

Fotokatalitička svojstva BiVO₄ i rGO/BiVO₄ u prisustvu organskih onečišćavala

Belec, Monika

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:149:580318>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Monika Belec

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Monika Belec

Fotokatalitička svojstva BiVO₄ i rGO/BiVO₄ u prisustvu organskih
onečišćavala

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković
izv. prof. dr. sc. Helena Otmančić Ćurković
doc. dr. sc. Marin Kovačić

Zagreb, srpanj 2021.

U ovome radu htjela bih uputiti riječi zahvale dragim osobama koje su me vodile kroz ovaj dio mog obrazovanja.

Zahvaljujem se svojoj mentorici, prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na uloženom trudu, pomoći prilikom izrade ovog rada, nesebično prenijetom znanju iz područja elektrokemije te povjerenju koje mi je ukazala kada je pristala postati mojom mentoricom.

Hvala Vam na posvećenom strpljenju, vremenu i prilici prilikom brojnih upita koje sam Vam uputila.

Neizbrisiv trag u mom životu ostavile su majka Ivana i sestra Lucia, bez kojih ne bi bila tu gdje danas ponosno stojim i bez kojih ova kruna mog obrazovanja ne bi imala takav smisao.

Sretna sam što sam s vama mogla proći i suze i smijeh koje nosi ovaj period života, hvala vam što ste ponosno stajale uz mene u svakome trenutku i bodrile me do samoga kraja.

Svakako bih htjela spomenuti meni drage osobe baku Višnju, gđu. Radmilu te profesora Pepića koji su me bodrili i veselili se svakom mom uspjehu.

Hvala vam od srca.

In this master theses I would like to thank Tayebah Sharifi for guiding me through this work. I appreciate everything you've taught me and I am grateful for all support that you was giving me all the time.

Thank you for being there.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, na Zavodu za elektrokemiju, akadamske godine 2020./2021. u sklopu projekta, Nano-katalizatori aktivirani Sunčevim zračenjem u tehnologijama zaštite okoliša (NaSCEnT), HRZZ (IP-2018-01-1982) financiranom od strane Hrvatske zaklade za znanost.

Sažetak

Cilj ovog rada bio je ispitati fotoelektrokatalitička svojstva BVO i rGO-BVO elektroda elektrokemijskim metodama karakterizacije. Mjerenje je provedeno u otopinama salicilne, aminosalicilne, benzojeve kiseline te otopini fenola masenih koncentracija 35 mgL^{-1} , 7 mgL^{-1} i 14 mgL^{-1} te $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl. Navedene otopine su ispitane kako bi se dobio uvid u utjecaj aromatskog prstena s nadomjesnim skupinama na fotokatalitičku aktivnost BVO i rGO-BVO elektroda.

Na temelju dobivenih rezultata došlo se do zaključka da organski spojevi s elektro-donorskom skupinom povećavaju učinkovitost fotoelektrokatalitičkih procesa te da je za provedbu procesa potrebno uzeti optimalnu koncentraciju istih. Primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, kronoamperometrije, potencijala otvorenog kruga, Mott-Schottky analize, linearne promjene potencijala i cikličke voltometrije ustanovljeno je da reducirani grafenov oksid povećava gustoću fotostruje više od deset puta te daje značajan doprinos u razvoju fotokatalitičkih sustava.

Ključne riječi: aromatski prsten, bizmutov vanadat, fotoelektrokemijski procesi, fotoelektrode, reducirani grafenov oksid

Abstract

The aim of this study was to examine photoelectrocatalytic properties of BVO and rGO-BVO electrodes by electrochemical characterization methods. The measurement was performed in salicylic, aminosalicic and benzoic acid and phenol solution with mass concentrations of 35 mgL^{-1} , 7 mgL^{-1} and 14 mgL^{-1} in $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl solution. These solutions were tested to gain insight into the influence of aromatic ring with different substituent groups on the photocatalytic activity of BVO and rGO-BVO electrodes.

Based on the obtained results, it was concluded that organic compounds with an electro-donor group increase the efficiency of photoelectrocatalytic processes and that for the implementation of the process it is necessary to take the optimal concentration of the organic compound. By using electrochemical impedance spectroscopy, chronoamperometry, open circuit potential, Mott-Schottky analysis, linear sweep voltammetry and cyclic voltammetry, it was found that reduced graphene oxide increases the photocurrent density more than ten times and makes a significant contribution to the development of photocatalytic systems.

Keywords: aromatic ring, bismuth vanadate, photoelectrochemical process, photoelectrodes, reduced graphene oxide

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	2
2.1. Onečišćenje okoliša	2
2.2. Osnove fotoelektrokemijskog procesa	3
2.3. Materijali	5
2.3.1. Poluvodiči	5
2.3.2. Vrste poluvodiča.....	8
2.3.3. Grafenov oksid (GO).....	11
2.3.4. Bizmutov vanadat (BiVO_4 , BVO)	12
2.3.5. Reducirani grafenov oksid3 (rGO)	13
2.4. Metode karakterizacije	15
2.4.1. Ciklička voltometrija	15
2.4.2. Voltometrija s linearnom promjenom potencijala	20
2.4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	20
2.4.4. Mott-Schottsky analiza	23
2.4.5. Kronoamperometrija.....	24
2.4.6. Potencijal otvorenog kruga.....	25
3. Eksperimentalni dio	27
3.1. Kemikalije i otopine	27
3.2. Aparatura	28
3.3 Elektrokemijska ispitivanja	29
4. Rezultati	31
4.1. Rezultati dobiveni cikličkom voltametrijom	31
4.2. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije	39
4.3. Rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije	47
4.4. Rezultati dobiveni Mott-Schottsky analizom	55
4.5. Rezultati dobiveni kronoamperometrijom	63
4.6. Potencijal otvorenog kruga (OCP)	71
5. Rasprava	80
6. Zaključak	88
7. Simboli i kratice	89
8. Literatura	91

1. Uvod

Onečišćenje okoliša predstavlja jedan od najvećih problema današnjice, gdje do izražaja posebice dolazi onečišćenje voda organskim spojevima koji dolaze iz brojnih industrija te su rezultat neodgovornog djelovanja pojedinca. U svrhu uklanjanja organskih onečišćavala dolazi do razvoja naprednijih metoda za učinkovito uklanjanje navedenih spojeva, tzv. elektrokemijskih oksidacijskih procesa. Metoda se temelji na in situ proizvodnji reaktivnih vrsta kisika poput hidroksilnog radikala uslijed kombiniranja fotokatalitičkih i elektrokatalitičkih procesa pri čemu dolazi do direktne oksidacije organskih molekula na pozitivnim šupljinama.

U svrhu razvoja što učinkovitijeg sustava za suzbijanje navedenog problema sve se više prostora pridodaje razvoju elektroda s odgovarajućim filmovima koji bi rezultirali velikim iskorakom u području fotoelektrokemije te pokazali veliki stupanj djelotvornosti u razgradnji organskih onečišćavala prisutnih u vodenom mediju. Kod bizmutova vanadata fotoelektrokemijske karakteristike cijepanja vode su najizraženije u monoklinskoj fazi. Međutim one još uvijek nisu dovoljno visoke što je posljedica lagane rekombinacije nosilaca naboja u unutrašnjosti poluvodiča ili na površini fotoanode. Nasuprot tome reducirani grafenov oksid (rGO), derivat grafena koji nastaje uklanjanjem kisikovih funkcionalnih skupina na grafenovu oksidu, pokazuje ne samo dobre fotoelektrokemijske karakteristike cijepanja vode, već posjeduje i dobra apsorpcijska svojstva u cijelom spektru sunčeva zračenja. Lagan je i fleksibilan te predstavlja održivu vrstu materijala koja se može kombinirati s drugim spojevima. Samim time reducirani grafenov oksid u kombinaciji s BVO stvara aktivni materijal koji je pogodan za provedbu elektrokemijskih oksidacijskih procesa.

Cilj ovoga rada bio je ispitati svojstva BVO i rGO-BVO elektroda u otopini salicilne, benzojeve i aminosalicilne kiseline te otopini fenola različitih masenih koncentracija elektrokemijskim tehnikama. Elektrokemijska svojstva ispitivana su metodama cikličke voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije, linearne polarizacije, Mott-Schottky analizom i praćenjem potencijala otvorenog kruga uz svijetleću diodu (LED) kao izvora zračenja. Za usporedbu su provedena ispitivanja bez osvjetljenja elektrode.

2. Teorijski dio

2.1. Onečišćenje okoliša

Onečišćenje okoliša predstavlja jedan od najvećih problema današnjice. Pod onečišćenjem se misli na čovjekovo izravno i neizravno unošenje tvari u okoliš koje imaju negativan utjecaj na biljni i životinjski svijet kao i na ljudsko zdravlje. U ovome radu naglasak se stavlja na porast onečišćenja voda organskim spojevima koji dolaze u najvećem dijelu iz industrije kao i brojnih drugih ljudskih djelatnosti. [1]

Pod pojmom pročišćivanja voda podrazumijeva se smanjenje onečišćenja do onih količina ili koncentracija do kojih one više neće biti opasne po ljudsko zdravlje te neće uzrokovati neželjene promijene u okolišu. Ovisno o stupnju do kojeg se voda mora pročistiti razlikujemo nekoliko metoda pročišćivanja istih kao što su mehaničke, biološke te fizikalno-kemijske metode. Mehaničke metode obuhvaćaju faze poput usitnjavanja, taloženja te neutralizacije te ne predstavljaju učinkovito rješenje u pogledu pročišćivanja voda koje je potrebno provesti zbog prisutnosti brojnih organskih spojeva. Fizikalno-kemijske metode temelje se na procesima ionske izmjene u kojima neke tvari imaju sposobnost zamjene svojih iona s ionima iz otpadnih voda kao što su ultrafiltracija, reverzna osmoza te adsorpcija na aktivnom ugljenu. Nasuprot njima biološko pročišćivanje predstavlja najučinkovitiju metodu uklanjanja otopljenih organskih tvari. Međutim, ovu metodu moguće je primijeniti samo tamo gdje su onečišćenja biološki razgradiva i ne sadrže otrovne tvari u kritičnim količinama. U novije vrijeme dolazi do razvijanja naprednijih metoda za učinkovito uklanjanje navedenih spojeva, tzv. elektrokemijskih naprednih procesa oksidacije (EAOP). Učinkovitost EAOP temelji se na in situ proizvodnji reaktivnih vrsta kisika (ROS) poput hidroksilnog radikala, •OH. Fotoelektrokataliza (PEC) koja se definira kao kombinacija fotokatalitičkih i elektrokatalitičkih procesa predstavlja vodeći proces za pročišćivanje otpadnih voda organskim onečišćivačima u sklopu EAOP metoda. [2]

2.2. Osnove fotoelektrokemijskog procesa

Fotoelektrokemijski procesi došli su do značaja posljednja dva desetljeća kao rezultat povećanog interesa znanstvenika u projektima koji uključuju pročišćivanje voda. Navedeni proces pokazao je znatno veći potencijal od pojedinačne fotokatalize te postupaka elektrooksidacije upravo zato što pokazuje veliki raspon degradacije organskih molekula u otpadnim vodama što je od velike važnosti u vrijeme kada se farmaceutska kao i brojne druge industrije razvijaju i rastu velikom brzinom. Visokoj učinkovitosti fotoelektrokemijskih procesa pridonio je sinergijski učinak između elektrokatalize i fotokatalize. [3]

Na učinkovitost fotoelektrokemijskih procesa mogu utjecati brojni čimbenici kao što su uvjeti rada, materijal fotoanode te svojstva nečistoća. Jedan od glavnih razloga zašto je ova metoda u današnje vrijeme sveprisutna jest to što je ovaj proces ekološki prihvatljiv posebice ako se polarizacija elektrode provodi pomoću fotonaponskih ćelija i zato što vode gradskih sredina kao i one industrijske sadrže značajne količine elektrolita, koje omogućuje provođenje istog.

