

Elektrokemijska karakterizacija kompozita TiO₂/SnS₂ i njegova primjena u fotoelektrokatalizi

Tominac, Mia

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:698499>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mia Tominac

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2021.

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

Kandidatkinja **Mia Tominac**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 10. rujna 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. 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
Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Doc. dr. sc. Marin Kovačić, 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: 15. rujna 2021.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišni diplomski studij

Mia Tominac

ELEKTROKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA
 $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ I NJEGOVA PRIMJENA U FOTOELEKTROKATALIZI

DIPLOMSKI RAD

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

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

izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

prof. dr. sc. Zoran Mandić

Zagreb, rujan 2021.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za elektrokemiju, akademske godine 2019./2020. u sklopu projekata „Nanokatalizatori aktivirani Sunčevim zračenjem u tehnologijama zaštite okoliša (HRZZ-IP-201801-1982)“ 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)“.

Veliko hvala mojoj mentorici, izv. prof. dr.sc. Marijani Kraljić Roković, na predloženoj temi, darovanom vlastitom vremenu, nesebičnom dijeljenju znanja, strpljenju i savjetima koje mi je davala tijekom cijele izrade ovoga rada.

Hvala asistentici mag. appl. chem. Gabrijeli Radić na pomoći i ugodnom društvu.

Najveće hvala mojoj obitelji za svu ljubav i veliku podršku koju su mi pružali tijekom cijelog školovanja.

SAŽETAK

Cilj eksperimenata provedenih u sklopu ovoga rada bio je prikupiti podatke na temelju kojih će se usporediti fotoelektrokatalitička svojstva triju različitih materijala, TiO_2 , SnS_2 i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ kompozita. Mjerenja su provedena u vodenim otopinama NaCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ bez dodatka i s dodatkom diklofenaka, salicilne kiseline ili memantin hidroklorida u rasponu koncentracija $0,083\text{-}0,222 \text{ mmol dm}^{-3}$. Za fotoaktivaciju elektrodnog materijala upotrijebljeno je UV odnosno LED zračenje. U tu svrhu korištene su različite metode karakterizacije: linearna polarizacija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Mott-Schottky analiza i mjerenje potencijala otvorenog kruga. Na osnovu dobivenih rezultata izveli su se zaključci o fotokatalitičkoj učinkovitosti pojedinog materijala u prisutnosti farmaceutika. Provedena istraživanja su značajna za primjenu TiO_2 , SnS_2 i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ u obradi otpadnih voda koje sadrže farmaceutske spojeve.

Ključne riječi: diklofenak, fotoelektrokataliza, fotokatalizator, memantin hidroklorid, salicilna kiselina

ABSTRACT

The aim of the experiments conducted as part of this research was to collect and compare data related to the photoelectrocatalytic properties of three different photocatalytic materials, TiO₂, SnS₂ and TiO₂/SnS₂ composite. Measurements were performed in aqueous NaCl solutions with concentration of 0.1 mol dm⁻³ without and with addition of diclofenac, salicylic acid or memantine hydrochloride in the concentration range 0.083-0.222 mmol dm⁻³. UV or LED radiation was used for photoactivation of the electrode material. Different characterization methods were used: linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy, Mott-Schottky analysis, and open-circuit potential measurement. Based on the results, conclusions were made about the photocatalytic efficiency of these materials in the presence of pharmaceuticals. The conducted measurements are important for the application of TiO₂, SnS₂ and TiO₂/SnS₂ in the treatment of wastewater containing pharmaceutical compounds.

Key words: diclofenac, photoelectrocatalysis, photocatalyst, memantine hydrochloride, salicylic acid

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 4 |
| 2. OPĆI DIO | 5 |
| 2.1. Onečišćenje vode – rastući ekološki problem | 5 |
| 2.2. Farmaceutici u vodama..... | 7 |
| 2.2.1. Diklofenak..... | 9 |
| 2.2.2. Salicilna kiselina | 11 |
| 2.2.3. Memantin hidroklorid | 12 |
| 2.3. Metode obrade otpadnih voda | 12 |
| 2.3.1. Konvencionalni procesi..... | 13 |
| 2.3.2. Napredni oksidacijski procesi | 13 |
| 2.4. Poluvodička foto(elektro)kataliza..... | 15 |
| 2.4.1. Poluvodiči..... | 15 |
| 2.4.1.1. Intrinzični poluvodiči..... | 17 |
| 2.4.1.2. Ekstrinzični poluvodiči | 18 |
| 2.4.2. p-n spoj..... | 20 |
| 2.4.3. Poluvodički fotokatalizatori | 21 |
| 2.4.3.1. Titanijev dioksid, TiO ₂ | 22 |
| 2.4.3.2. Kompozit TiO ₂ /SnS ₂ | 23 |
| 2.4.4. Mehanizam poluvodičkog foto(elektro)katalitičkog procesa..... | 24 |
| 2.5. Metode elektrokemijske karakterizacije..... | 27 |
| 2.5.1. Ciklička voltometrija | 27 |
| 2.5.2. Linearna voltometrija | 28 |
| 2.5.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija | 29 |
| 2.5.4. Mott-Schottky analiza | 32 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 36 |
| 3.1. Kemikalije | 36 |

| | | |
|--------|---|----|
| 3.2. | Aparatura | 36 |
| 3.3. | Sinteza i imobilizacija fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ na supstratu | 39 |
| 3.4. | Priprema otopina..... | 40 |
| 3.5. | Karakterizacija fotokatalizatora elektrokemijskim metodama | 40 |
| 3.5.1. | Linearna voltometrija | 40 |
| 3.5.2. | Elektrokemijska impedancijska spektroskopija | 41 |
| 3.5.3. | Mott-Schottky analiza | 41 |
| 3.5.4. | HPLC analiza | 41 |
| 4. | REZULTATI..... | 43 |
| 4.1. | Elektrokemijska karakterizacija linearnom voltametrijom..... | 43 |
| 4.1.1. | Elektroda oslojena laboratorijski sintetiziranim TiO_2 | 43 |
| 4.1.2. | Elektroda oslojena komercijalnim TiO_2 | 44 |
| 4.1.3. | Elektroda oslojena kositrovim sulfidom | 47 |
| 4.1.4. | Elektroda oslojena kompozitom $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ | 49 |
| 4.1.5. | Grafitna disk elektroda | 52 |
| 4.2. | Obrada otopine farmaceutika primjenom elektrolize, fotokatalize i fotoelektrokatalize | 54 |
| 4.3. | Karakterizacija elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom..... | 55 |
| 4.3.1. | Elektroda oslojena TiO_2 | 55 |
| 4.3.2. | Elektroda oslojena kositrovim sulfidom | 57 |
| 4.3.3. | Elektroda oslojena kompozitom..... | 58 |
| 4.4. | Mott-Schottky analiza..... | 59 |
| 4.5. | Potencijal otvorenog kruga..... | 62 |
| 5. | RASPRAVA | 64 |
| 6. | ZAKLJUČAK | 75 |
| 7. | POPIS SIMBOLA..... | 76 |
| 8. | LITERATURA | 78 |

9. ŽIVOTOPIS..... 84

1. UVOD

Posljednjih desetljeća industrija se rapidno razvija, posljedice klimatskih promjena primjećujemo svakodnevno, medicina izrazito napreduje i produžava se životni vijek čovjeka dok istovremeno raste i broj ljudi koji nastanjuju planet. Zbog ovih i brojnih drugih prirodnih, ekonomskih i društvenih promjena potreba za pitkom i čistom vodom sve je veća, a uslijed popratnih sve većih onečišćenja takve je vode sve manje. Prema procjenama UNESCO-a, trenutno gotovo 3,6 milijardi stanovnika živi u područjima u kojima se nestašica vode javlja barem jedan mjesec u godini, a taj broj bi do 2050. mogao dosegnuti 4,8 – 5,7 milijardi [1]. Pribrojimo li tome činjenicu da onečišćenje vodenih tokova značajno pogoršava navedene okolnosti, uvidjet ćemo da osim što je problem opskrbe pitkom vodom stvaran problem globalnih razmjera, on zahtijeva hitna i efektivna rješenja u upravljanju dostupnim vodnim resursima.

Zadnjih tridesetak godina poseban je interes usmjeren na organske molekule mikrodimenzija koje onečišćuju okoliš i negativno utječu na živi svijet. Riječ je o farmaceuticima koji u vodeni okoliš dospijevaju na različite načine, a pritom utječu i na nevodene zajednice. Tako su, primjerice, neki autori primijetili histopatološke učinke aktivne tvari diklofenaka na vrste pastrve kod kroničnog izlaganja čak i relativno niskim koncentracijama od oko 1,0 do 5,0 mg/L [2]. O sveukupnim učincima ovog i drugih farmaceutika potrebno je, međutim, provoditi dodatna, detaljnija istraživanja.

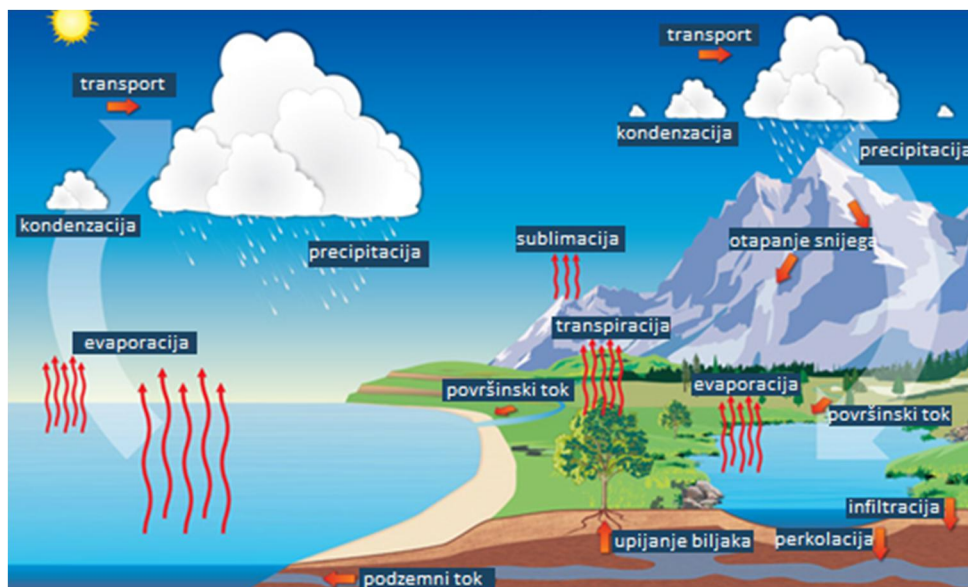
Vodu kontaminiranu štetnim tvarima potrebno je zato prije ispuštanja u okoliš pročistiti nekim od procesa koji se primjenjuju u te svrhe. Postupci korišteni u konvencionalnim postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda, zbog pokazane niske efikasnosti i ponekad neprikladnosti kod uklanjanja farmaceutika, zamjenjuju se ili nadopunjuju alternativnim oksidacijskim procesima. Među njima je i metoda koja koristi poluvodičku fotokatalizu gdje je najčešće titanov dioksid materijal s katalitičkom fotoosjetljivom površinom [3]. Mana TiO_2 je što zahtijeva izlaganje UV zračenju kako bi postigao fotokatalitičku aktivnost. Zato se često pripremaju kompozitni materijali poput $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ koji modificiraju inicijalna svojstva poluvodiča te aktivnost premještaju u vidljivo područje spektra.

Svrha ovog rada bila je elektrokemijski okarakterizirati i usporediti fotokatalitičke materijale TiO_2 , SnS_2 i kompozit $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$, u otopini natrijevog klorida u prisutnosti i bez prisutnosti triju različitih farmaceutika te uz primjenu zračenja.

2. OPĆI DIO

2.1. Onečišćenje vode – rastući ekološki problem

Već više od 3,8 milijardi godina, od kada datiraju najraniji dokazi postojanja života [4,5], naša Zemlja nastanjiv je planet. Jedan od ključnih uvjeta za postanak i opstanak živih organizama na Zemlji je postojanje i dostupnost tekuće vode za sva živa bića. Oko 71% površine Plavog planeta, kako ga često nazivaju, prekriva voda. Od toga, oko 97% slana je voda u oceanima, a preostali udio čini slatka voda. Međutim, samo dio slatkih voda, a 0,007% od ukupnih, lako je dostupan i može se koristiti [6]. U okviru hidrološkog ciklusa voda kontinuirano kruži različitim putevima u atmosferi, na površini i ispod površine Zemlje sudjelujući u kemijskim reakcijama i mijenjajući pritom samo formu u kojoj je prisutna. Posljedično, događaju se i promjene u kemijskom sastavu tvari na koje nailazi te se tako neprestano iznova uspostavlja ravnoteža u različitim biogeokemijskim ciklusima kemijskih elemenata [7].



Slika 1. Globalni hidrološki ciklus vode [8].

Problem teže dostupnosti pitke i čiste vode za neka nastanjena područja postojao je oduvijek, kao i problem ekološki onečišćenih vodenih izvora bilo da je riječ o posljedicama humanog djelovanja ili pak prirodnog onečišćenja. No, razmjeri tog problema sada su nemjerljivo veći. Razvijeno gospodarstvo kojem je čovjek težio kroz povijest donijelo nam je veći životni standard. Međutim, nekontrolirani razvoj u kojem se nalazi kapitalističko i

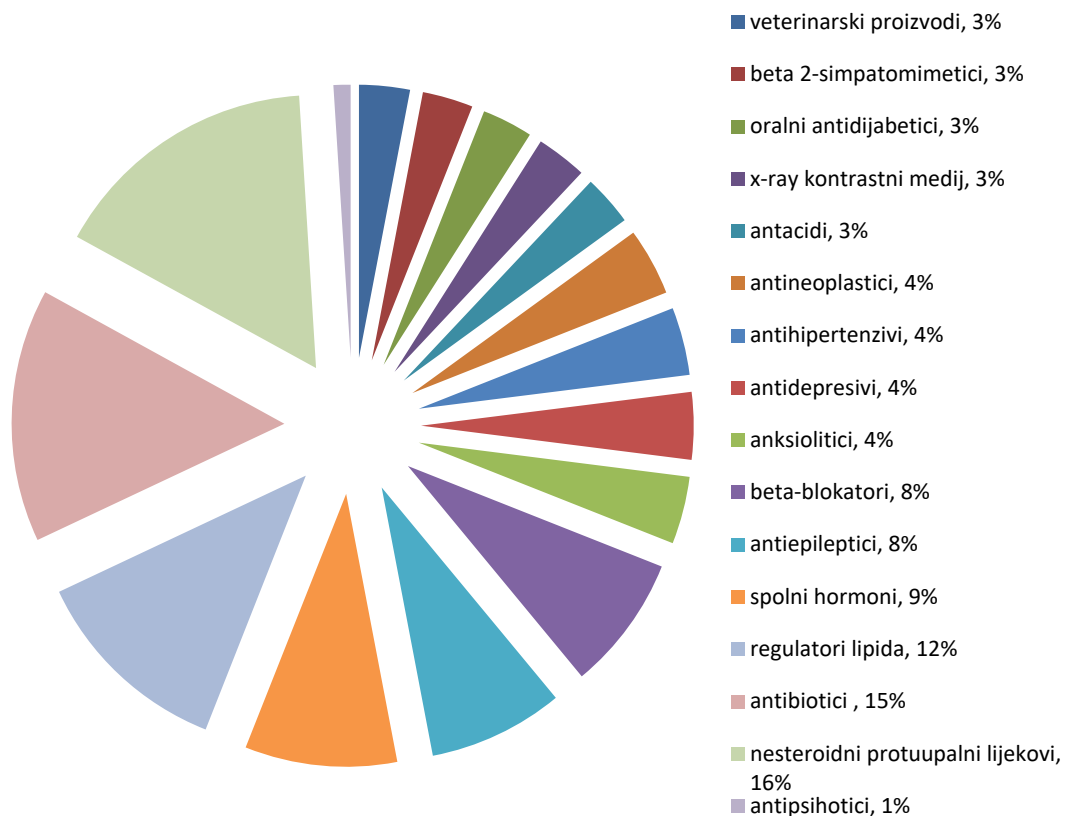
konzumerističko društvo novoga doba nije rastao na načelima održivog razvoja zbog čega se danas susrećemo s posljedicama. Ravnoteža među oblicima u kojim pronalazimo vodu pomaknuta je pa, uslijed globalnog zatopljenja odnosno klimatskih promjena, zatičemo presušene rijeke i jezera, otopljene ledenjake, povišene razine mora i oceana, učestale poplave i suše. Osim toga, u vode su direktno ili posredno ispuštane čestice za koje se zna da dugoročno negativno utječu na ekosustav ili njegove dijelove ili je njihova sudbina u okolišu nepoznata, a prema dostupnim ekotoksikološkim studijama imaju potencijalno toksično djelovanje. Ovi negativni trendovi u dostupnosti i kvaliteti vode narušili su prirodnu ravnotežu i za ljude predstavljaju zdravstvenu krizu. Primjer odgovora na ovu problematiku daju tijela Europske Unije koja strategijama i direktivama pokušavaju regulirati kritične ljudske aktivnosti kako bi svojim članicama povisila standard kakvoće voda i omogućila održanje kvalitete života.

Onečišćujućim tvarima zahvaćena je čitava Zemljina hidrosfera - različita onečišćivala pronađena su u atmosferskim, podzemnim i površinskim vodama gdje mogu dospjeti na više načina. Kako su hidrološkim ciklusom svi ovi okolišni prijemnici povezani što je i prikazano slikom 1, neke od tih tvari zajedno s vodom mogu cirkulirati u prirodi. U oborinske vode, potoke, rijeke, jezera, mora i podzemne vodotoke zagađenja pristižu ili namjernim i slučajnim direktnim deponiranjem ili zajedno s otpadnim vodama. Takve su vode sve potencijalno onečišćene sanitarne, tehnološke, oborinske i druge vode u čijem sadržaju nalazimo otopljen ili emulgiran tekući odnosno dispergirani kruti otpad. Tu ubrajamo otpadne vode koje potječu iz kućanstava, industrijskih i drugih proizvodnih postrojenja, poljoprivrede, rashladne vode, oborinske otpadne vode, procjedne vode s odlagališta otpada i slično [7].

Zagađenje vode može biti fizičko, koje se očituje u promjeni fizikalnih parametara - mirisa, okusa, boje, mutnoće i temperature vode, mikrobiološko kao rezultat prisutnosti novih patogenih organizama te kemijsko, odnosno organsko, anorgansko i radiološko, čiji su uzrok organski, anorganski i radioaktivni spojevi [7]. S obzirom na to da je voda poznata kao univerzalno otapalo koje može otopiti više tvari nego ijedno drugo, lako se onečisti i različitim mikropolitantima, tzv. novim onečišćivalima (engl. *emerging pollutants*). Tu spadaju različiti složeni organski spojevi antropogenog ili prirodnog porijekla – proizvodi osobne njege, surfaktanti, boje, steroidni hormoni, industrijske kemikalije, mikroplastika, pesticidi, farmaceutici i drugi spojevi [9].

2.2. Farmaceutici u vodama

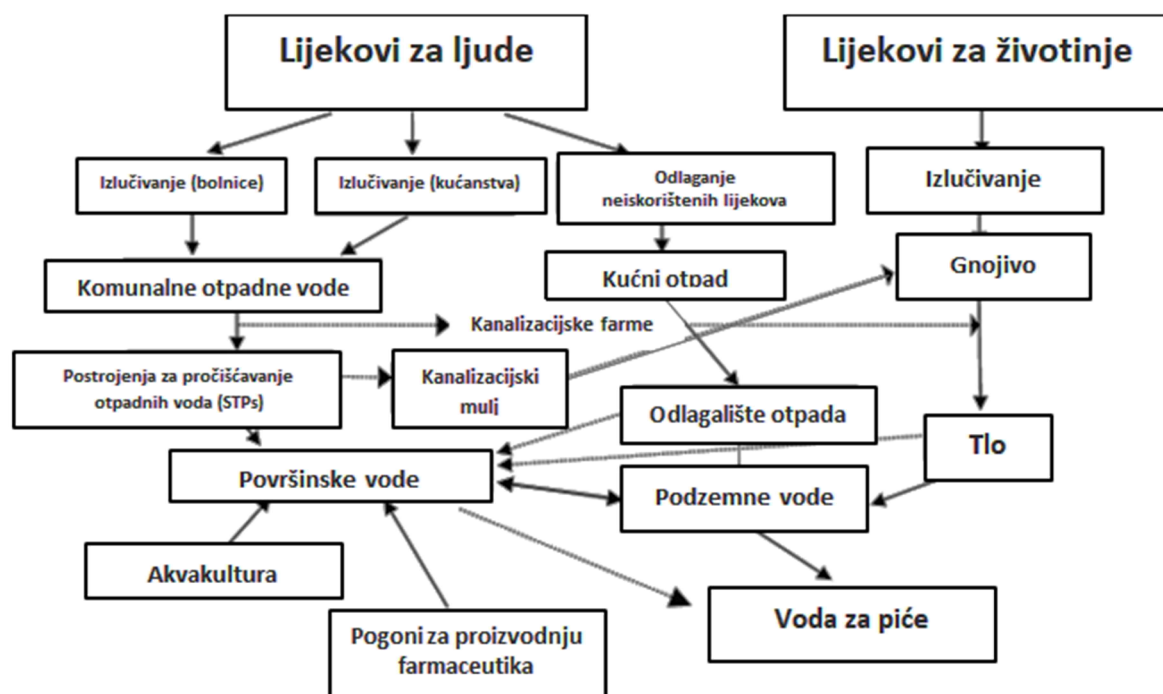
Jedna od posljedica ljudskih aktivnosti koja ponajviše utječe na promjene u ekosustavu je kemijsko onečišćenje. Opseg utjecaja i mehanizmi kojima ono potiče promjene nisu toliko očiti i jasni kao što su kod, primjerice, promjene strukture zajednice uvođenjem neautohtonih vrsta. Donedavno je fokus istraživanja utjecaja kemijskih tvari bio usmjeren gotovo isključivo na konvencionalne zagađivače koji zapravo predstavljaju samo dio zagađivala. Velika skupina kemikalija koja im također pripada, a kojoj se pridaje sve više pažnje su farmaceutici [10]. Farmaceutici podrazumijevaju bilo koju tvar ili smjesu tvari namijenjenu za upotrebu u dijagnostici, liječenju, ublažavanju ili prevenciji bolesti, poremećaja, abnormalnog fizičkog stanja ili njihovih simptoma kod ljudi ili životinja [11]. U svijetu se godišnje proizvedu tone otprilike 5000 različitih aktivnih supstanci koliko ih postoji na tržištu [12,13]. Koliko je velika farmaceutska industrija govori podatak da je u Njemačkoj 2001. godine registrirano oko 50 000 različitih lijekova, od čega je 2700 činilo 90% ukupne potrošnje, a koji su pak sadržavali oko 900 različitih aktivnih tvari. Ta količina odgovara 38 000 t aktivnih spojeva [14].



Slika 2. Skupine terapeutika detektiranih u okolišu, izraženo u relativnom postotku. Podaci prikupljeni iz 134 znanstvena rada objavljena između 1997. i 2009. godine [12].

Početak 21. stoljeća procijenjeno je da će prosječna svjetska potrošnja farmaceutskih proizvoda po glavi stanovnika godišnje iznositi oko 15 g, a za industrijski razvijenije zemlje procjena je iznosila između 50 i 150 g [15]. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji svakako je za očekivati da je zbog rasta populacije i lakše dostupnosti lijekova rasla i njihova potrošnja [13], ali i koncentracije lijekova pronađene u okolišu. Naime, Njemačka federalna agencija za okoliš (UBA) na temelju prikupljenih podataka navodi kako je u svijetu u okolišu detektirano više od 600 farmaceutika [13].

Brojni medikamenti, njihovi prekursori, bioaktivni metaboliti i konjugati, među kojima najčešće analgetici, antibiotici, antiepileptici, β -blokatori, β 2-simpatomimetici i regulatori lipida, redovno su prisutni u tlu, sedimentima, površinskim i podzemnim vodama te vodi za piće [12,16]. Glavni način dospjeća farmaceutika u vode je putem obrađenih i neobrađenih otpadnih voda koje se u okoliš ispuštaju legalno ili ilegalno [10]. Kontinuiranom uvođenju u vodene sustave doprinose otpadne vode proizvodnih postrojenja, bolnica, kućanstava i vode s odlagališta otpada gdje farmaceutski proizvodi zajedno s oborinama otječu u tlo [10,14]. Veterinarski lijekovi mogu ući u okoliš izravnije od ljudskih, primjer čega su upotreba promotora rasta u akvakulturi ili korištenje gnojiva dobivenog od životinja liječenih lijekovima [17].



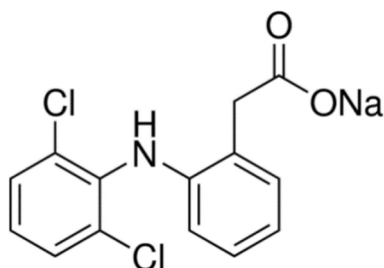
Slika 3. Shema mogućih izvora i puteva farmaceutika prema vodenom okolišu [18].

Zbog relativno velikih količina lijekova koje se proizvode i koriste, nije neočekivano pronaći njih ili njihove metabolite u takvim količinama koje je moguće detektirati i kvantificirati. Ukupne koncentracije, međutim, ovise o farmakokinetičkom ponašanju svakog lijeka (vrijeme poluživota, izlučivanje urinom/fekalijama, metabolizam, itd.) [19]. Unatoč prisutnosti u niskim koncentracijama reda veličine $\mu\text{g/L}$ - mg/L i činjenici da su samo jedna od velikog broja kemijskih klasa ispuštenih u okoliš, njihova prisutnost je iznimno zabrinjavajuća. Farmaceutici su primarno zamišljeni kao bioaktivni spojevi dizajnirani da specifično mijenjaju i utječu na ciljane fiziološke funkcije, poglavito sisavaca. Upravo kontinuirano izlaganje kemikalijama koje moduliraju endokrini i imunološki sustav može uzrokovati ireverzne promjene koje često godinama i generacijama nisu očite. Tako zapravo, s vremenom, lijekovi čija svojstva trebaju pomoći organizmu, paradoksalno mogu biti odgovorna za neželjene toksične efekte [11,16]. Efekti, iako općenito još uvijek nedovoljno istraženi, nekim studijama su ipak potvrđeni. Primjer su svojstva otpornosti i lipofilnosti koja lijek ima radi lakše migracije do ciljanih stanica, a zbog kojih može doći do akumulacije u organima i tkivima, potencijalnog ometanja rada hormona, a u konačnici i utjecaja na reprodukciju [9,16,20]. Zbog globalne sveprisutnosti i distribucije lijekova potencijalni problemi se javljaju posvuda na Zemlji. Učinci dopiru do mikroorganizama, vodenih organizama, životinja i biljaka izravno ili povezanošću preko hranidbenog lanca [20]. Zbog kontinuirane izloženosti naročito su ugroženi vodeni organizmi. Zato je važno farmaceutike potpuno ukloniti i spriječiti bioakumulaciju. Farmaceutici, zajedno s još nekim mikropolutantima, još nisu uključeni u popis obveznih reguliranih supstanci te je potrebno provoditi dodatna istraživanja o njihovim pojedinačnim, sinergijskim, aditivnim i antagonističkim učincima [9].

