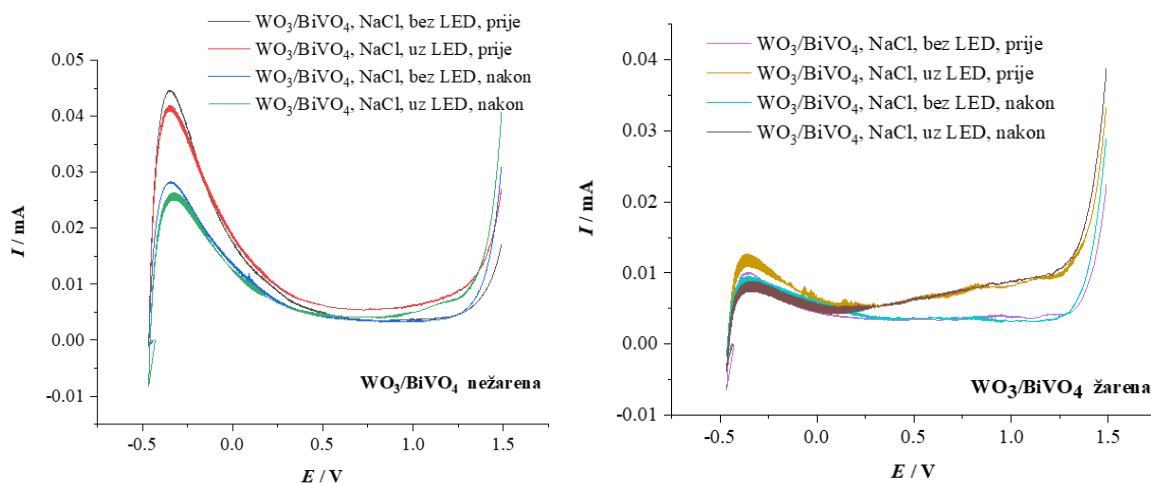
Slika 4.8. Voltamogrami zabilježeni za WO_3 fotoelektrodu bez i sa primjenom UV svjetla; mjerenja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl

Na **Slici 4.9.** prikazani su voltamogrami za neosvijetljenu i LED osvijetljenu WO_3 fotoelektrodu prije i nakon većeg broja provedenih elektrokemijskih mjerenja. Na grafu se uočavaju dva niza mjerenja, ona provedena prije karakterizacije elektrokemijskim metodama gdje je fotostruja kod $0,6 \text{ V}$ iznosila $\sim 5 \mu\text{A}$, dok je nakon mjerenja kod $0,6 \text{ V}$ iznosila dvostruko manje, odnosno $\sim 2 \mu\text{A}$. Kod svih voltamograma zabilježen je strujni vrh u području oko $-0,25 \text{ V}$. Strujni vrh se značajno smanjio nakon provedene karakterizacije elektrokemijskim metodama.



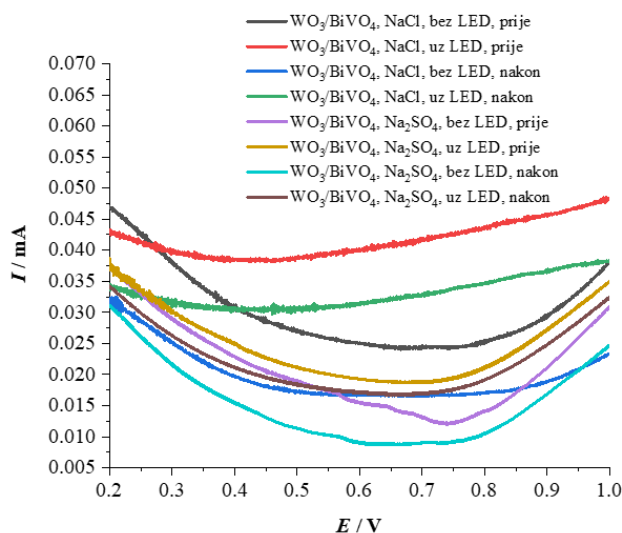
Slika 4.9. Voltamogrami zabilježeni za WO_3 fotoelektrodu bez i sa primjenom LED svjetla; prije i nakon provedenog većeg broja mjerenja; mjerenja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl

Na **Slici 4.10.** prikazani su voltamogrami zabilježeni za $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ kompozitnu fotoelektrodu dvoslojne strukture prije i nakon većeg broja provedenih elektrokemijskih mjerenja. Na grafu (**lijevo**) prikazani su voltamogrami nežarene fotoelektrode, dok su na grafu (**desno**) prikazani voltamogrami žarene fotoelektrode na $350\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 2 sata. Na oba grafa vidljivo je da su fotostruje ($0,4\text{ V}$ - $1,25\text{ V}$) podijeljene u dvije skupine, manje struje odgovaraju mjerenjima bez prisutnosti LED osvjetljenja, dok su one veće zabilježene za osvjetljenu elektrodu, što ukazuje na dobru fotoaktivnost kompozitne elektrode. Veće fotostruje pokazuje fotoelektroda nakon žarenja. Na oba grafa postoje strujni vrhovi u području oko $-0,25\text{ V}$, no znatno su izraženiji u slučaju nežarene fotoelektrode. Zapaža se također da je vrh veći bez osvjetljenja. Na grafičkom prikazu rezultata mjerenja provedenih za žarenu elektrodu, vrijednosti fotostruja prije i nakon većeg broja provedenih elektrokemijskih mjerenja uglavnom se preklapaju, što ukazuje na stabilnost fotoelektrode.



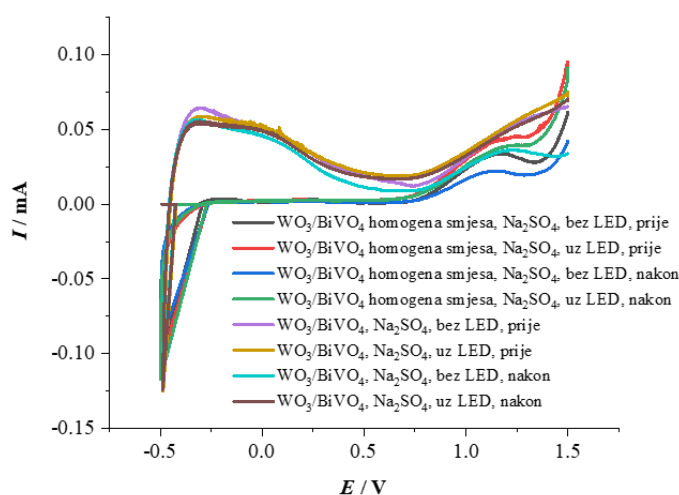
Slika 4.10. Voltamogrami zabilježeni za $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ kompozitnu fotoelektrodu dvoslojne strukture bez i sa izlaganjem LED svjetlu, prije i nakon provedenog većeg broja mjerenja; mjerenja su provedena za nežarenu (lijevo) i žarenu fotoelektrodu (desno); mjerenja su provedena u $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl

Na **Slici 4.11.** prikazani su voltamogrami zabilježeni za $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektrodu dvoslojne strukture prije i nakon većeg broja ispitivanja elektrokemijskim metodama, uz elektrolite $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, odnosno $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 . Sva mjerenja ukazuju na fotoaktivnost elektrode, razlike u vrijednostima struja sa i bez prisutnosti LED osvjetljenja kod $0,6\text{ V}$ kreću se u intervalu od 4 do $15\text{ }\mu\text{A}$, utjecaj otapala (NaCl ili Na_2SO_4) nije značajan. Sa prikaza se također uočava da se fotoaktivnost smanjuje tijekom ispitivanja fotokatalizatora.