Fotoelektrokemijski proces temelji se na osvjetljenju poluvodiča energijom fotona koja je veća od energije zabranjene zone, pri čemu dolazi do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpca što rezultira stvaranjem fotogeneriranih parova elektron-šupljina. Fotogenerirana šupljina je snažno oksidacijsko sredstvo koje ima sposobnost migracije do površine poluvodiča te može reagirati s organskim molekulama ili H_2O/OH^- stvarajući hidroksilne radikale. Nasuprot tome fotogenerirani elektroni mogu reagirati s otopljenim kisikom i stvarati reaktivne kisikove spojeve. Do razgradnje nečistoća, odnosno onečišćavala može doći separacijom elektrona i šupljina induciranim naponom, pri čemu se fotogenerirane šupljine zadržavaju na anodi, dok fotogenerirani elektroni putuju na katodu. Do generiranja parova elektron-šupljina dolazi uz pomoć svjetlosti kao što je prikazano u izrazu (1)



gdje su e^- elektroni, h^+ šupljine, $h\nu$ foton svjetla, VB valentna vrpca te CB vodljiva vrpca. [5]

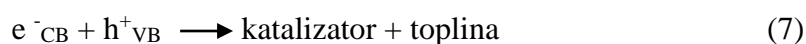
Fotogenerirana šupljina iz izraza 1. može reagirati s vodom pri čemu dolazi do stvaranja jakog oksidansa $\bullet OH$ koji ima sposobnost mineralizacije organskih spojeva (jednadžba 2). Nasuprot tome fotogenerirani elektron može reagirati s otopljenim kisikom pri čemu nastaje radikal superoksida $O_2^{\bullet -}$, kao što je prikazano u jednadžbi 3.



Reakcijom radikal superoksida, $O_2^{\bullet -}$ i vodikovog iona, H^+ može doći do nastanka $HO_2\bullet$, jednačba 4. te razgradnje istoga na vodikov peroksid što je vidljivo iz izraza 5.



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

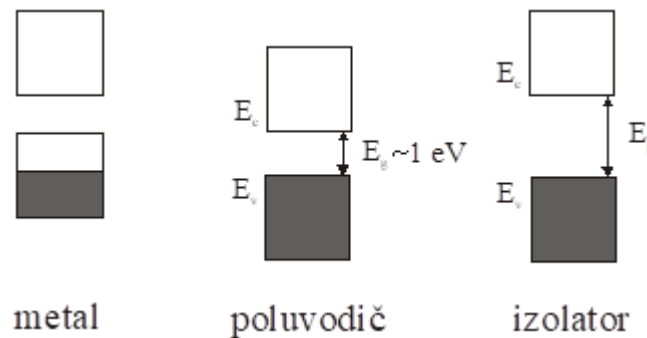


Polarizacijom radne elektrode uz konstantni anodni potencijal ili konstantnu gustoću struje, kao i izlaganjem iste zračenju, omogućen je jednostavniji izlaz fotoinduciranog elektrona u vanjski strujni krug što rezultira separacijom para elektron-šupljina. Time je povećana fotokatalitička djelotvornost anode što ima za posljedicu ubrzanje oksidacije organskih spojeva. Shodno tome povećana je dugotrajnost šupljina koje imaju mogućnost direktno oksidirati organska onečišćavala adsorbirana na površinu fotoanode ili ih razgraditi s većom koncentracijom $\bullet OH$. [4]

2.3. Materijali

2.3.1. Poluvodiči

Ovisno o njihovoj vodljivosti pri sobnoj temperaturi, tvari možemo podijeliti u tri kategorije, a to su izolatori, poluvodiči i vodiči.



Slika 1. Shematski prikaz valentne i vodljive vrpce te zabranjene energetske zone za metal, poluvodič i izolator.

U pojedinom atomu elektroni imaju određenu energiju s obzirom na jezgru atoma, odnosno pripadaju točno određenim energetske nivoima. U jednom energetskekom nivou mogu se nalaziti dva elektrona različitih spinova, što je određeno Paulijevim principom. Energetske nivoi u materijalima čine kontinuirani pojas, njihov broj kao i širina ovise o vrsti materijala koji izgrađuju. Samim time o elektronskekoj strukturi ovisi da li će određeni materijal biti izolator, poluvodič ili vodič.

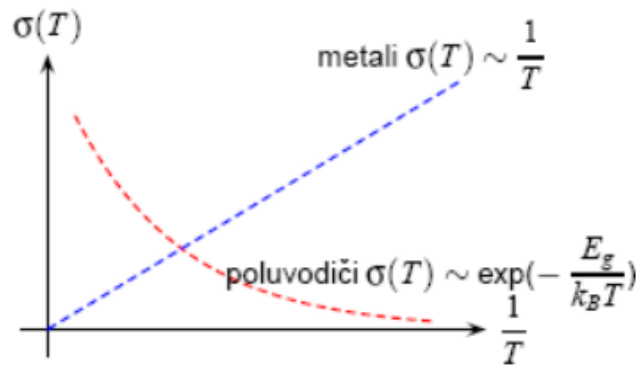
Poluvodiči su čvrste tvari koje se nalaze između vodljivih tvari i izolatora u električnoj vodljivosti. U poluvodičima atomi imaju tendenciju stvaranja zajedničkih elektronskih parova, odnosno formiranja kovalentne veze. Ta veza je umjereno jaka te slabija od one koja je prisutna u izolatorima. Širina zabranjenog pojasa tj. energetskekoj procjep između valentne i vodljive vrpce iznosi manje od 3 eV. Na temperaturi apsolutne nule svi elektroni u vanjskim ljuskama su vezani na svoje matične atome, samim time nema slobodnih elektrona koji bi omogućili protok struje te posljedično tada materijal nije ni vodljiv. Uži energetskekoj procjep poluvodiča omogućuje elektronima da pri povišenim temperaturama prijeđu iz valentne u vodljivu vrpce pri čemu dolazi do protoka struje, odnosno materijali postaju vodljivi. [5]

Električna provodnost poluvodiča povećava se s povišenjem temperature. Provodnost poluvodiča eksponencijalna je funkcija temperature:

$$\sigma \sim e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (8)$$

gdje je E_A energija aktivacije, T temperatura, σ električna provodnost, a k_B Boltzmanova konstanta.

Nasuprot poluvodičima, u kojima povišenje temperature naglo povećava električnu provodnost, zagrijavanjem metala električna provodnost se smanjuje, samim time razlika između električne provodnosti poluvodiča i metala je znatna. Pri sobnoj temperaturi ona za metale iznosi približno $10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, dok se za poluvodiče nalazi u intervalu od 10^{-5} do $10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. [6]



Slika 2. Ovisnost električne provodnosti o temperaturi za metale i poluvodiče.

U većini poluvodiča energijski procijep smanjuje se s porastom temperature međutim postoje i poluvodiči u kojima energijski procijep raste zagrijavanjem uzorka, čime se smanjuje vodljivost istog. Temperaturna ovisnost energijskog procijepa može se aproksimativno prikazati sljedećim izrazom:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{T + T_0} \quad (9)$$

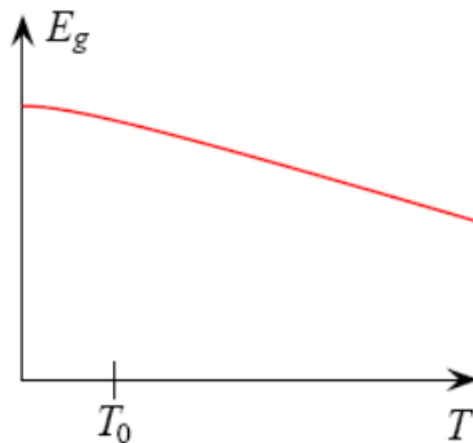
Pri niskim temperaturama približno će biti:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{T_0} \quad T \ll T_0 \quad (10)$$

dok pri visokim temperatura dobivamo sljedeći izraz:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T \quad T \gg T_0 \quad (11)$$

Na slici 3. prikazana je temperaturna ovisnost energijskog procijepa u tipičnom poluvodiču iz koje je vidljivo da se energijski procijep smanjuje se s kvadratom temperature dok se pri visokim temperaturama kvadratna ovisnost transformira u linearnu.



Slika 3. Temperaturna ovisnost energijskog procijepa u poluvodiču.

Poluvodiči se koriste u različitim elektronskim uređajima kao što su diode, tranzistori i integrirani krugovi, zbog velike pouzdanosti, energetske efikasnosti te niske cijene. Karakterizira ih osjetljivost na nečistoće, osvjetljenje, temperaturu te magnetsko polje. Najznačajniji predstavnici poluvodiča su germanij (Ge), silicij (Si), kositar (Sn), selenij (Se) i telurij (Te).