2.2.1. Diklofenak

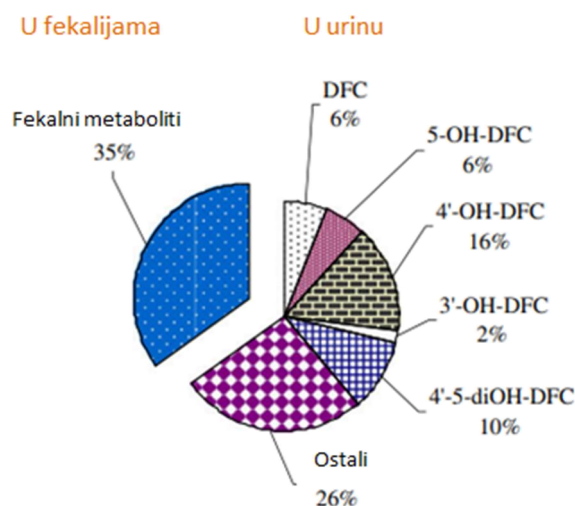
Diklofenak (engl. *diclofenac*, DCF), prema IUPAC-u 2-[2-(2,6-dikloranilin)fenil] octena kiselina, spoj je empirijske formule $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ i molekulske mase 296,148 g/mol [21]. Prilikom laboratorijskog rada korišten je DCF u obliku natrijeve soli, kao što je prikazano na slici 4. Ovaj organski spoj pripada skupini nesteroidnih protuupalnih lijekova (*nonsteroidal anti-inflammatory drugs*, NSAID) često korištenih u medicini i veterini s ciljem ublažavanja upale te blage do umjerene boli, snižavanja temperature, a ponekad se koristi i kao terapija kod reumatskih bolesti -osteoartritisa i reumatoidnog artritisa [22,23]. Djelovanje lijeka

očituje se u reverzibilnoj ili ireverzibilnoj inhibiciji jednog ili oba izoforma enzima ciklooksigenaze, COX-1 i COX-2, koji katalizira sintezu različitih prostaglandina, supstanci koje uzrokuju bol i upalu u organizmu [23].



Slika 4. Struktura natrijeve soli diklofenaka ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$).

Kako je DCF aktivni sastojak u mnogim oralnim i topikalnim lijekovima, redovno izlučivanjem i ispiranjem s tijela pristiže u otpadne vode (koncentracije reda $\mu\text{g/L}$) i potom u vodeni okoliš (obično u ng/L do $\mu\text{g/L}$) [2]. Analize provedene na tretiranim i netretiranim otpadnim vodama na teritoriju zemalja Zapadnog Balkana 2004. i 2005. godine ukazuju da je diklofenak prisutan u većoj koncentraciji u usporedbi s drugim farmaceuticima te u nešto manjim koncentracijama nego u Zapadnoj Europi [24].



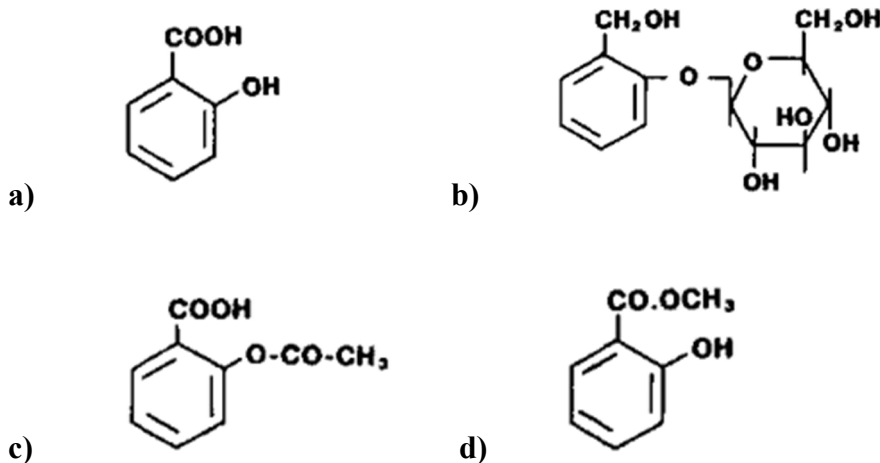
Slika 5. Identificirani metaboliti diklofenaka [15].

Topljivost čistog diklofenaka u vodi manja je nego topljivost natrijeve soli diklofenaka, što je i razlog veće primjene potonjeg oblika. Ujedno, dobra topljivost u vodi za posljedicu ima značajnu biokoncentraciju farmaceutika izmjerenu u organima riba i životinjama koje su hranidbenim lancem povezane s njima [2]. Tako su ostaci diklofenaka odgovorni za pad populacije *Gyps bengalensis*, jedne od najčešćih grabljivaca iz porodice ptica na indijskom

potkontinentu, kao i *Gyps indicus* i *Gyps tenuirostris*. Visoka smrtnost jedinki povezana je sa zatajenjem bubrega i visceralnim gihtom, to jest nakupljanjem mokraćne kiseline u tjelesnoj šupljini popraćenim malfunkcijom bubrega. Dokazana je korelacija između DCF-a i zatajenja bubrega budući da su mu ptice bile eksperimentalno oralno izložene hraneći se stokom tretiranom diklofenakom [25]. Zbog slučajeva kao što je ovaj Europska unija je odlučila uključiti DCF u svoj prvi nadzorni popis Okvirne direktive o vodama kako bi dobila više informacija o njegovoj pojavi i učincima u okolišu (EU 2015/495, Europska komisija) [26].

2.2.2. Salicilna kiselina

Salicilna kiselina je beta hidroksilna kiselina koja se u prirodi javlja kao sastavna komponenta nekih biljaka. Prema IUPAC-u ime joj je 2-hidroksibenzojeva kiselina, a kemijska formula i molekulska masa su joj $C_7H_6O_3$ i 138,12 g/mol [27]. Kao kiselina ili u obliku derivata upotrebljava se kao keratolitik, dermatološki agens, kozmetički sastojak, nesteroidni protuupalni lijek, a važna je i zbog antifungalnih, analgetičkih i antipiretičkih svojstava [27,28].



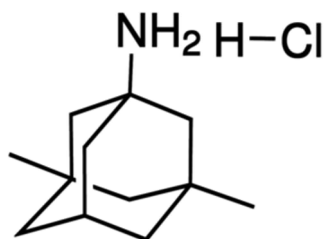
Slika 6. Struktura a) salicilne kiseline, i važnih derivata; b) salicil-alkohol β -D-glukozida (salicin), c) acetilsalicilne kiseline (aspirin), d) metil-salicilata [29].

Prije dvadesetak godina u Njemačkoj se prodavalo oko 500 tona acetilsalicilne kiseline (ASA-e) godišnje, a medijan detektirane koncentracije u otpadnim vodama je iznosio 0,22 μ g/L. U istoj je studiji medijan koncentracije u uzorcima površinske vode bio ispod granice detekcije. ASA se lako degradira pa se osim nje u vodama detektiraju i više aktivan deacilirani oblik salicilna kiselina te drugi metaboliti [18]. U otpadnim vodama Španjolske i Grčke izmjerene

su koncentracije salicilne kiseline do 13 $\mu\text{g/L}$, a u Kanadi i do čak 59,6 $\mu\text{g/L}$ [18,23]. Marques i suradnici [30] utvrdili su kako je kod kontinuiranog izlaganja acetilsalicilna kiselina utjecala na reprodukciju kod planktonskih rakova iz roda *Daphnia* u koncentracijama od 1,8 mg/L.

2.2.3. Memantin hidroklorid

Memantin hidroklorid (IUPAC: 3,5-dimetiladamantan-1-amin hidroklorid) je sol kemijske formule $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClN}$ i molekulske mase 215,76 g/mol [31]. Efektivan je u liječenju neurodegenerativne bolesti centralnog živčanog sustava, Alzheimerove bolesti. Kao antagonist NMDA receptora modulira učinke patološki povišenih razina glutamata koje mogu dovesti do neuronske disfunkcije i tako poboljšava kognitivne funkcije [32]. Pokazao se učinkovit i kod Parkinsonove bolesti, epilepsije te bolesti motoričkih neurona [31]. Spoj je također pronađen u priljevnim otpadnim vodama [33].



Slika 7. Struktura memantin hidroklorida [31].

2.3. Metode obrade otpadnih voda

Procjenjuje se da se 80% svih industrijskih i komunalnih otpadnih voda ispušta u okoliš bez ikakve prethodne obrade, što rezultira sve većim pogoršanjem ukupne kvalitete vode [1]. Zato je potrebno, s ciljem zaštite ekosustava i ljudskog zdravlja, prije ispuštanja u recipijent pomoću metoda pročišćavanja zadovoljiti određene uvjete kvalitete. Taj proces je u postrojenjima za obradu otpadnih voda podijeljen u više stupnjeva pa se, stoga, provode primarni i sekundarni, te ponekad i terciarni tretman pročišćavanja [34]. Tretmane čine različite konvencionalne i napredne metode, ovisno o prirodi i koncentraciji onečišćivala koja želimo ukloniti, cijeni postupka i zahtijevanoj kvaliteti [3]. Prednost kod otpadnih voda farmaceutске industrije je njihov poznati sastav što omogućuje odabiranje specifičnih metoda

kako bi se ciljano provela obrada i zadovoljili zakonski propisani kriteriji. Granične vrijednosti emisija otpadnih voda u Republici Hrvatskoj navedene su u prilogu 15, Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13) [35].

2.3.1. Konvencionalni procesi

Metode pročišćavanja vode obuhvaćaju fizikalne, kemijske, fizikalno-kemijske i biološke procese [35]. Njima pripadaju taloženje i flotacija, postupci neutralizacije i dezinfekcije različitim načinima, koagulacija/flokulacija, adsorpcija, ionska izmjena i membranski postupci (filtracije i reverzna osmoza) [36,37]. Biološki procesi, koji mogu biti aerobni i anaerobni, osnivaju se na upotrebi mikroorganizama koji svojim metabolizmom i enzimatskim procesima razgrađuju zagađenja i koriste ih za svoj rast [35]. Biološki procesi, filtracija i koagulacija/flokulacija/taloženje najviše su korišteni u konvencionalnim postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda [3].

Pogoni za obradu otpadnih voda uglavnom nisu adekvatno opremljeni za eliminiranje mikropolutanata iz vode, što uključuje i kompleksne farmaceutske spojeve. Oni su konstruirani kako bi se uklonili lako do umjereno biorazgradivi uglavnom ugljikovi, dušikovi i fosforni spojevi kao i mikroorganizmi. Iako su lijekovi prisutni u znatno nižim koncentracijama od tih spojeva, u tragovima ($10^{-3} - 10^{-6} \text{ mg L}^{-1}$), svojstva su im bitno drugačija, a između ostalih karakteriziraju ih i otpornost na biološku razgradnju i visoka kemijska stabilnost. Stoga, radi uklanjanja ili transformacije u ekološki prihvatljive oblike zahtijevaju primjenu alternativnih učinkovitijih metoda ili integraciju metoda [3,17].

2.3.2. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs) su oksidativne metode koje se provode u reakcijskim sustavima u vodenoj fazi a tijekom kojih se generiraju visokoreaktivni, primarno hidroksilni radikali (OH^\bullet) [38]. Hidroksilni radikal je kratkoživuće, izuzetno snažno oksidacijsko sredstvo, na što ukazuje viša vrijednost standardnog oksidacijskog potencijala ($E_{\text{oks}}^0 = 2,8 \text{ V}$) [3]. Sposoban je oksidirati većinu organskih spojeva apstrahiranjem vodika (alifatski ugljikovodici) ili adicijom na nezasićenu vezu (aromatski ugljikovodici) (jednadžba 1) pri čemu nastaju organski radikali [39,40].

Dodatkom molekularnog kisika oni daju peroksilne radikale (jednadžba 2). Ti intermedijari potom započinju lančane reakcije oksidativne razgradnje (jednadžba 3) [40]. Konačno, u mehanizmima tih reakcija iz farmaceutskih molekula nastaju manje toksične i lakše biorazgradive specije, ili se odvija mineralizacija do ugljičnog dioksida, vode i anorganskih soli [3,38].



Ovisno o načinu nastanka radikala postoji više oksidacijskih procesa:

- Kemijski procesi: Fenton proces (Fe^{2+} / H_2O_2), proces sličan Fentonu (Fe^{3+} / H_2O_2), ozonacija (O_3), O_3 / H_2O_2
- Fotokemijski procesi: fotoliza H_2O_2 (H_2O_2 / UV), fotoliza O_3 (O_3 / UV), foto-Fenton ($H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$), $O_3 / H_2O_2 / UV$
- Fotokatalitički: poluvodička fotokataliza (TiO_2 / UV , ZnO / UV) (homogena i heterogena)
- Električni: elektro-Fenton proces, fotoelektro-Fenton
- Termokemijski: *wet air oxidation* (WAO) [38,39,40].

Veći stupanj degradacije i manja selektivnost nego u slučaju konvencionalnih metoda objašnjavaju značaj ovih procesa. Osim toga, djeluju i dezinfekcijski što je osobito važno kod pročišćavanja radi ponovne upotrebe [9]. Velika prednost su i ekonomski prihvatljivi blagi reakcijski uvjeti. Ipak, relativno visoki investicijski i operativni troškovi, manja primjenjivost kod razrijeđenih otpadnih voda i mogućnost nastanka štetnih međuprodukata predstavljaju ograničenja [35].

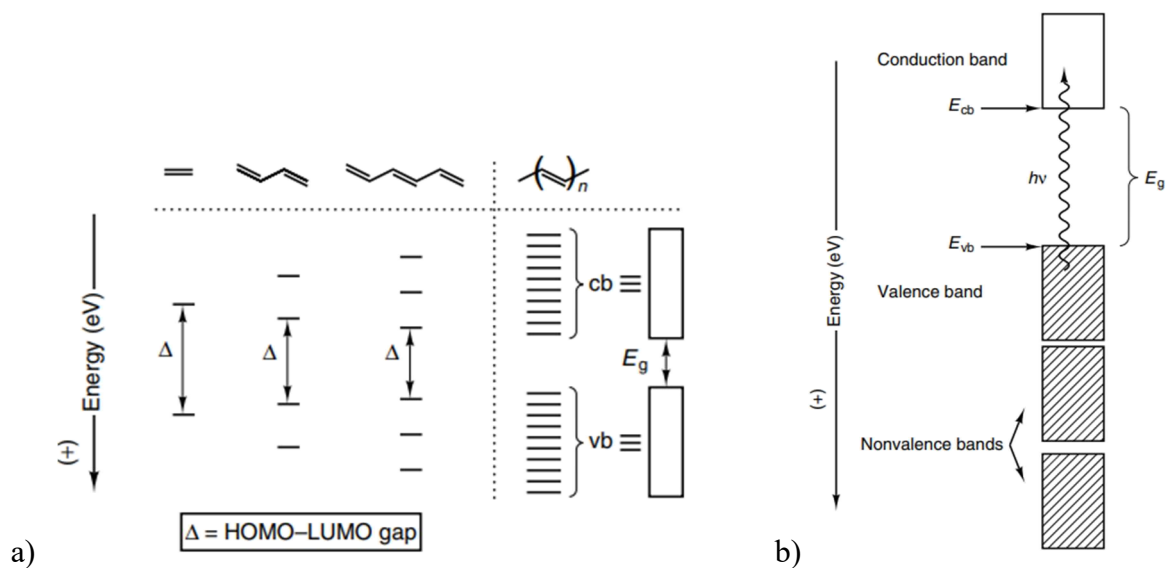
Pronalaze primjenu kod remedijacije tla, tretiranja podzemnih voda, kondicioniranja mulja komunalnih otpadnih voda, proizvodnje ultračiste vode, obrade hlapljivih organskih spojeva i uklanjanja okusa i mirisa. Ovisno o karakteristikama otpadne struje i konačnog cilja, upotrebljavaju se ili samostalno ili kao nadopuna drugim konvencionalnim tehnikama obrade radi postizanja bolje efikasnosti [38].

2.4. Poluvodička foto(elektro)kataliza

2.4.1. Poluvodiči

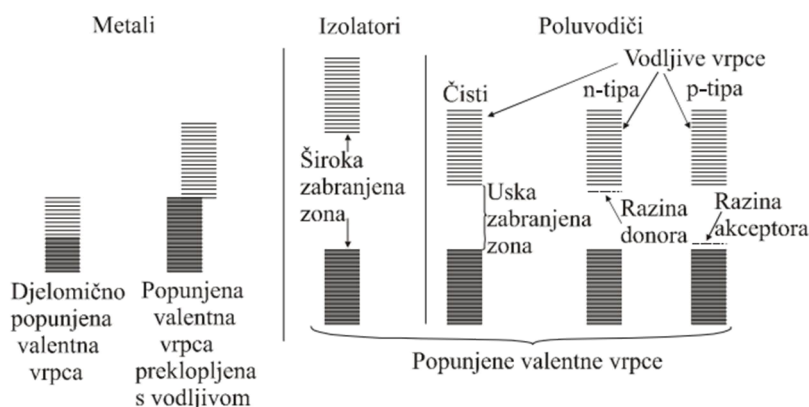
Jedinstvena optička, elektronska i termalna svojstva poluvodiče čine prikladnima za raznovrsnu primjenu u kemijskoj tehnologiji. Poluvodički materijali koriste se, primjerice, u pretvorbi solarne energije, organskoj sintezi i obradi otpadnih voda. Jedno od za to važnih svojstava, elektronska vodljivost, σ , određeno je elektronskom strukturom atoma. Kao i neka druga svojstva, uspješno je objašnjeno teorijom elektronskih vrpca čvrstih tvari, nastalom primjenom i razradom teorije molekulskih orbitala [41, 42].

Prema teoriji molekulskih orbitala, elektroni molekule su raspoređeni u molekulske orbitale (MO) koje nastaju linearnom kombinacijom atomskih orbitala (AO) atoma koji čine kristal krutine. Broj nastalih molekulskih uvijek je jednak broju atomskih orbitala koje sudjeluju u preklapanju. Slijedi da će kombinacijom dviju atomskih orbitala nastati dvije molekulske od kojih je jedna vezna, niže energije, a druga protuvezna, više energije. Energetske razine pojedinih orbitala su, prema tome, različite te u njima mogu egzistirati samo po dva elektrona, prema Paulijevom principu, različitog spinskog broja. Poštujući princip i Hundovo pravilo, najprije se redom popunjavaju orbitale nižih energija. Interferiranje većeg broja AO rezultira formiranjem istog broja MO, a beskonačno velik broj AO tvori beskonačno velik broj veznih i protuveznih MO. Energije takvog velikog broja pojedinih orbitala zbog kvantnomehaničkih efekata nisu jednake već su vrlo bliske. Za razliku od tvari s malim brojem atoma gdje su energetske razine diskretne, s povećanjem broja atoma gustoća nivoa raste pa nastaju kontinuirane razine koje čine elektronske vrpce. Vrpca u kojoj se nalaze valentni elektroni naziva se valentnom, a prazna vrpca više energije naziva se vodljivom [42]. Slikom 8a prikazana je vrpčasta elektronska struktura na primjeru dvodimenzionalne krutine polietilena počevši od monomerne etilenske molekule. Slično je i kod trodimenzionalnih krutina kao što su kristali poluvodiča (slika 8b) [41]. Vrpce su odijeljene područjem tzv. zabranjene zone, E_g , u kojoj se elektroni ne mogu nalaziti. Njezina energija odgovara razlici energija najniže neokupirane orbitale vodljive vrpce (LUMO) i najviše okupirane orbitale valentne vrpce (HOMO). Poluvodičkom terminologijom, LUMO se odnosi na rub vodljive vrpce, E_{cb} , dok je HOMO rub valentne vrpce, E_{vb} . Unutar zabranjene zone nalazi se Fermijev nivo, E_F , energija za koju je vjerojatnost pronalaska elektrona pri temperaturi apsolutne nule jednaka $\frac{1}{2}$ [41,42].



Slika 8. Prikaz a) nastajanja polienske vrpčaste strukture preklapanjem rastućeg broja MO etilena, i b) vrpčaste strukture poluvodiča; iscrtkana područja označavaju popunjene vrpce, a neiscrtkano praznu, vodljivu vrpcu [41].

Električna vodljivost krutina ovisi o popunjenosti valentne vrpce i širini zabranjene zone između vrpce [43]. Izolatori, poluvodiči i metali razlikuju se po iznosu energije zabranjene zone. Materijali izuzev izolatora vodljivost mogu postići dovođenjem dovoljne količine energije valentnim elektronima koja će im omogućiti prelazak u vodljivu vrpcu i kretanje u primijenjenom električnom polju. Potrebna energija može biti različite prirode pa se elektrone može eksцитirati toplinskim vibracijama kristalne rešetke, fotonima ili sudarima s drugim elektronima. Osim elektrona, u električnoj vodljivosti sudjeluju i šupljine koje zaostaju kada elektroni putuju među vrpčama [42].



Slika 9. Elektronska struktura metala, izolatora i poluvodiča prikazana elektronskim vrpčama [43].

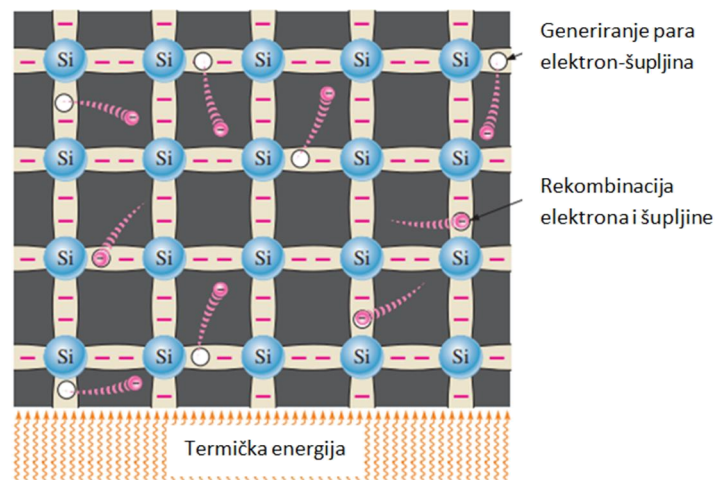
Metalima valentna vrpca može biti djelomično ili potpuno popunjena elektronima, kada između vrpce nema zabranjene zone. Postojanje nepopunjenih razina u valentnoj odnosno preklapljenjivoj vodljivoj vrpce omogućuje kretanje elektrona metala i po tim energijskim razinama. Potpuno popunjena valentna vrpca od prazne vodljive vrpce odijeljena je zabranjenom zonom kod poluvodiča. Širina E_g kod poluvodiča je u rasponu od 0,5 do 3,5 eV. Dovođenjem energije iznosa jednakog vrijednosti E_g ili većeg, elektroni u poluvodičkim materijalima dobivaju energiju potrebnu za prijelaz iz valentne u vodljivu vrpce. Ponekad je za prijelaz dovoljna i toplinska energija. Slično poluvodičima, izolatori također posjeduju popunjenu valentnu i praznu vodljivu vrpce, no širina zabranjene zone je mnogo veća. Ne posjeduju dovoljno veliku toplinsku energiju niti vanjskom pobudom mogu potaknuti stvaranje slobodnih nositelja naboja [42,43].

2.4.1.1. Intrinzični poluvodiči

Poluvodiči koje sačinjava jedna vrsta atoma i čija vodljivost ovisi o elektronima čija toplinska energija izaziva ekscitaciju preko područja zabranjene zone nazivaju se unutrašnjim ili intrinzičnim poluvodičima [42]. Oni, dakle, ne sadržavaju nečistoće ili defekte u kristalnoj rešetki [41]. Spomenuta definicija HOMO i LUMO orbitala (E_{cb} i E_{vb}) kao najviše okupirane odnosno najniže neokupirane orbitale u vrpce vrijedi samo pri temperaturi apsolutne nule. Naime, pri sobnoj ili bilo kojoj drugoj temperaturi elektroni poluvodiča posjeduju termičku energiju koja je takva da nekima od elektrona omogućava tranziciju u vodljivu vrpce. Stoga uvijek postoji određeni broj elektrona, zbog Fermi-Diracove razdiobe, koji i pri sobnoj temperaturi imaju dovoljnu energiju, a porastom temperature broj takvih nositelja naboja raste. Shodno tome, s porastom temperature raste i električna vodljivost poluvodiča [43]. Povećanju istovremeno pridonosi i proces dolaska elektrona iz nižih popunjenih nivoa valentne vrpce u više, ispražnjene nivoe. Pražnjenjem nivoa stvaraju se šupljine, nositelji prividno pozitivnog naboja, koje putuju u pravcu suprotnom od putanje elektrona. Broj šupljina i elektrona koji sudjeluju u vodljivosti je jednak, a oni se gibaju u suprotnom smjeru [42].

Silicij i germanij su najvažniji primjeri poluvodičkih elemenata. Nalaze se u četrnaestoj skupini periodnog sustava elemenata i kristaliziraju u dijamantnoj kubičnoj kristalnoj rešetki. Iako su svi njihovi valentni elektroni sparni oni nisu izolatori, već uslijed toplinskih vibracija rešetke dolazi do kidanja valentnih veza i oslobađanja elektrona koji potom odlaze u vodljivu

vrpcu za sobom ostavljajući šupljine. Obje vrste u parovima elektron-šupljina doprinose vođenju električne struje u kristalu putujući prema pozitivnom odnosno negativnom polu [42].



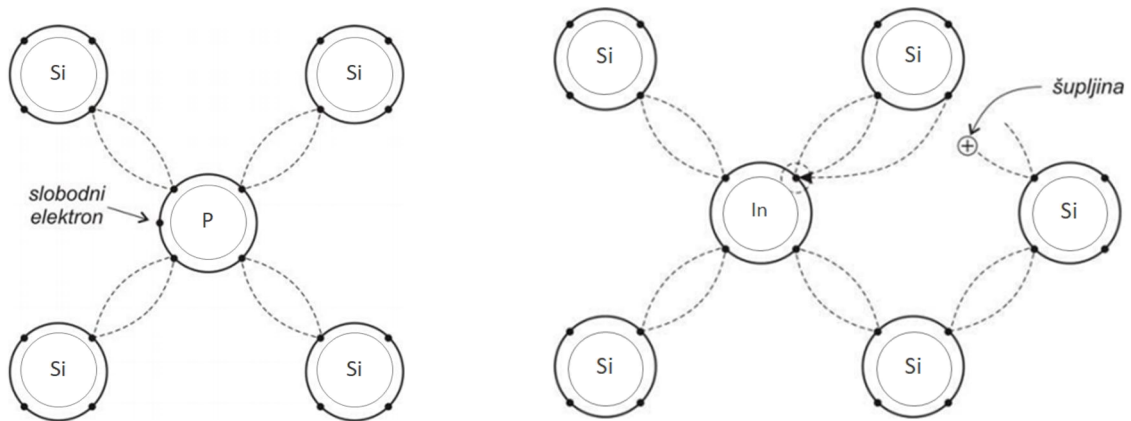
Slika 10. Elektron-šupljina parovi u kristalu silicija. Slobodni elektroni se kontinuirano stvaraju dok se neki rekombiniraju sa šupljinama.

2.4.1.2. Ekstrinzični poluvodiči

Čisti poluvodiči su slabi vodiči struje. Na njihovu vodljivost se može značajno utjecati kontroliranim dodatkom male koncentracije nečistoća. Taj proces, koji se naziva dopiranje, povećava broj nositelja naboja (elektrona ili šupljina) pa se, posljedično, povećava i vodljivost. Ovakvi poluvodiči modificirani primjesama nazivaju se vanjskim ili ekstrinzičnim poluvodičima. Ovisno o vrsti većinskog nositelja naboja, poznajemo p-tip, gdje su brojnije šupljine, i n-tip poluvodiča, gdje su brojniji elektroni [42].