Slika 4.11. Voltamogrami zabilježeni za $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ kompozitnu fotoelektrodu dvoslojne strukture bez i sa izlaganjem LED svjetlu, prije i nakon provedenog većeg broja mjerenja; mjerenja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl te u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2SO_4

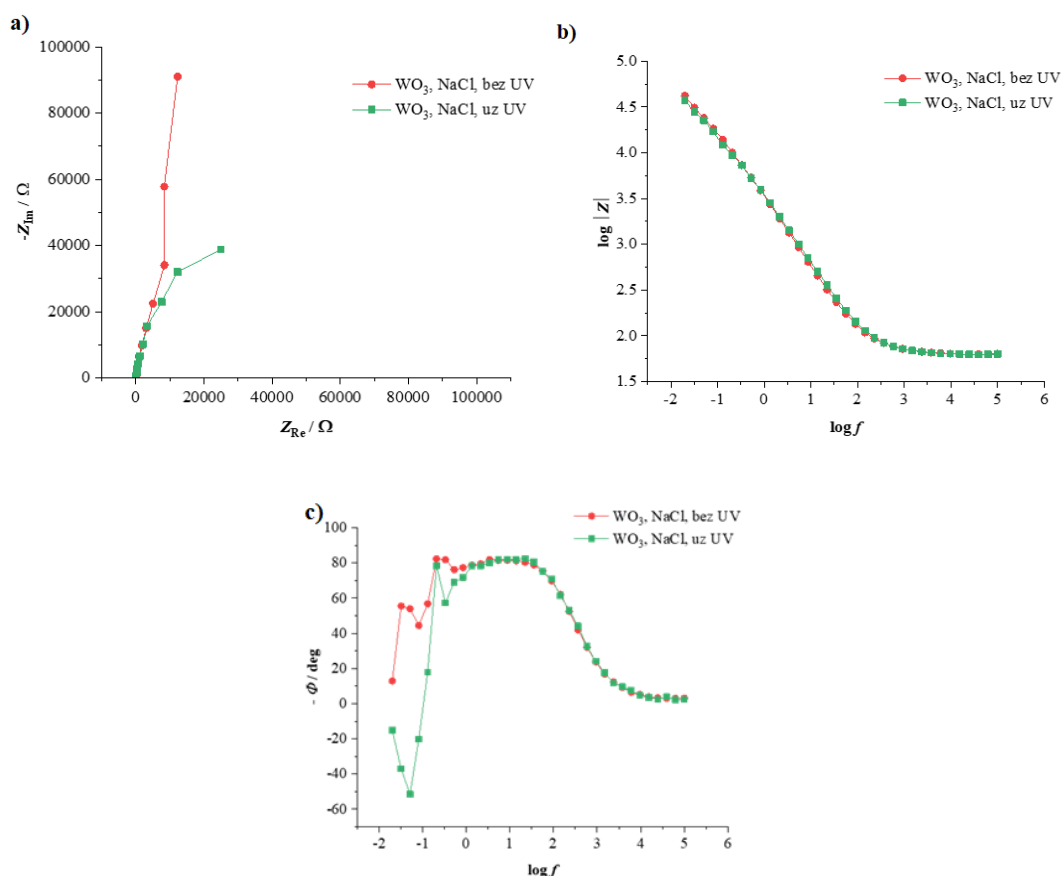
Na **Slici 4.12.** prikazani su voltamogrami zabilježeni za $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ kompozitnu fotoelektrodu dvoslojne strukture i fotoelektrodu homogene smjese $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ prije i nakon niza elektrokemijskih mjerenja u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 . Vidljivo je kako su dobiveni odzivi struja podijeljeni u dvije skupine, te da su vrijednosti fotostruja za kompozitnu fotoelektrodu dvoslojne strukture iznosile $\sim 25 \mu\text{A}$, dok su iznosi fotostruja za fotoelektrodu homogene smjese $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ bile relativno blizu nule.



Slika 4.12. Voltamogrami zabilježeni za $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ kompozitnu fotoelektrodu dvoslojne strukture i fotoelektrodu homogene smjese $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ bez i sa izlaganjem LED svjetlu, prije i nakon provedenog većeg broja mjerenja; mjerenja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2SO_4

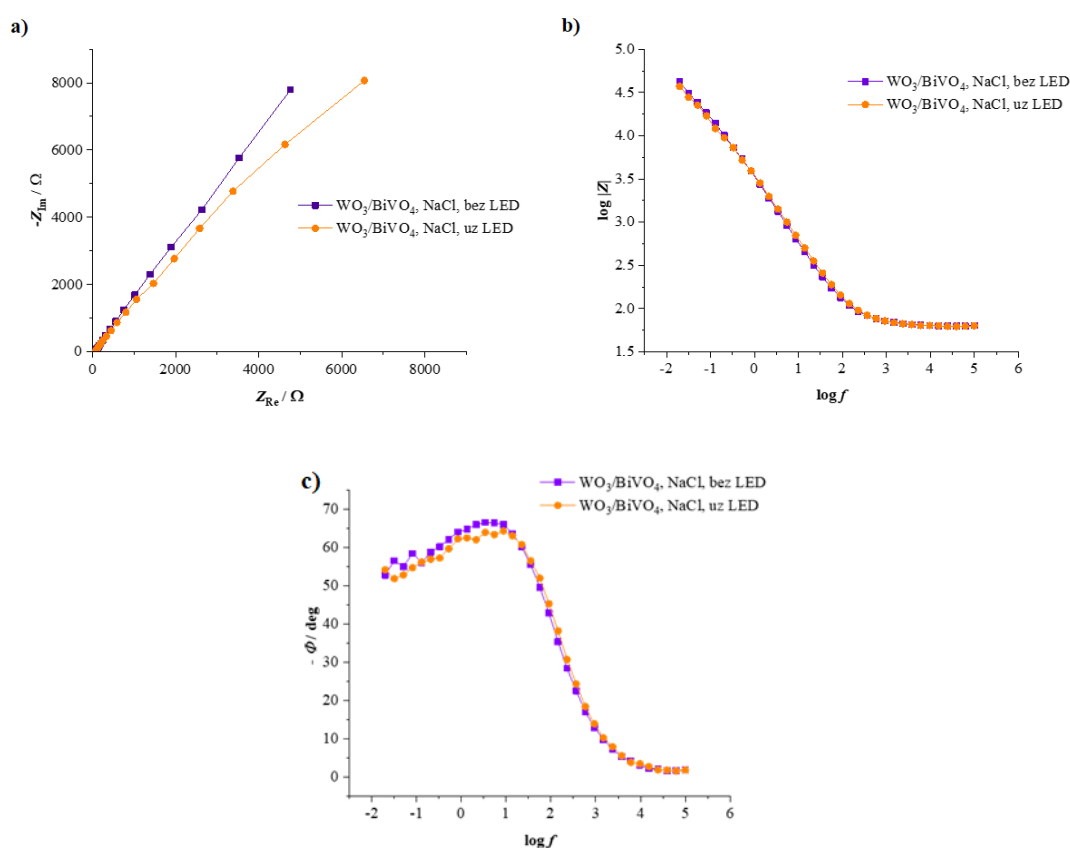
4.1.3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Na Slici 4.13. prikazani su impedancijskih odziva WO_3 fotoelektrode bez i sa izlaganja UV svjetlu. Nyquistov dijagram (a) za neosvijetljenu WO_3 elektrodu ima oblik pravca, dok u slučaju izloženosti elektrode UV zračenju, odziv poprima oblik polukruga, nižih vrijednosti otpora. Na Bodeovom dijagramu ovisnosti logaritma modula impedancije o logaritmu frekvencije (b) krivulje odziva osvijetljene i neosvijetljene WO_3 fotoelektrode gotovo se u potpunosti preklapaju. Vidljiva su dva linearna područja koja upućuju na postojanje dva sastavna elementa ekvivalentnog električnog kruga. Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o logaritmu frekvencije prikazan je na (c).