2.3.2. Vrste poluvodiča

2.3.2.1. Intrinzični poluvodič

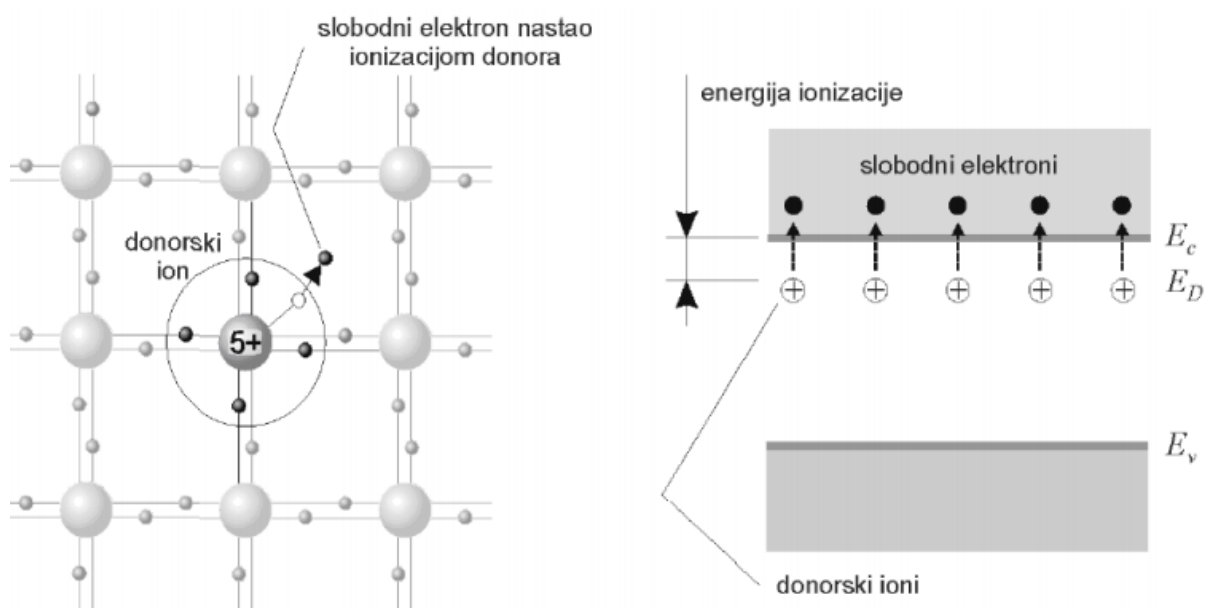
Poluvodič koji se sastoji od atoma jednog elementa, odnosno nema nikakvih primjesa drugih elemenata, naziva se čisti ili intrinzični poluvodič. Oni pri temperaturi apsolutne nule imaju četiri valentna elektrona raspoređena između četiri susjedna atoma koji tvore kovalentne veze. Svi su elektroni vezani uz svoje atome, ne mogu se gibati kroz kristal samim time nema slobodnih nosioca naboja te kroz kristal neće teći struja. Porastom temperature pojačava se titranje atoma u kristalnoj rešetci čime elektroni kovalentnih veza dobivaju dovoljnu količinu energije da se oslobode i počnu slobodno kretati unutar kristala što rezultira prolaskom struje kroz kristal. Nastajanjem slobodnog elektrona u kristalu njegovo mjesto u kristalnoj rešetci ostaje prazno i naziva se šupljina. Pritom je broj slobodnih elektrona jednak broju šupljina, a sam proces oslobađanja jednog elektrona iz kovalentne veze i nastanak šupljine naziva se toplinskim pobuđivanjem. Spram toplinskog pobuđivanja, rekombinacijom se poništava par slobodnog elektrona i šupljine, pa ukupni naboj ostaje jednak nuli. Neutralizira se negativan naboj slobodnog elektrona i šupljine. [6]

2.3.2.2. Ekstrinzični poluvodiči

Poluvodič kod kojega električna svojstva, kao što je električna provodnost ovise o prisustvu nekog stranog elementa tada se takav poluvodič naziva ekstrinzični poluvodič. Atomi stranih elemenata nazivaju se primjesama ili nečistoćama. Ukoliko je njihova koncentracija zanemariva tada oni neće utjecati na električna svojstva navedenog, međutim ukoliko je riječ o velikim koncentracijama atoma stranih elemenata tada će njihov utjecaj na električna svojstva biti značajan. To je jedan od razloga zašto je primjena poluvodiča u elektronici od velikog značaja, dodatkom određene količine primjesa svojstva se mogu mijenjati na željeni način. [6]

2.3.2.3. Poluvodiči N-tipa

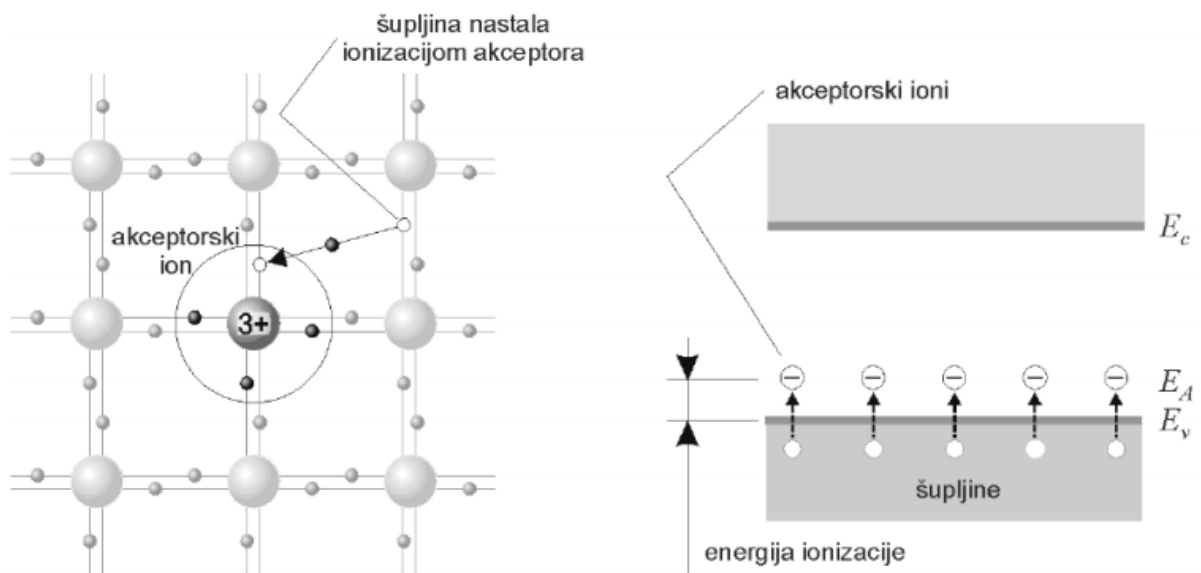
Kada se poluvodiču dodaju peterovalentne nečistoće, odnosno atomi dušika (N), fosfora (P), arsena (As) ili antimona (Sb), dolazi do stvaranja poluvodiča N-tipa. U kristalu germanija i silicija svaki atom okružuju prva četiri susjedna atoma, pritom dodatkom stranog atoma dolazi do stvaranja četiri nove veze, gdje preostali peti elektron ostaje slobodan. Prisutnost donorskih nečistoća ima za posljedicu nastajanje dodatnog energijskog nivoa unutar zabranjene zone. Dovođenje energije rezultira slobodnim gibanjem elektrona nečistoća kao i njihovim prijelazom vodljivu vrpcu, pritom dolazi do nastanka šupljina u samome kristalu. Većinski nosioci naboja u ovakvome tipu poluvodiča su elektroni, dok su šupljine manjinski nosioci naboja. [7]



Slika 4. Shematski prikaz rešetke poluvodiča N-tipa.

2.3.2.4. Poluvodič P-tipa

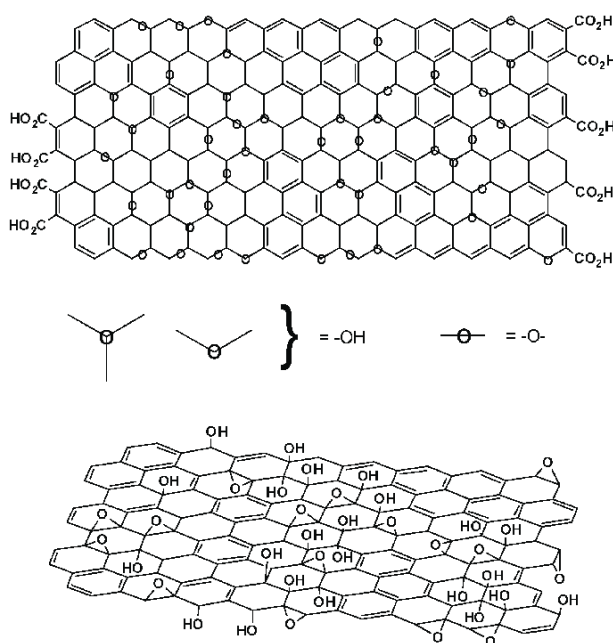
Kada se poluvodiču dodaju trovalentne nečistoće, odnosno atomi bora (B), aluminija (Al), galija (Ga) ili indija (In), dolazi do stvaranja poluvodiča P-tipa. Atomi nečistoća uspostavljaju tri kovalentne veze, pri čemu im nedostaje jedan elektron da bi s atomom galija ili silicija bile ostvarene sve četiri veze. Do uspostavljanj četvrte veze dolazi pomoću valentnog elektrona iz susjedne veze, čime se proces nastavlja, a sama nečistoća naziva se akceptorskom nečistoćom. Većinski nosioci naboja u ovome tipu poluvodiča su pozitivne šupljine, dok su elektroni manjinski nosioci naboja. [6]



Slika 5. Shematski prikaz rešetke poluvodiča P-tipa.

2.3.3. Grafenov oksid (GO)

Grafenov oksid predstavlja monosloj grafita s nasumično raspoređenim aromatskim (sp^2 hibridizacija) i alifatskim područjima (sp^3 hibridizacija) na kojeg su vezane kisikove funkcionalne skupine kao što su hidroksilne, epoksidne, karboksilne i karbonilne skupine. Iznad i ispod ravnine grafenskog sloja vezane su hidroksilne i epoksidne skupine, dok se karboksilne skupine vežu na krajevima sloja, kao što je prikazano na slici 6. [8] Tijekom dugog niza godina predlagane su brojne strukture navedenog spoja kako bi se mogla objasniti njegova svojstva i kemijska reaktivnost. Međutim zbog njegove kompleksnosti kao i činjenice da je svaki uzorak tog materijala različit, ovisno o metodi kojom je dobiven, mogu se istaknuti četiri najranija modela od kojih se neki temelje na pravilnoj kristalnoj strukturi. Ruess je predložio model koji sadrži hidroksilne skupine na grafenu, dok su Holstov i Hoffmanov model definira grafenov oksid kao monosloj grafita na kojeg su vezane epoksidne skupine ispod i iznad ravnine C atoma. Scholz-Boem-ov model potpuno supstituira eterske i epoksidne skupine vezane na grafen, dok Nakajima i Matsuov model pretpostavlja sličnost grafenske rešetke i poli(dikarbonmonoflorida). U današnje vrijeme najzastupljeniji je Lerf-Klinowski-ev strukturni model grafenova oksida. [9]

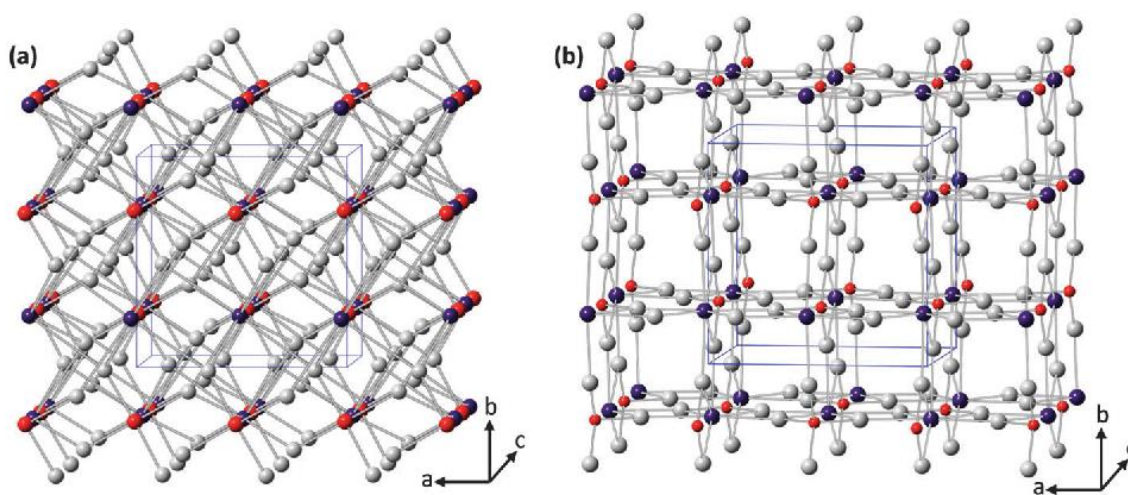


Slika 6. Lerf-Klinowski strukturni model grafen oksida.