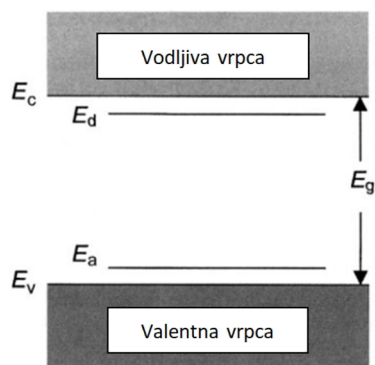
Kao dopanti u intrinzičnom germaniju ili siliciju mogu služiti atomi 15. skupine periodnog sustava. Atomi jednog od elemenata, P ili As ili Sb, zamjenjuju atome Si ili Ge u kristalnoj rešetki, a da se pri tom ona ne mijenja. Elektronsku konfiguraciju, primjerice silicija, obilježavaju četiri valentna elektrona koji sudjeluju u vezama te je valentna vrpca tada popunjena. Ako se jedan atom u kristalu supstituira peterovalentnim atomom, na primjer fosforom, koji ima jedan valentni elektron više od silicija, on će sa silicijem tvoriti četiri valentne veze i preostat će mu jedan slobodan elektron. Udaljenost tog elektrona od jezgre je velika zbog čega je slabo vezan za nju [42]. Za njegov prelazak u vodljivu vrpca tada je dovoljna mala toplinska energija, dok ta ista energija nije dovoljna valentnim elektronima

kristala. Nastali vodljivi elektron za sobom ne ostavlja šupljinu u valentnoj ljusci jer je višak među elektronima koji su popunili ljusku. Atom fosfora tako postaje donor elektrona, a silicij negativan tip (n-tip) poluvodiča jer ima višak elektrona donorskog atoma. Općenito, dopiranjem se stvaraju lokalizirane energetske razine u području zabranjenog energijskog procjepa između valentne i vodljive vrpce. Energijski nivo donora smješten je iznad valentne vrpce, blizu vodljivoj. Zato će elektronima tog nivoa biti potrebna manja energija nego valentnima za dostizanje prazne vodljive vrpce [43,44].



Slika 11. Nastajanje n-tipa poluvodiča dodatkom donorskog atoma (lijevo) i p-tipa poluvodiča dodatkom akceptorskog atoma (desno) [45].

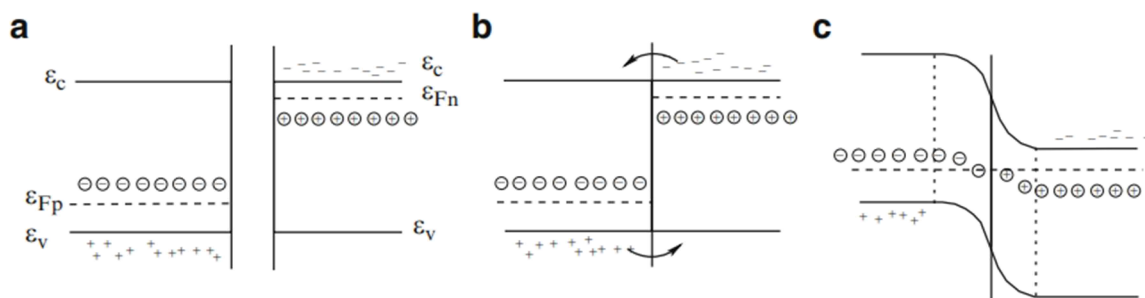
Primjese u poluvodičima mogu biti i elementi 13. skupine periodnog sustava. Takvi su bor, indij i galij. Kada jedan atom u kristalu silicija zamijenimo atomom indija, koji za razliku od silicija ima tri valentna elektrona u vanjskoj ljusci, za ostvarivanje veza sa susjednim atomima silicija nedostajat će mu elektron. Četvrta veza će se uspostavljati prijelazom jednog valentnog elektrona sa silicijevog atoma u praznu orbitalu indija, pri čemu u valentnoj vrpci silicija nastaje šupljina, to jest slobodni energijski nivo [42]. Zbog toga će djelovanjem vanjskog električnog polja valentni elektroni prelaziti u šupljine i na taj način putovati kristalom. Ako nema primijenjenog električnog polja, pozitivna šupljina će kružiti oko negativno nabijenog indijevog atoma. U ovim slučajevima indij je primio elektron pa se naziva akceptorom, a silicij je pozitivan tip (p-tip) poluvodiča jer su šupljine većinski nositelji naboja [43,44]. Kako je prikazano slikom 12 energijski nivo akceptora nalazi se unutar zabranjene zone, blizu valentne vrpce.



Slika 12. Položaj donorskog (E_d) i akceptorskog (E_a) energijskog nivoa unutar zabranjene zone [44].

2.4.2. p-n spoj

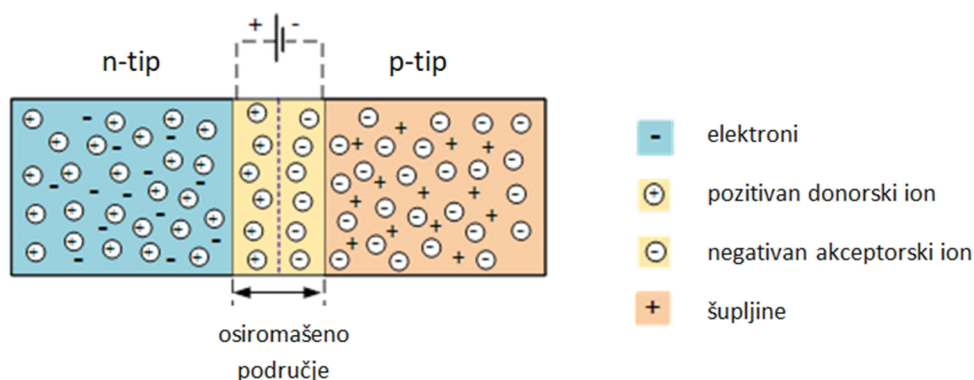
Spojimo li p-tip i n-tip poluvodiča, dobit ćemo p-n spoj. U p-tipu materijala nalaze se pokretni pozitivni nositelji naboja, šupljine, i fiksni negativni - ionizirani atomi akceptora. Suprotno, u n-tipu nalaze se pokretni negativni nositelji naboja, elektroni, i fiksni pozitivni, šupljine, koje potječu od ioniziranog donorskog atoma. Kod p-tipa Fermijev nivo bliže je valentnoj vrpici, dok je kod n-tipa bliže vodljivoj (slika 12). Unutar jednog tipa materijala suprotni naboji, pokretni i nepokretni, međusobno se neutraliziraju, sve dok dva različita tipa ne spojimo [46].



Slika 13. Vrpčasti dijagram p-n spoja a) prije, b) u trenutku, i c) nakon uspostavljanja kontakta [46].

Budući da se unutarnji potencijali pojedinih ekstrinzičnih tipova razlikuju, uspostavljanjem kontakta između njih uspostaviti će se termodinamička ravnoteža u kojoj se Fermijeve razine izjednače (slika 13) [43]. Kako je slikom prikazano, u području kontakta tada dolazi do zakrivljavanja vrpki. Zakrivljenost je određena gustoćom naboja dopanata, to jest svojstvima

materijala [46]. Prilikom formiranja spoja odvijat će se difuzija elektrona iz n područja, gdje ih ima više, prema p području, gdje ih je manje. Isto tako, šupljine će difundirati u suprotnom smjeru, iz p u n područje. Kada se susretnu u blizini dodirne površine p i n tipa, doći će do rekombinacije suprotnih naboja zbog čega se smanjuje koncentracija pripadajućih većinskih nositelja naboja u svakom od tipova. Rekombiniranjem u tankom sloju sa suprotnih strana kontakta nastaju područja u kojima više nema pokretnih nositelja, nego su preostali samo fiksni naboji donora i akceptora. Dva sloja pozitivnih i negativnih naboja formiraju tzv. osiromašeno područje.



Slika 14. Nastanak osiromašenog područja u p-n spoju.

Zbog razdvojenih električnih naboja kroz osiromašeno područje se uspostavlja razlika električnog potencijala. Difuzija ubrzo prestaje jer ukupan „nakupljeni“ pozitivan ili negativan naboj onemogućuje kretanje suprotnog naboja preko spoja. Upravo ta spontano nastala razlika u potencijalu predstavlja barijeru i naziva ju se kontaktnim potencijalom. Iako nema ukupnog prijenosa naboja, na kontaktu dva poluvodiča postoji električno polje. Ponašanje nastalog električnog polja može se modificirati primjenom vanjskog električnog polja [43,44].

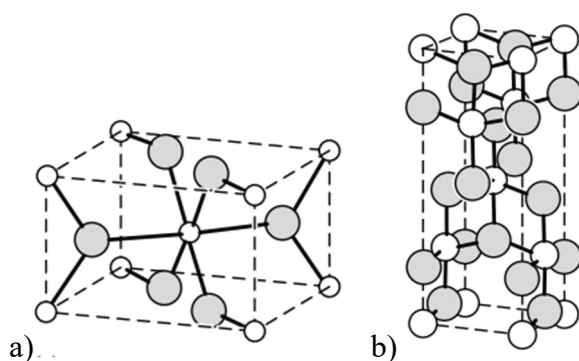
2.4.3. Poluvodički fotokatalizatori

Katalizatori koji apsorbiraju svjetlost (fotona) mogu potaknuti kemijske transformacije reaktanata modificirajući brzinu fotoreakcije nazivaju se fotokatalizatorima. Pri tom njihovo pobuđeno stanje stalno iznova stupa u interakciju s reaktantima tvoreći reakcijske međuprodukte [47]. Važno je naglasiti da takav materijal ne mijenja termodinamiku reakcije, već samo kinetiku. Nakon svakog ciklusa takvih interakcija on se obnavlja [48].

U fotokatalizi ključnu ulogu imaju poluvodički materijali. Njihova fotosenzibilnost omogućuje im primjenu u procesima razgradnje organskih tvari u otapalu, pa tako i farmaceutika u otpadnim vodama. Nekoliko fotokatalizatora najčešće se primjenjuje, a to su TiO_2 , WO_3 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , ZnS i SnO_2 [49, 50].

2.4.3.1. Titanijev dioksid, TiO_2

Titanijev dioksid je najviše proučavan poluvodički fotokatalizator zbog svoje netoksične prirode, niske cijene, biološke i kemijske inertnosti, povoljnog redoks potencijala te otpornosti prema fotokoroziji i kemijskoj koroziji. Navedena svojstva ga čine dobrim izborom za primjenu u procesima vezanim za okoliš. Od tri kristalizirane forme u kojima se javlja, anatas i rutil su dvije koje su se u istraživanjima pokazale djelotvorne kao fotokatalitički materijali. Svaki od njih je učinkovit za određena onečišćivala, no općenito anatas pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost [50]. Komercijalno dostupan proizvod imena Degussa P25 koji je neporozna smjesa oba oblika u omjeru 70:30 anatas:rutil pokazuje iznimnu fotoaktivnost u odnosu na druge titanijeve dioksidge. To se pripisuje specifičnoj morfologiji kristalita smjese i sinergijskim učincima različitih polimorfa [38,50,51]. Fotokatalizator se može koristiti bilo u dispergiranom obliku (suspenzija praha u vodenoj otopini) ili u obliku tankog filma na supstratu (fiksni katalitički sloj). Iako oba oblika imaju prednosti, imobilizirani oksid u tankom sloju više se koristi i praktičniji je jer se s njime ne nailazi na probleme separacije fotokatalizatora od reakcijskog medija [50].



Slika 15. Kristalne strukture a) TiO_2 rutila i b) TiO_2 anatasa. Sivi krugovi predstavljaju atome kisika, a bijeli titanijeve atome [41].

Zabranjena zona anatasa iznosi 3,2 eV, a rutila 3,0 eV, što znači da je TiO_2 aktivan kada ga se osvijetli zračenjem od $\lambda \leq 387$ nm to jest $\lambda = 400$ nm, što odgovara UV području spektra [52].

Kako ga široka E_g ograničava na upotrebu uz UV zračenje koje čini samo 5% Sunčevog zračenja, istražuju se mogućnosti kojima će se omogućiti aktivnost i primjena uz vidljivo svjetlo koje zauzima većinski udio u spektru. Uz taj, nedostaci su i brza rekombinacija nositelja naboja i niska fotoelektrokemijska aktivnost [53].

2.4.3.2. Kompozit $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$

Kombinacijom TiO_2 sa sekundarnim materijalom kao što su metali, nemetali, poluvodički prijelazni metalni oksidi ili sulfidi, mogu se stvoriti novi materijali optimalnih svojstava za upotrebu u sustavima za pročišćavanje voda. Na primjer, formiranje jedinstvenih poluvodič - poluvodič kompozita, ovisno o njihovoj elektronskoj strukturi, može korigirati širinu zabranjene zone, a s time i spektralni raspon apsorpcije svjetlosti, ali i smanjiti rekombinaciju elektrona i šupljina. Takav fotokatalizator koji se puno proučavao je kompozit TiO_2/CdS . Može se aktivirati vidljivom svjetlošću zbog uske zabranjene zone kadmijevog sulfida. Pored pozitivnih strana, mane kompozita su loša trajnost zbog sklonosti CdS komponente fotokoroziji i istodobno izlučivanje za ljude i okoliš toksičnih Cd^{2+} iona. Kao prihvatljivija mogućnost nametnuo se kompozit $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ s boljom fotostabilnosti, manjom toksičnosti i povoljnom širinom E_g [53].

Kao vrsta poluvodiča n-tipa, SnS_2 pripada obitelji slojevitih metalnih dihalogenida i kristalizira u heksagonalnoj kristalnoj strukturi tipa CdI_2 . Ovisno o strukturi slojeva, vrijednost zabranjene zone mu varira od 2,2 do 2,4 eV, što odgovara valnoj duljini vidljivog zračenja [54,55]. Zbog mnogobrojnih praznih mjesta u svojoj strukturi sendviča, SnS_2 je važan za reakcije interkalacije. To dokazuje i činjenica da je dugo istraživao kao interkalacijska elektroda u litijevim baterijama [55].

Budući da su TiO_2 i SnS_2 poluvodiči n-tipa, spajanjem daju tzv. *homojunction* spoj. Jedan od načina za izradu spoja je jednostavno fizičko miješanje dvaju poluvodiča pa im veza, s obzirom da je kontakt između njih isključivo fizički, nije osobito čvrsta. S druge strane, kada je riječ o kemijskoj metodi *in situ*, čestice obiju faza aglomeriraju, međupovršina im je čvršća i stabilnija. Poboljšanje svojstava fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ u odnosu na TiO_2 očituje se u aktivaciji pod Sunčevim zračenjem te boljem razdvajanju i transportu naboja [56].

2.4.4. Mehanizam poluvodičkog foto(elektro)katalitičkog procesa

U početnom koraku fotokatalitičke reakcije fotokatalizator se osvjetli fotonima čija energija ($h\nu$) je jednaka ili veća od energije njegove zabranjene zone. Elektroni valentne vrpce fotone mogu apsorbirati i prijeći u vodljivu vrpcu (e_{CB}^-), pri čemu u valentnoj vrpri nastaju šupljine (engl. *holes*, h_{VB}^+). Tako se stvaraju parovi elektron-šupljina [57]. U slučaju TiO_2 proces je opisan jednažbom:



Nakon osvjetljivanja i apsorpcije kvanta zračenja više je mogućih puteva nositelja naboja. Fotogenerirani elektroni i šupljine mogu se rekombinirati na površini ili u masi materijala pri čemu se istodobno oslobađa toplina:



Naboji mogu i migrirati na odvojena mjesta na površini gdje se zbivaju redoks reakcije. Za uspješno funkcioniranje fotokatalize važni su upravo nositelji naboja koji dopijuju do površine. Ako je na površini fotokatalizatora prisutan adsorbirani elektrondonor D , tada u reakciji oksidacije sa šupljinama nastaje D^+ . Elektrondonor je prisutan organski polutant koji se može razgraditi direktnom oksidacijom kako je spomenuto (jednažba 7) ili indirektnom. Potonji način podrazumijeva oksidaciju hidroksilnim radikalima koji nastaju u interakciji šupljina bilo s molekulama vode ili OH^- ionima s površine poluvodičkog materijala (jednažbe 8, 9 i 10).

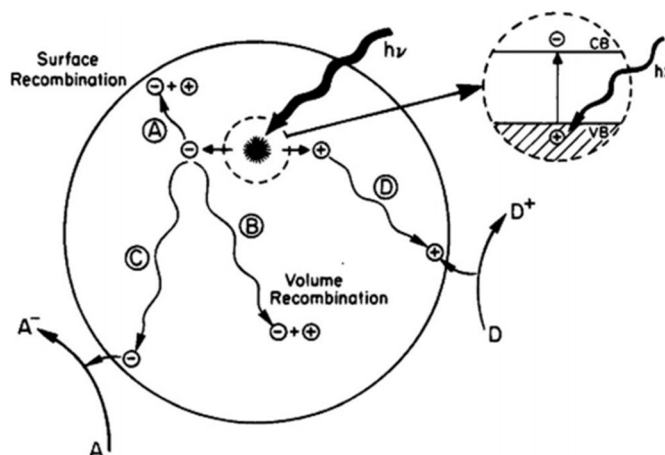


Ako je pak na površini prisutan elektronakceptor A , u reakciji redukcije s elektronima iz vodljive vrpce nastaje A^- . Ulogu akceptora ima kisik otopljen u vodi, a nastali reducirani oblik je superoksidni radikal, $O_2^{\cdot-}$. Radikal može zatim biti protoniran u nešto manje jako oksidacijsko sredstvo hidroperoksidni radikal, a on potom može dati vodikov peroksid [38,57,58]:



Ukupan proces se može podijeliti u 5 individualnih koraka, a to su:

1. Prijenos mase organskog onečišćenja u otopini na površinu fotokatalizatora (npr. TiO_2).
2. Adsorpcija organskog onečišćenja na zračenjem aktiviranu površinu fotokatalizatora. U ovom se koraku istovremeno događa površinska aktivacija apsorpcijom.
3. Fotokatalitička reakcija s adsorbiranom fazom na površini fotokatalizatora.
4. Desorpcija intermedijera s površine fotokatalizatora.
5. Prijenos intermedijera s međufaznog područja u masu otopine [58].

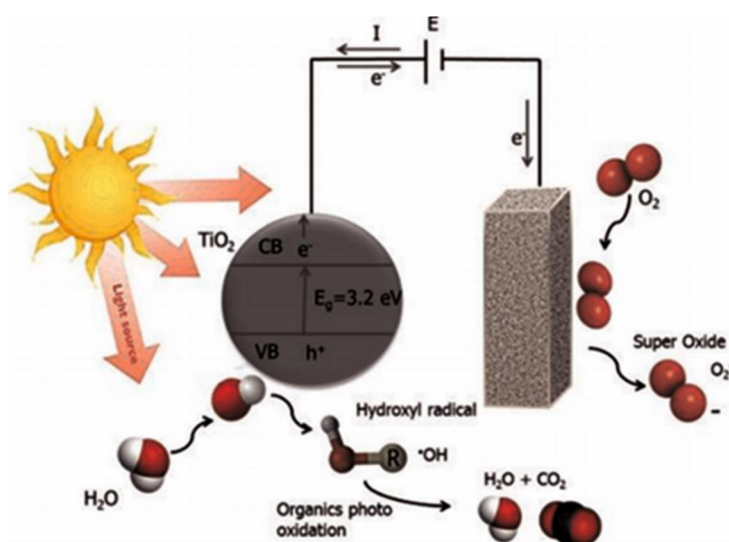


Slika 16. Shematski prikaz fotopobude poluvodičkog fotokatalizatora i mogućih ishoda [59].

Više parametara utječe na efikasnost fotokatalitičkog procesa, a vezani su za fotokatalizator, zračenje, elektrolit i reakcijske uvjete. Značajan utjecaj imaju način i uvjeti pripreme fotokatalizatora, kapacitet adsorpcije odnosno površina supstrata prekrivena aktivnim slojem, kao i morfologija, debljina i broj slojeva. Adekvatna valna duljina i intenzitet zračenja određuju čitav proces. Uz vrstu i sastav, bitni su temperatura i pH vrijednost elektrolita koja diktira stupanj ionizacije površine fotokatalizatora, a s njime i opseg adsorpcije i degradacije organskih molekula. Moguć je i dodatak H_2O_2 u otopinu kao dodatnog oksidansa koji će

promovirati željene reakcije [38,49]. Za praktične primjene od velike je važnosti pravilna optimizacija hidrodinamskih uvjeta u reaktoru [57].

Mana fotokatalitičkog procesa je smanjena učinkovitost kao posljedica rekombinacije elektrona u valentnoj vrpci s neizreagiranim šupljinama ili adsorbiranim hidroksilnim radikalima [59]. Udruživanjem fotokatalitičkog i elektrolitičkog procesa taj se nedostatak znatno prevladao. Fotoelektrokatalitička metoda primjenjuje odgovarajuću konstantnu struju, I , ili konstantni anodni potencijal, E , na postojeći fotokatalitički sustav. Na taj način fotogenerirane šupljine mogu oksidirati organske spojeve na površini anode, dok se fotoinducirani elektroni neprestano odvlače iz anode u vanjski strujni krug do protuelektrode. To uzrokuje inhibiciju reakcija rekombinacije i pogoduje stvaranju veće količine šupljina i OH^\cdot , što u konačnici u velikoj mjeri povećava oksidaciju organskih tvari na poluvodič-elektrolit međufazi [57,59].



Slika 17. Mehanizam razdvajanja naboja u fotoelektrokemijskom sustavu [49].

Prednosti fotoelektrokatalize uključuju a) bolje prostorno razdvajanje naboja, b) jednostavnu kontrolu reakcijskih puteva, c) zajedničko djelovanje fotoenergije i električne energije i d) manje stroge zahtjeve za katalizatorom zbog relativno niskih gustoća struje [48].

Osim ranije nabrojanih parametara, na fotoelektrokatalitički proces još utječu primijenjeni vanjski potencijal odnosno jakost struje i protuelektroda [57].

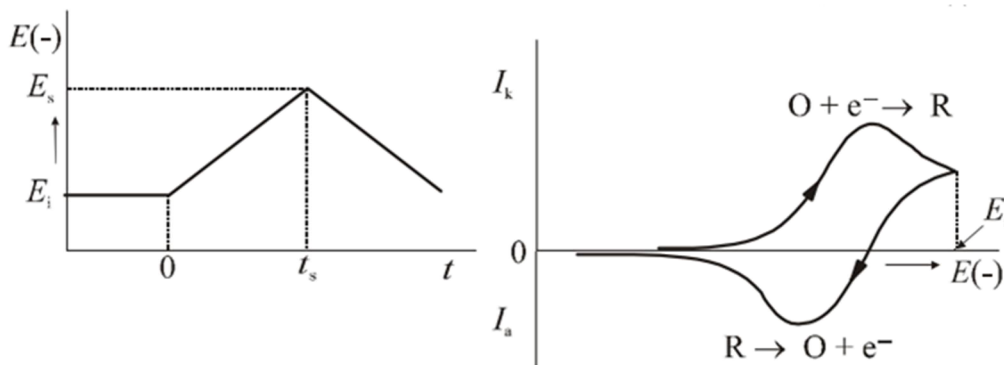
2.5. Metode elektrokemijske karakterizacije

2.5.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je elektroanalitička metoda koja spada među tranzijentne elektrokemijske tehnike. Karakteristika takvih tehnika je pobuda sustava naponom ili strujom i praćenje odziva sustava. Kod cikličke voltametrije signal pobude je potencijal koji se linearno mijenja kroz područje potencijala u kojem se odvija reakcija na elektrodi sve dok ne dosegne konačnu točku, nakon čega se obrne smjer te se potencijal mijenja do početne točke. Sustav se, dakle, pobuđuje i u smjeru pozitivnijih i negativnijih potencijala, uslijed čega se odvijaju reakcija redukcije i oksidacije na elektrodi:



Signal odziva je struja koja se mjeri kao funkcija tog potencijala. Rezultat ovakve pobude se bilježi kao struja-potencijal krivulja nazvana ciklički voltamogram [60].



Slika 18. Krivulja pobude potencijal-vrijeme (lijevo) i odziva struja-potencijal (desno) u cikličkoj voltametriji [43].

Odziv u cikličkoj voltametriji ima karakterističan oblik s anodnim i katodnim strujnim vrhom, važnim parametrima voltamograma, a svi popratni procesi na elektrodi uzrokuju složeniji izgled cikličkog voltamograma. Visina vrhova, odnosno jakost struje, ovisi o koncentraciji elektroaktivne vrste na elektrodi, difuzijskom koeficijentu te vrste, o broju razmijenjenih elektrona po čestici, površini radne elektrode i o brzini promjene potencijala [43].

Procesi koji se odvijaju na elektrodi mogu se prema brzini difuzije elektroaktivnih vrsta i brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine: reverzibilne, kvazireverzibilne i ireverzibilne procese [61].

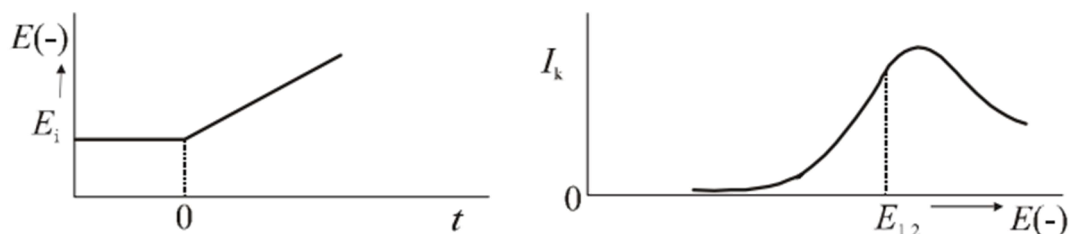
Osjetljivost strujnog odziva na stupnjeve elektrodnih reakcija poput izmjene naboja, adsorpcije, transporta mase i stvaranja nove faze na površini elektrode, omogućuje primjenu cikličke voltametrije za dijagnostiku elektrodnog procesa i određivanje njegovog mehanizma [61].

2.5.2. Linearna voltametrija

Metoda slična cikličkoj voltametriji je linearna voltametrija. Naime, razlika između dviju metoda je u pobudi, a grafički prikaz signala odziva voltametrije naziva se voltamogram. Kako prikazuje slika 19, sustav se pobuđuje linearnim negativiranjem potencijala prilikom čega se odvija elektrodna reakcija redukcije:



Kako raste potencijal, rastu struja i brzina redukcijske reakcije. Kada potencijal elektrode dosegne dovoljno negativnu vrijednost, dolazi do trenutne redukcije svih čestica elektroaktivne tvari pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Tada struja odziva ima maksimalnu vrijednost, što se na voltamogramu registrira kao vrh. Za to vrijeme rasta potencijala se uz radnu elektrodu stvara određeni koncentracijski profil tvari koja se reducira. Javlja se razlika između koncentracije u masi otopine i uz samu elektrodu gdje se reaktant troši i istodobno difuzijom pristižu nove čestice iz mase otopine. Kod potencijala maksimuma strujnog odziva koncentracija reaktanta uz elektrodu je gotovo nula. Struja odziva i brzina redukcije se potom postupno počinju smanjivati, budući da se reaktant iscrpljuje. Ovdje, za razliku od cikličke voltametrije, nema pozitiviranja potencijala a s njime i povratne reakcije oksidacije [43].



Slika 19. Krivulja pobude potencijal-vrijeme (lijevo) i odziva struja-potencijal (desno) kod linearne polarizacije [43].

2.5.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je elektroanalitička metoda koja je korisna u ispitivanju različitih elektrokemijskih sustava. Ispitivanje korozivskih reakcija, utvrđivanje vodljivosti i karakterizacija materijala za primjenu u elektrokemijskim sustavima poput galvanskih i gorivnih članaka, određivanje kinetičkih karakteristika kao što su konstanta brzine reakcije i difuzijski koeficijenti, neka su od područja primjene metode. Upotrebljava se i za proučavanje vodljivih polimera, ionskih krutina, membrana, krutih elektrolita, međufaznih površina i općenito fotoelektrokemijskih i elektrokemijskih reakcija [62,63,64].