Slika 4.13. Prikaz impedancijskih odziva WO_3 fotoelektrode bez i sa izlaganja UV svjetlu; mjerenja su provedena u 0,1 mol dm^{-3} otopini NaCl: a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram ovisnosti logaritma modula impedancije o logaritmu frekvencije, c) Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o logaritmu frekvencije; mjerenja su provedena u 0,1 mol dm^{-3} otopini NaCl

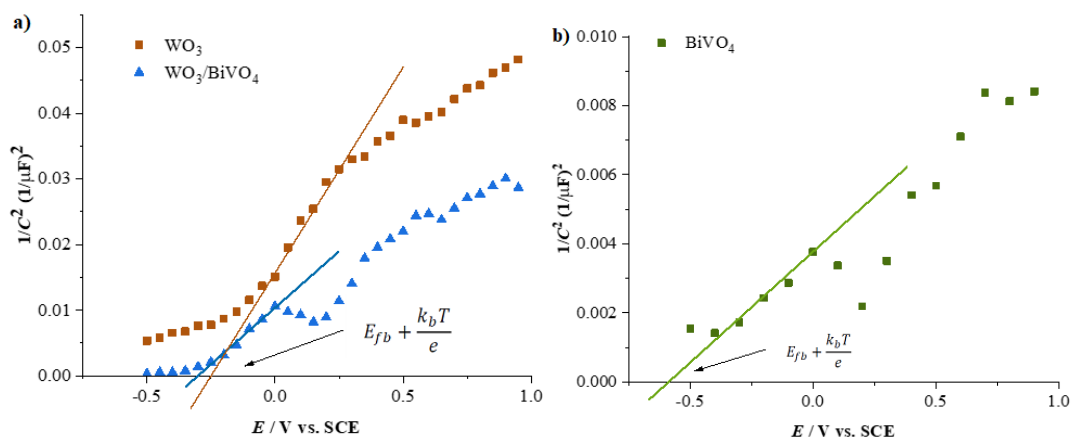
Na **Slici 4.14.** prikazani su impedancijskih odziva $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ kompozitne fotoelektrode dvoslojne strukture bez i sa izlaganjem LED svjetlu. Nyquistov dijagram (**a**) za neosvijetljenu i osvijetljenu $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektrodu ima oblik pravca, te odziv osvijetljene fotoelektrode pokazuje niže vrijednosti otpora. Na Bodeovom dijagramu ovisnosti logaritma modula impedancije o logaritmu frekvencije (**b**) krivulje odziva osvijetljene i neosvijetljene WO_3 fotoelektrode gotovo se u potpunosti preklapaju. Vidljiva su dva linearna područja koja upućuju na postojanje dva sastavna elementa ekvivalentnog električnog kruga. Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o logaritmu frekvencije prikazan je na (**c**).



Slika 4.14. Prikaz impedancijskih odziva $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ kompozitne fotoelektrode dvoslojne strukture bez i sa izlaganjem LED svjetlu; mjerenja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl: a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram ovisnosti logaritma modula impedancije o logaritmu frekvencije, c) Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o logaritmu frekvencije; mjerenja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl

4.1.3.4. Mott-Schottky analiza

Na **Slici 4.15.** (a) prikazana je Mott-Schottky analiza za WO₃ fotoelektrodu i WO₃/BiVO₄ kompozitnu fotoelektrodu dvoslojne strukture, dok je na (b) prikazana je Mott-Schottky analiza za BiVO₄ fotoelektrodu. Mjerenja su provedena pri frekvenciji od 1 kHz, u rasponu potencijala od 1,0 V do -0,5 V s amplitudom frekvencije potencijala od ± 5 mV. Mjerenja je provedeno u 0,1 mol dm⁻³ otopini NaCl uz LED izvor svjetlosti.



Slika 4.15. Mott-Schottky grafički prikazi za: a) WO₃ fotoelektrodu i WO₃/BiVO₄ kompozitnu fotoelektrodu dvoslojne strukture i b) BiVO₄ fotoelektrodu; mjerenja su snimljena pri frekvenciji od 1 kHz; u rasponu potencijala od 1,0 V do -0,5 V s amplitudom frekvencije potencijala od ± 5 mV; mjerenja su provedena u 0,1 mol dm⁻³ otopini NaCl uz LED izvor svjetlosti

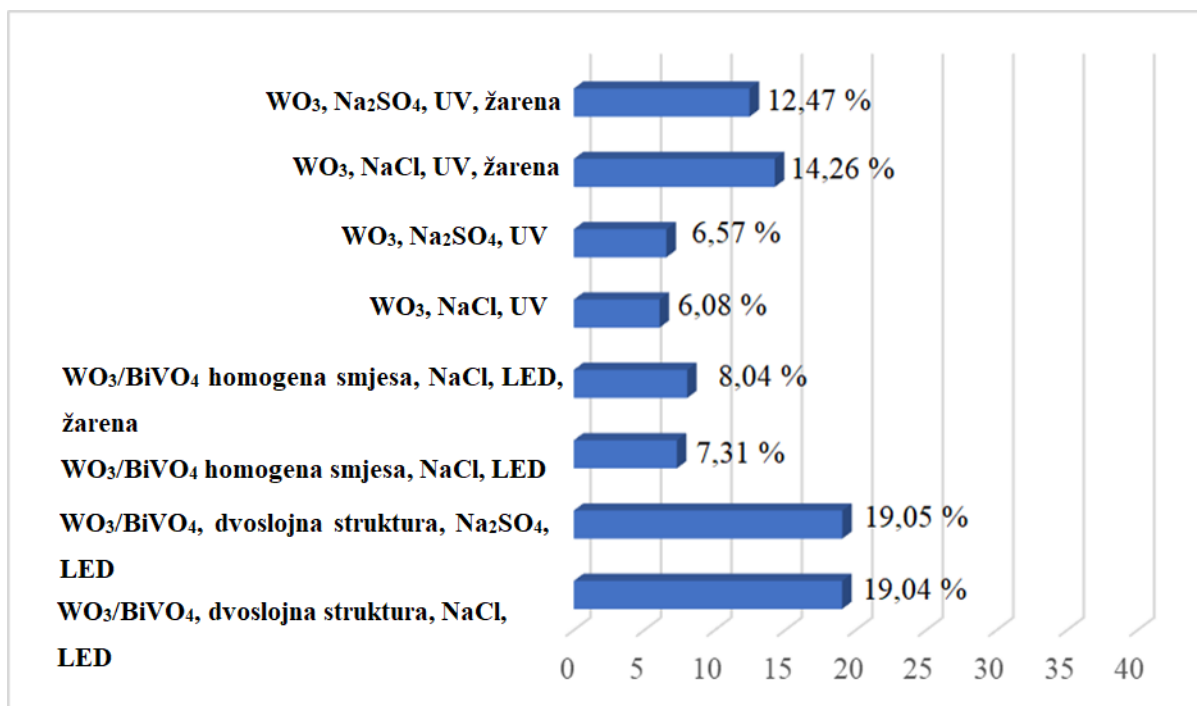
Iz pozitivnog nagiba pravca, zaključeno je da se radi o n-tipu poluvodiča. Sjecište tangente s osi x određuje primijenjeni napon pomoću kojega je prema jednadžbi (20) moguće odrediti vrijednost *flat-band* potencijala. U **Tablici 4.1.** prikazane su dobivene vrijednosti *flat-band* potencijala.