Grafenov oksid (GO) nastaje disperzijom oksidiranog grafita u raznim otapalima te raslojavanjem pomoću ultrazvuka do jednog ili nekoliko slojeva. Nasuprot tome, grafenov oksid može nastati i oksidacijom na zraku čistoga grafena. Grafenov oksid je električni izolator što je posljedica izostanka sp^2 hibridizacije. Naime, slobodni π elektroni su zaslužni za dobru električnu vodljivost kod grafena, ali kod oksidiranog grafena vezane skupine su zauzele slobodne π elektrone. Samim time jedna od najčešćih reakcija grafenova oksida, reakcija je redukcije. Navedenom reakcijom dobiva se reducirani grafenov oksid koji je svojstvima vrlo sličan grafenu.

2.3.4. Bizmutov vanadat (BiVO_4 , BVO)

Bizmutov vanadat (BiVO_4) je poluvodič n-tipa koji se uglavnom priprema upotrebom sol-gel metode. [10] Kristalizira u strukturi šelita ili cirkona. Faza šelita ima tetragonalnu ili monoklinsku kristalnu strukturu, dok faza cirkona ima tetragonalnu strukturu, kao što je prikazano na slici 7. Monoklinska faza pokazuje bolju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na tetragonsku kristalnu strukturu. [11]



Slika 7. Kristalne strukture bizmutova vanadata: a) šelit-tetragonska i c) cirkon-tetragonska kristalna struktura.

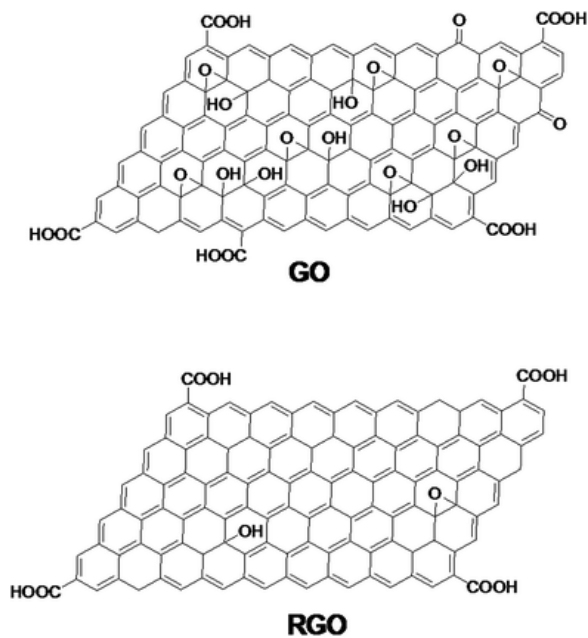
Iako bizmutov vanadat privlači veliku pozornost kao idealni reaktivni poluvodič, njegove fotoelektrokemijske karakteristike su niske što je posljedica lake rekombinacije nosilaca naboja u glavnini ili na površini fotoanode prije nego što elektroni dosegnu fluor-dopirani kositreni dioksid (FTO). Nasuprot tome odlikuje se povećanom kemijskom stabilnošću spram korozije. [11]

2.3.5. Reducirani grafenov oksid (rGO)

Reducirani grafenov oksid (rGO) derivat je grafena koji nastaje uklanjanjem kisikovih funkcionalnih skupina na grafenovu oksidu (GO). Reducirani oblik može se sintetizirati toplinskom, kemijskom te elektrokemijskom metodom. Svaka od njih dovodi do razlika u morfologiji, električnim i toplinskim svojstvima, ovisno o stupnju redukcije. Zagrijavanjem GO na visokoj temperaturi bez prisustva kisika dobiva se reducirani grafenov oksid koji se odlikuje boljom toplinskom vodljivošću spram drugih derivata grafena. Metoda kemijske redukcije odlikuje se niskom cijenom te lakoćom izvedbe na sobnoj temperaturi. Kao reagensi upotrebljavaju se hidrazin i njegovi derivati hidrazin hidrat i dimetilhidrazin, potom natrijev borohidrid (učinkovito smanjuje C=O skupine), kombinacija natrijeva borohidrida i koncentrirane sumporne kiseline (redukcija GO poboljšava se dodatnim postupkom dehidratacije). Kemijski reagensi mogu se potpuno ukloniti primjenom elektrokemijske metode. U ovom se slučaju proces redukcije oslanja na izmjenu elektrona GO-elektrode i može se izvesti unutar elektrokemijske ćelije u prisutnosti vodene puferske otopine. [12]

rGO pokazuje ne samo dobra apsorpcijska svojstva u cijelom spektru (čak i jednoslojni rGO može apsorbirati značajnu količinu svjetlosti u vidljivom i bliskom infracrvenom području), već posjeduje i funkcionalne skupine koje ga čine disperzibilnim u raznim otapalima od interesa. rGO je lagan, fleksibilan i ima električnu vodljivost koja može doseći čak $97\ 500\ \text{S m}^{-1}$ u nekoliko mikrometarski debelih filmova, također on predstavlja održivu vrstu materijala koja se može kombinirati s drugim spojevima, kao što su polimeri, kako bi se poboljšala mehanička, kemijska, antikorozivna svojstva samih kompozita. Odlikuje ga vrlo dobra mehanička čvrstoća, velika površinska i kemijska otpornost. Svoju primjenu nalazi u brojnim uređajima i aplikacijama gdje se pretežito koristi kao komponenta u binarnim, trostrukim ili kvartarnim kompozitima. rGO se može koristiti kao dodatak mazivu u raznim disperzijama ulja, kao komponenta u cementnim kompozitima gdje dovodi do

poboljšanja mehaničkih svojstva samog cementa, za poboljšanje katalitičkih svojstva, za proizvodnju hibridnih struktura za superkondenzatore, kao ključna komponenta u strukturama elektroda, itd. [13]

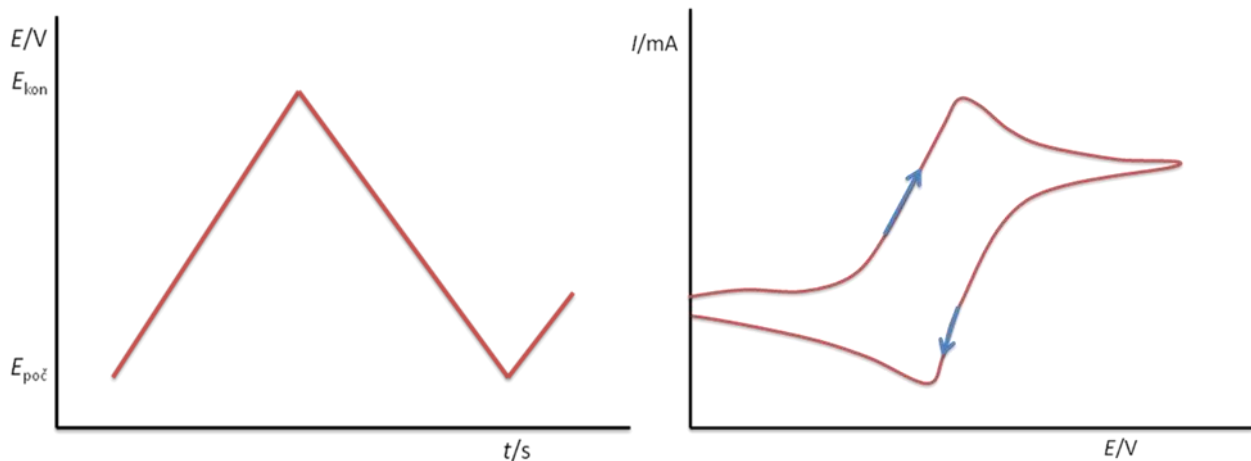


Slika 8. Struktura grafenova oksida i reduciranog grafenova oksida.

2.4. Metode karakterizacije

2.4.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija pripada u skupinu elektroanalitičkih metoda, kojoj je signal pobude linearno promjenjiv potencijal. Signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Potencijal radne elektrode linearno se mijenja s vremenom od početnog potencijala $E_{poč}$ do konačnog potencijala E_{kon} i natrag. Rezultat ovakve linearne pobude je elektrokemijska reakcija na elektrodi koja se registrira kao struja-potencijal krivulja. Brzina promjene potencijala (posmika) može se mijenjati u širokom opsegu, pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore tako i vrlo brze elektrodne reakcije. [14]



Slika 9. Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji.

U cikličkoj voltametriji vrijednost potencijala u vremenu promjene signala dana je izrazom:

$$E = E_{poč} + \nu t \quad (12)$$

gdje su: $E_{poč}$ - početni potencijal, mV; t - vrijeme, s; ν - brzina promjene potencijala, mV/s.

Povratna promjena potencijala u vremenu definirana je jednačom:

$$E = E_{kon} - \nu' t \quad (13)$$

gdje je ν' obično iste vrijednosti kao i ν .

Modificirana jednačina uzima u obzir kapacitivni efekt na granici elektroda/elektrolit i ohmski otpor otopine te glasi:

$$E = E_{poč} + \nu t + r(i_f + i_c) \quad (14)$$

gdje su: r - otpor ćelije, i_f - Faradayeva struja, i_c - kapacitivna struja.

Najjednostavnija elektrodna reakcija odvija se u dva stupnja:

-difuzija reaktanata do elektrode

-prijenos naboja na površini elektrode.

Ovisno o uvjetima u kojima se odvija, elektrokemijska reakcija može imati i dodatne stupnjeve, koji međusobno utječu na konačni oblik $I-E$ krivulje, kao što su:

-adsorpcija reaktanata ili produkata na površini elektrode

-kemijska reakcija koja slijedi ili prethodi procesu prijenosa naboja

-nastajanje nove faze na površini elektrode.