Električna otpornost R se definira kao sposobnost strujnog elementa da pruža otpor prolasku električne struje. Ohmov zakon definira iznos tog otpora kao omjer pada napona na otporniku, E , i struje koja uzrokuje taj pad napona, I :

$$R = \frac{U}{I} \quad (17)$$

Ovaj odnos ograničen je na jedan element strujnog kruga, idealni otpornik, koji slijedi zakon pri svim vrijednostima struje i potencijala. Njegov karakteristični otpor neovisan je o izmjeničnoj frekvenciji, a signali struje i napona su u fazi jedan s drugim [64]. Međutim, u realnim sustavima osim energijski disipativnih elemenata nalaze se i drugi elementi kompleksnijeg ponašanja. Otpor u takvim sustavima tumači se konceptom impedancije koja je kompleksni ekvivalent otporu, a predstavlja otpor na koji tok struje nailazi u krugu u kojem se nalaze različiti otpornici, kondenzatori i zavojnice. Ovisnost potonjih elemenata o struji i naponu ne može se izravno prikazati Ohmovim zakonom budući da ih karakterizira vremenska ovisnost pa se za takve sustave linearan diferencijalni izraz transformira u Laplaceovu domenu i opisuje pomoću frekvencije [63,64].

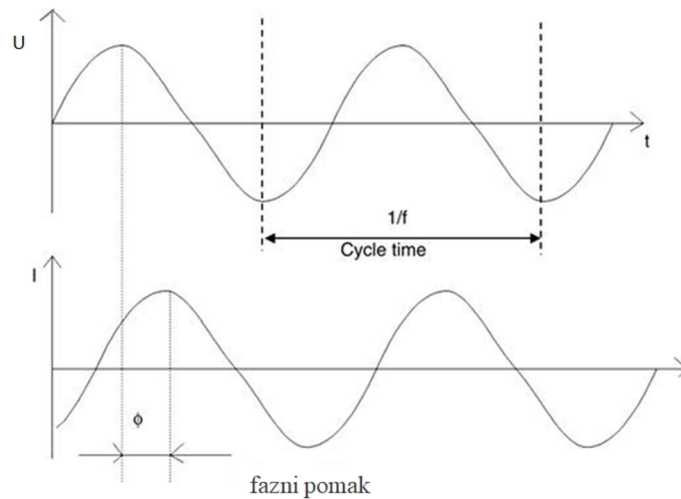
Impedancijska mjerenja se provode pobuđivanjem elektrokemijskog sustava izmjenično promjenjivim naponskim signalom male amplitude, 5 mV–10 mV, primijenjenim pri frekvenciji f , čija vrijednost se može nalaziti u širokom opsegu frekvencija, 1 μ Hz –1 GHz. Naponski signal U izražen kao funkcija vremena t ima oblik:

$$U(t) = U_A \sin(2\pi ft) = U_A \sin(\omega t) \quad (18)$$

Radikalna frekvencija ω signala pobude je s izmjeničnom frekvencijom f u odnosu $\omega = 2\pi f$.

Budući da je ekscitacijski signal malen, sustav se može smatrati linearnim, odnosno pseudolinearnim, u kakvom strujni odziv na sinusoidalni perturbacijski signal napona daje također sinusoidu iste frekvencije, no pomaknutu u fazi i različite amplitude [64]:

$$I(t) = I_A \sin(\omega t + \phi) \quad (19)$$



Slika 20. Sinusoidni ulazni signal napona pri jednoj frekvenciji f i pripadajući strujni signal odziva [64].

Prema izrazu analognom Ohmovom zakonu impedancija Z se izražava omjerom napona i struje i opisuje sposobnost strujnog kruga da pruži otpor struji elektrona:

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_A \sin(\omega t)}{I_A \sin(\omega t + \phi)} = Z_A \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (20)$$

Korištenjem Eulerove relacije

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (21)$$

impedancija se može izraziti kao kompleksna veličina u trigonometrijskom obliku. Tada su potencijal i struja jednaki:

$$U(t) = U_A e^{j\omega t} \quad (22)$$

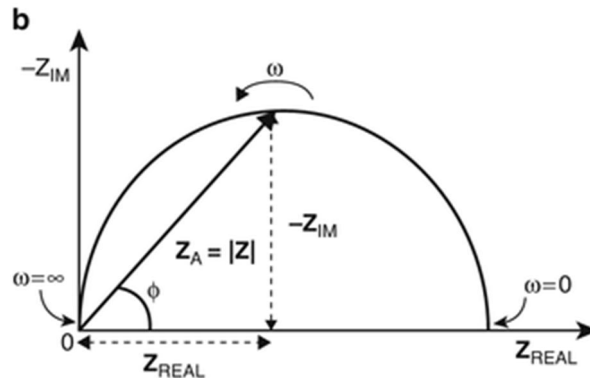
$$I(t) = I_A e^{j\omega t - j\phi} \quad (23)$$

Kao svaki kompleksan broj jednaka je kombinaciji realne i imaginarne komponente:

$$Z = \frac{U}{I} = Z_A(\cos\phi + j\sin\phi) = |Z|(\cos\phi + j\sin\phi) = Z_{REAL} + jZ_{IM} \quad (24)$$

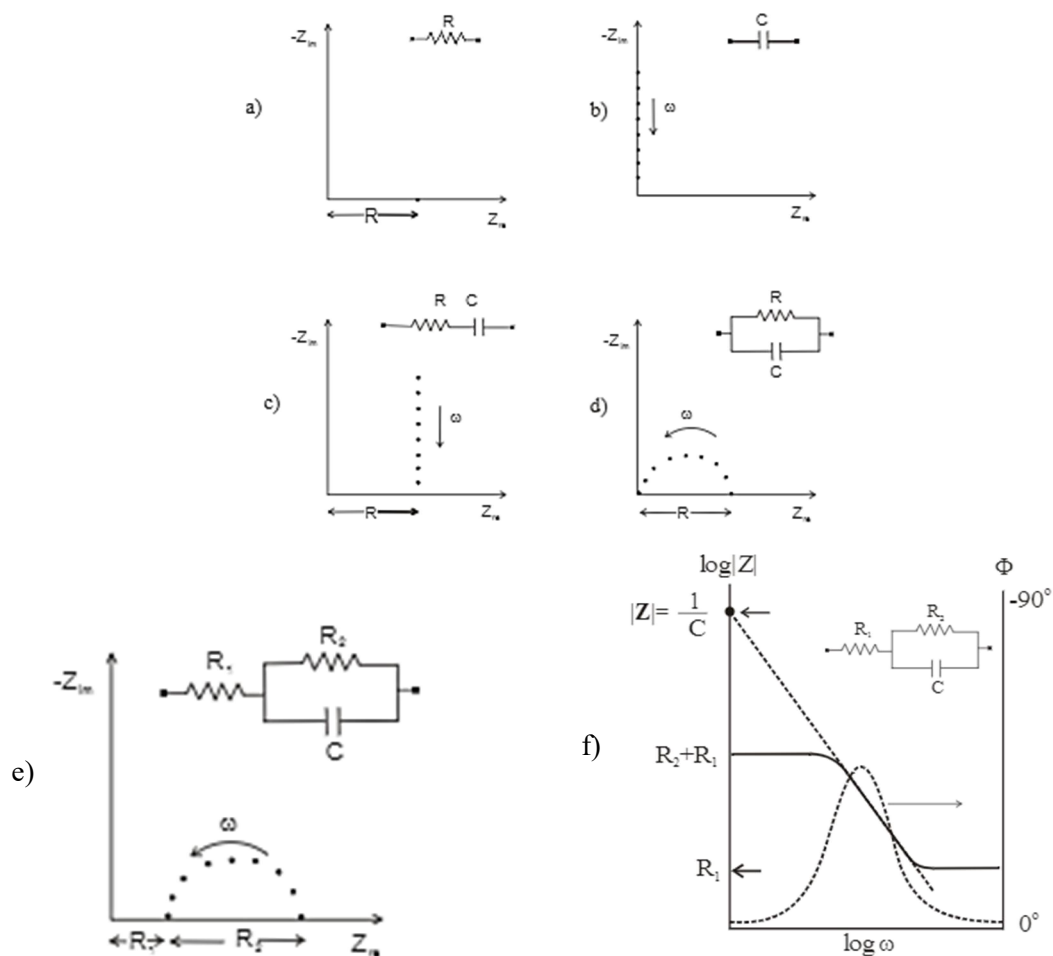
$$\tan\phi = \frac{Z_{REAL}}{Z_{IM}} \quad (25)$$

gdje je $j = \sqrt{-1}$, a amplituda impedancije (modul) je jednaka apsolutnoj vrijednosti $Z_A = |Z|$. Realna impedancijska komponenta predstavlja sposobnost strujnog kruga da pruža otpor toku električne struje, dok imaginarna predstavlja sposobnost skladištenja električne energije [64].



Slika 21. Kompleksni prikaz električnih veličina [64].

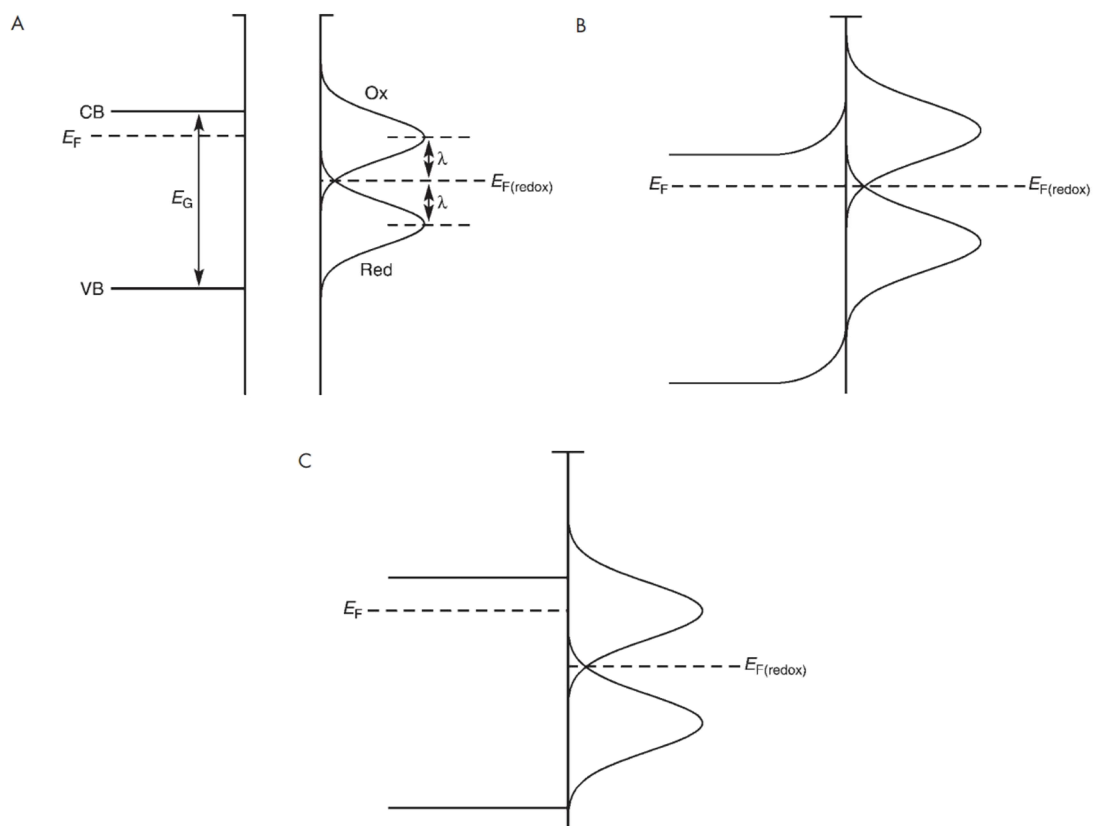
Za analizu svojstava promatranog sustava, impedancijske funkcije pri različitim frekvencijama se prikazuju grafički. Najčešće korišteni prikazi su Nyquistov, kojim se prikazuje odnos $Z_{REAL(\omega)}$ i $Z_{IM(\omega)}$ te Bodeov prikaz, koji pokazuje fazni kut, ϕ , i logaritam modula impedancije, $\log|Z|$, kao funkciju logaritma frekvencije, $\log f$. Za razliku od Nyquistovog prikaza, Bodeov eksplicitno informira o frekvenciji i otkriva impedancijsko ponašanje nižih vrijednosti vidljivo pri višim frekvencijama. Frekvencijska ovisnost impedancije sustava često se prikazuje električnim ekvivalentnim krugom u kojem su pojedini elementi kruga (otpor, kondenzator, zavojnica) raspoređeni u serijski ili paralelni spoj [64].



Slika 22. Nyquistovi (a-e) i Bodeov (f) dijagram jednostavnih elektrokemijskih sustava.

2.5.4. Mott-Schottky analiza

Dva su važna parametra elektronske strukture fotokatalitičkih poluvodiča: energija zabranjene zone, koja određuje apsorpcijski spektar, i *flat-band* potencijal, koji određuje vjerojatnost rekombinacije naboja [65]. *Flat-band* potencijal poluvodiča je potencijal kod kojeg nema osiromašenog sloja uz međufaznu površinu poluvodiča i elektrolita, odnosno pri njemu ne dolazi do savijanja valentne i vodljive vrpce poluvodiča [65,66]. Jedna od metoda kojom se može odrediti je Mott-Schottky analiza.



Slika 23. A) Shematski prikaz poluvodiča n-tipa i redoks stanja u otopini; gustoća redoks stanja predstavljena je odvojenim Gaussovima raspodjelama za pojedinu redoks vrstu, B) elektronske ravnoteže između poluvodiča n-tipa i redoks para u otopini i C) energetskih stanja pri *flat-band* potencijalu poluvodiča, E_{FB} [66].

Kada n-tip poluvodiča dovedemo u kontakt s elektrolitom koji sadrži redoks vrste, pri čemu je Fermijeva energija poluvodiča viša u usporedbi s Fermijevom energijom redoks para, ravnoteža se može postići prijenosom elektrona s poluvodiča na oksidans sve dok se Fermijeve razine obje faze ne izjednače, što je prikazano slikom 23 B. Kao posljedica nastaje pozitivno nabijena površina poluvodiča koja se, zbog viška pozitivnog a manjka negativnog naboja naziva osiromašenim područjem. Pozitivna površina je uravnotežena negativnim nabojem sa strane elektrolita te je tako formiran sloj prostornog naboja uz međupovršinu. Ukupan sloj prostornog naboja stvara snažno električno polje neophodno za učinkovito razdvajanje fotoekscitiranih elektrona od šupljina. Naime, kada do apsorpcije svjetlosti i stvaranja ekscitona dolazi u masi poluvodiča, velika je vjerojatnost da će doći do rekombinacije prije nego nositelji naboja stignu na površinu. Ako pak do apsorpcije dođe u sloju prostornog naboja, zbog relativno jakog električnog polja favorizirano je razdvajanje naboja. Spomenute promjene u električnom polju uzrokuju savijanje rubova energijskih vrpca

poluvodiča, a smjer savijanja ovisit će o vrsti materijala odnosno elektrolita, to jest o njihovim svojstvima [65,66]. Promjenom napona poluvodičke elektrode pomoću potenciozata potiče se razdvajanje Fermijevih razina poluvodiča i redoks para u otopini pa se i stupanj savijanja vrpci, nastalog uslijed osiromašivanja poluvodiča elektronima, mijenja s primijenjenim potencijalom. Kada je primijenjeni napon takav da više nema savijanja vrpci ili osiromašenog područja, tada je poluvodič pri svom *flat-band* potencijalu, E_{FB} , što je opisano slikom 23 C [66].

Fazna međupovršina, odnosno sloj prostornog naboja, se opisuje modelom tri sloja te razlikujemo: difuzni dio ionskog sloja u elektrolitu, tzv. Gouyjev sloj, debljine 1-10 nm, potom srednji, Helmholtzov sloj debljine 0,4-0,6 nm na samoj kontaktnoj površini i sloj naboja u poluvodiču debljine 10-100 nm. Ukupan kapacitet naboja granice faza određen je sa sva tri sloja, no kako su debljine prva dva malene u odnosu na treći, njihov doprinos ukupnom kapacitetu se može zanemariti. Pretpostavka vrijedi sve dok je razina dopiranja poluvodiča niska [65]. Za izračun kapaciteta koristi se Mott-Schottkyjeva jednačba koja je dobivena krenuvši od Poissonove jednačbe u jednoj dimenziji, a koja opisuje odnos između gustoće naboja, ρ , i razlike potencijala, ϕ :

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0} \quad (26)$$

gdje ρ odgovara gustoći naboja na položaju x udaljenom od površine poluvodiča, ϵ je dielektrična konstanta poluvodiča, a ϵ_0 permitivnost slobodnog prostora. Koristeći Boltzmannovu raspodjelu za opisivanje raspodjele elektrona u sloju prostornog naboja i Gaussov zakon koji povezuje električno polje kroz međufaznu površinu s nabojem sadržanim u tom području, dolazi se do rješenja Poissonove jednačbe koje predstavlja Mott-Schottkyjevu jednačbu:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (27)$$

Ovdje je C kapacitet međupovršine, A površina, N_D koncentracija donora, E primijenjeni napon, k_B je Boltzmannova konstanta, T apsolutna temperatura, a e naboj elektrona. Ukupni kapacitet međufazne površine prikazuje se kao ovisnost C^{-2} o primijenjenom naponu u grafičkom prikazu koji se naziva Mott-Schottkyjevim prikazom. S obzirom da je kapacitet linearno ovisan o potencijalu, na grafu se očekuje pravac čiji odsječak na x osi predstavlja

vrijednost *flat-band* potencijala. Vrijednost N_D se može pronaći iz nagiba ako poznajemo vrijednosti ε i A [66]. Iznos *flat-band* potencijala ovisan je o više faktora, primjerice linearno o pH vrijednosti elektrolita, vrsti i kristalnoj strukturi materijala, kao i o stupnju dopiranja [65].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Za pripremu otopina korištene su kemikalije analitičkog stupnja čistoće (lat. *pro analysi*) i redestilirana voda. Priređene otopine služile su za elektrokemijsku karakterizaciju fotokatalizatora. U **Tablici 1** dan je popis upotrijebljenih kemikalija tijekom rada u laboratoriju.

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija i njihovih proizvođača.

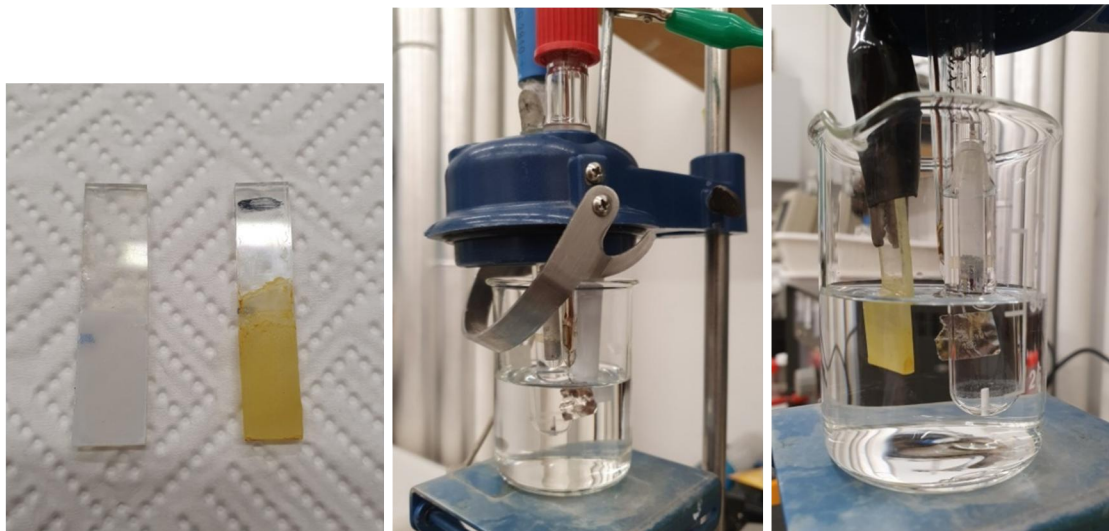
| Kemikalija | Proizvođač |
|------------------------------------|---|
| Natrijev klorid | Lach-Ner |
| Diklofenak | Sigma-Aldrich |
| Memantin hidroklorid | Pliva |
| Salicilna kiselina | Sigma-Aldrich |
| TiO ₂ (Aeroxide P25) | Degussa |
| TiO ₂ | Sintetizirani u laboratoriju Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju |
| SnS ₂ | |
| TiO ₂ /SnS ₂ | |

3.2. Aparatura

Korištena aparatura:

- Digitalna vaga RADWAD PS600.R2
- Digitalna vaga KERN ALJ 220-5DNM
- Ultrazvučna kupelj USK
- Mješalica LABWARE uniSTIRRER 2
- Digitalni multimetar AXIO AX-105
- Ispravljač Power Supply MA 4850 ISKRA
- Disk elektroda od staklastog ugljika, $A=0,07 \text{ cm}^2$
- LED lampa (COB, 50 W, 4400 lm, 6000 K)

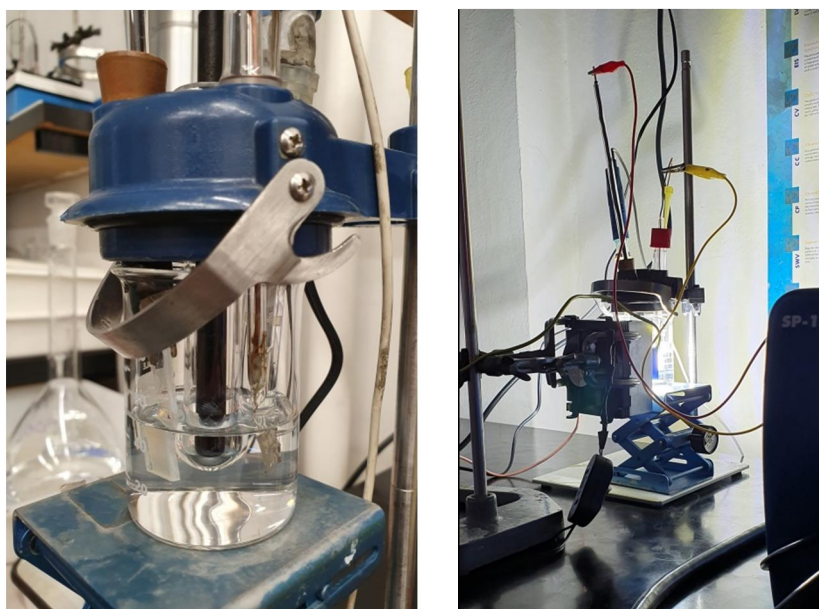
- UV lampa (Pen-Ray 90-0019-01, 365 nm; UVP)
- Osobno računalo s programskom podrškom EC-Lab za linearnu polarizaciju i elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju, PowerSuite za Mott-Schottky analizu, EG&G Princeton Applied Research model 270/250 za linearnu polarizaciju i EG&G Princeton Applied Research model 398 za elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju
- Potenciostat EG&G Princeton Applied Research, model 263A
- Potenciostat SP-150 BioLogic Science Instruments
- Detektor frekvencija EG&G Princeton Applied Research, model 1025
- Elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom:
Referentna elektroda: zasićena kalomel elektroda
Protuelektroda: Pt elektroda, $A = (0,8 \text{ cm})^2$ (ZEK FKIT, Hrvatska)
Radna elektroda: FTO oslojena TiO_2 , komercijalnim TiO_2 , SnS_2 ili kompozitom $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$, $A \approx 1,5 \text{ cm}^2$; grafitna disk elektroda
- Elektrokemijska ćelija s dvoelektrodnim sustavom:
Radna elektroda: FTO s kompozitom $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$, $A \approx 1,5 \text{ cm}^2$
Protuelektroda: Pt žica (ZEK FKIT, Hrvatska)



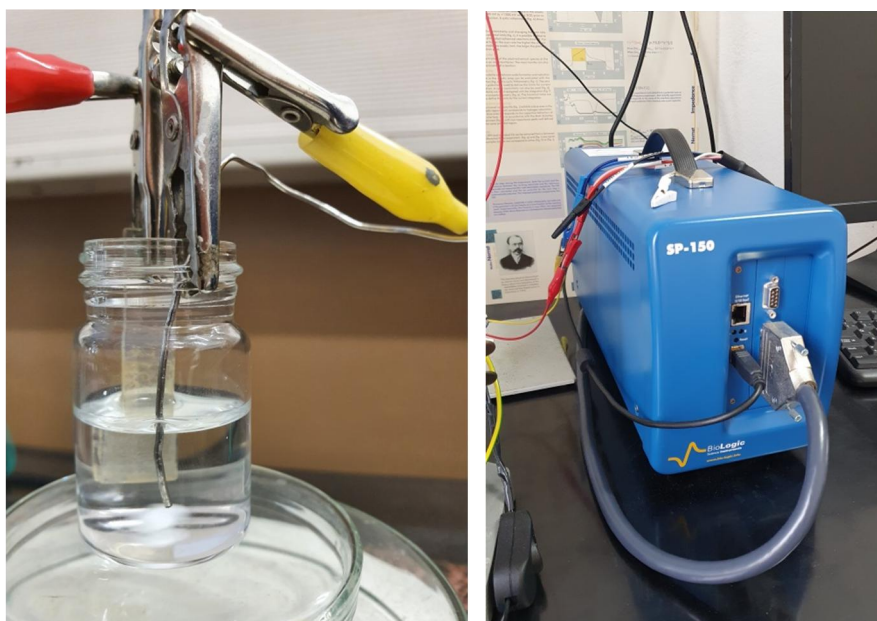
Slika 24. Radne elektrode (lijevo), troelektrodni sustav s disk elektrodom (sredina) i kompozitnom elektrodom kao radnom (desno).



Slika 25. UV i LED lampa korištene tijekom fotoelektrokemijskih mjerenja.



Slika 26. Fotoelektrokemijska karakterizacija u troelektrodnom sustavu s UV lampom (lijevo) i s LED lampom (desno).



Slika 27. Dvoelektrodni sustav za provedbu fotoelektrokatalize (lijevo), potencijostat (desno).

Tablica 2. Usporedba karakteristika fotonaponske ćelije osvijetljene solarnim simulatorom i LED lampom.

| Solarni simulator | | |
|---------------------|----------------------|---------------------|
| | I_{ks} / mA | U_{ok} / V |
| VIS (s UV filterom) | 98,5 | 2,28 |
| VIS + UV | 120 | 2,14 |
| LED lampa | | |
| | I_{ks} / mA | U_{ok} / V |
| U čaši | 280 | 2,39 |

3.3. Sinteza i imobilizacija fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ na supstratu

Laboratorijska sinteza pojedinačnih TiO_2 , SnS_2 i nanokompozita $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ je provedena upotrebom sol-gel i hidrotermalne metode sinteze. Uvjeti pripreme i detaljan postupak opisani su u doktorskom radu [67].

Imobiliziranje fotokatalizatora na električki vodljiva FTO stakalca (*fluorine-doped tin oxide glass*, stakleni nosači s fluorom dopiranim kositrovim oksidom) provedeno je sol-gel metodom rotacijskog nanošenja (engl. *spin-coating*). Ovaj postupak je također proveden prema koracima opisanim u doktorskom radu [67].