Tablica 4.1. Vrijednosti *flat-band* potencijala grafički određene Mott-Schottky analizom

FOTOKATALIZATOR	E_{FB} / V
WO ₃	- 0,251
BiVO ₄	- 0,589
WO ₃ /BiVO ₄	- 0,299

4.2. FOTOELEKTROKEMIJSKA RAZGRADNJA AMOKSICILINA

4.2.1. HPLC analiza



Slika 4.16. Grafički prikaz usporedbe djelotvornosti razgradnje 0,1 mmol dm⁻³ otopina amoksicilina pri naponu od 0,8 V za analizirane elektrode i eksperimentalne uvjete razgradnje

Na **Slici 4.16.** prikazan je grafički prikaz usporedbe djelotvornosti razgradnje 0,1 mmol dm⁻³ otopina amoksicilina pri naponu od 0,8 V za WO₃ fotoelektodu te dvoslojnu kompozit WO₃/BiVO₄ fotoelektorodu i fotoelektrodu homogene smjese WO₃/BiVO₄. Promatran je utjecaj različitih otapala (NaCl i Na₂SO₄) i žarenja elektroda pri 350 °C tijekom 2 sata na uspješnost degradacije amoksicilina.

5. RASPRAVA

U ovom radu ispitana su strukturna, optička i fotoelektrokemijska svojstva WO_3 fotoelektrode, fotoelektrode $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ dvoslojne strukture, i fotoelektrode $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ homogene smjese. Potom je ispitana fotoaktivnost i učinkovitost navedenih fotoelektroda u degradaciji amoksicilina pri različitim uvjetima fotoelektrokemijskog (PEC) procesa.

Fotokataliza koristi poluvodič koji je izložen osvjetljenju (UV ili vidljivo (LED) zračenje) za generiranje parova elektron-šupljina. Fotogenerirani nositelji naboja potom migriraju na površinu fotokatalizatora, nakon čega dolazi do reakcija fotogeneriranih šupljina s H_2O i nastajanja hidroksilnog radikala ($\bullet\text{OH}$), te reakcija elektrona s O_2 i nastajanja superoksidnog radikala ($\bullet\text{O}_2^-$). Nastali radikali potom služe za razgradnju farmaceutika u vodenom mediju. Međutim, brza rekombinacija fotogeneriranih parova elektron-šupljina na površini fotokatalizatora predstavlja glavni nedostatak fotokatalize. Zbog toga PEC proces sve češće zamjenjuje klasičnu fotokatalizu, jer je tijekom provođenja procesa fotoanoda je istovremeno izložena zračenju i polarizirana djelovanjem konstantnog potencijala ili konstantne gustoće struje. Polarizacija fotoelektrode omogućava ekstrakciju fotogeneriranih elektrona u vanjski električni krug, čime se postiže učinkovito odvajanje elektron-šupljina parova, a samim time i veća učinkovitost procesa.

WO_3 fotoelektroda je ispitana praćenjem potencijala otvorenog kruga (OCP) u mraku i uz osvjetljenje u NaCl i Na_2SO_4 elektrolitu. U svim slučajevima nakon što je fotoelektroda osvijetljena, potencijal poprima negativniju vrijednost pa se može zaključiti da je ispitani materijal n-tip poluvodiča [50]. Ispitivanje je provedeno sa svježe priređenom fotoelektrodom i fotoelektrodom koja je tijekom više ciklusa podvrgnuta polarizaciji i izlagana zračenju LED lampe. Na temelju smanjenja vrijednosti fotonapona koje je zabilježeno u NaCl elektrolitu nakon više ciklusa polarizacije i zračenja (**Slika 4.3.**) može se zaključiti da su narušena svojstva fotoelektrode.

Uspoređeni su OCP odzivi WO_3 fotoelektrode i $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektrode s dvoslojnom strukturom uz LED izvor zračenja (**Slika 4.4.**) pri čemu je bolja fotoaktivnost zabilježena kod $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektrode. Bolja aktivnost se i očekuje kod ove elektrode jer je sinergijom svojstava BiVO_4 za apsorpciju svjetla i WO_3 za prijenos naboja u konačnici formirana visoko učinkovita fotoanoda. Formiranje heterospoja $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ rezultiralo je većom fotoaktivnosti zbog sporije rekombinacije fotogeneriranih parova elektron-šupljina [35].

S obzirom da je pokazala bolju aktivnost, $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektroda dodatno je žarena kako bi se povećao stupanj kristaliničnosti. Dobiveni rezultati (**Slika 4.5.**) su ukazali da žarenje ima pozitivan utjecaj na fotokatalitička svojstva. Usporedbom difraktograma žarenog i nežarenog WO_3 praha, prikazanog na **Slici 4.1.**, uočava se da je kod nežarenog praha izražen oštri difrakcijski maksimum kod $2\theta = 22^\circ$ koji je karakterističan za Na_2WO_4 , stoga se pretpostavlja da je u nežarenom uzorku zaostala sol korištena kao prekursor za sintezu WO_3 . Ostali difrakcijski maksimumi zabilježeni kod 2θ od 23° , 27° , 33° i 35° predstavljaju (0 2 0), (1 2 0), (0 2 2) i (2 0 2) indekse ravnina monoklinske faze što je dokaz da je dobivena monoklinska struktura WO_3 [51].

Provedeno je i ispitivanje $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektrode s dvoslojnom strukturom i $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektrode s homogenom smjesom u Na_2SO_4 (**Slika 4.6.**). Rezultati ukazuju na veću fotoaktivnost dvoslojne fotoelektrode zbog veće vrijednosti dobivenog fotonapona. Nadalje, usporede li se dobiveni rezultati s mjerenjima provedenim u NaCl (**Slike 4.3., 4.4. i 4.5.**) može se uočiti da je u Na_2SO_4 elektrolitu puno sporija rekombinacija parova elektron/šupljina. Naime, nakon osvjetljavanja fotoelektroda porast potencijala puno je sporiji u odnosu na porast kod mjerenja provedenih u NaCl . To se može objasniti činjenicom da se u otopini klorida nastale šupljine brzo troše u reakciji s kloridnim ionima pri čemu potencijal poprima pozitivniju vrijednost. U slučaju Na_2SO_4 soli neće doći do njene oksidacije sa šupljinama što će utjecati na dulji životni vijek šupljina pa je sukladno tome porast potencijala znatno sporiji.