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom, mogu se prema brzini prijenosa naboja podijeliti u tri skupine:

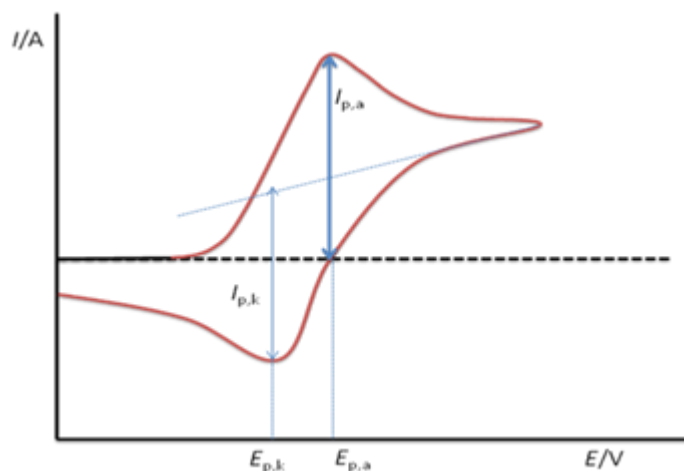
1. Reverzibilan proces - prijenos naboja je mnogo brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednačinom za reverzibilni proces. Struja ovisi o dopremi reaktanata do površine elektrode.
2. Ireverzibilan proces - prijenos naboja je znatno sporiji od difuzije. S obzirom da je proces izmjene naboja spor, struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku .
3. Kvazireverzibilan proces – karakterizira procese koji se kod malih brzina promjene potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine odstupaju od reverzibilnog ponašanja. [14]

2.4.1.1. Reverzibilni proces

Karakterističan voltamogram za reverzibilan proces dan je na slici 10. Na samome početku ciklički voltamogram, pokazuje ravan tok krivulje, što bi značilo da se elektroda polarizira međutim još uvijek ne dolazi do elektrodne reakcije. Kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks – sustava elektroaktivne vrste (E°), kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. [15]

Kako potencijal poprima sve pozitivnije vrijednosti, tako raste brzine elektrodne reakcije oksidacije. Pri dovoljno pozitivnom potencijalu dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom otopine. Struja odziva stoga poprima maksimalnu vrijednost. Trošenjem reaktanta u sloju uz elektrodu dolazi do smanjenja struje odziva. Kada je postignut konačni potencijal, E_{kon} , određen signalom pobude, potencijal se počinje negativirati.

Na početku promjene smjera signala pobude, proces oksidacije i dalje traje, zato što je potencijal elektrode još uvijek pozitivniji od formalnog potencijala. Proces redukcije započinje prelaskom formalnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste, javlja se struja redukcije, tj. katodna struja. Mjerena struja je razlika anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim negativiranjem elektrode smanjuje se vrijednost struje oksidacije, dok struja redukcije raste. Struja ćelije postaje katodna i raste do određenog potencijala, gdje poprima maksimalnu vrijednost. Daljnjim negativiranjem elektrode struja redukcije kontinuirano pada, zato što se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Postepeno struja ćelije pada na vrijednost osnovne struje. [15]



Slika 10. Ciklički voltamogram za reverzibilni elektroodni proces

Eksperimentalne veličine koje karakteriziraju ciklički voltamogram za reverzibilne procese:

$E_{p,k}$ i $E_{p,a}$ – ne ovise o brzini promjene potencijala.

$j_{p,k}/j_{p,a}$ – je 1, ne ovisi o v .

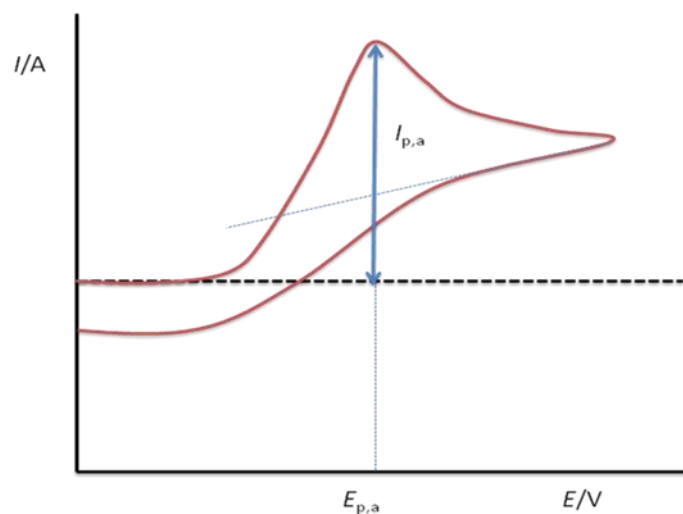
$j_p / v^{1/2}$ – konstantan, ne ovisi o v .

Prosječna vrijednost potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha definira standardni elektrodni potencijal.

$$E^\circ = (E_{p,a} - E_{p,k}) / 2 \quad (15)$$

2.4.1.2. Ireverzibilni proces

Na slici 12 prikazan je ciklički voltamogram za ireverzibilni proces.



Slika 12. Ciklički voltamogram ireverzibilnog procesa.

Ciklički voltamogram ireverzibilne redoks reakcije oblika:



gdje je O oksidirana vrsta u otopini elektrolita, a R reducirana vrsta u otopini elektrolita.

Kod potencijala kod kojega započinje proces oksidacije nema povratne reakcije redukcije nastalog produkta, samim time ne registrira se strujni vrh jer je kinetika elektrodne reakcije izrazito spora u vremenskoj skali cikličke voltametrije. Konstanta brzine prijelaza elektrona vrlo je malena.

Iz tog razloga reakcija oksidacije reaktanta nastaje kod potencijala znatno pozitivnijeg od standardnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste. Kod potencijala na kojem se odvija proces oksidacije nema povratne reakcije redukcije nastalog produkta. Za razliku od reverzibilnih procesa, gdje je struja proporcionalna koncentraciji elektroaktivne vrste u otopini i drugom korijenu iz brzine promjene potencijala pobude, struja odziva ireverzibilnog procesa ovisi i o kinetičkim parametrima (α, k°) elektrodne reakcije. [15]

2.4.1.3. Kvazireverzibilni procesi

U kvazireverzibilnoj reakciji redukcije:



uz uvjet da su obje vrste redoks sustava topljive i stabilne u odgovarajućem otapalu, struja voltametrijskog odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcije. Voltametrijski odziv ima oblik vala. Visina i oblik strujnih vrhova ovisi o koeficijentu prijelaza (α), o standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije (k°), brzini promjene potencijala pobude (ν), i o difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste redoks - sustava (D_O, D_R). [15]

Vršna struja kvazireverzibilnog vala nije proporcionalna drugom korijenu iz brzine promjene potencijala pobude, kao što je to slučaj za reverzibilne i ireverzibilne procese. Međutim struja vrha vala izravno je proporcionalna koncentraciji elektroaktivne vrste u otopini.

2.4.2. Voltometrija s linearnom promjenom potencijala

Voltometrija s linearnom promjenom potencijala je elektroanalitička metoda kod koje se mjeri struja elektrokemijskog članka dok se potencijal linearno povećava ili smanjuje s vremenom. Ova metoda je slična kao i ciklička voltometrija, ali se potencijal mijenja od početnog do konačnog bez povrata na početni potencijal.

2.4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija nedestruktivna je elektrokemijska metoda, koja se temelji na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti s obzirom da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija predstavlja moćnu i nedestruktivnu tehniku *in situ*, koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava. Koristi se za ispitivanje baterija, poluvodiča, korozije, elektroorganskih sinteza i elektrodepozicije. [16]

Impedancija predstavlja složeni otpor sastavljen od kapacitivnog i induktivnog otpora. Otpor kod istosmjernih struja, gdje je frekvencija jednaka nuli, definira Ohmov zakon:

$$E=I \cdot R \quad (18)$$

gdje je E potencijal, I struja, a R otpor.

Ukoliko frekvencija poprima vrijednost različitu od nule, što je slučaj kod teorije izmjenične struje, jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$E=I \cdot Z \quad (19)$$

gdje je Z Faradajska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Ukoliko kod eksperimentalnog mjerenja pobuda poprimi oblik:

$$E = E_m \sin(\omega t) \quad (20)$$

gdje je E_m amplituda pobude, a ω kutna frekvencija, tada će odziv poprimiti sljedeći oblik:

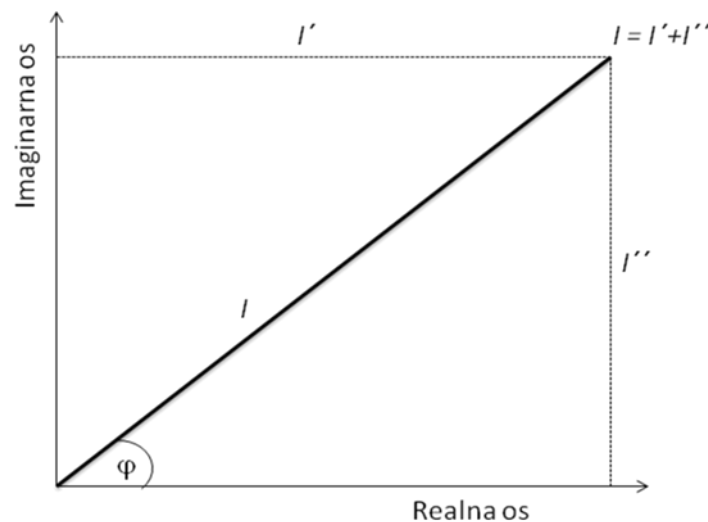
$$I = I_m \sin(\omega t + \Phi) = I_m (\cos \Phi \sin(\omega t) + \sin \Phi \cos(\omega t)) \quad (21)$$

gdje je I_m amplituda struje, a ϕ fazni kut. Impedancija je tada za određenu frekvenciju ω jednaka:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (22)$$

Omjerom amplituda E_m/I_m te faznim pomakom ϕ između struje i napona definiran je odnos između E i I . Na temelju toga impedancija se može definirati kao vektor s modulom $|Z|$. Impedanciju kao vektor možemo prikazati pomoću realne, Z_{re} , i imaginarne, Z_{im} , komponente koje se mogu definirati sljedećim izrazima: $Z_{re} = |Z| \cos\phi$, i $Z_{im} = |Z| \sin\phi$. Na temelju definiranih izraza dobije se jednadžba kojom se može proračunati fazni kut ϕ .