3.4. Priprema otopina

Sva mjerenja izvodila su se pri sobnoj temperaturi pri kojoj su priređivane i sljedeće otopine:

- Otopina natrijevog klorida koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ je priređena otapanjem stehiometrijske količine navedene kemikalije u redestiliranoj vodi u odmjernoj tikvici.
- Otopine diklofenaka, salicilne kiseline i memantin hidroklorida koncentracija $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ pripravljene su otapanjem stehiometrijske količine kemikalija u otopini natrijevog klorida koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ u odmjernim tikvicama. Budući da je salicilna kiselina bila nešto teže topljiva, otapanje je pospješeno držanjem otopine u ultrazvučnoj kupelji određeno vrijeme.
- Otopine farmaceutika koncentracije niže od $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ priređene su razrjeđivanjem iz otopina koncentracije $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$.

3.5. Karakterizacija fotokatalizatora elektrokemijskim metodama

Elektrokemijska karakterizacija fotokatalizatora provedena je primjenom voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), Mott-Schottky analize te mjerenjem potencijala otvorenog kruga (OCP).

3.5.1. Linearna voltametrija

Ispitivanje fotokatalizatora linearnom voltametrijom provedeno je u troelektrodnom sustavu u kojem je kao radna elektroda služila FTO elektroda sa slojem titanijevog dioksida odnosno kositrovog sulfida ili kompozita dvaju spojeva, ili grafitna disk elektroda. Mjerenja su provedena u čistoj otopini elektrolita NaCl i u nizu priređenih otopina farmaceutika (diklofenak, salicilna kiselina, memantin hidroklorid) koncentracije $0,083 \text{ mmol dm}^{-3}$, $0,143$

mmol dm⁻³, 0,188 mmol dm⁻³ i 0,222 mmol dm⁻³. Prilikom provedbe linearne polarizacije radna elektroda se prethodno tijekom 15 sekundi održava na potencijalu -0,5 V nakon čega se započinje ispitivanje. Voltamogrami su snimljeni uz brzinu promjene potencijala 20 mV/s te u rasponu potencijala od -0,5 do 1,5 V. Ispitivanje TiO₂ elektroda je provedeno uz UV izvor zračenja, dok je ispitivanje SnS₂ i TiO₂/SnS₂ elektroda provedeno uz LED izvor zračenja.

3.5.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

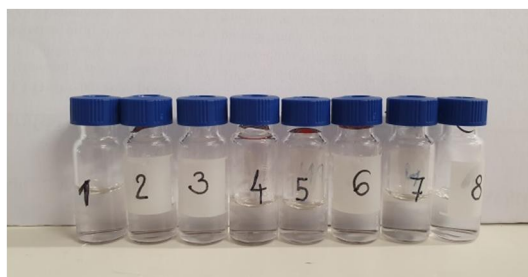
Karakterizacija fotokatalitičkog sloja provedena je u troelektrodnom sustavu gdje je za radnu elektrodu upotrijebljena FTO elektroda oslojena TiO₂, odnosno SnS₂ ili kompozitom. Mjerenja impedancije su izvedena u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz, s amplitudom pobude na potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{ocp}) od ± 5 mV. Ispitivanje TiO₂ elektroda je provedeno uz UV, a ispitivanje SnS₂ i TiO₂/SnS₂ elektroda je provedeno uz LED izvor zračenja.

3.5.3. Mott-Schottky analiza

Mjerenja Mott-Schottky analizom u elektrokemijskoj ćeliji s troelektrodnim sustavom, gdje je radna elektroda FTO elektroda oslojena TiO₂, odnosno SnS₂ ili kompozitom, izvedena su u rasponu potencijala od -200 mV do 800 mV s amplitudom pobude potencijala $\pm 5,0$ mV. Područje primijenjenih frekvencija je u intervalu 3 kHz - 100 Hz. Mjerenja su izvedena pri sobnoj temperaturi. Ispitivanje TiO₂ elektroda je provedeno uz UV, a ispitivanje SnS₂ i TiO₂/SnS₂ elektroda je provedeno uz LED izvor zračenja.

3.5.4. HPLC analiza

Radi procjene efikasnosti degradacije farmaceutika, tijekom provedbe fotoelektrokatalize, fotokatalize i elektrolize iz otopine diklofenaka koncentracije 0,1 mmol dm⁻³ je svakih 15 minuta, kroz period od 90 minuta, uzet uzorak. Uzorci otopine su analizirani metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC). Prije početka mjerenja su elektrode 30 minuta kondicionirane u otopini. Tijekom svakog mjerenja dvoelektrodni sustav sa slike je 27 bio postavljen na magnetsku miješalicu kako bi se osiguralo dobro miješanje otopine.



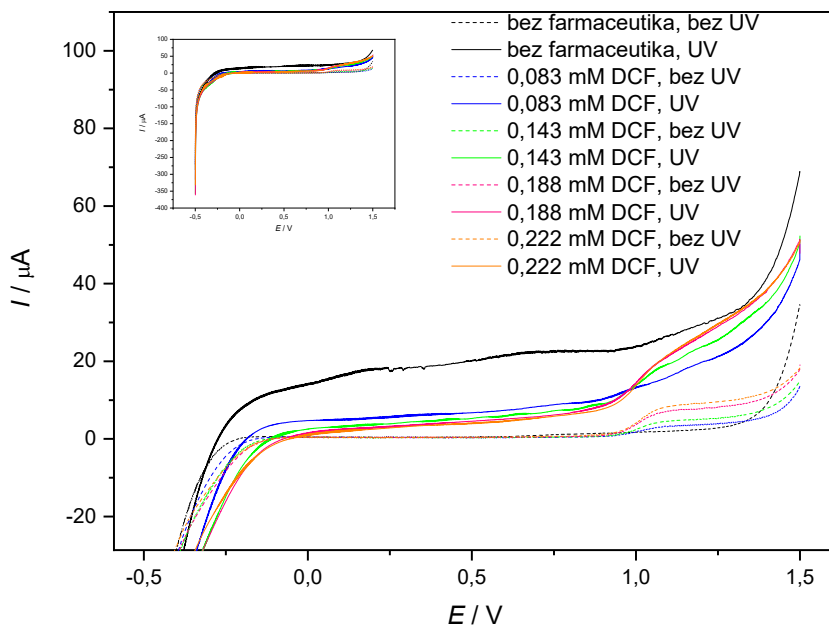
Slika 28. Uzorci otopine DCF za HPLC analizu.

4. REZULTATI

4.1. Elektrokemijska karakterizacija linearnom voltametrijom

Grafički prikaz zabilježen pri voltametrijskom mjerenju pokazuje strujne odzive kao funkciju primijenjenog potencijala. Pobuđivanje elektrokemijskog sustava brzinom od 20 mV/s u rasponu potencijala od -0,5 do 1,5 V je rezultiralo različitim strujnim odzivima. U daljnjem tekstu promatrat će se dva niza voltamograma, prvi zabilježen uz primjenu zračenja i drugi bez primjene zračenja iz UV odnosno LED lampe. Usporedit će se nizovi međusobno i parovi mjerenja koji se odnose na analiziranu otopinu određene koncentracije u uvjetima bez i s primjenom zračenja.

4.1.1. Elektroda oslojena laboratorijski sintetiziranim TiO_2

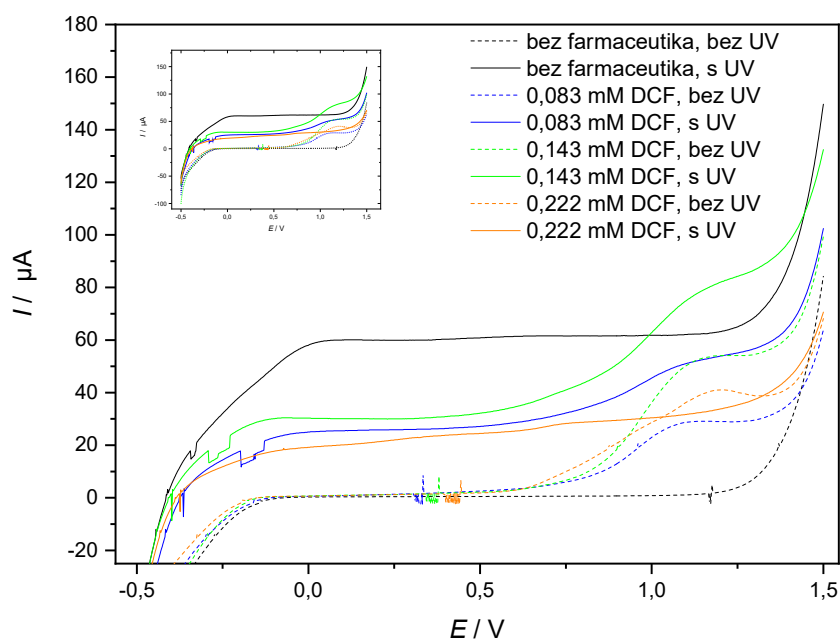


Slika 29. Prikaz mjerenja linearnom polarizacijom izvedenih na laboratorijski sintetiziranoj TiO_2 elektrodi. Mjerenja su izvedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini natrijevog klorida te u otopinama diklofenaka različite koncentracije bez primjene i s primjenom UV osvjetljenja.

Voltamogrami zabilježeni tijekom ispitivanja elektrode u otopini DCF prikazani su na slici 29. Krivulje odziva su raspoređene u dvije grupe; nižih struja, koje odgovaraju mjerenjima bez UV svjetla, i viših struja, koje odgovaraju mjerenjima sa svjetlom. U svakoj od grupa porastom koncentracije rasla je i izmjerena struja. Iznimka je otopina bez DCF uz primjenu svjetla – za nju je izmjerena najveća struja unutar skupine. U području potencijala od 0,75 V do 1,3 V uočava se široki anodni strujni vrh.

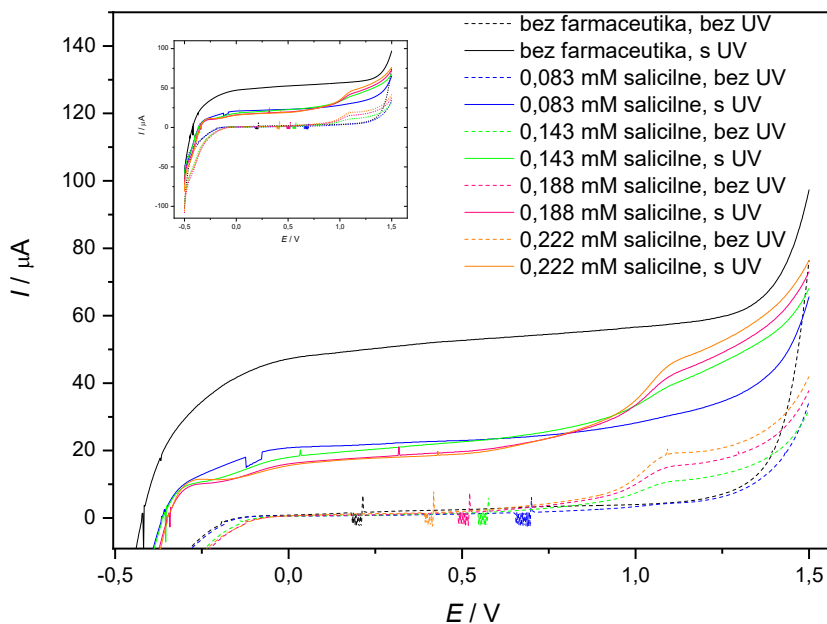
4.1.2. Elektroda oslojena komercijalnim TiO₂

Jasno je vidljivo kako izlaganjem elektrode UV zračenju u otopini NaCl anodna struja poprima veće vrijednosti. U nizu ispitanih uzoraka s UV zračenjem primjećuje se niža struja za otopine s DCF-om u odnosu na otopinu u kojoj ga nema, dok se krivulje dobivene bez ultraljubičaste svjetlosti podudaraju do pojave oksidacijskih vrhova.



Slika 30. Voltamogrami zabilježeni za elektrodu oslojenu komercijalnim TiO₂. Mjerenja su izvedena u 0,1 mol dm⁻³ otopini natrijevog klorida te u otopinama diklofenaka različitih koncentracija bez primjene i s primjenom UV osvjetljenja.

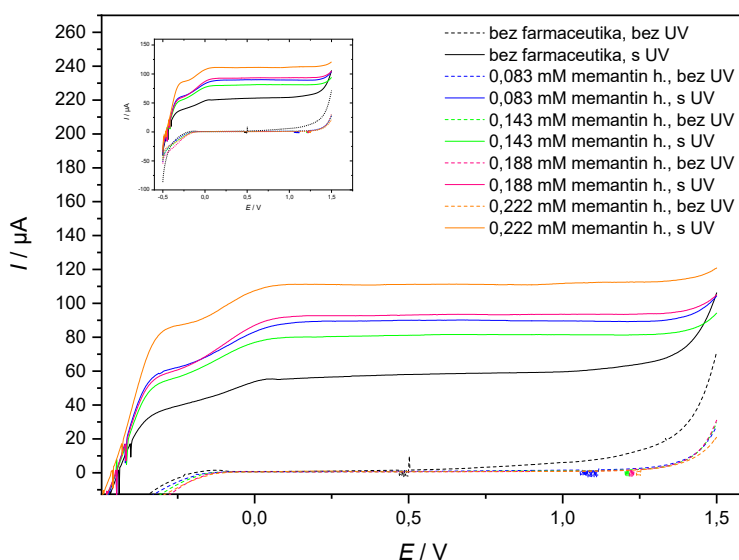
Povećanjem koncentracije DCF-a u vodenoj otopini do $0,143 \text{ mmol dm}^{-3}$ raste i pripadajuća struja. Razlika u strujnom odzivu u paru je približno $30 \text{ }\mu\text{A}$, za otopinu bez farmaceutika $60 \text{ }\mu\text{A}$, a gotovo na svim voltamogramima zabilježenim u prisustvu DCF-a izraženi su strujni vrhovi oksidacije pri potencijalu od otprilike $1,2 \text{ V}$.



Slika 31. Strujni odzivi za elektrodu oslojenu komercijalnim TiO_2 . Mjerenja su izvedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini natrijevog klorida te u otopinama salicilne kiseline različitih koncentracija bez primjene i s primjenom UV osvjetljenja.

Slika 31 prikazuje rezultate mjerenja u otopini NaCl i otopinama sa salicilnom kiselinom. Ovdje su nizovi vrlo jasno razdvojeni, razlikom od $\sim 20 \text{ }\mu\text{A}$ za otopine sa salicilnom kiselinom i $\sim 50 \text{ }\mu\text{A}$ za otopinu bez salicilne kiseline. Krenuvši od elektrolita s najmanjom koncentracijom salicilne kiseline ka elektrolitu s najvećom, opaža se preklapanje dijela krivulje do $\sim 0,85 \text{ V}$ i potom pravilan porast anodne struje koja pri $\sim 1,1 \text{ V}$ dostiže oksidacijski maksimum. Zapažanje je jednako za oba niza mjerenja. Uočava se da je struja kod izlaganja ultraljubičastom svjetlu narasla.

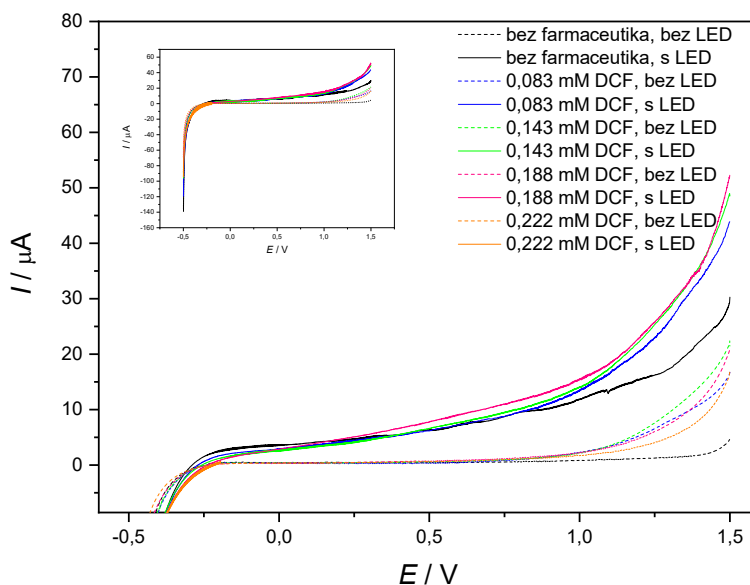
Na **slici 32** sadržani su voltamogrami koji su rezultat ispitivanja elektrode u otopinama memantin hidroklorida. Dva niza, s neosvijetljenom i UV svjetlom osvjetljenom elektrodom, razdvojena su razlikom od minimalno 50 μA što još jednom potvrđuje aktivnost TiO_2 pod zračenjem UV dijela spektra. U nizu mjerenja bez upotrebe UV-a voltamogrami svih otopina memantin hidroklorida se potpuno preklapaju te se ne zapažaju anodni strujni vrhovi u prikazanom rasponu potencijala. Za niz voltamograma zabilježenih kod osvjetljenog titanijevog dioksida voltamogrami se ne preklapaju. Naime, u čitavom mjernom području u odsutnosti farmaceutika dobiva se struja manja po iznosu u odnosu na otopine s prisutnim farmaceutikom. Što je veća koncentracija memantin hidroklorida, veća je i registrirana struja, a strujni vrhovi također nisu zabilježeni.



Slika 32. Voltamogrami zabilježeni polarizacijom elektrode oslojene komercijalnim TiO_2 . Mjerenja su izvedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini natrijevog klorida te u otopinama memantin hidroklorida različitih koncentracija bez primjene i s primjenom UV osvjetljenja.

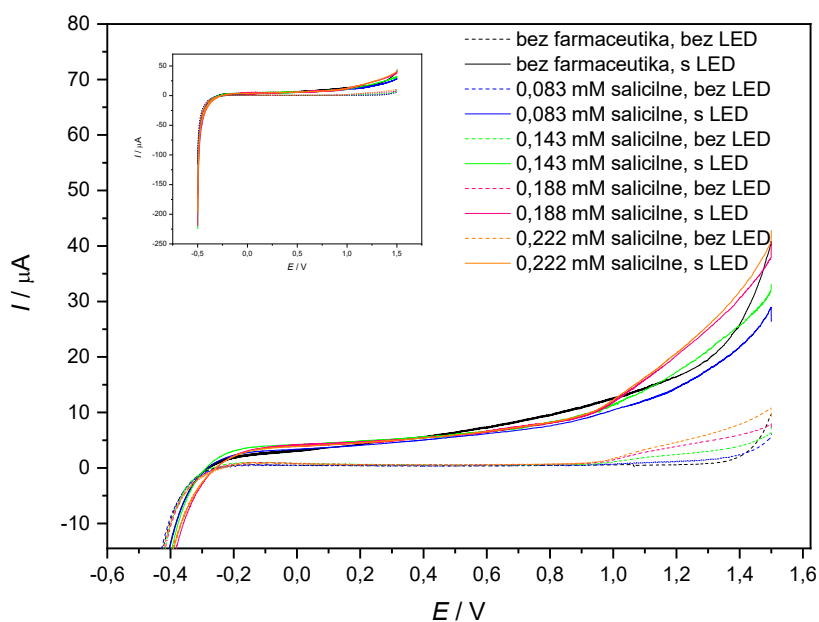
4.1.3. Elektroda oslojena kositrovim sulfidom

Za sva tri farmaceutika napravljena su i analogna mjerenja s SnS_2 kao anodnim materijalom. Kao izvor zračenja korištena je LED lampa.



Slika 33. Voltamogrami zabilježeni za SnS_2 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini natrijevog klorida te u otopinama diklofenaka različitih koncentracija bez primjene i s primjenom LED svjetla.

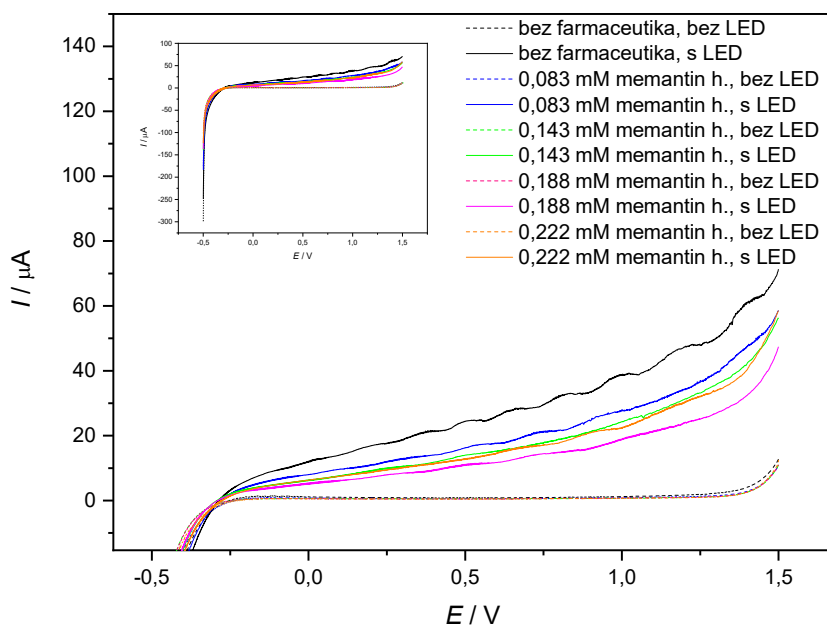
Na **slici 33** koja odgovara mjerenjima u otopinama diklofenaka razaznaju se dvije skupine sličnih odziva među kojima je procijenjena maksimalna razlika oko $20 \mu\text{A}$. Upotrebom svjetla struja je narasla. U oba niza krivulje odziva za otopine s farmaceutikom su po iznosu više od krivulja za otopinu bez dodanog farmaceutika, a iste krivulje unutar svakog od nizova su međusobno po iznosu bliske i bez pravilnog poretka obzirom na koncentraciju. Kod svih odziva nema zabilježenih strujnih vrhova.



Slika 34. Voltamogrami zabilježeni za elektrodu oslojenu SnS_2 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini natrijevog klorida te u otopinama salicilne kiseline različitih koncentracija bez primjene i s primjenom LED svjetla.

Slično ponašanje struje postignuto je za mjerenja u otopinama salicilne kiseline. Kao što prikazuje **slika 34**, tu su i struje registrirane za čistu otopinu NaCl bliske strujama za otopine s dodanom salicilnom kiselinom. Unutar nizova voltamogrami su poredani prema očekivanom redoslijedu, odnosno s porastom koncentracije otopine, raste i struja, koja je također veća uz primjenu LED svjetla. Nema evidentiranih strujnih vrhova u prikazanom rasponu potencijala.

Za memantin hidroklorid dobiveni su također rezultati slični prethodnima za isti fotokatalitički sloj (**slika 35**). Kada je radna elektroda osvijetljena LED svjetlom, struja je bila viša nego što je bila prije osvijetljivanja elektrode, i to otprilike za $50 \mu\text{A}$. Sve ispitane otopine bez primjene LED svjetla dale su voltamograme koji se potpuno preklapaju u cijelom rasponu potencijala. Za niz uz upaljenu LED lampu voltamogrami se ne preklapaju, već se struja smanjuje s porastom koncentracije. Niti u jednom slučaju nisu zabilježeni strujni vrhovi.

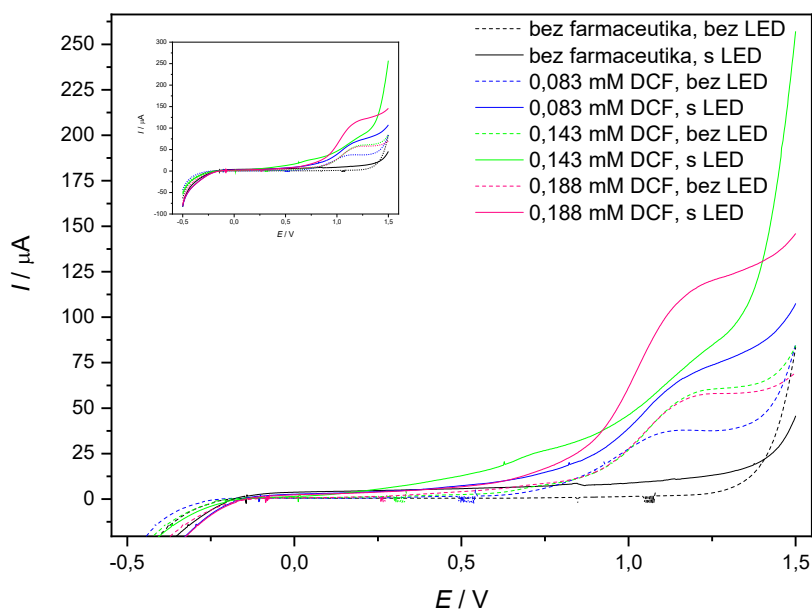


Slika 35. Voltamogrami dobiveni za elektrodu oslojenu SnS₂ u 0,1 mol dm⁻³ otopini natrijevog klorida te u otopinama memantin hidroklorida različitih koncentracija bez primjene i s primjenom LED osvjetljenja.

4.1.4. Elektroda oslojena kompozitom TiO₂/SnS₂

Provedena je i karakterizacija FTO elektrode na koju je nanesen kompozitni fotokatalitički materijal.

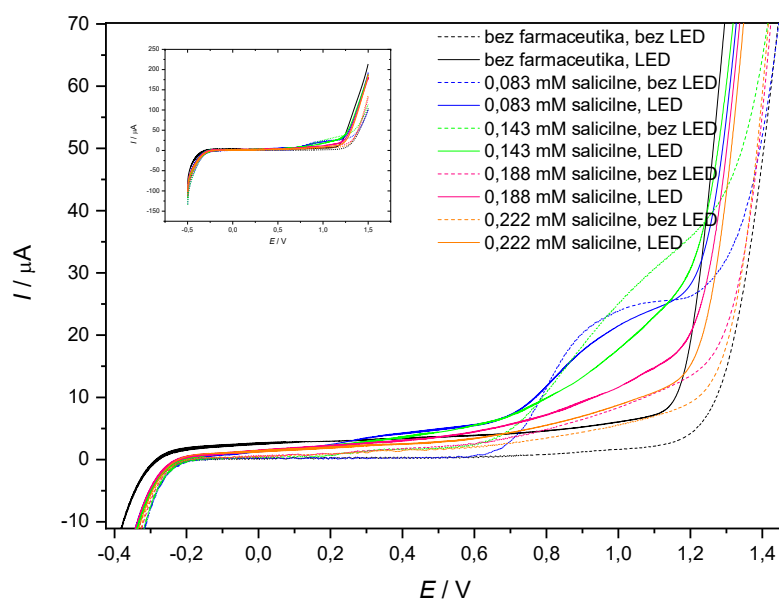
Na **slici 36** nalaze se voltamogrami zabilježeni u otopini NaCl i otopinama DCF bez primjene i s primjenom LED osvjetljenja. U svim slučajevima u području potencijala od 0,75 V do 1,3 V zabilježen je strujni vrh. Promatrajući niz krivulja za otopine ispitane bez izlaganja LED osvjetljenju može se vidjeti kako porastom koncentracije strujni vrh raste. Analogno opažanje vrijedi i za krivulje uz primjenu LED svjetla, no u usporedbi s pripadajućim parom bez izlaganja LED osvjetljenju ovdje su dobivene veće struje.