Fotoelektrode su ispitane i metodom linearne voltametrije. Na **Slici 4.7.** prikazani su voltamogrami za WO_3 fotoelektrodu osvjetljenu LED (lijevo) i UV (desno) svjetlom. U oba slučaja dobivene su veće struje kod osvjetljene elektrode, iz čega je zaključeno da je WO_3 fotoaktivan prilikom izlaganja Vis i UV zračenju. Manje struje su dobivene kod UV zračenja što nije bilo za očekivati s obzirom da WO_3 pokazuje puno veću aktivnost u UV području (**Slika 4.2.**). Ovakvi rezultati najvjerojatnije su posljedica visokih struja i strujnog vrha u području negativnih potencijala koje utječu i na fotostruje. Zabilježeni strujni vrhovi odgovaraju redoks reakcijama prijelaza volframa iz oksidacijskog stanja V u oksidacijsko stanje VI ($\text{W}^{5+} \rightarrow \text{W}^{6+}$). Također, pojavu strujnih vrhova objašnjava oksidacija dvaju različitih tipova BiVO_4 , gdje vanadij oksidacijskog stanja V prelazi u oksidacijsko stanje IV ($\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$). [52, 53]

Rezultati također pokazuju da se strujni vrh smanjuje nakon više ciklusa ispitivanja te da je više izražen kad elektroda nije osvjetljena, iz čega proizlazi da tijekom ispitivanja materijala dolazi do promjena u strukturi materijala te da se redoks reakcija pri negativnim potencijalima sporije odvija kad je elektroda osvjetljena. Nakon više ciklusa ispitivanja smanjuju se i fotostruje (**Slika 4.9.**) što je u suglasnosti s OCP mjerenjem (**Slika 4.3.**) gdje je nakon više ciklusa ispitivanja također došlo do smanjenja fotoaktivnosti.

Na **Slici 4.10.** prikazani su voltamogrami zabilježeni za nežarenu i žarenu $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektrodu dvoslojne strukture bez i sa izlaganjem LED svjetlu te prije i nakon provedenog većeg broja ispitivanja. Rezultati ukazuju da su veće fotostruje zabilježene u slučaju žarene fotoelektrode što potvrđuje pozitivan utjecaj žarenja fotoelektrode, prethodno zabilježen OCP mjerenjima (**Slika 4.5.**). Također, na voltamogramu nežarene fotoelektrode izraženi su strujni vrhovi koji odgovaraju spomenutim redoks reakcijama vanadija i volframa. Strujni vrhovi zabilježeni su i kod svježe pripremljene fotoelektrode i kod elektrode izložene većem broju elektrokemijskih ispitivanja, no značajno su manji nakon većeg broja ispitivanja. Zapaža se također da je vrh veći u slučaju neosvijetljene fotoelektrode što je u suglasnosti s rezultatima prikazanim na **Slikama 4.8. i 4.9.**

Metodom linearne voltametrije ispitan je i utjecaj odabira elektrolita na fotoaktivnost $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ dvoslojne fotoelektrode, mjerenja su provedena u otopinama NaCl i Na_2SO_4 (**Slika 4.11.**). U oba elektrolita vrijednosti fotostruja kreću se u intervalu od 4 do 15 μA iz čega se može zaključiti da odabir elektrolita nema veliki utjecaj na fotoaktivnost. Uočava se smanjenje fotoaktivnosti tijekom provedbe ispitivanja, međutim iz uspoređenih vrijednosti fotostruja prije i nakon mjerenja zaključeno je da je stabilnost fotoelektrode veća nakon mjerenja provedenih u NaCl.

Provedeno je i ispitivanje $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektrode dvoslojne strukture i fotoelektrode homogene smjese $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ u Na_2SO_4 (**Slika 4.12.**). Rezultati ukazuju na veću fotoaktivnost dvoslojne fotoelektrode zbog većih vrijednosti fotostruja, što je u suglasnosti s OCP mjerenjem (**Slika 4.6.**).

Slijedeća metoda korištena u karakterizaciji je EIS. Na **Slici 4.13.** vidljivo je da su kod WO₃ fotoelektrode, izlaganjem UV zračenju dobivene nešto niže vrijednosti otpora, u odnosu na neosvijetljenu fotoelektrodu što je dodatni pokazatelj da je elektroda fotoaktivna (**Slika 4.14.**).

Elektronska i poluvodička svojstva fotokatalitičkih materijala WO₃, BiVO₄, te kompozita dvoslojne strukture WO₃/BiVO₄ ispitana su Mott-Schottky analizom. Dobivene ovisnosti promjene kapaciteta dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit s primjenom potencijala prikazane su na **Slici 4.15.** Kod svih analiziranih materijala došlo je do smanjenja kapaciteta, što je potencijal pozitivniji. Nagib Mott-Schottky krivulje (jednadžba 19) povezan je s gustoćom nositelja naboja poluvodiča, a iz sjecišta pravca s osi x određen je potencijal ravnih vrpca "flat-band potencijal" (**Tablica 4.1.**).

Metodom UV/Vis određena su optička svojstva WO₃ i kompozitne WO₃/BiVO₄ fotoelektrode (**Slika 4.2.**). Najveće vrijednosti apsorpcije zabilježene su u UV području, s maksimumom na oko 250 nm, za nežareni i žareni WO₃, uz to da žareni pokazuje apsorpciju i u vidljivom području. Iz rezultata zaključeno da uzorci WO₃ pokazuju dobru aktivnost u UV području, a samo žareni uzorak apsorbira dio vidljivog zračenja.

U području valnih duljina najveće vrijednosti apsorpcije (250 nm), određena je energija zabranjene zone E_{bg} Tauc, Davis i Mott grafičkom metodom (21) [54, 55,56]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_{bg}) \quad (21)$$

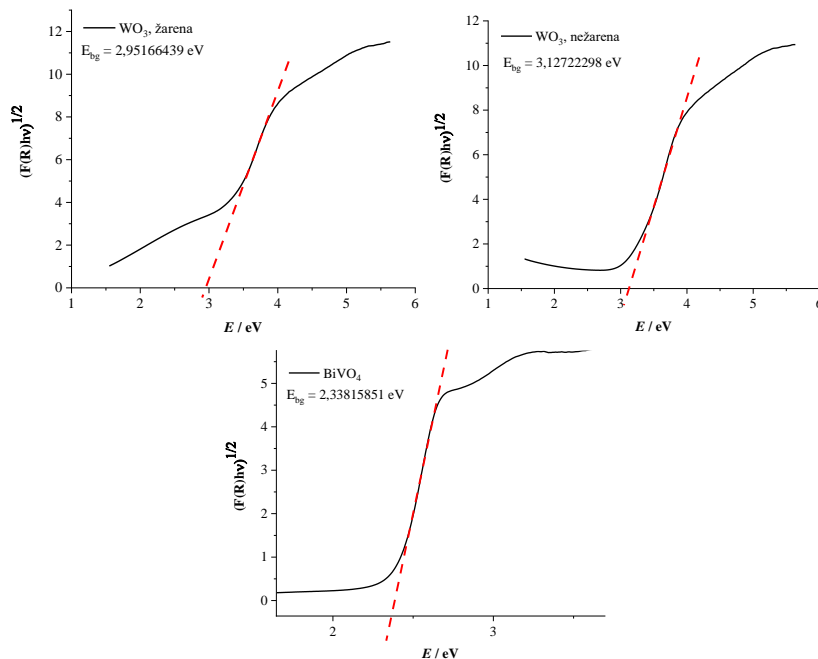
gdje je h Planckova konstanta, $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J s, α apsorpcijski koeficijent, ν frekvencija vibracije, A konstanta proporcionalnosti, E_{bg} energija zabranjene zone, dok n opisuje prirodu prijelaza elektrona. S obzirom da se kod analiziranih materijala radi o indirektnom prijelazu elektrona [57,58], iz maksimuma VB u minimum CB eksponent n jednak je 2. Snimljeni apsorpcijski spektri (**Slika 4.2.**) transformirani su u *Kubelka-Munk* funkciju $F(R_\infty)$ kako je opisano izrazom (22):