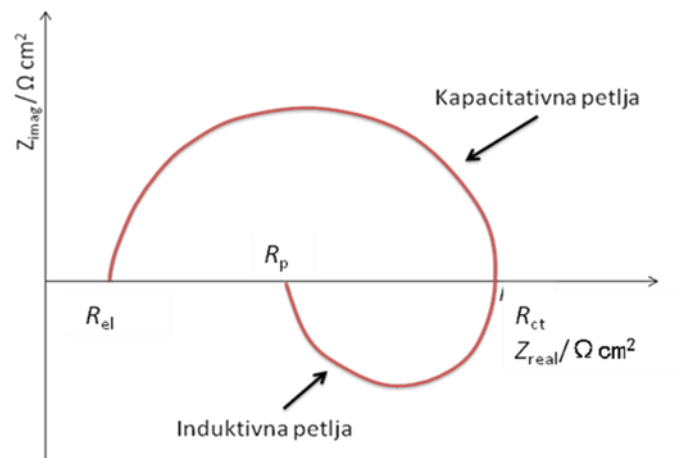
$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z_{im}}{Z_{re}} \right) \quad (23)$$



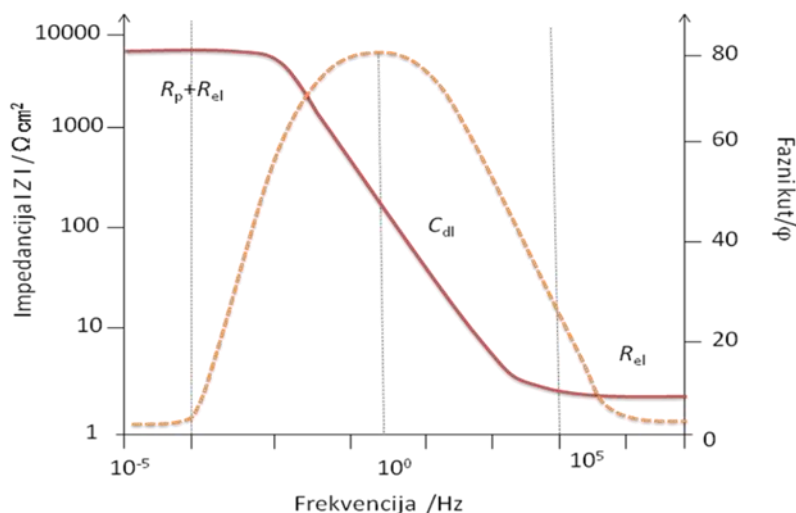
Slika 13. Vektor opisan realnom (I') i imaginarnom (I'') koordinatom.

Rezultati dobiveni mjerenjem impedancije u širokom opsegu frekvencija mogu se prikazati na različite načine.

- Bodeov dijagram daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije i faznog kuta o frekvenciji (slika 15). Ohmski otpor predstavlja dominantnu komponentu impedancije pri najvišim frekvencijama. Logaritamska vrijednost ohmskog otpora, R_{el} može se očitati iz višeg frekvencijskog nivoa. Nasuprot tome, polarizacijski otpor dominira pri nižim frekvencijama te se očitava iz nižeg frekvencijskog nivoa kao logaritamska vrijednost zbroja ohmskog i polarizacijskog otpora, $\log(R_{el} + R_p)$.
- Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije, Z_{im} u odnosu na realnu komponentu impedancije, Z_{re} . Pri najvišim frekvencijama impedancija je uvjetovana ohmskim otporom, tj. otporom elektrolita, dok je pri nižim frekvencijama (slika 14.) određena otporom prijenosa naboja (gdje kapacitivna petlja siječe realnu os). [17]



Slika 14. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav



Slika 15. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav

2.4.4. Mott-Schottsky analiza

Mott-Schottsky analiza, predstavlja jednu od metoda karakterizacije, kojom se dobiva uvid u ovisnost kapaciteta C_s^{-2} , o potencijalu radne elektrode. Parametri dobiveni Mott-Schottsky analizom opisuju energiju vrpce poluvodiča kao i sloj prostornog naboja, koji se može okarakterizirati neovisno o međufaznim strukturama i procesima u ovisnosti o frekvencijskom rasponu. [18]

Ukoliko je primjenjeni potencijal pozitivniji od potencijala ravnih vrpce poluvodiča elektroni izlaze iz poluvodiča te zaostaju pozitivne šupljine. Posljedično se u elektrolitu stvara negativan naboj, dok će poluvodič postati pozitivno nabijen. Poluvodič poprima formu kondenzatora, a dobiveni naboj ovisan je o primjenjenom potencijalu, što je prikazano u jednadžbi 1.

$$C=dQ/dE \quad (24)$$

Ukoliko je riječ o koncentriranoj otopini elektrolita u kojoj se zanemaruje difuzni sloj, kapacitet se tada definira kao serijski spoj kapaciteta sloja prostornog naboja, C_s i kapaciteta Helmholtzovog sloja, C_H , što je dato jednadžbom 25. Samim time jedan kapacitet karakterizira poluvodič, dok drugi karakterizira elektrokemijski dvosloj na kontaktu poluvodič/elektrolit.

$$C^{-1}=(C_H)^{-1}+(C_s)^{-1} \quad (25)$$

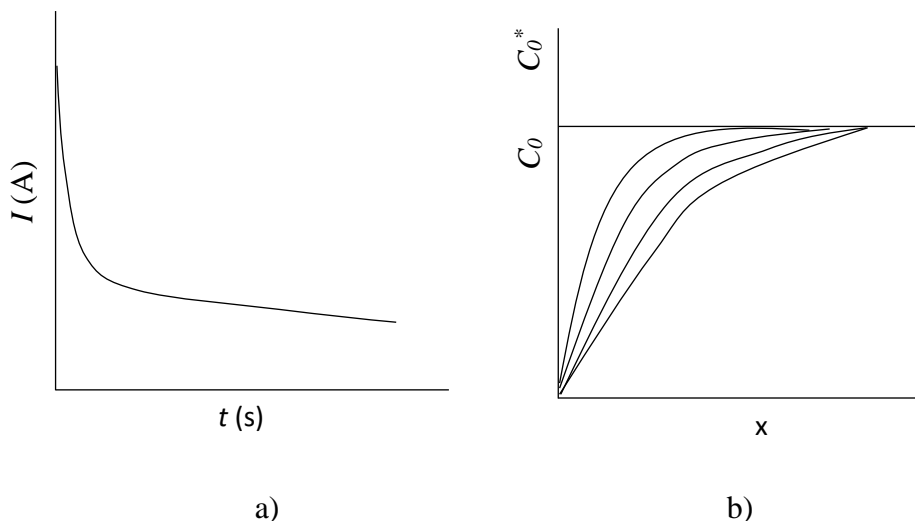
Prilikom formiranja prostornog naboja kod n-tipa poluvodiča gdje je $C_S \ll C_H$ i doprinos Helmholtzovog sloja kapacitetu zanemariva dobiva se Mott-Schottkyeva jednačba (26) za n-tip poluvodiča.

$$\frac{1}{C_S^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (26)$$

gdje je E dielektrična konstanta poluvodiča, E_0 dielektrična konstanta vakuuma, k_B Boltzmanova konstanta, T temperatura, A površina poluvodiča, e električni naboj elektrona, E primijenjeni potencijal, E_{FB} potencijal ravnih vrpca i N_D gustoća nosioca naboja. Navedena jednačba se može primijeniti za proračun potencijala ravne vrpce ispitivanog poluvodiča kao i za proračun gustoće nosioca naboja, a prikazuje ovisnost kapaciteta nabijenog sloja ovisno o primijenjenom potencijalu. [19]

2.4.5. Kronoamperometrija

Kronoamperometrija je elektrokemijska tehnika kod koje je potencijal radne elektrode konstantan, a rezultirajuća struja dana je kao funkcija vremena. Kronoamperometrija stvara velike struje koje eksponencijalnom zakonitošću padaju tijekom vremena. Ukoliko je potencijal dovoljno velik te se nalazi u području graničnih struja difuzije, koncentracija reaktanta na elektrodi pada na nulu, što je prikazano na slici 16.



Slika 16. a) strujni tranzijent, b) koncentracijski profil u ovisnosti o vremenu.

Primjenom drugog Fickovog zakona može se doći do izraza koji opisuje promjenu koncentracijskog profila o vremenu:

$$\frac{\delta c(x, t)}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta t^2} \quad (27)$$

Rješavanjem diferencijalne jednačbe uz postavljanje graničnih uvjeta, dobiva se jednačba za gradijent koncentracije uz uvjet da je $x=0$. Uz pretpostavku da je koncentracija reaktanta na elektrodi jednaka nuli, dobiveni koncentracijski gradijent se može pisati na sljedeći način:

$$\frac{\delta c(x, t)}{\delta t} = \frac{C_0}{\pi^{\frac{1}{2}} * D^{\frac{1}{2}} * t^{\frac{1}{2}}} \quad (28)$$

Ovisnost struje o vremenu kada je koncentracija reaktanta na površini elektrode jednaka nuli može se opisati Cottrellovom jednačbom:

$$I = \frac{n * F * A * D^{\frac{1}{2}} * C_0}{\pi^{\frac{1}{2}} * t^{\frac{1}{2}}} \quad (29)$$

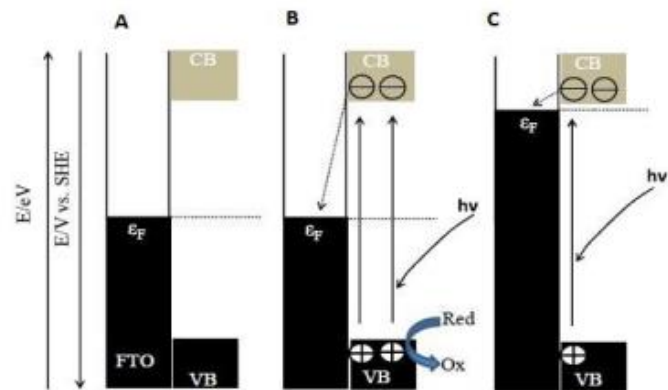
gdje je n broj izmijenjenih elektrona, A površina elektrode, c_0^* koncentracija elektroaktivne tvari u otopini, D_0 konstanta difuzije elektroaktivne tvari, F Faradayeva konstanta, a t vrijeme.

Kronoamperometrija svoju primjenu nalazi u ispitivanjima troelektrodnih sustava. Navedenom tehnikom može se dobiti bolji odnos signala i šuma u usporedbi s drugim amperometrijskim tehnikama s obzirom da se struja integrira preko relativno dužeg vremenskog intervala. [20]

2.4.6. Potencijal otvorenog kruga

Potencijal otvorenog kruga je elektrokemijska tehnika kojom se mjeri napon radne elektrode u odnosu na referentnu elektrodu u uvjetima otvorenog kruga, pritom se potencijal mjeri dok je elektroda osvijetljena i neosvijetljena. Uranjenjem tankog sloja poluvodiča u otopinu elektrolita dolazi do uspostavljanja ravnoteže Fermijevog nivoa poluvodiča s otopinom. Osvjetljivanjem poluvodiča dolazi do prijenosa elektrona, šupljina i naboja između valentne i vodljive vrpce. [21] Do podizanja Fermijevog nivoa stakalca dolazi prilikom djelomičnog prijenosa negativnog naboja iz oksidativne matrice na vodljivo stakalce što je rezultat manje reaktivnosti elektrona od pozitivno nabijenih šupljina u fotoanodama. Prestankom osvijetljivanja elektrode dolazi do rekombinacije elektrona s pozitivno nabijenim

šupljinama u materijalu. Razlika između Fermijevega nivoa stakalca prije i nakon osvjjetljenja naziva se fotopotencijal. Do rekombinacije elektrona s pozitivnim šupljinama u materijalu dolazi nakon osvjjetljivanja.