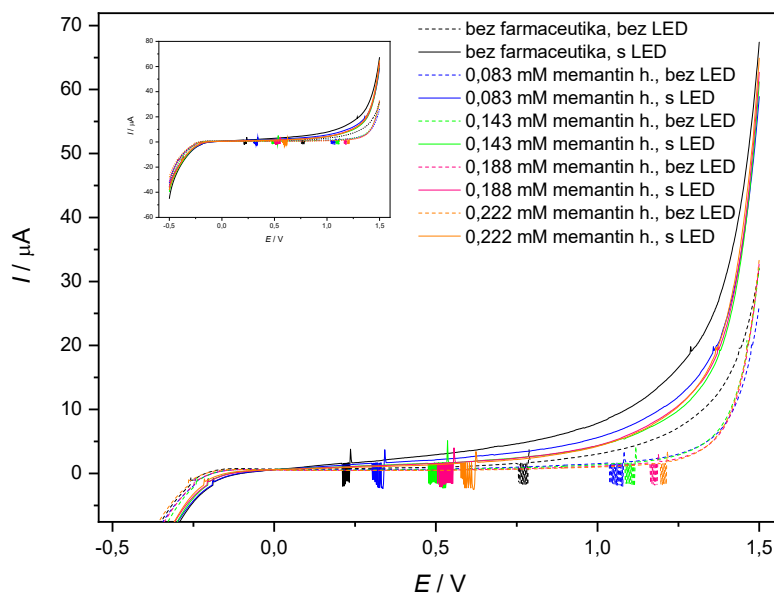
Slika 36. Prikaz strujnog odziva kao funkcije primijenjenog potencijala za elektrodu oslojenu kompozitnim slojem. Mjerenja su izvedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini natrijevog klorida te u otopinama DCF-a različitih koncentracija bez primjene i s primjenom LED osvjetljenja.

Na grafu sa **slike 37** ne uočavaju se dva odvojena niza voltamograma, već su strujni odzivi uz primjenu i bez primjene LED zračenja vrlo bliski po vrijednosti. Kada je u ispitivanom sustavu korištena LED lampa, došlo je do porasta struje, u odnosu na rezultate kada lampa nije korištena. Dodatkom salicilne kiseline otopini soli postižu se veće struje kako u slučaju osvjetljene tako i u slučaju neosvijetljene elektrodne površine, međutim ne uočava se pravilan trend obzirom na koncentraciju kiseline. Pri nižim koncentracijama formirani su strujni vrhovi, dok pri višim koncentracijama nisu zabilježeni.

Kod memantin hidroklorida dva niza mjerenja su također odvojena, strujnom razlikom od $\sim 15 \mu\text{A}$. Struja je u oba niza najveća u slučaju otopine bez dodanog farmaceutika, dok su struje ostalih otopina niže i vrlo bliske po vrijednosti. Kao i u prethodnim eksperimentima s ovim farmaceutikom, nisu zabilježeni strujni vrhovi u ovom rasponu potencijala (**slika 38**).



Slika 37. Rezultati polarizacije kompozitne elektrode. Mjerenja su izvedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini natrijevog klorida te u otopinama salicilne kiseline različitih koncentracija bez primjene i s primjenom UV osvjetljenja.



Slika 38. Prikaz strujnog odziva kao funkcije primijenjenog potencijala za elektrodu oslojenu kompozitom. Mjerenja su izvedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini natrijevog klorida te u otopinama memantin hidroklorida različitih koncentracija bez primjene i s primjenom LED svjetla.

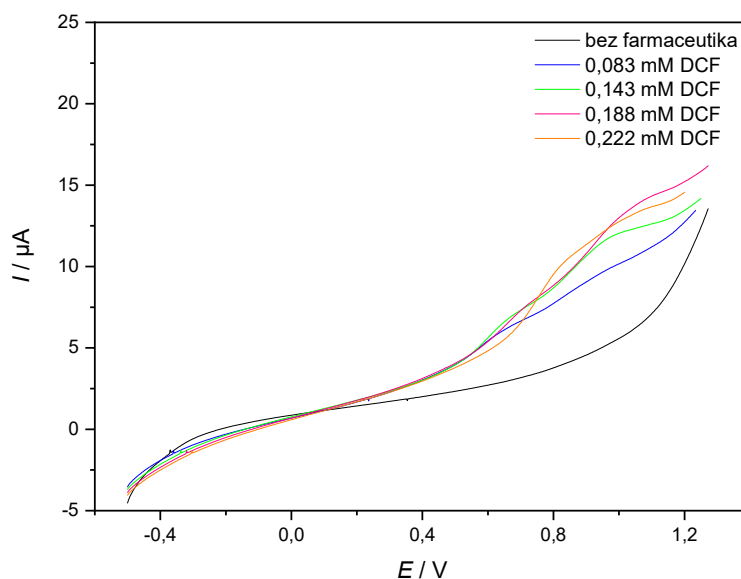
4.1.5. Grafitna disk elektroda

Polarizacijska mjerenja u otopini farmaceutika su provedena u troelektrodnom sustavu uz radnu elektrodu od staklastog ugljika.

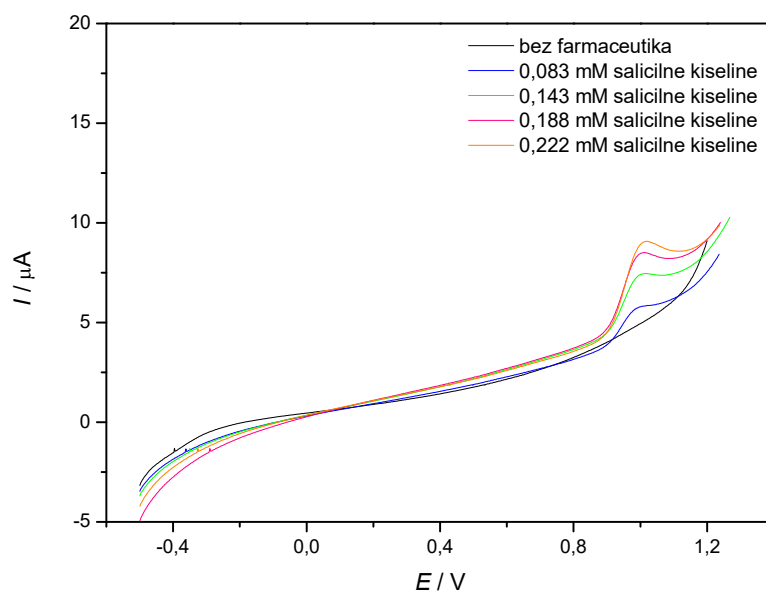
Na **slici 39.** su prikazani odzivi zabilježeni u otopini DCF. U području potencijala od 0,4 do 1,2 volta formiran je široki strujni vrh, a maksimum je postignut kod oko 0,8-1,0 V. Kako je rasla koncentracija DCF, rasle su i struje koje odgovaraju strujnom vrhu.

Gotovo istovjetno kao u otopini DCF elektroda se ponašala i u prisutnosti salicilne kiseline (**slika 40**). Oksidacijski strujni vrh je zabilježen u području potencijala od 0,9 V do 1,2 V, a maksimum strujnog vrha se nalazi na potencijalu 1 V. Struje koje odgovaraju strujnom vrhu rastu s porastom koncentracije salicilne kiseline.

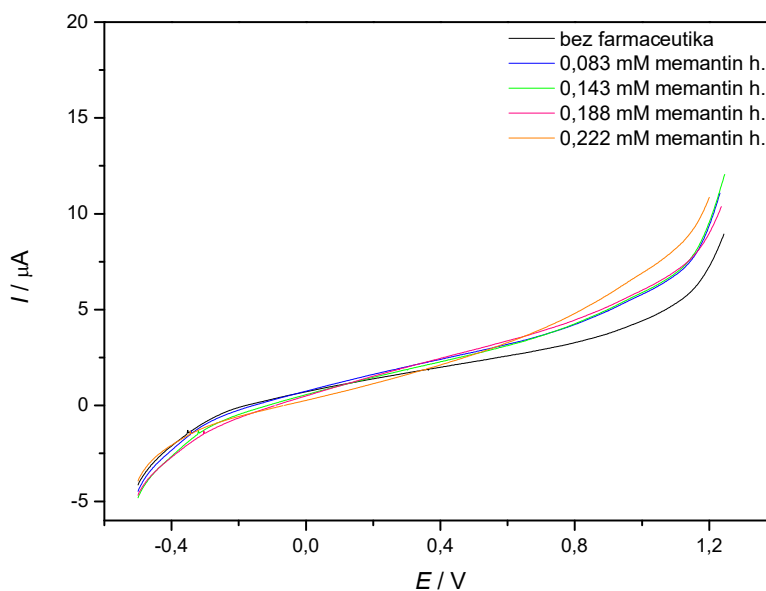
U definiranom rasponu potencijala odzivi za otopine memantin hidroklorida (**slika 41**) se neznatno razlikuju te su vrlo bliski odzivu za otopinu NaCl. Nisu zabilježeni vrhovi tokom trajanja polarizacije.



Slika 39. Voltamogrami dobiveni mjerenjima s grafitnom disk elektrodom. Mjerenja su izvedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini natrijevog klorida te u otopinama diklofenaka različitih koncentracija.



Slika 40. Voltamogrami zabilježeni pri mjerenjima s grafitnom disk elektrodom. Mjerenja su izvedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini natrijevog klorida te u otopinama salicilne kiseline različitih koncentracija.



Slika 41. Voltamogrami zabilježeni pri mjerenjima s grafitnom disk elektrodom. Mjerenja su izvedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini natrijevog klorida te u otopinama memantin hidroklorida različitih koncentracija.

4.2. Obrada otopine farmaceutika primjenom elektrolize, fotokatalize i fotoelektrokatalize

Provedeni su procesi elektrolize, fotokatalize i fotoelektrokatalize u $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ otopini DCF kako bi se usporedila učinkovitost njegove razgradnje u različitim uvjetima. Dobiveni su grafovi prikazani na **slici 42**.

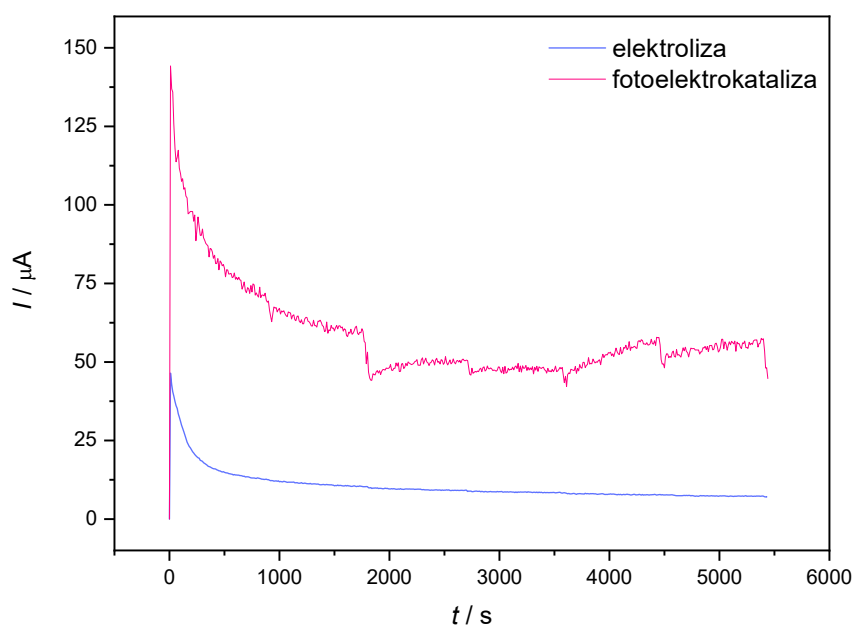
Tijekom 90 minuta koliko su trajali pojedini eksperimenti kod kojih je praćena struja dolazi do snižavanja njezine vrijednosti; u prvih nekoliko minuta struja naglo pada, zatim postepeno te potom postiže gotovo konstantnu vrijednost. Početni nagli pad je manje izražen kod elektrokatalize nego kod fotoelektrokatalize. Veće struje postižu se katalizom potpomognutom svjetlošću.

Fotokatalitičkim procesom praćem je napon u elektrokemijskom sustavu. Tijekom 90 minuta koliko je fotokataliza trajala, promjena napona u sustavu je iznosila približno 100 mV; napon se smanjivao te nakon 40-ak minuta postao relativno stabilan.

U **tablici 3** prikazani su rezultati HPLC analize za otopinu DCF prije i nakon provedbe različitih procesa koji su za cilj imali uklanjanje DCF iz otopine.

Tablica 3. Rezultati HPLC analize uzoraka.

| Proces | Detektirana količina diklofenaka / mmol dm^{-3} , prije procesa | Detektirana količina diklofenaka / mmol dm^{-3} , nakon procesa | Razgrađeni diklofenak / mmol dm^{-3} |
|---------------------|--|--|---|
| Elektroliza | 89,84 | 84,00 | 16,00 |
| Fotokataliza | 90,05 | 70,36 | 19,69 |
| Fotoelektrokataliza | 92,80 | 69,96 | 22,84 |



Slika 42. Usporedba strujnog odziva elektrolitičkog i fotoelektrokatalitičkog procesa u 0,1 mmol dm⁻³ otopini DCF pri naponu od 1,2 V.

4.3. Karakterizacija elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

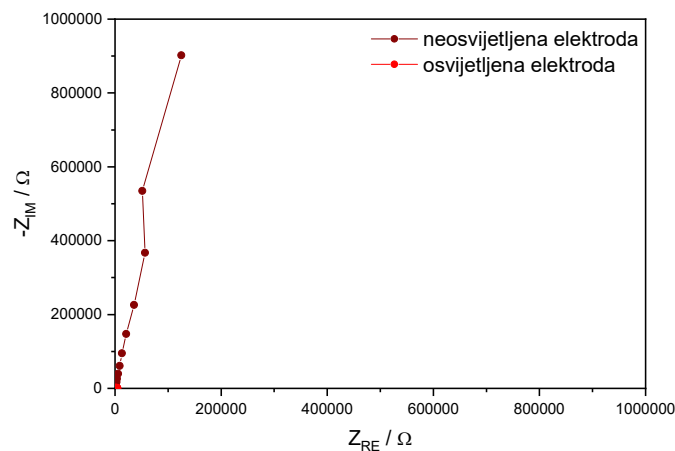
Elektrokemijska karakterizacija fotokatalitičkih materijala provedena je i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

4.3.1. Elektroda oslojena TiO₂

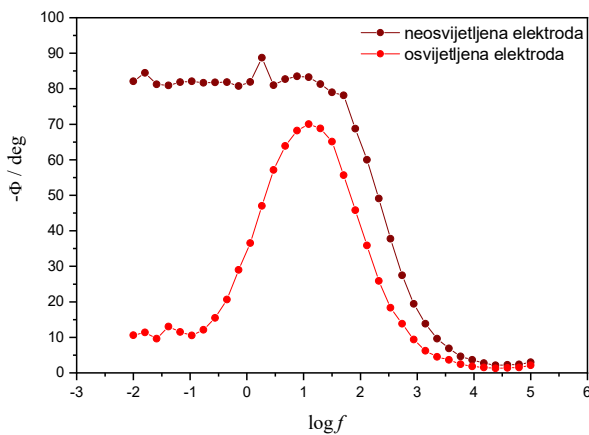
Dobiveni su različiti Nyquistovi i Bodeovi prikazi za osvijetljenu i neosvijetljenu TiO₂ elektrodu. Na Nyquistovom prikazu na **slici 43** može se vidjeti kako se promjenom frekvencije signala pobude mijenjaju i imaginarna i realna komponenta impedancije za oba ispitana slučaja. U slučaju neosvijetljene elektrode registriran je odziv koji bi odgovarao pravcu s odsječkom na osi x, dok u slučaju osvijetljene elektrode odziv odgovara polukrugu također s odsječkom na osi x. Bodeov prikaz ovisnosti faznog kuta o logaritmu frekvencije pokazuje kako je za neosvijetljenu elektrodu visokofrekventni fazni kut približno 0°, a smanjenjem frekvencije ukupna impedancija se povećava te se apsolutna vrijednost faznog

kuta približava 90° . Suprotno, kod osvijetljene elektrode nakon porasta iznosa faznog kuta, kod najnižih frekvencija ponovno se fazni kut približava 0° . Pripadajući ekvivalentni strujni krug opisuje se jednom vremenskom konstantom. Na dijagramu ovisnosti $\log|Z|$ o $\log f$ vidljive su dvije linearne ovisnosti za neosvijetljenu, odnosno tri linearne ovisnosti za osvijetljenu elektrodu, od kojih svaka odgovara jednom elementu iz ekvivalentnog električnog kruga.

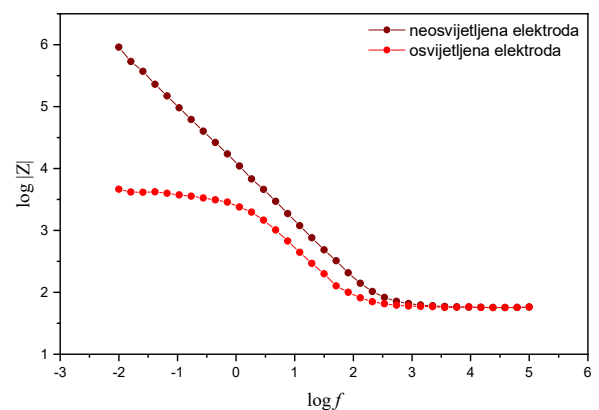
a)



b)



c)

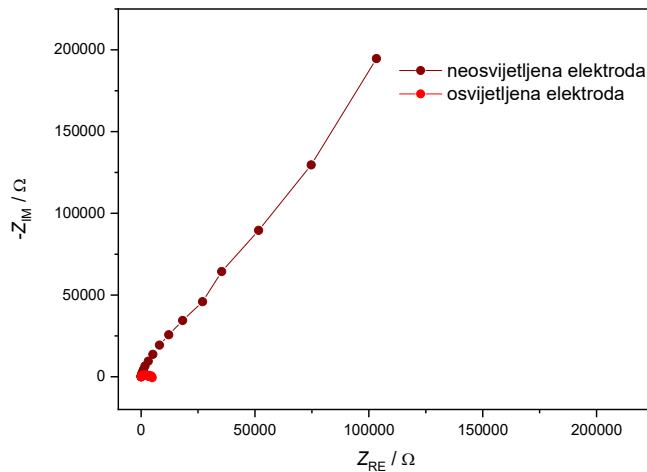


Slika 43. Prikaz impedancijskih odziva TiO_2 elektrode ispitane u otopini natrijeva klorida: a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o $\log f$, c) Bodeov dijagram ovisnosti $\log|Z|$ o $\log f$.

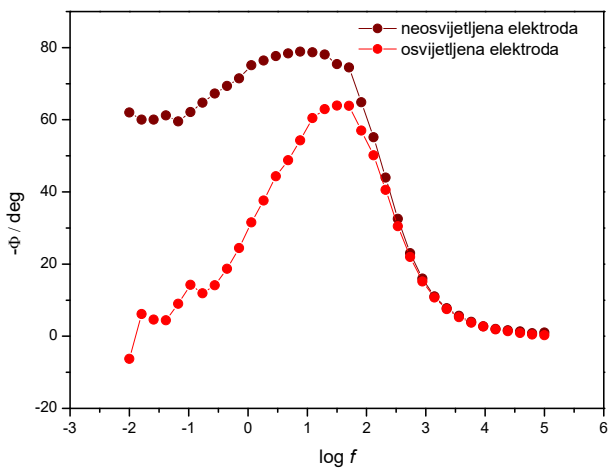
4.3.2. Elektroda oslojena kositrovim sulfidom

Impedancijska mjerenja za SnS₂ elektrodu prikazana su na **slici 44**. Imaginarna i realna komponenta impedancije na Nyquistovom prikazu mijenjaju se s promjenom frekvencije pobudnog signala.

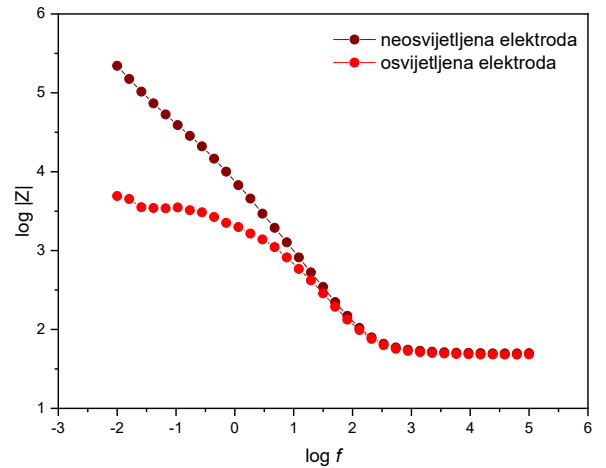
a)



b)



c)



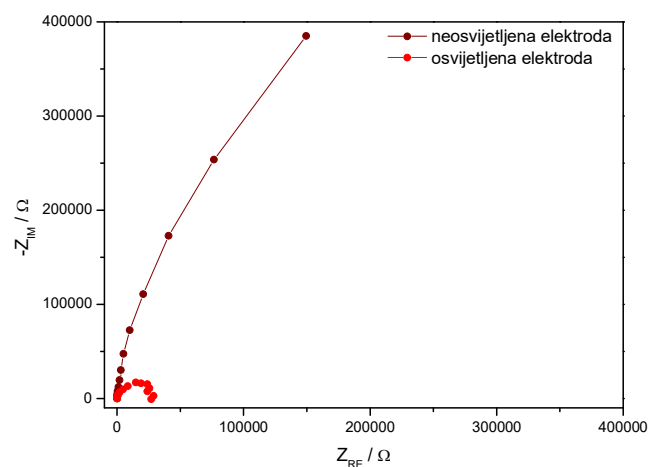
Slika 44. Prikaz impedancijskih odziva SnS₂ elektrode ispitane u otopini natrijeva klorida: a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o $\log f$, c) Bodeov dijagram ovisnosti $\log |Z|$ o $\log f$.

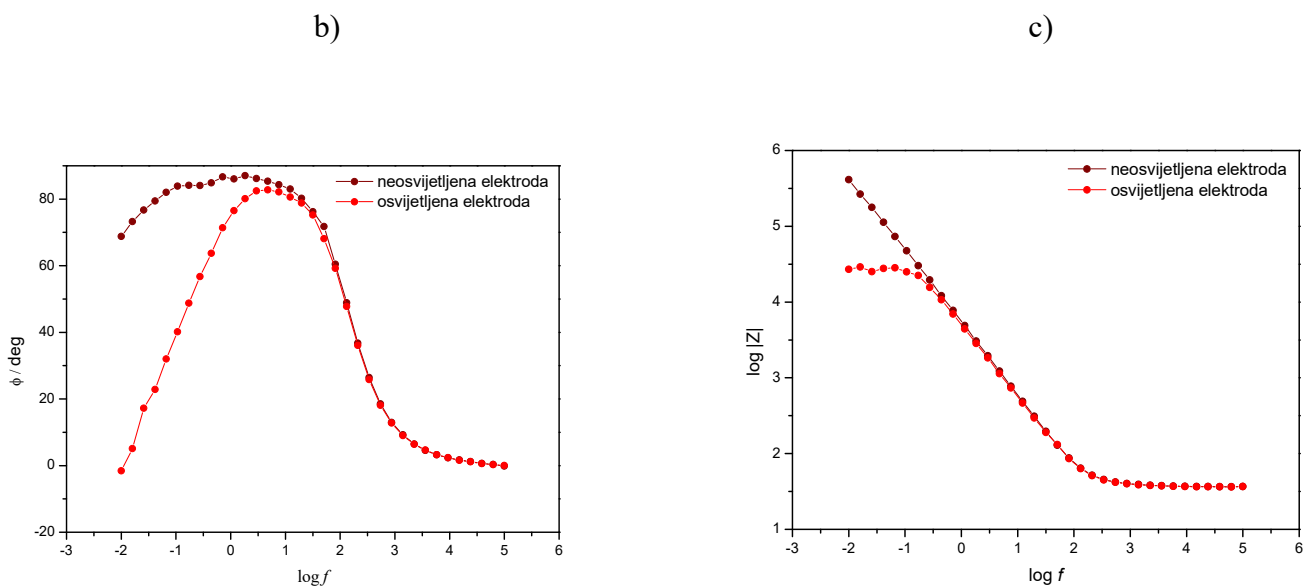
Dobiven je pravac s pozitivnim nagibom i odsječkom na x osi za neosvijetljen elektrodni materijal te polukrug pomaknut iz središta koordinatnog sustava duž x osi za osvijetljen materijal. Fazni kut za neosvijetljenu elektrodu kod mjerenja pri visokoj frekvenciji iznosi 0° , pri srednjim frekvencijama raste, postiže maksimum i zatim ponovno pada do približno 60° apsolutne vrijednosti faznog kuta. Kod osvijetljene elektrode, za razliku od neosvijetljene, nakon dostizanja kritične frekvencije pada do 0° . Ekvivalentnom strujnom krugu pripisuje se jedna vremenska konstanta. Iz dijagrama ovisnosti $\log|Z|$ o $\log f$ iščitavaju se dvije linearne ovisnosti za neosvijetljenu i tri linearne ovisnosti za osvijetljenu elektrodu

4.3.3. Elektroda oslojena kompozitom

Na slikama 45 a, b i c su prikazani impedancijski podaci koji pripadaju mjerenjima s $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrodom. Promjenu frekvencije prati promjena zabilježenog ukupnog odziva u Nyquistovom prikazu. Neosvijetljenu elektrodu karakterizira pravac s nagibom i odsječkom na x osi, a osvijetljenu elektrodu polukrug s odsječkom na x osi. Slično sulfidnom materijalu, kod neosvijetljenog kompozita fazni kut od 0° raste prema maksimumu te potom blago pada do 70° . Za osvijetljenu elektrodu fazni kut nakon postizanja maksimuma doseže 0° . Sustav se opisuje jednom vremenskom konstantom. Krivulja odziva za neosvijetljenu elektrodu na prikazu ovisnosti $\log|Z|$ o $\log f$ definirana je s dvije, a za osvijetljenu s tri linearne ovisnosti.

a)

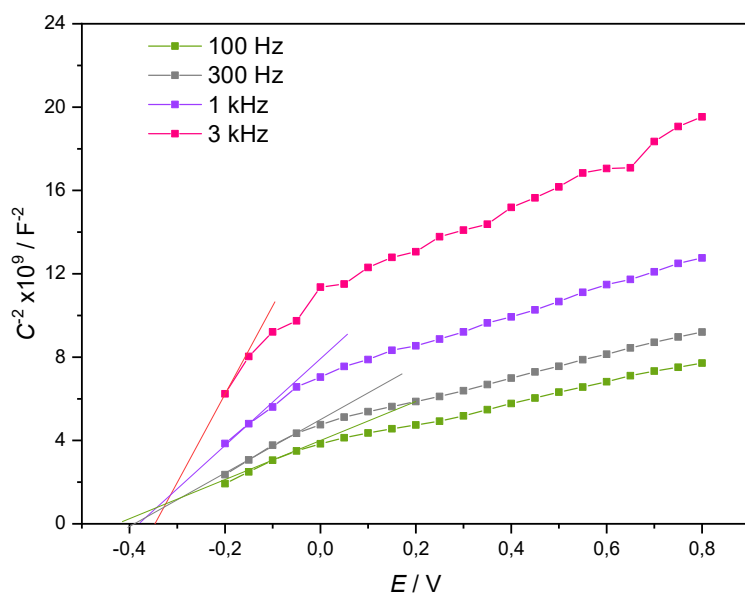




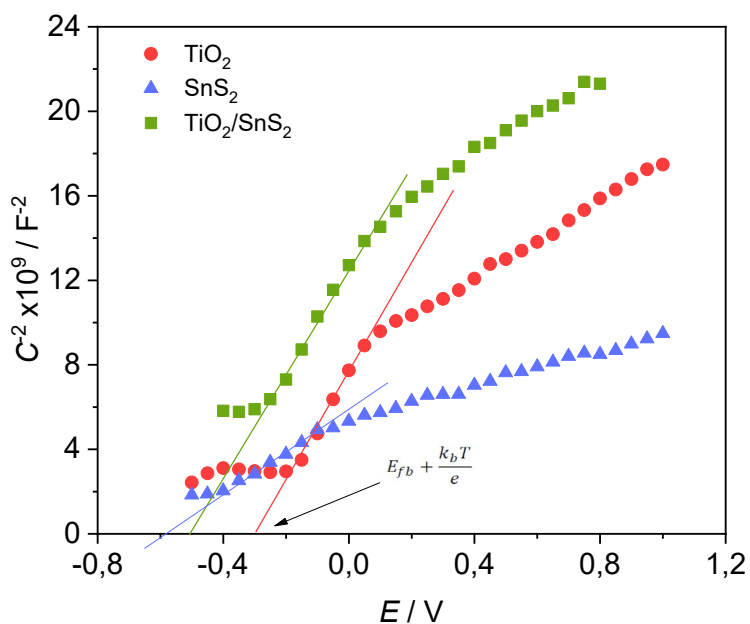
Slika 45. Prikaz impedancijskih odziva $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode ispitane u otopini natrijeva klorida: a) Nyquistov dijagram, b) Bodeov dijagram ovisnosti faznog kuta o $\log f$, c) Bodeov dijagram ovisnosti $\log|Z|$ o $\log f$.