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{s} \quad (22)$$

gdje je R_∞ reflektancija, K koeficijent apsorpcije, a s koeficijent raspršenja. E_{bg} i koeficijent apsorpcije povezani su preko Taucove relacije, definirane izrazom (23):

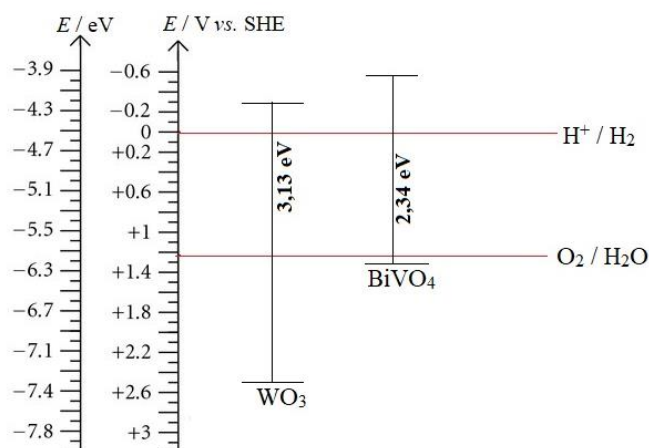
$$[F(R_\infty)h\nu]^n = A(h\nu - E_{bg}) \quad (23)$$

Na **Slici 5.1.** prikazane su dobiveni grafički prikazi ovisnosti funkcije $[F(R_\infty)hv]^n$ o energiji ($E = hv$) za uzorke žarenog i nežarenog WO_3 , te $BiVO_4$. Sjecište tangente linearnog dijela krivulje s osi x odgovara vrijednosti E_{bg} .



Slika 5.1. Grafički prikaz ovisnosti funkcije $[F(R_\infty)hv]^n$ o energiji ($E = hv$) za uzorke žarenog i nežarenog WO_3 , te $BiVO_4$

Iz vrijednosti energija zabranjene zone, E_{bg} , određene *Kubelka-Munk* funkcijom (**Slika 5.1.**) i *flat-band* potencijala, E_{FB} , određenih Mott-Schottky analizom (**Slika 4.15.**) moguće je konstruirati energetske vrpce WO_3 i $BiVO_4$ fotokatalizatora (**Slika 5.2.**). S obzirom da je vrijednost potencijala CB vrlo bliska vrijednosti E_{FB} u poluvodičima n-tipa pretpostavilo se da E_{FB} odgovara energiji vodljive vrpce [50]. Dijagram na **Slici 5.2.** ukazuje na to da je veća energija zabranjene zone kod WO_3 te da su vrpce kod $BiVO_4$ pomaknute prema negativnijim vrijednostima potencijala u odnosu na WO_3 vrpce. Položaj vrpce ukazuje da će elektroni generirani u vodljivoj vrpce prelaziti s $BiVO_4$ na WO_3 dok će šupljine generirane u WO_3 prelaziti u $BiVO_4$ što će smanjiti rekombinaciju elektrona i šupljina te povećati djelotvornost procesa.



Slika 5.2. Shematski prikaz energetskih dijagrama WO₃ i BiVO₄ fotokatalizatora

Učinkovitost degradacije amoksicilina, odnosno promjene koncentracija farmaceutika tijekom fotoelektrokemijskog procesa određene su HPLC analizom. Na **Slici 4.16.** prikazan je grafički prikaz usporedbe djelotvornosti razgradnje 0,1 mmol dm⁻³ otopina amoksicilina pri naponu od 0,8 V za WO₃ fotoelektodu te dvoslojnu WO₃/BiVO₄ fotoelektrodu i fotoelektrodu homogene smjese WO₃/BiVO₄. Promatran je utjecaj različitih elektrolita (NaCl i Na₂SO₄) i žarenja fotoelektroda pri 350 °C tijekom 2 sata na uspješnost degradacije amoksicilina. Utjecaj elektrolita promatran je za dvoslojnu WO₃/BiVO₄ elektrodu i WO₃ elektrodu. Prema rezultatima može se zaključiti da odabir elektrolita nema značajan utjecaj na degradaciju amoksicilina, postotci razgradnje iznosili su 19,04 % za WO₃/BiVO₄ elektrodu u 0,1 mol dm⁻³ NaCl i 19,05 % za WO₃/BiVO₄ elektrodu u 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄. Rezultati za WO₃ elektrodu bili su 6,08 % (NaCl) i 6,57 % (Na₂SO₄).

Analiza djelotvornosti fotoelektroda prije i nakon žarenja provedena je za homogenu smjesu WO₃/BiVO₄ fotoelektrodu u elektrolitu NaCl, te WO₃ fotoelektrode u elektrolitu NaCl i Na₂SO₄. Žarenjem elektroda očekivano je postizanje bolje razgradnje jer je uklonjena prekursorska sol iz uzorka. Rezultati za degradacije provedene WO₃ fotoelektrodama u oba elektrolita odgovaraju očekivanijima jer dolazi do dvostruko većeg stupnja degradacije, neovisno o elektrolitu. Postotci razgradnje za nežarene WO₃ iznosili su 6,08 % (NaCl) i 6,57 % (Na₂SO₄), dok je korištenjem žarenih fotoelektroda postignuta razgradnja od 14,26% (NaCl) odnosno 12,47 % (Na₂SO₄). Kod fotoelektrode s homogenom smjesom WO₃/BiVO₄ žarenje nije imalo velik utjecaj, s obzirom da su rezultati iznosili 7,31 % za nežarenu i 8,04% za žarenu fotoelektrodu.

Usporedbom utjecaja metode pripreve fotoelektode, odnosno usporedbom rezultata dvoslojne $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektrode (19,04 % i 19,05 %) i fotoelektrode s homogenom smjesom $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (7,31 %), bolja aktivnost zabilježena je za dvoslojne fotoelektrode, neovisno o elektrolitu. Spomenute dvojslojne $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektrode pokazuju najučinkovitiju degradaciju amoksisilina, dok su se najneučinkovitijim pokazale nežarene WO_3 fotoelektrode, neovisno o elektrolitu.