Slika 17. Shematski prikaz Fermijevega nivoa poluvodiča u A) mraku B) prilikom osvjjetljenja i C) postizanje ravnotežnog stanja prilikom osvjjetljenja.

3. Eksperimentalni dio

3.1. Kemikalije i otopine

U tablici 1. dan je popis kemikalija i otopina korištenih u ovome radu.

Tablica 1. Popis kemikalija korištenih u ekperimentalnom djelu.

Kemikalija	Proizvođač
0,1 M NaCl	Sigma-Aldrich
Benzojeva kiselina	Kemica
Salicilna kiselina	Kemica
Aminosalicilna kiselina	Acros Organics
Fenol	Sigma-Aldrich

Otopine benzojeve, salicilne, aminosalicilne kiseline i fenola pripremljene su u tri različite masene koncentracije od 35 mgL^{-1} , 7 mgL^{-1} te 14 mgL^{-1} .



Slika 18. Otopine korište u eksperimentalnom djelu rada.

3.2. Aparatura

Sastavni dijelovi aparature za provođenje eksperimentalnog djela bili su:

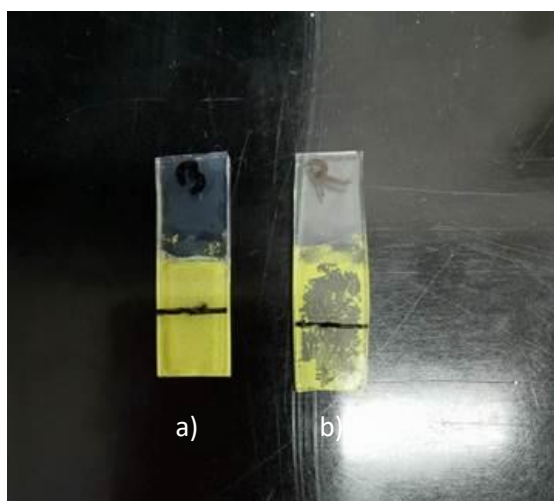
- Potenciostat SP-150 BioLogic Science Instruments
- Osobno računalo
- Izvor zračenja - LED svjetlo
- Troelektrodni sustav
- Program za analizu

Mjerenja su provedena u troelektrodnom sustavu koji se sastojao od:

- Protuelektrode – Pt elektroda
- Radne elektrode – BVO, rGO-BVO
- Referentne elektrode – zasićena kalomel elektroda.



Slika 19. Sastavni dijelovi aparature.



Slika 20. Radne elektrode: a) BVO i b) rGO-BVO.

3.3 Elektrokemijska ispitivanja

Ciklička voltametrija (CV)

Metodom cikličke voltametrije ispitivane su BVO i rGO-BVO elektrode pri sljedećim uvjetima:

- početni potencijal: $E_{\text{poč}} = -0,5 \text{ V}$
- konačni potencijal: $E_{\text{kon}} = 1,5 \text{ V}$
- brzina promjene potencijala: $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$

Potencijal otvorenog kruga (OCP)

Mjerenje metodom potencijala otvorenog kruga provedeno je na način da se neosvjetljena radna elektroda stabilizirala 30 minuta, nakon čega se osvjetlila te se pratila promjena potencijala u vremenu od 10 minuta. Nakon desetominutnog osvjetljenja, prati se promjena potencijala neosvjetljene elektrode u vremenskom periodu od 10 minuta.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Ispitivanje sustava metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedeno je pri sljedećim uvjetima:

- raspon frekvencija od 100 kHz do 100 mHz

Linearna polarizacija

Mjerenje metodom linearne polarizacije provodi se pri uvjetima:

- početni potencijal: $E_{\text{poč}} = -0,5 \text{ V}$
- konačni potencijal: $E_{\text{kon}} = 1,5 \text{ V}$
- brzina promjene potencijala: $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$

Kronoamperometrija

Mjerenje metodom kronoamperetrije provodi se pri uvjetima:

- Potencijal: $E = 0,65 \text{ V}$
- Potencijal: $E = 1,0 \text{ V}$

Matt – Schottsky analiza

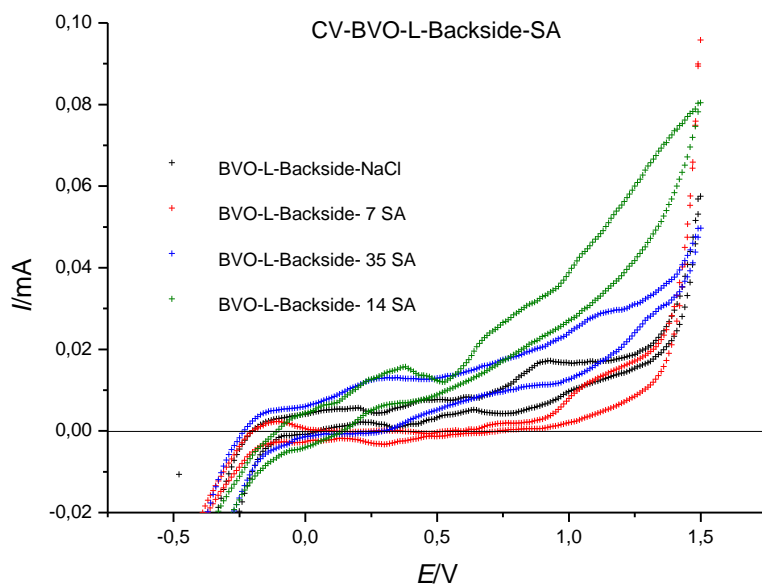
Ispitivanje sustava Matt – Schottsky analizom provodi se pri sljedećim uvjetima:

- područje frekvencija od 0,1 kHz do 1,5 kHz
- početni potencijal: $E_{\text{poč}} = -0,5 \text{ V}$
- konačni potencijal: $E_{\text{kon}} = 1,5 \text{ V}$

4. Rezultati

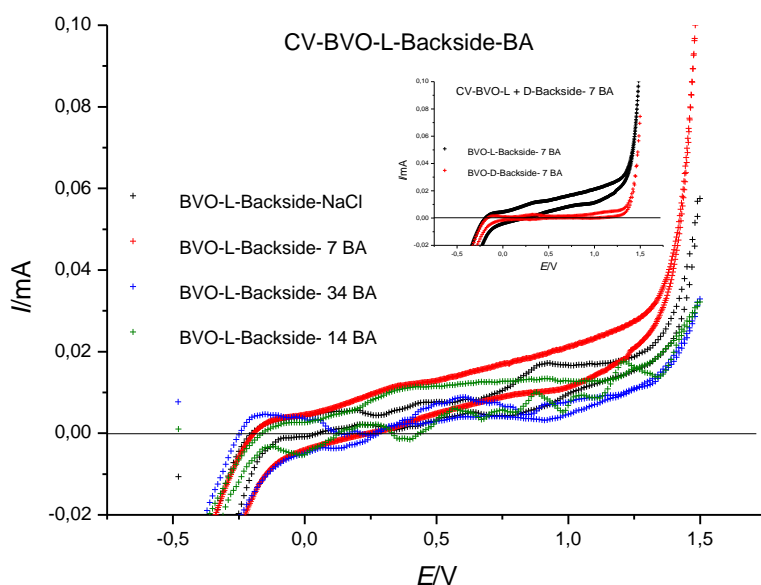
4.1. Rezultati dobiveni cikličkom voltametrijom

Na slici 21. prikazani su rezultati dobiveni metodom cikličke voltametrije za osvijetljenu BVO elektrodu u otopini 0,1 M NaCl-a i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} . Ispitivanje je provedeno u širokom rasponu potencijala, od $-0,50 \text{ V}$ do $1,50 \text{ V}$, uz brzinu promjene potencijala od 20 mVs^{-1} . Iz cikličkih voltamograma je vidljivo da BVO elektroda u otopini salicilne kiseline masene koncentracije 14 mgL^{-1} ima najveću promjenu struje s narinutim potencijalom. Do naglog porasta struje u anodnome dijelu voltamograma dolazi kod potencijala od $0,50 \text{ V}$, nakon čega se pri potencijalu od $1,50 \text{ V}$ postiže maksimalna vrijednost struje. U katodnom dijelu struja naglo raste od $-0,20 \text{ V}$. Ciklički voltamogrami BVO elektrode u ostalim otopinama ne pokazuju tako značajne promjene struje u usporedbi s prethodno navedenim.



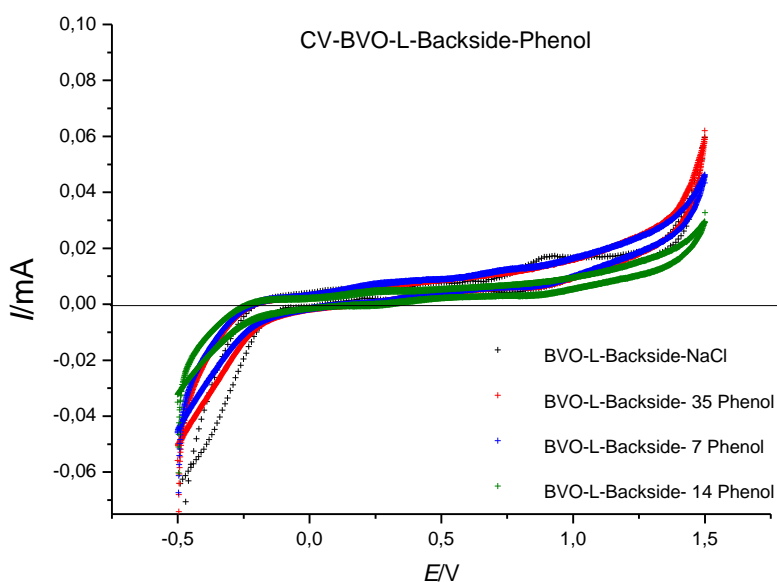
Slika 21. Ciklički voltamogrami za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 22. prikazani su rezultati dobiveni metodom cikličke voltametrije za osvijetljenu BVO elektrodu u otopini 0,1 M NaCl-a i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 34 mgL^{-1} . Ispitivanje je provedeno u širokom rasponu potencijala, od $-0,50 \text{ V}$ do $1,50 \text{ V}$, uz brzinu promjene potencijala 20 mVs^{-1} . Iz cikličkih voltamograma je vidljivo da BVO elektroda u otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 7 mgL^{-1} ima najveću promjenu struje s narinutim potencijalom. Do naglog porasta struje u anodnome dijelu voltamograma dolazi kod potencijala od $1,30 \text{ V}$, nakon čega se pri potencijalu od $1,50 \text{ V}$ postiže maksimalna vrijednost struje. U katodnom dijelu struja naglo raste od $-0,16 \text{ V}$. Ciklički voltamogrami BVO elektrode u ostalim otopinama ne pokazuju tako značajne promjene struje s primijenjenim potencijalom u usporedbi s prethodno navedenim. Blagi, ali kontinuirani porast struje najizraženiji je kod cikličkog voltamograma BVO elektrode u 35 mgL^{-1} otopini benzojeve kiseline. Na manjem grafu dani su ciklički voltamogrami za osvijetljenu i neosvijetljenu BVO elektrodu u otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 7 mgL^{-1} iz kojih je vidljiva značajnija promjena struje u širokom rasponu potencijala u slučaju osvijetljene elektrode. Nasuprot tome kod neosvijetljene BVO elektrode gotovo da ni nema promijene vrijednosti struje s primjenjenim potencijalom.