4.4. Mott-Schottky analiza

Na **slici 46** prikazane su krivulje snimljene pri različitim frekvencijama, 3 kHz, 1 kHz, 300 Hz i 100 Hz, u području od -0,2 V do 0,8 V s amplitudom pobude potencijala 5 mV. Upotrijebljena radna elektroda prilikom mjerenja je FTO elektroda oslojena TiO_2 . Odziv koji je instrument zabilježio različit je pri različitim frekvencijama. Tangenta povučena na svaku od krivulja ima različit nagib, a kako se zapravo radi o nagibu iz jednadžbe 27, zaključuje se da je on ovisan o frekvenciji. Iz pozitivnih vrijednosti nagiba pravaca da se zaključiti da je riječ o poluvodiču n-tipa.



Slika 46. Mott-Schottky prikaz pri različitim frekvencijama. Krivulje su snimljene uz TiO_2 katalizator u otopini NaCl, raspon potencijala -0,2 – 0,8 V i amplitudu pobude potencijala 5 mV.



Slika 47. Mott-Schottky analiza triju korištenih elektroda, TiO_2 , SnS_2 i kompozitne elektrode. Krivulje su snimljene pri frekvenciji od 1 kHz, u rasponu od -0,5 do 1,0 V i uz upotrebu LED svjetla.

Pri odabranoj frekvenciji zabilježena je ovisnost kapaciteta međupovršine elektrode i elektrolita o primijenjenom potencijalu za tri fotokatalizatora (**slika 47**). Dobivene krivulje imaju međusobno različite nagibe, no svaka pripada n-tipu poluvodiča. Sjecište tangente s x osi odgovara potencijalu iz kojeg se izračunava vrijednost potencijala ravnih vrpca ("flat-band" potencijala) prema jednadžbi:

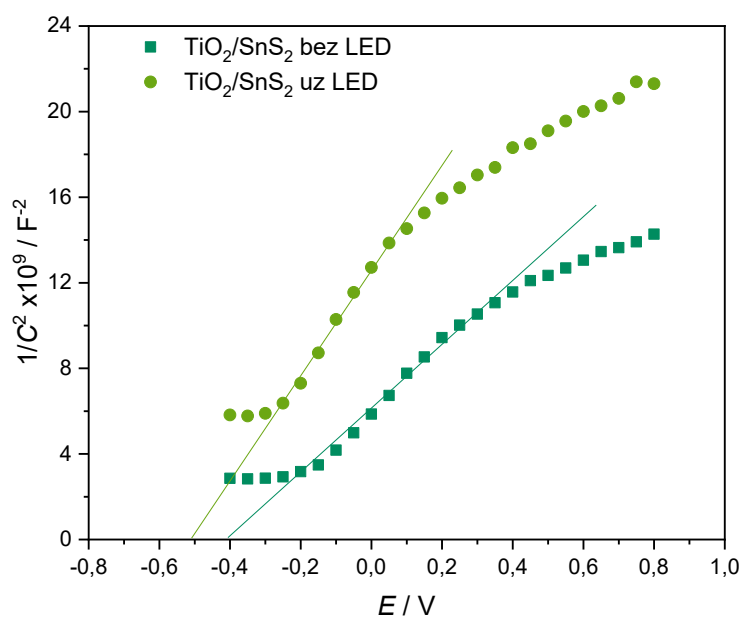
$$E = E_{FB} + \frac{k_B T}{e} \quad (28)$$

U **tablici 4** navedeni su potencijali ravnih vrpca ispitanih fotokatalitičkih slojeva.

Tablica 4. Grafički određen potencijal ravnih vrpca za korištene fotokatalitičke materijale.

| | E_{FB} / V |
|-------------------------------------|--------------|
| TiO ₂ | -0,326 |
| SnS ₂ | -0,626 |
| TiO ₂ / SnS ₂ | -0,526 |

Na primjeru kompozitnog materijala proveden je isti eksperiment i bez osvjetljivanja površine elektrode LED svjetlom kako bi se ispitaio utjecaj svjetla na iznos potencijala pri kojem više nema savijanja vrpca. Na osvjetljenu elektrodu potrebno je primijeniti manju potencijalnu pobudu kako bi se poravnale vrpce, to jest izjednačile Fermijeve razine poluvodiča i redoks para u otopini, što je vidljivo na **slici 48**.

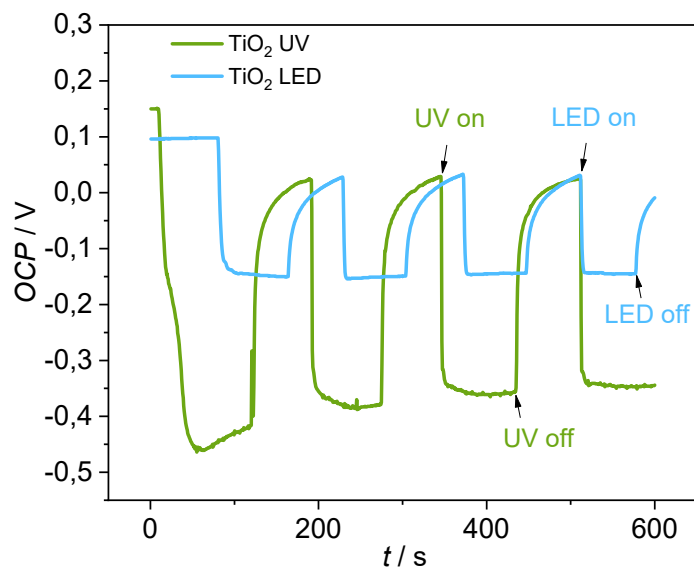


Slika 48. Rezultat Mott-Schottky analize osvijetljene i neosvijetljene kompozitne elektrode.

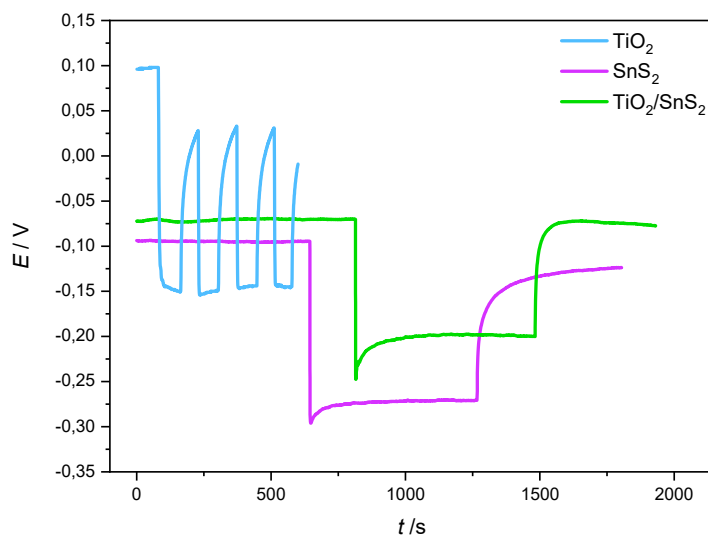
4.5. Potencijal otvorenog kruga

Praćen je potencijal otvorenog kruga TiO_2 elektrode u otopini $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ na **slici 49**. Primjećuje se značajna razlika u promjeni potencijala prilikom izlaganja ultraljubičastom i vidljivom svjetlu u odnosu na potencijal kada nema primjene svjetla. Naime, uključivanjem LED svjetla postiže se razlika u potencijalu otvorenog kruga od $\sim 0,18 \text{ V}$, dok je razlika postignuta uključivanjem UV svjetla $\sim 0,40 \text{ V}$.

Na **slici 50** dana je usporedba odziva triju ispitivanih elektrodnih materijala kod izlaganja LED svjetlu. Najveću potencijalnu razliku ima kositrov sulfid, zatim kompozit dvaju materijala te titanijev dioksid.



Slika 49. Promjena potencijala otvorenog kruga s vremenom za TiO₂ elektrodu izloženu ultraljubičastom i vidljivoj svjetlu.



Slika 50. Promjena potencijala otvorenog kruga s vremenom za TiO₂, SnS₂ i kompozitnu elektrodu kod izlaganja LED svjetlu.

5. RASPRAVA

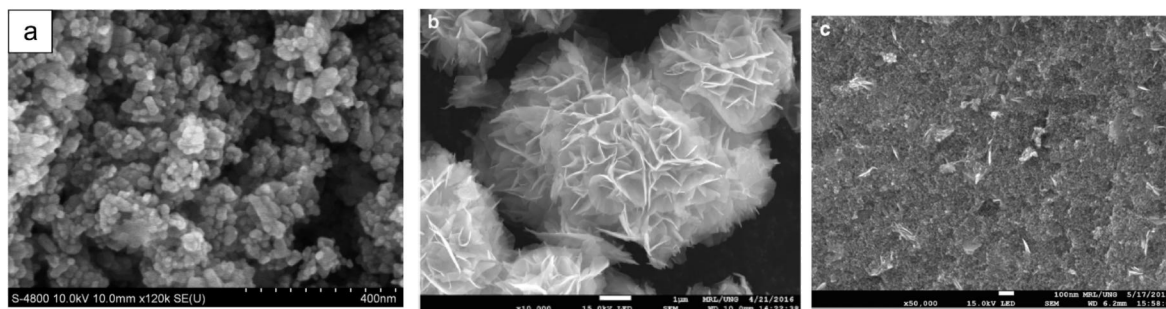
Za ispitivanje je korišten komercijalno dostupan titanijev dioksid Degussa P25 sastava 70:30 anatas:rutil koji je ranije pokazao najbolju fotokatalitičku aktivnost [50] te u laboratoriju pripremljen titanijev dioksid radi usporedbe učinkovitosti. Također je korišten kositrov sulfid te kompozitni materijal pripremljen s komercijalnim Degussa P25 ($\text{TiO}_2:\text{SnS}_2$ 60:40). Materijal za poluvodičke elektrode pripremljen je sol-gel metodom i potom imobiliziran na električki vodljiva FTO stakalca metodom rotacijskog nanošenja [67].

Budući da sam TiO_2 zbog veličine svoje zabranjene zone (3,0 - 3,2 eV) zahtijeva izlaganje UV spektru zračenja kako bi manifestirao svoju fotokatalitičku aktivnost, radi premještanja aktivnosti u područje vidljivog spektra miješa se s SnS_2 . Njegova zabranjena zona odgovara većoj valnoj duljini odnosno manjoj energiji (2,2 – 2,4 eV). Metalni sulfidi ili drugi metalni oksidi, iako im E_g odgovara zahtjevima, ne upotrebljavaju se samostalno kao fotokatalizatori zbog njihove nestabilnosti, točnije podliježu fotoanodnoj odnosno fotokatodnoj koroziji [50]. Još jedan važan kriterij za razgradnju organskih spojeva iz vodene otopine je i da redoks potencijal para $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ ($\text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^\cdot + e^-$; $E^\circ = -2,8 \text{ V}$) leži unutar iste energetske domene materijala [50]. Za materijal sa širinom zabranjene zone kojoj odgovara valna duljina vidljivog zračenja očekuju se bolja foto(elektro)katalitička svojstva u vidu apsorpcije energije iz vidljivog dijela spektra što su ujedno, uz fotokatalizu pri ambijentalnim uvjetima [38], i ekonomski prihvatljiviji reakcijski uvjeti. Pored toga, poboljšanje koje kompozit donosi je i smanjenje rekombinacije fotoinduciranih elektrona i šupljina koji su od ključne važnosti u reakcijama degradacije organskih molekula, a odlikuje se i boljom fotostabilnosti [53].

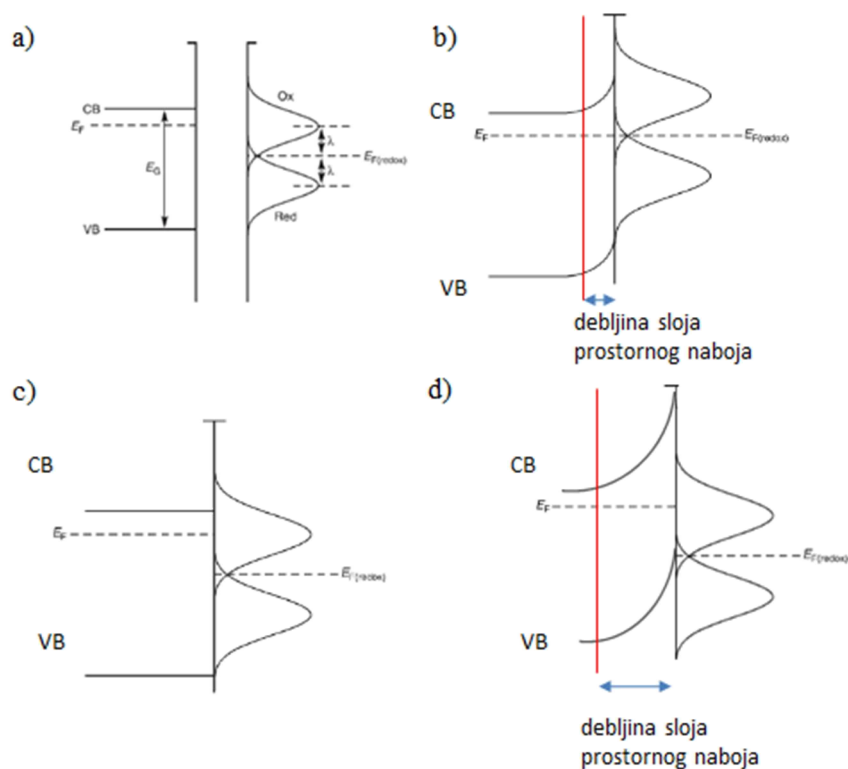
Prva metoda kojom je ispitana učinkovitost pojedinog materijala uz UV i LED osvjetljenje je linearna polarizacija. Uslijed osvjetljavanja TiO_2 elektrodne površine UV svjetlom očekuje se ekscitacija elektrona iz valentne vrpce u vodljivu prilikom čega u valentnoj zaostaje šupljina, kako je opisano jednadžbom 5. Više je mogućih puteva kojima potom pozitivan i negativan naboj mogu putovati. Nastali par nositelja naboja može migrirati na površinu katalitičkog materijala gdje sudjeluje u redukcijским i oksidacijskim reakcijama organskih molekula, opisanim jednadžbama 7-14. Što se u reakcijskom mediju nalazi više reaktanta, za njegovu razgradnju bit će potrebno više naboja koji se stvara upravo fotoaktivacijom elektrodne površine. Zbog toga se na grafičkom prikazu koji prati struju u

ovisnosti o potencijalu općenito očekuje pojava fotostruje u elektrokemijskoj ćeliji uz primjenu UV zračenja na površinu titanijevog dioksida.

Ispitivanja su provedena u otopini NaCl na komercijalno pripremljenom TiO_2 i TiO_2 sintetiziranom u laboratoriju. U oba slučaja struje su dobivene osvjetljenjem elektrode UV zračenjem, kako je vidljivo na **slikama 29 i 30**. Dobiveno ponašanje ukazuje na dobru fotoaktivnost ispitanih elektroda, odnosno može se reći da dobiveni odziv odgovara fotostrujama. U slučaju komercijalnog TiO_2 dobivene su konstantne struje u području potencijala 0 - 1,2 V, dok je u slučaju laboratorijski priređenog TiO_2 zabilježen blagi porast struje u području potencijala -0,1 – 1,2 V. Razlog ovakvom ponašanju je najvjerojatnije nanostrukturirana dimenzija TiO_2 koja ograničava debljinu sloja prostornog naboja (slika 51 a). Naime, polarizacijom fotoaktivnih materijala povećava se sloj prostornog naboja (slika 52 b i slika 52 d) pa bi razdvajanje parova elektron-šupljina trebalo biti efikasnije i struja bi trebala kontinuirano rasti [68], što nije dobiveno u ovom radu. Iz toga se može zaključiti da laboratorijski sintetizirani oksid ima veće čestice. Fotokatalitički sloj pripremljen od komercijalnog oksida pokazao je veću fotoosjetljivost i bolju fotokatalitičku aktivnost od materijala pripremljenog u laboratoriju.



Slika 51. SEM mikrografije a) TiO_2 P25 [69], b) SnS_2 [70] i kompozita [70].



Slika 52. Shematski prikaz za n-tip poluvodiča koji uključuje valentnu i vodljivu vrpcu (VB, CB), Fermijev nivo (E_F) i redoks stanje u otopini. Prikaz a) prije kontakta poluvodiča i otopine, b) nakon kontakta poluvodiča i otopine, c) uz osvjetljenje poluvodiča u otopini i d) uz anodnu polarizaciju osvijetljenog poluvodiča u otopini [66].

Nadalje, ispitivanjem neosvijetljene i osvijetljene elektrode u čistom NaCl, kako je i za očekivati, nije zabilježen strujni vrh, za razliku od otopina koje sadržavaju DCF gdje strujni vrh na potencijalu od približno 1,1 - 1,2 V ukazuje na elektrokemijsku oksidaciju farmaceutika. Porastom koncentracije DCF-a rastu i pripadajući oksidacijski maksimumi. Iznimka su koncentracije veće od 0,143 mM uz komercijalni fotokatalizator kada su struje niže.

Sličan rezultat zabilježili su voltamogrami u otopinama salicilne kiseline na **slici 31**. Primjena UV svjetla uzrokovala je pojavu fotostruja s oksidacijskim strujnim vrhovima pri ~1,1 V kod otopina s prisutnim farmaceutikom. Porast koncentracije salicilne kiseline praćen je porastom intenziteta strujnih maksimuma. Kod odziva elektrode u otopini salicilne kiseline na TiO_2 , kako uz svjetlo tako i bez njega, postižu se manje struje. Fotostruje su niže u otopinama salicilne kiseline i DCF u odnosu na odziv u otopini NaCl u kojoj nema farmaceutika, što se može objasniti adsorpcijom farmaceutika na površinu elektrode, kada se smanjuje njezina

fotoaktivnost. Moguće je da se struje smanjuju i zato što farmaceutik apsorbira dio zračenja, koji je definiran njegovom strukturom.

Kako je vidljivo na **slici 32**, anodni strujni vrhovi za memantin hidroklorid u prikazanom rasponu potencijala su odsutni. Stoga je očito da je potencijal oksidacije memantina veći u odnosu na potencijal oksidacije salicilne kiseline i diklofenaka. Porastom fotostruja uz primjenu UV svjetla potvrđena je fotoaktivnost metalnog oksida pod zračenjem UV dijela spektra. Registrirane struje rastu kako se povećava koncentracija memantina. Ovdje su struje veće u odnosu na struje za prethodna dva farmaceutika, a za razliku od njih, ovdje je i strujni odziv za otopinu u čistom natrijevom kloridu niži od odziva u otopini s memantinom. To znači da memantin hidroklorid pokazuje svojstvo hvatača šupljina (*"hole scavenger effect"*).

Na gotovo svim grafovima, kod svih ispitanih elektroda, primjećuje se nagli porast struje u području negativnih potencijala koji je posljedica reakcije razvijanja vodika. Za razliku od potonjeg, porast struje zabilježen kod pozitivnih potencijala posljedica je razvijanja kisika i klora u elektrokemijskoj ćeliji s otopinom natrijeva klorida kao elektrolitom.

Analogni procesi i hipoteze za TiO_2 očekuju se i kod SnS_2 i kompozita $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ kao elektrodnih fotokatalizatora, osim što oni, obzirom na svoja elektronska svojstva, za fotoaktivaciju zahtijevaju upotrebu vidljivog zračenja. Ono je realizirano upotrebom LED lampe. Ovi materijali su u dosadašnjem radu pokazali dobro fotokatalitičko djelovanje u razgradnji farmaceutika [68,71]. Rezultati mjerenja za sva tri farmaceutika i SnS_2 su prikazani na **slikama 33, 34 i 35**.

Tijekom ispitivanja SnS_2 elektrode u otopini NaCl metodom linearne polarizacije utvrđeno je da ova elektroda pri osvjetljenju LED lampom pokazuje fotostruje. Ispitivanje je također pokazalo da fotostruja raste s porastom potencijala, što je najvjerojatnije posljedica smanjenja rekombinacije elektrona i šupljina s porastom potencijala. Stoga, sa SnS_2 nije primijećeno ponašanje zapaženo kod TiO_2 gdje su struje bile konstantne s porastom potencijala. Na osnovu toga se može zaključiti da su čestice SnS_2 veće u odnosu na TiO_2 ili da se sloj prostornog naboja u ovom slučaju širi preko više čestica. Da su čestice SnS_2 veće od TiO_2 pokazala je SEM analiza (slika 51) provedena u prijašnjim ispitivanjima fotokatalizatora

korištenih u ovom radu [69,70]. Veća debljina sloja prostornog naboja olakšava razdvajanje elektrona i šupljina i to u konačnici rezultira porastom struje.

Na pripadajućim grafovima SnS₂ elektrode ispitane u prisustvu DCF i salicilne kiseline, **slika 33 i 34**, nisu zabilježeni strujni vrhovi ni uz neosvijetljenu niti uz osvijetljenu elektrodu. Međutim, struje su rasle u području potencijala od 1 do 1,5 V. Ovo ponašanje bi moglo ukazati na otežano odvijanje elektrokemijske oksidacije farmaceutika na SnS₂ elektrodi. Porast struje u istom području je vidljiv i s obzirom na koncentraciju farmaceutika. Budući da struje rastu kod osvijetljene i kod neosvijetljene elektrode, može se zaključiti da rast struje nije povezan s fotoelektrokemijskom reakcijom, već je posljedica elektrokemijske reakcije. Kako strujni maksimumi nisu uočljivi u ispitivanom rasponu potencijala, pretpostavlja se da se potencijal elektrokemijske reakcije u slučaju SnS₂ pomiče prema višim potencijalima, što znači da su za odvijanje ovih reakcija potrebni veći prenaponi. Ovakvo ponašanje nije bilo očekivano jer SnS₂ ima manju energiju zabranjene zone, to jest pokazuje bolju električnu provodnost u odnosu na TiO₂. Iz odziva se potom uočava kako nije došlo do značajnog pada fotostruje u prisutnosti farmaceutika u odnosu na struju u otopini čistog NaCl-a kao što je to bio slučaj kod TiO₂ elektrode. Iz toga slijedi da je adsorpcija DCF i salicilne kiseline slabije izražena u slučaju SnS₂ elektrode.

Suprotno rezultatima s DCF i salicilnom kiselinom, SnS₂ elektroda u otopini memantina pokazuje manje struje nego u otopini NaCl (**slika 35**). Prema tome, može se zaključiti da je adsorpcija memantina na površinu SnS₂ izražena znatno više nego u slučaju TiO₂.

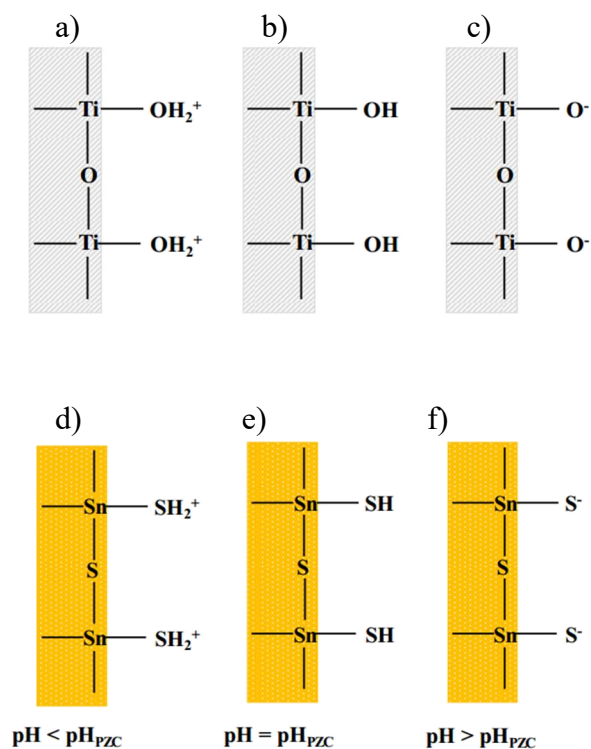
Odzivi za kompozit su slični odzivima za SnS₂, kada je riječ o odnosu fotostruja sa i bez sadržanog farmaceutika u uvjetima svjetla (**slika 36 i 37**). Iz navedenog proizlazi da je adsorpcija DCF i salicilne kiseline također slabije izražena kod primjene kompozitnog materijala naspram TiO₂. Kompozit se pak pokazao kao materijal uz koji nisu potrebni veći prenaponi za oksidacijske reakcije jer su na voltamogramima prisutni strujni maksimumi za DCF i salicilnu kiselinu. Ipak, pri većim koncentracijama fotostruje uglavnom padaju kod istih farmaceutika što ukazuje na izraženiju adsorpciju na površinu fotokatalizatora u više koncentriranim otopinama. Veće fotostruje su zabilježene kod SnS₂ elektrode nego kod TiO₂/SnS₂ elektrode. S obzirom na to da su ova ispitivanja provedena uz LED lampu koja osigurava zračenje u vidljivom dijelu spektra, bilo je moguće aktivirati samo SnS₂ kojeg kod TiO₂/SnS₂ elektrode ima znatno manje nego kod SnS₂ elektrode.

Kompozitna elektroda uz memantin hidroklorid se ponašala slično kao i SnS₂ elektroda (**slika 38**). Uz osvijetljen kompozit u otopini memantina dobivene su manje struje nego u čistoj otopini NaCl. To upućuje na adsorpciju memantina na površinu elektrode, kao i kod SnS₂ elektrode. Strujni odzivi se sporije mijenjaju s potencijalom što bi značilo da je u ovom materijalu lošije razdvajanje naboja kao i kod TiO₂ elektrode. Niti ovdje nisu zabilježeni vrhovi reakcija oksidacije memantin hidroklorida.

Elektrokemijska aktivnost je ispitana i na ugljičnoj elektrodi. Rezultati za DCF i salicilnu kiselinu na **slikama 39 i 40** pokazuju da pri potencijalu od oko 0,9 V dolazi do elektrokemijske oksidacije DCF-a, što se očituje pojavom širokih strujnih vrhova, i salicilne pri sličnom potencijalu. Struje se mijenjaju kako se mijenja i koncentracija farmaceutika. Oksidacijski vrhovi nisu vidljivi za memantin hidroklorid (**slika 41**) pa se zaključuje da se potencijal oksidacije niti ne nalazi unutar ispitanog raspona što objašnjava odsutnost vrhova kod svih fotokatalitičkih materijala.