6. ZAKLJUČAK

- Metodom rendgenske difrakcije praha pokazano je da struktura sintetiziranog WO_3 odgovara monoklinskoj strukturi WO_3 .
- Rezultati mjerenja metodama linearne voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije, te praćenja potencijala otvorenog kruga pokazali su dobru fotoaktivnost WO_3 i dvoslojne strukture $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, dok je nešto manja aktivnost zabilježena za homogenu smjesu $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotokatalizatora prilikom izlaganja UV i LED izvoru zračenja
- Praćenjem promjene potencijala otvorenog kruga i Mott-Schottky analizom pokazano je da su analizirani fotokatalitički materijali poluvodiči n-tipa.
- Mjerenje ultraljubičastom/vidljivom spektroskopijom pokazalo je veću aktivnost WO_3 u UV dijelu spektra u odnosu na vidljivi dio.
- Konstruirani dijagram energetskeg vrpca WO_3 i BiVO_4 ukazuje da će fotogenerirani elektroni prelaziti iz BiVO_4 u WO_3 dok će fotogenerirane šupljine prelaziti iz WO_3 u BiVO_4 što je pogodno za smanjenje rekombinacije elektrona i šupljina.
- Rezultati mjerenja metodom linearne voltametrije i praćenje potencijala otvorenog kruga ukazuju da žarenje fotoelektroda doprinosi fotoaktivnosti.
- Rezultati HPLC analize ukazuju da su $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ fotoelektrode dvoslojne strukture najučinkovitije u degradaciji amoksicilina.

7. POPIS SIMBOLA

AC - izmjenična struja

AMA - amoksiciloične kiseline

AMR - antimikrobna rezistencija

AMX - amoksicilin

AO - atomska orbitala

AOP - napredni oksidacijski procesi

CB - vodljiva vrpca

DC - istosmjerna struja

DIKETO - amoksicilin diketopiperazin-2,5-dion

EAOP - elektrokemijski napredni oksidacijski procesi

EC - nova zagađivala

EDTA - etilendiamintetraoctena kiselina

EIS - elektrokemijska impedancijska spektroskopija

FTO - fluor-kositar oksid

HOMO - najviša okupirana orbitala

HPLC - tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

LSV - linearna voltometrija

LUMO - najniža neokupirana orbitala

MO - molekulska orbitala

MS - Mott-Schottky analiza

OCP - potencijal otvorenog kruga

PC - farmaceutska zagađivala

PC - fotokataliza

PCP - proizvodi za osobnu njegu

PEC proces - fotoelektrokemijski proces

PFAS - per- i polifluoroalkilne tvari

PhACs - farmaceutski aktivni spojevi

ROS - reaktivne kisikove vrste

SCL - sloj prostornog naboja

SHE - standardna vodikova elektroda
UV/Vis - Ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija
VB - valentna vrpca
ZKE - zasićena kalomel elektroda
XRD - rendgenska difrakcija
WWTP - postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda

A - površina, m^2

C - kapacitet, F

d - udaljenost susjednih ravnina u kristalu, nm

E° - formalni potencijal redoks sustava elektroaktivne vrste, V

E° - standardni elektrodni potencijal, V

E_{WE} - potencijal radne elektrode, V

E_{OC} - potencijal otvorenog kruga, V

E_{REF} - potencijal referantne elektrode, V

E_{CB} - energija najniže neokupirane orbitale, eV

E_{VB} - energija najviše okupirane orbitale, eV

E_F - energija Fermijevog nivoa, eV

E_{bg} - energija zabranjene zone, eV

E_{fb} - potencijal ravne vrpce, eV

$e = -1,602 \times 10^{-19}$ C - elementarni električni naboj, naboj elektrona

e_{VB}^- - elektron u vodljivoj vrpici

f - frekvencija, s^{-1}

$h = 6,626 \times 10^{-34}$ kg m^2 s^{-1} - Planckova konstanta

h_{CB}^+ - šupljina u valentnoj vrpici

I - struja, A

$k_B = 1,381 \times 10^{-23}$ kg m^2 s^{-2} K^{-1} - Boltzmannova konstanta

N_D - koncentracija donora

N - broj atoma u kristalnoj rešetki

T - temperatura, K

U - napon, V

Z - impedancija, Ω

Z_{Im} - imaginarna komponenta impedancije, Ω

Z_{Re} - realna komponenta impedancije, Ω

x - udaljenost od površine poluvodiča

λ - valna duljina, nm

ρ - gustoća naboja

ε - dielektrična konstanta poluvodiča, F m^{-1}

$\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ - permitivnost vakuuma

Φ - fazni kut

Θ - difrakcijski kut, $^\circ$

8. LITERATURA

- [1] Gabrielli, A., *Water Cycle*, National Geographic Society, (2022), <https://education.nationalgeographic.org/resource/water-cycle> (pristup 10.08.2022.)
- [2] Castelo, J., *What is the Percentage of Drinkable Water on Earth?*, WORLD WATER RESERVE, (2021), <https://worldwaterreserve.com/percentage-of-drinkable-water-on-earth/> (pristup 10.08.2022.)
- [3] <https://www.airowater.com/products/how-is-the-water-cycle-affected-by-pollution/> (pristup 10.08.2022.)
- [4] https://hr.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Kru%C5%BEenje_vode-hidrolo%C5%A1ki_ciklus.png (pristup 10.08.2022.)
- [5] Viman, O.V., Oroian, I., Fleseriu, A., *Types of water pollution: Point source and nonpoint source, Aquaculture, Aquarium, Conservation & Legislation*, International Journal of the Bioflux Society, 3 (2010) 393-397
- [6] <https://education.nationalgeographic.org/resource/point-source-and-nonpoint-sources-pollution> (pristup 10.08.2022.)
- [7] <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water> (pristup 10.8.2022.)
- [8] Samal, K., Mahapatra, S., Hibzur, A. M., *Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health*, Energy Nexus, 6 (2022) 1-18
- [9] OECD, *Pharmaceutical Residues in Freshwater: Hazards and Policy Responses*, OECD Studies on Water, OECD Publishing, Paris, (2019)
- [10] Magureanu, M., Mandache, N. B., Parvulescu, V. I., *Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment*, Water Research, 81 (2015) 124–136
- [11] Solomun Kolanović, B., Bilandžić, N., Đokić, M., Varenina, I., Sedak, M., *Mehanizam djelovanja, biosinteza i identifikacija beta-laktamskih antimikrobnih lijekova*, Croat. J. Food Sci. Technol., 3 (2011) 65-75
- [12] Elizalde-Velázquez, A., Gómez-Oliván, L. M., Galar-Martínez, M., Islas-Flores, H., Dublán-García, O., SanJuan-Reyes, N., *Amoxicillin in the Aquatic Environment, Its Fate and*

Environmental Risk, Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species, (2016)

[13] Sodhi, K. K., Kumar, M., Singh, D. K., *Insight into the amoxicillin resistance, ecotoxicity, and remediation strategies*, Journal of Water Process Engineering, 39 (2021) 1-13

[14] Deschamps, E., Vasconcelos, O., Lange, L., Donnici, C. L., Silva, M. C. da, Sales, J. A., *Management of effluents and waste from pharmaceutical industry in Minas Gerais, Brazil*, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, 4 (2012) 727–736

[15] Alexy, R., Kämpel, T., Kümmerer, K., *Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test*, Chemosphere, 6 (2004) 505-512

[16] <https://watereurope.eu/european-commission-adopts-revised-surface-water-watch-list/> (pristup 29.06.2022.)

[17] <https://www.cambi.com/resources/blog/an-introduction-to-wastewater-treatment/> (pristup 21.08.2022.)