Kako se moglo vidjeti iz rezultata linearne polarizacije, proces adsorpcije molekula na aktiviranu površinu koji je nužan korak za odvijanje redoks reakcija, može predstavljati i ograničavajući faktor za uspješnu razgradnju. Razlog tome mogu biti i različite karakteristike površine fotokatalizatora. Više faktora utječe na doseg adsorpcije, a jedan od njih je pH vrijednost. TiO₂ je amfoteran oksid što znači da pri različitom pH njegova površina može biti protonirana ili deprotonirana. Ovisno o točki nultog naboja (*point of zero charge*, PZC) specifičnoj za materijal, a koja je pH pri kojem je ukupni površinski električni naboj jednak nuli, površinu karakterizira različit stupanj disocijacije površinskih skupina pri određenoj pH vrijednosti. U slučaju TiO₂ u vodenom mediju u točki nultog naboja na površini se nalaze titanolne skupine, TiOH. Na površini sulfida nalaze se tiolne -SH skupine, kako je prikazano slikom 53. Površinski naboj je vrlo važan jer se onečišćujuće molekule negativnog naboja preferencijalno adsorbiraju na pozitivno nabijenu površinu, pri pH < pH_{PZC}. Suprotno, molekule pozitivnog naboja adsorbirat će se na negativnu površinu, pri pH > pH_{PZC}. Stoga podešavanjem pH otopine možemo utjecati na doseg adsorpcije ciljanih molekula, a time i na uspješnost fotokatalize [67]. Primjerice, za korišteni komercijalni TiO₂ pronađeno je da pH_{PZC}

iznosi 6,25 pa će interakcije s elektron akceptorima biti favorizirane pri $\text{pH} > 6,25$, a s elektron donorima pri $\text{pH} < 6,25$ [50]. U dosadašnjim ispitivanjima je također pokazano da u slučaju SnS_2 pH_{PZC} iznosi 4,61 [53] te da su kiseli uvjeti, $\text{pH} = 4,4$, bili povoljniji za uklanjanje kiselih farmaceutika, kao što je i diklofenak [15]. Otopine koje su sadržavale salicilnu kiselinu i DCF imaju pH vrijednost oko 5,5, a otopina koje su sadržavale memantin ima pH vrijednost 6. Iz toga proizlazi da će površina TiO_2 u svim slučajevima biti pozitivno nabijena (slika 53a) dok će površina SnS_2 biti negativno nabijena (slika 53f).



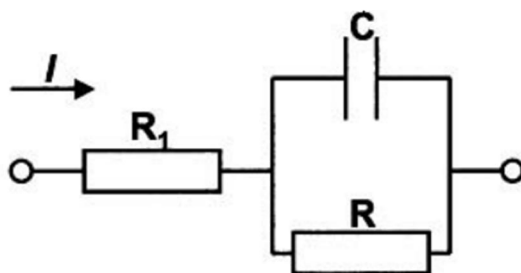
Slika 53. Shematski prikaz naboja površine TiO_2 i SnS_2 u ovisnosti o pH vrijednosti prema pH_{PZC} [67].

Kako bi se procijenila interakcija farmaceutika i fotokatalizatora potrebno je poznavati pK_a vrijednosti za pojedini farmaceutik. Tako pK_a za DCF iznosi 4,15, za salicilnu kiselinu 3,0, a za memantin 10,5. Navedene vrijednosti ukazuju kod koje pH vrijednosti će farmaceutik otpustiti proton. Uzevši u obzir pK_a vrijednosti, može se zaključiti da su u ispitivanim otopinama DCF i salicilna kiselina u disociranom obliku te posjeduju negativan naboj odnosno $-\text{COO}^-$ skupinu, dok je memantin u disociranom obliku te posjeduje $-\text{NH}_3^+$ skupinu. Na temelju navedenih činjenica može se zaključiti da će značajna interakcija pozitivnog TiO_2 s negativno nabijenima DCF i salicilnom kiselinom biti ostvarena, dok će kod pozitivnog

memantina biti najmanje izražena, što je potvrđeno ispitivanjem u ovom radu. U slučaju negativnog SnS_2 interakcija će biti manje izražena s negativno nabijenima DCF i salicilnom kiselinom pa upravo zbog toga nije dobiven značajan pad struje koji je posljedica adsorpcije. Za razliku od negativnog naboja na DCF i salicilnoj kiselini, memantin posjeduje pozitivan naboj pa će imati izraženu interakciju sa SnS_2 , što je također dokazano u ovom radu značajnim padom struje kada su ispitani SnS_2 i kompozit u otopini memantina.

Osim što su elektrode ispitane metodom linearne voltametrije, u ovom radu je proveden i proces razgradnje DCF primjenom elektrolize, fotokatalize i fotoelektrokatalize tijekom 90 minuta. Rezultati prikazani u **tablici 3.** sugeriraju da je najbolja djelotvornost postignuta u procesu fotoelektrokatalize gdje struje dostižu najviše vrijednosti (**slika 42**). Manja strujna promjena znači i manje izmijenjenog naboja i posljedično lošiji rezultat razgradnje diklofenaka. Takvi rezultati su očekivani jer se sinergijom napona i fotokatalitičkog procesa ostvaruje manje rekombinacije i bolje prostorno razdvajanje naboja koje je nužno za dostupnost naboja za reakcije razgradnje diklofenaka.

Elektrode oslojene fotokatalitičkim materijalom ispitane su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Odzivi zabilježeni za sva tri materijala razlikuju se u uvjetima mraka i svjetla. Polukružni odzivi u Nyquistovim dijagramima, jedna vremenska konstanta na dijagramima faznog kuta i odziv opisan s tri linearne ovisnosti na dijagramima $\log |Z|$ zabilježeni su kod svake od osvijetljenih elektroda (**slike 43a, 44a i 45a**). Oni ukazuju da se sustavi mogu okarakterizirati trima elementima u ekvivalentnom električnom krugu koji se sastoji od otpora elektrolita, R_{el} , i paralelno spojenih otpora prijelazu naboja, R_{ct} , te kapaciteta dvosloja, C_{dl} , kako je prikazano na slici 54.



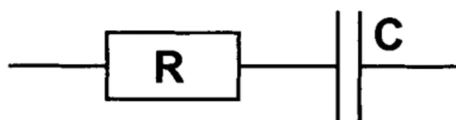
Slika 54. Ekvivalentni električni krug koji opisuje sustave u osvijetljenim uvjetima.

Kod viših frekvencija struja pretežno teče kroz otpornik R_1 , koji se pripisuje otporu elektrolita, a izmjerena ukupna impedancija je rezistivna te je fazni kut jednak 0° (**slike 43b, 44b i 45b**). Porast apsolutne vrijednosti faznog kuta smanjenjem frekvencije posljedica je pojave kapacitivnog efekta. Impedancija postaje većinski kapacitivna odnosno struja počinje teći kroz kapacitivni strujni element. Nakon kritične frekvencije fazni kut se smanjuje prema 0° jer pri nižim frekvencijama ponovno dominira rezistivni element, R . Impedancija postaje jednaka R_1+R .

Na prikazu ovisnosti $\log |Z|$ o $\log f$ (**slike 43c, 44c i 45c**) linearna ovisnost negativnog nagiba odgovara kapacitetu dvosloja, a ovisnosti nagiba 0 pripadaju otporničkim elementima. Promjene realne komponente, koja opisuje sposobnost pružanja otpora toku električne struje, i imaginarne komponente, koja reflektira sposobnost skladištenja električne energije, na Nyquistovom prikazu su u skladu s opisanim ponašanjem. Za odzive neosvijetljene SnS_2 i $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ elektrode vrijedi slično zapažanje. Moglo bi biti da se kod njih tek pri manjim frekvencijama javlja utjecaj otpora prijelazu naboja.

Dobiveni rezultati ukazuju da su sve elektrode pokazale smanjenje R_{ct} vrijednosti s osvijetljenjem što potvrđuje dobru fotoaktivnost ispitanih elektroda.

Neosvijetljena TiO_2 elektroda karakterizirana je električnim krugom koji se sastoji od otpora elektrolita, R_{el} , i kapaciteta dvosloja, C_{dl} , kako je prikazano slikom 55. Naime, u mračnim uvjetima se na grafovima ne uočavaju promjene karakteristične za otpor prijelazu naboja. Može biti da promjene nisu zabilježene jer do njih jednostavno nije došlo u primijenjenom rasponu frekvencija, već bi se javile pri još nižim frekvencijskim vrijednostima.



Slika 55. Otpornik i kapacitivni element neosvijetljene TiO_2 elektrode.

Uzorci fotokatalitičkog materijala ispitani su i Mott-Schottky analizom. Najprije je provedeno ispitivanje TiO_2 elektrode kod raznih frekvencija što je prikazano na **slici 46**. Uočava se da

odziv nije isti kod svih frekvencija što je u suglasnosti s dosadašnjim radovima [72]. Međutim, u svim slučajevima su dobivene dvije linearne ovisnosti koje odgovaraju Mott-Schottky ponašanju. Sloj prostornog naboja je dominantan u području većih frekvencija u impedancijskom odzivu pa je u ovom radu izabrana frekvencija od 1 kHz koja je korištena kod svih analiza.

Promjena kapaciteta dvosloja s potencijalom specifična je i različita za svaki materijal (**slika 47**). Kako je kapacitet karakteristika sloja prostornog naboja, slijedi da je i on specifičan za svaki materijal. Pozitiviranjem potencijala kapacitet se smanjuje, iscrpljeni sloj na granici faza je sve veći, a valentna i vodljiva vrpca se sve više savijaju. Po dvije linearne ovisnosti na **slici 47** za svaki od materijala govore da u materijalu postoje područja različitih energija. Potencijali ravnih vrpca prikazani u tablici 3 potvrđuju da je E_{FB} također veličina ovisna, između ostalog, o vrsti materijala.

Kako je opisano na slici 23, po uranjanju elektrode u NaCl teži se izjednačavanju Fermijevih nivoa tih dviju faza. To se postiže tranzicijom naboja na faznoj granici s faze višeg Fermijevog nivoa na fazu nižeg Fermijevog nivoa. Posljedica preraspodjele naboja je izjednačavanje Fermijevih nivoa zajedno sa savijanjem valentne i vodljive vrpce. Ako se takav uronjeni materijal osvjetli zračenjem dostatne valne duljine, nastaju parovi elektron-šupljina koji nadoknađuju neravnotežno stanje naboja na elektrodi, a što dovodi do poravnavanja vrpca. Potencijal elektrode tada postaje negativniji. Pomicanje potencijala ka negativnijim potencijalima obilježje je n-tipa poluvodiča..

Na temelju podataka sa **slike 48**, zaključuje se da će kod osvjetljene elektrode do ravnjanja vrpca doći kod negativnijih potencijala u odnosu na neosvjetljenu elektrodu.

Praćenjem potencijala otvorenog kruga svih elektroda u uvjetima osvjetljenja LED lampom (**slika 50**) pokazalo se da najnegativniju vrijednost potencijala ima SnS₂ elektroda, zatim TiO₂/SnS₂ elektroda pa TiO₂ elektroda. Osvjetljavanjem elektroda zabilježena je negativna promjena potencijala otvorenog kruga. To je u skladu s Mott-Schottky rezultatima s obzirom na to da prilikom osvjetljenja dolazi do poravnavanja vrpca (slika 52 b i c). Osvjetljenjem elektrode nastaju parovi elektron šupljina pri čemu se šupljine generiraju na površini elektrode, a negativan naboj odlazi prema FTO elektrodi koja se polarizira negativno.

Promjena je bila najveća za SnS₂, potom TiO₂/SnS₂ i TiO₂. Budući da su elektrodne površine osvijetljene zračenjem LED lampe, najveća promjena kod kositrovog sulfida je u skladu s očekivanjima zbog njegove energije zabranjene zone. Isto tako, za očekivati je da će titanijev dioksid imati najmanju promjenu jer se njegova zabranjena zona nalazi u UV području spektra. Sa **slike 49** se uočava znatno bolja aktivnost TiO₂ kad je izložen UV zračenju.

6. ZAKLJUČAK

- Rezultati mjerenja potencijala otvorenog kruga, linearne voltametrije, EIS mjerenja i Mott-Schottky analiza pokazali su dobru fotoaktivnost TiO_2 , SnS_2 i kompozita $\text{TiO}_2/\text{SnS}_2$ pri izlaganju UV odnosno vidljivom zračenju.
- Mott-Schottky analiza i rezultati mjerenja potencijala otvorenog kruga ukazuju da su ispitivani materijali poluvodiči n-tipa.
- Polarizacijska mjerenja su pokazala da je za fotorazgradnju memantin hidroklorida najbolji fotokatalizator TiO_2 jer su uz ovaj fotokatalizator registrirane najveće fotostruje i nije primijećen blokirajući adsorpcijski efekt.
- Za fotorazgradnju DCF i salicilne kiseline najpogodnije su se pokazale površine SnS_2 i kompozitnog materijala jer je pri njihovom korištenju blokirajuća adsorpcija najmanja te, iako nisu dobivene struje veće od struja kod TiO_2 , ovaj sustav je pogodan jer se može aktivirati Sunčevim zračenjem.
- Tijekom polarizacije osvijetljene elektrode, osim fotostruja u rasponu potencijala od -0,5 do 1,5 V, zabilježeni su strujni vrhovi koji odgovaraju elektrokemijskoj reakciji.
- Fotoelektrokatalitički proces je učinkovitiji u razgradnji farmaceutika od fotokatalitičkog i elektrokemijskog procesa.

7. POPIS SIMBOLA

| Veličina | Mjerna jedinica/Vrijednost | Značenje |
|--------------------|---|------------------------------------|
| E_{oks}^0 | V | Standardni oksidacijski potencijal |
| σ | S cm ⁻¹ | Električna vodljivost |
| E_g | eV | Energija zabranjene zone |
| E_{vb} | eV | Energija ruba valentne vrpce |
| E_{cb} | eV | Energija ruba vodljive vrpce |
| E_F | eV | Energija Fermijevog nivoa |
| λ | nm | Valna duljina |
| h | $6,626 \times 10^{-34}$ m ² kg/s | Planckova konstanta |
| ν | | Frekvencija fotona |
| h_{VB}^+ | | Šupljina u valentnoj vrpci |
| e | | Naboj elektrona |
| e_{CB}^- | | Elektron u vodljivoj vrpci |
| I | A | Struja |
| E | V | Potencijal |
| U | V | Napon |
| z | | Broj izmijenjenih elektrona |
| R | Ω | Električna otpornost |
| f | Hz | frekvencija |
| t | s | Vrijeme |
| U_A | V | Amplituda potencijala |
| ω | rad/s | Radijalna frekvencija |
| I_A | A | Amplituda struje |
| ϕ | | Fazni pomak |
| Z | Ω | Impedancija |
| Z_A | Ω | Amplituda impedancije |
| E_{FB} | eV | <i>Flat-band</i> potencijal |
| ρ | | Gustoća naboja |
| ϕ | | Razlika potencijala |
| x | | Udaljenost od površine poluvodiča |

| | | |
|-----------------|--|------------------------|
| ε | F/m | Permitivnost |
| ε_0 | $8,854\ 187\ 817 \cdot 10^{-12}$ F/m | Permitivnost vakuuma |
| C | F | Kapacitet |
| A | m^2 | Površina |
| T | K | Apsolutna temperatura |
| k_B | $1,38064852 \times 10^{-23}$ $m^2\ kg\ s^{-2}\ K^{-1}$ | Boltzmannova konstanta |
| N_D | | Koncentracija donora |

8. LITERATURA

1. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000261424/PDF/261424eng.pdf.multi>
(pristup 19. studenog 2020.)
2. U. Memmert, A. Peither, R. Burri, K. Weber, T. Schmidt, J. P. Sumpter, A. Hartmann, *Diclofenac: New data on chronic toxicity and bioconcentration in fish*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32 (2013) 442–452.
3. V. Homem, L. Santos, *Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review*, *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 2304–2347.
4. S. Z. Mojzsis, G. Arrhenius, K. D. McKeegan, T. M. Harrison, A. P. Nutman, C. R. L. Friend, *Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago*, *Nature*, 384 (1996) 55–59.
5. E. A. Bell, P. Boehnke, T. M. Harrison, W. L. Mao, *Potentially biogenic carbon preserved in a 4.1 billion-year-old zircon*, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112 (2015) 14518–14521.
6. <https://www.nationalgeographic.com/environment/freshwater/freshwater-crisis/>
(pristup 19. studenog 2020.)
7. T. Sofilić, *Zdravlje i okoliš*, Sisak, 2015.
8. <https://www.khanacademy.org/science/biology/ecology/biogeochemical-cycles/a/the-water-cycle> (pristup 19. studenog 2020.)
9. Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, X. C. Wang, *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment*, *Science of The Total Environment*, 473-474 (2014) 619–641.
10. C. G. Daughton, T. A. Ternes, *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?*, *Environmental Health Perspectives*, 107 (1999) 907-938.
11. O. V. Enick, M. M. Moore, *Assessing the assessments: Pharmaceuticals in the environment*, *Environmental Impact Assessment Review*, 27 (2007) 707–729.
12. L. H. M. L. M. Santos, A. N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M. C. B. S. M. Montenegro, *Ecotoxicological aspects related to the presence of*

- pharmaceuticals in the aquatic environment*, Journal of Hazardous Materials, 175 (2010) 45–95.
13. A. Kuster, N. Adler, *Pharmaceuticals in the environment: scientific evidence of risks and its regulation*, Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 369 (2014) 20130587
 14. K. Kümmerer, *The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges*, Journal of Environmental Management, 90 (2009) 2354–2366.
 15. Y. Zhang, S.-U. Geißen, C. Gal, *Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies*, Chemosphere, 73 (2008) 1151–1161.
 16. O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, J. N. Lester, *Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment a Review*, Environmental Technology, 22 (2001) 1383–1394.
 17. F. M. Christensen, *Pharmaceuticals in the Environment—A Human Risk?*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 28 (1998) 212–221.
 18. T. Heberer, *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data*, Toxicology Letters, 131 (2002) 5–17.
 19. T. Ternes, *Pharmaceuticals and Metabolites as Contaminants of the Aquatic Environment*, u: *Pharmaceuticals and Care Products in the Environment*, American Chemical Society: Washington, DC, 2001., str. 39–54
 20. B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. Holten Lützhøft, S. E. Jørgensen, *Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review*, Chemosphere, 36 (1998) 357–393.
 21. <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de> (pristup 27. studenog 2020.)
 22. <https://www.drugs.com/diclofenac.html> (pristup 27. studenog 2020.)
 23. K. Fent, A. Weston, D. Caminada, *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*, Aquatic Toxicology, 76 (2006) 122–159.
 24. S. Terzić et al., *Occurrence and Fate of Emerging Wastewater Contaminants in Western Balkan Region*, Science of the total environment, 399 (2008) 66-77.
 25. J. L. Oaks, M. Gilbert, M. Z. Virani, R. T. Watson, C. U. Meteyer, B. A. Rideout, H. L. Shivaprasad, S. Ahmed, M. J. I. Chaudhry, M. Arshad, S. Mahmood, A. Ali, A. A. Khan, *Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan*, Nature, 427 (2004) 630–633.

26. B. Bonnefille, E. Gomez, F. Courant, A. Escande, H. Fenet, *Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects*, *Marine Pollution Bulletin*, 131 (2018) 496–506.
27. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Salicylic-acid> (pristup 29. studenog 2020.)
28. <https://www.drugs.com/international/salicylic-acid.html> (pristup 29. studenog 2020.)
29. W. S. Pierpoint, *Salicylic Acid and its Derivatives in Plants: Medicines, Metabolites and Messenger Molecules*, *Advances in Botanical Research*, 20 (1994) 163–235.
30. C.R. Marques, N. Abrantes, F. Goncalves, *Life-history traits of standard and autochthonous cladocerans: I. Acute and chronic effects of acetylsalicylic acid*, *Environmental Toxicology: An International Journal*, 19 (2004) 518–526.
31. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/m9292?lang=en®ion=HR> (pristup 29. studenog 2020.)
32. T. Kishi, S. Matsunaga, K. Oya, I. Nomura, T. Ikuta, N. Iwata, *Memantine for Alzheimer's Disease: An Updated Systematic Review and Meta-analysis*, *Journal of Alzheimer's Disease*, 60 (2017) 401–425.
33. Kim, Yun Jin, M. Shahzad Aslam, *The occurrence of pharmaceutical waste in different parts of the world: A scoping review*, *EurAsian Journal of BioSciences*, 14 (2020) 6963-6977.
34. M. Gros, M. Petrović, A. Ginebreda, D. Barceló, *Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes*, *Environment International*, 36 (2010) 15–26.
35. S. Zrnčević, *Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije*, *Hrvatske vode*, 24 (2016) 119-136.
36. M. Samer, *Biological and Chemical Wastewater Treatment Processes*, *Wastewater Treatment Engineering*, 150 (2015)
37. A. Elena, C. Orbeci, C. Lazau, P. Sfirloaga, P. Vlazan, C. Bandas, I. Grozescu, *Waste Water Treatment Methods*, *Water Treatment*, (2013) 53-80.
38. M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*, *Environment International*, 35 (2009) 402–417.
39. I. Sirés, E. Brillas, M. A. Oturan, M. A. Rodrigo, M. Panizza, *Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review*, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 8336–8367.

40. O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Photochemical processes for water treatment*, Chemical Reviews, 93 (1993) 671–698.
41. C. E. Stanton, S. T. Nguyen, J. M. Kesselman, P. E. Laibinis, N. S. Lewis, *Semiconductors*, u: R. Bruce King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2006
42. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
43. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media Print, Zagreb, 2010.
44. B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles*, Kluwer academic publishers, New York, 2003.
45. M. Metikoš Huković, S. Martinez, *Praktikum iz elektrokemije*, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2004.
46. C. Jacoboni, *Theory of Electron Transport in Semiconductors: a pathway from elementary physics to nonequilibrium Green functions*, Springer Science & Business Media, 165 (2010)
47. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/PT07446> (pristup 4. siječnja 2021.)
48. X. Yang, D. Wang, *Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications*, ACS Applied Energy Materials, 1 (2018) 6657-6693.
49. Y. Doekhi-Bennani, *Photoelectrocatalysis in water treatment*, doktorski rad, Delft University of Technology, 2017.
50. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chemical Reviews, 95 (1995) 69-96.
51. T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, *Why is anatase a better photocatalyst than rutile? – Model studies on epitaxial TiO₂ films*, Scientific Reports, 4 (2014) 4043.
52. F. Scarpelli, T. F. Mastropietro, T. Poerio, N. Godbert, *Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art, Titanium Dioxide-Material for a Sustainable Environment* 508 (2018) 135-142.
53. M. Kovačić, J. Katic, H. Kušić, A. Lončarić Božić, M. Metikoš Huković, *Elucidating the photocatalytic behavior of TiO₂-SnS₂ composites based on their energy band structure*, Materials, 11 (2018) 1041.
54. R. Lucena, F. Fresno, J. C. Conesa, *Hydrothermally synthesized nanocrystalline tin disulphide as visible light-active photocatalyst: Spectral response and stability*, Applied Catalysis A: General, 415 (2012) 111–117.

55. W. Du, D. Deng, Z. Han, W. Xiao, C. Bian, X. Qian, *Hexagonal tin disulfide nanoplatelets: A new photocatalyst driven by solar light*, *Cryst Eng Comm*, 13 (2011) 2071-2076.
56. https://www.fkit.unizg.hr/images/50011992/presentation_NanoWaP_topics_Kusic.pdf (pristup 8. siječnja 2021.)
57. R. Dagherira, P. Droguia, D. Robert, *Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238 (2012) 41-52.
58. M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*, *Water Research*, 44 (2010) 2997–3027.
59. E. Zarei, R. Ojani, *Fundamentals and some applications of photoelectrocatalysis and effective factors on its efficiency: a review*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21 (2016) 305–336.
60. D. Harvey, *Electrochemical Methods of Analysis*, u: *Modern Analytical Chemistry* vol. 1, McGraw-Hill, New York, USA, 2000, str. 461-531
61. M. Metikoš Huković, *Elektrokemija - Interni udžbenik*, Zagreb, 2000.
62. Chang, Byoung-Yong, Su-Moon Park, *Electrochemical impedance spectroscopy*, *Annual Review of Analytical Chemistry*, 3 (2010) 207-229.
63. C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: principles, methods and applications*, Oxford University Press Inc., New York, 1993.
64. V. F. Lvovich, *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012.
65. M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska, *Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis*, *Journal of Power Sources*, 181 (2008) 46–55.
66. K. Gelderman, L. Lee, S. W. Donne, *Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation*, *Journal of Chemical Education*, 84 (2007) 685-688.
67. M. Kovačić, *Razgradnja farmaceutika u vodi uz nove nanokompozitne fotokatalizatore aktivirane Sunčevim zračenjem*, Zagreb, 2018.
68. C. Pablos, J. Marugán, R. van Grieken, C. Adán, A. Riquelme, J. Palma, *Correlation between photoelectrochemical behaviour and photoelectrocatalytic activity and scaling-up of P25-TiO₂ electrodes*, *Electrochimica Acta* 130 (2014) 261–270
69. M. Kovačić, H. Kušić, Mattia Fanetti, U. Lavrenčić Štangar, M. Valant, D. D. Dionysiou, A. Lončarić Božić, *TiO₂-SnS₂ nanocomposites: solar-active photocatalytic*

- materials for water treatment*, Environ Sci Pollut Res, 24 (2017) 19965–19979.
70. T. Khoa Le, D. Flahaut, H. Martinez, H. K. Hung Nguyen, T. K. Xuan Huynh, *Study of the effects of surface modification by thermal shock method on photocatalytic activity of TiO₂ P25*, Applied Catalysis B: Environmental, 165 (2015) 260–268.
71. M. Kovačić, J. Papac, H. Kušić, P. Karamanis, A. Lončarić Božić, *Degradation of polar and non-polar pharmaceutical pollutants in water by solar assisted photocatalysis using hydrothermal TiO₂-SnS₂*, Chem. Eng. J., 382 (2019) 122826.
72. L.V. Taveira, A. A. Sagüés, J. M. Macak, P. Schmuki, *Impedance Behaviour of TiO₂ Nanotubes Formed by Anodization in NaF Electrolytes*, The Electrochemical Society, 155 (2008) C293

9. ŽIVOTOPIS

Mia Tominac [REDACTED] Osnovnu školu Josipa Kozarca pohađala je od 2003. do 2011. godine. Istovremeno je polazila i 2010. godine završila Osnovnu glazbenu školu Josipa Runjanina. U razdoblju od 2011. do 2015. pohađala je Gimnaziju Matije Antuna Reljkovića Vinkovci, prirodoslovno-matematički smjer. Tijekom dotadašnjeg školovanja sudjelovala je na brojnim županijskim i državnim natjecanjima.

Nakon srednjoškolskog obrazovanja i položene državne mature, 2015. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, preddiplomski studij Primijenjene kemije. U listopadu 2017. priključuje se Studentskoj sekciji Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa čiji je član do 2021. godine. Stručnu praksu odradila je u veljači 2018. u PIK Vinkovci d.d. Iste godine obranila je završni rad na temu „Izvedba planarnih senzora za bromide na površini srebrne elektrode otisnute tintnim pisačem“ i stekla naziv sveučilišna prvostupnica primijenjene kemije.

Na diplomskom studiju Primijenjene kemije 2018.-2021., opredjeljuje se za modul Specifični materijali i napredne tehnologije. Od početka diplomskog studija članica je udruge European Young Engineers Croatia.

Tijekom ljetnog semestra akademske godine 2020./2021. boravila je u Njemačkoj na Erasmus+ stručnoj praksi na Tehničkom sveučilištu u Münchenu, pod mentorstvom prof. dr. Huberta A. Gasteigera.