[18] Bao, L. P., Chong, C. O., Mohamed, S. M. S., Pau-Loke, S., Jo-Shu, C., Tau, C. L., Joon, C. J., *Conventional and Emerging Technologies for Removal of Antibiotics from Wastewater*, Journal of Hazardous Materials, 122961, (2020)

[19] Garcia-Segura, S., Brillas, E., *Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 31 (2017) 1–35

[20] Pelesk, A., *Utjecaj kemijske i termičke reaktivacije TiO_2-SnS_2 na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje diklofenaka u vodi pod simuliranim sunčevim zračenjem*, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, (2016)

[21] Metikoš Huković, M., Martinez, S., *Praktikum iz elektrokemije*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, (2004)

[22] Metikoš-Huković, M., *Elektrokemija*, Interni udžbenik, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, (2000)

[23] Filipović, I., Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, (1995)

- [24] Piljac, I., *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media Print, Zagreb, (2010)
- [25] https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/materijali_poluvodici.pdf (pristup 23.08.2022.)
- [26] <https://www.easybom.com/blog/a/pn-junction-all-you-need-to-know> (pristup 24.08.2022.)
- [27] Kondarides, D.I., *CATALYSIS – Photocatalysis*, Department of Chemical Engineering, University of Patras, Greece, (2009)
- [28] Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., Ameta, S. C., *Photocatalysis. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, 6 (2018) 1-22
- [29] Migas, D. B., Shaposhnikov, V. L., Rodin, V. N., Borisenko, V. E., *Tungsten oxides. I. Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO₃*, Journal of Applied Physics, 108 (9) (2010) 1-9
- [30] Peleyeju, M. G., Viljoen, E. L., *WO₃-based catalysts for photocatalytic and photoelectrocatalytic removal of organic pollutants from water*, (2021)
- [31] Shandilya, P., Sambyal, S., Sharma, R., Mandyal, P., Fang, B., *Properties, optimized morphologies, and advanced strategies for photocatalytic applications of WO₃ based photocatalysts*, Journal of Hazardous Materials, 428 (15) (2022)
- [32] Samuel, O., Othman, M.H.D., Kamaludin, R., Sinsamphanh, O., Abdullah, H., Puteh, M.H., Kurniawan, T.A., *WO₃-based photocatalysts: A review on synthesis, performance enhancement and photocatalytic memory for environmental applications*, Ceramics International, 48 (2022) 5845-5875
- [33] Malathi, A., Madhavan, J., Ashokkumar, M., Arunachalam, P., *A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications*, Applied Catalysis A: General, (2010)
- [34] Kalanoor, B. S., Seo, H., Kalanur, S. S., *Recent developments in photoelectrochemical water-splitting using WO₃/BiVO₄ heterojunction photoanode: A review*, Materials Science for Energy Technologies, 1 (2018) 49-62

- [35] Sitaaraman, S.R., Shanmugapriyan, M.I., Varunkumar, K. et al., *Synthesis of heterojunction tungsten oxide (WO₃) and Bismuth vanadate (BiVO₄) photoanodes by spin coating method for solar water splitting applications*, *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, (2020)
- [36] Orimolade, B. O., Arotiba, O. A., *Bismuth vanadate in photoelectrocatalytic water treatment systems for the degradation of organics: A review on recent trends*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 878 (2020) 1-18
- [37] Alulema-Pullupaxi, P., Espinoza-Montero, P. J., Sigcha-Pallo, C., Vargas, R., Fernández, L., Peralta-Hernández, J. M., Paz, J. L., *Fundamentals and applications of photoelectrocatalysis as an efficient process to remove pollutants from water: A review*, *Chemosphere*, 281 (2021) 1-17
- [38] Du, H., Pu, W., Wang, Y., Yan, K., Feng, J., Zhang, J., Gong, J., *Synthesis of BiVO₄/WO₃ composite film for highly efficient visible light induced photoelectrocatalytic oxidation of norfloxacin*, *Journal of Alloys and Compounds*, 787 (2019) 284–294
- [39] Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T., de Brito, J. F., Brugnera, M. F., Zanoni, M.V. B., *Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications*, *Electrocatalysis*, 6 (2015) 415-441
- [40] Chauhan, A., *Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology*, *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 5 (2014) 1-5
- [41] O'Brien, Casey, *Sulfur Poisoning of Pd and PdCu Alloy Hydrogen Separation Membranes*, Doktorski rad, University of Notre Dame, South Bend, Indiana, United States, (2011)
- [42] J. Essick, R. Mather, *Characterization of a Bulk Semiconductor's Band Gap via Near-Absorption Edge Optical Transmission Experiment*, *Am. J. Phys.*, 61 (1993) 646–649
- [43] Chen, Z., Jaramillo, T.F., *The Use of UV-visible Spectroscopy to Measure the Band Gap of a Semiconductor*, Department of Chemical Engineering, Stanford University, (2017)
- [44] Kurajica, S., Munda, I. K., Mužina, K., Tkalčević, M., & Mandić, V., *Određivanje zabranjene zone poluvodiča metodom UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije*, *Kemija u Industriji*, 68 (2019) 415-426

- [45] Bontempelli, G., Dossi, N., Toniolo, R., *Linear Sweep and Cyclic, in Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, (2016)
- [46] Katić, J., Petrić, V., Kraljić Roković M., *Skripta za kolegij stručnu praksu: Vježbalište Zavoda za elektrokemiju*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, (2022)
- [47] <https://www.biologic.net/topics/what-is-eis/> (pristup, 27.08.2022.)
- [48] Hankin, A., Bedoya Lora, F. E., Alexander, J. C., Regoutz, A., Kelsall, G. H., *Flat band potential determination: avoiding the pitfalls*, Journal of Materials Chemistry A., (2019)
- [49] Gelderman, K., Lee, L., Donne, S.W., *Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation*, Journal of Chemical Education, 84 (2007) 685-688
- [50] Sharifi, T., Crmaric, D., Kovacic, M., Popovic M., Kraljic Rokovic, M., Kusic, H., Jozić, D., Ambrožić, G., Kralj, D., Kontrec, J., Zener, B., Lavrencic Stangar, U., Dionysiou, D.D., Loncaric, A., *Tailored BiVO₄ for enhanced visible-light photocatalytic performance*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021) 1-15
- [51] Kang, M., Liang, J., Wang, F., Chen, X., Lu, Y., Zhang, J., *Structural design of hexagonal/monoclinic WO₃ phase junction for photocatalytic degradation*, Materials Research Bulletin, 121 (2019) 1-8
- [52] Zhen, Y., Jelle, B. P., Gao, T., *Electrochromic properties of WO₃ thin films: The role of film thickness*, Analytical Science Advances, 1 (2020) 1-8
- [53] Mascaro, L. H., Pockett, A., Mitchels, J. M., Peter, L. M., Cameron, P. J., Celorrio, V., Marken, F., *One-step preparation of the BiVO₄ film photoelectrode*, Journal of Solid State Electrochemistry, 19 (2014) 31-35
- [54] Tauc, J. (F. Abeles ed.), *Optical Properties of Solids*, North-Holland, (1972)
- [55] Davis, E. A., Mott, N. F., *Philos Mag.*, 22 (1970) 903
- [56] Abdullahi, Sabiu Said, et al., *Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka Munk theory*, NAMP J, 35 (2016) 241-246
- [57] Desseigne, M., Dirany, N., Chevallier, V., Arab, M., *Shape dependence of photosensitive properties of WO₃ oxide for photocatalysis under solar light irradiation*, Applied Surface Science, 483 (2019) 313-323

[58] Malashchonak, M. V., Streltsov, E. A., Kuliomin, D. A., Kulak, A. I., Mazanik, A. V., *Monoclinic bismuth vanadate band gap determination by photoelectrochemical spectroscopy*, *Materials Chemistry and Physics*, 201 (2017) 189–193