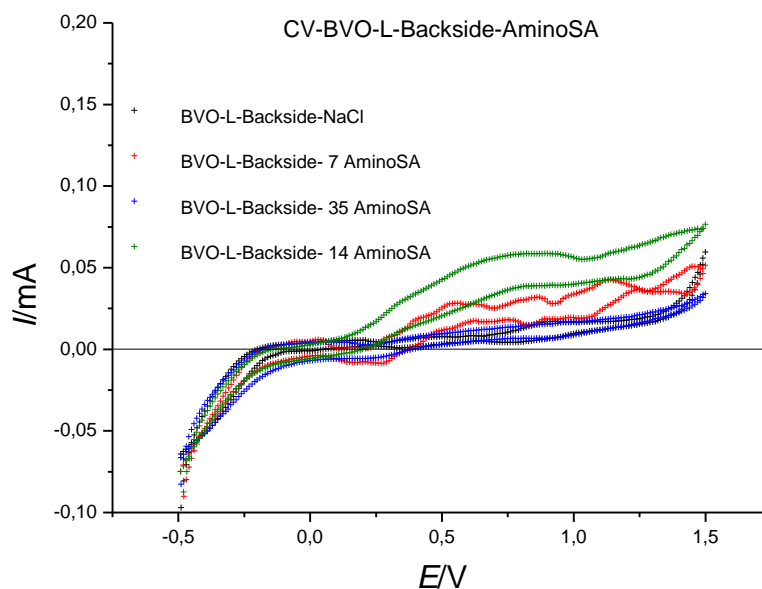
Slika 22. Ciklički voltamogrami za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 34 mgL^{-1} . Manji graf prikazuje cikličke voltamograme za osvijetljenu i neosvijetljenu BVO elektrodu u otopini 7 mgL^{-1} benzojeve kiseline.

Na slici 23. prikazani su rezultati dobiveni metodom cikličke voltametrije za osvijetljenu BVO elektrodu u otopini 0,1 M NaCl-a i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} . Ispitivanje je provedeno u širokom rasponu potencijala, od $-0,50 \text{ V}$ do $1,50 \text{ V}$, uz brzinu promjene potencijala 20 mVs^{-1} . Iz cikličkih voltamograma je vidljivo da BVO elektroda u otopinama fenola masene koncentracije 7 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} imaju najveću promjenu struje s primjenjenim potencijalom. Do naglog porasta struje u anodnome dijelu voltamograma dolazi kod potencijala od $1,35 \text{ V}$, nakon čega se pri potencijalu od $1,50 \text{ V}$ postiže maksimalna vrijednost struje. U katodnom dijelu struje naglo rastu od $-0,20 \text{ V}$. Ciklički voltamogrami za BVO elektrodu u otopinama 0,1 M NaCl-a i 14 mgL^{-1} fenola imaju nešto manje promijene struje. Kod svih cikličkih voltamograma na slici 23. je vidljiv blagi ali kontinuirani odziv struje.



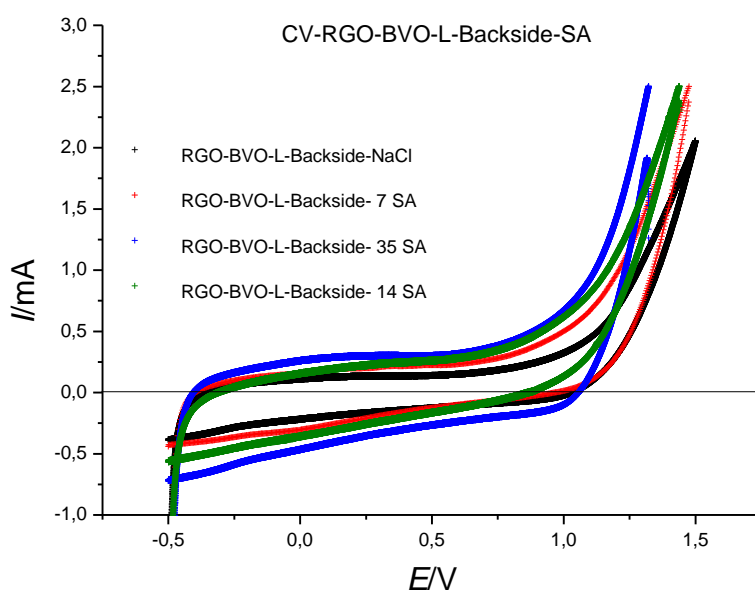
Slika 23. Ciklički voltamogrami za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 24. prikazani su rezultati dobiveni metodom cikličke voltametrije za osvijetljenu BVO elektrodu u otopini 0,1 M NaCl-a i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} . Ispitivanje je provedeno u širokom rasponu potencijala, od $-0,50 \text{ V}$ do $1,50 \text{ V}$, uz brzinu promjene potencijala 20 mVs^{-1} . Iz cikličkih voltamograma je vidljivo da BVO elektroda u otopinama aminosalicilne kiseline masene koncentracije 14 mgL^{-1} ima najveću promjenu struje s narinutim naponom. Do naglog porasta struje u anodnome dijelu voltamograma dolazi kod potencijala od $0,40 \text{ V}$ do $0,65 \text{ V}$ te od $1,1 \text{ V}$, nakon čega se pri potencijalu od $1,50 \text{ V}$ formira strujni vrh. U katodnom dijelu struje naglo rastu od $-0,13 \text{ V}$. Ciklički voltamogrami za BVO elektrodu u otopinama 0,1 M NaCl-a i otopinama aminosalicilne kiseline masene koncentracije 7 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} karakterizira blagi ali kontinuirani porast struje s narinutim naponom, pri čemu do naglog odziva struje dolazi pri $1,30 \text{ V}$.



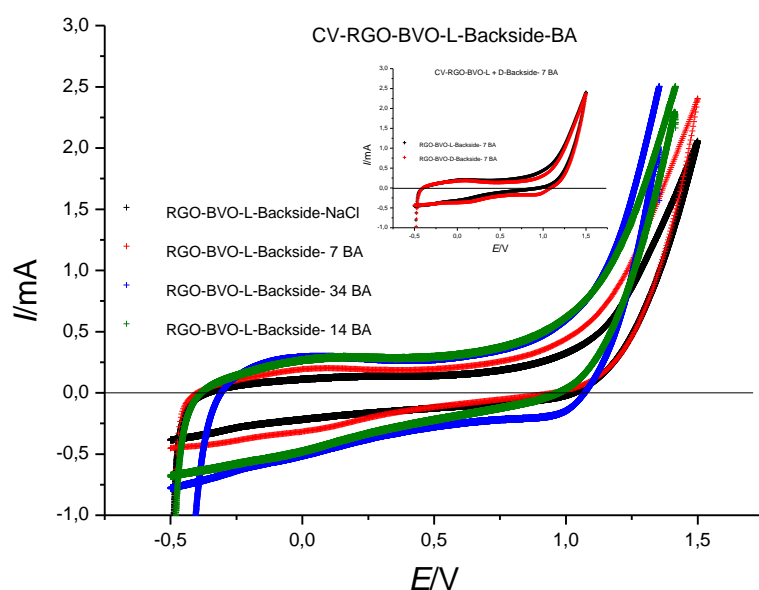
Slika 24. Ciklički voltamogrami za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 25. prikazani su rezultati dobiveni metodom cikličke voltametrije za osvijetljenu rGO-BVO elektrodu u otopini 0,1 M NaCl-a i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} . Ispitivanje je provedeno u širokom rasponu potencijala, od $-0,50 \text{ V}$ do $1,50 \text{ V}$, uz brzinu promjene potencijala 20 mVs^{-1} . Iz cikličkih voltamograma je vidljivo da rGO-BVO elektroda pokazuje blagi ali kontinuirani porast struje s narinutim potencijalom u svim navedenim otopinama, odnosno odziv struje ostaje gotovo konstantan do konačnog potencijala. Nagli porast javlja se pri potencijalu od $1,0 \text{ V}$.



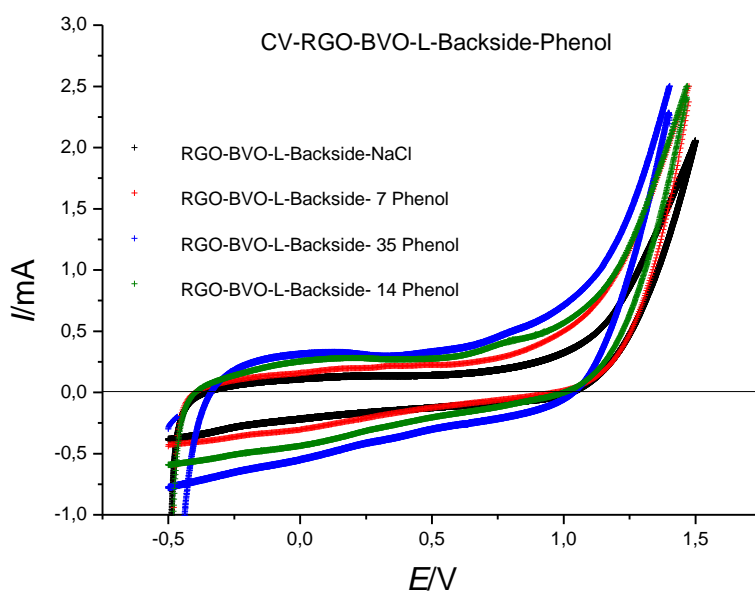
Slika 25. Ciklički voltamogrami za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 26. prikazani su rezultati dobiveni metodom cikličke voltametrije za osvijetljenu rGO-BVO elektrodu u otopini 0,1 M NaCl-a i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 34 mgL⁻¹. Ispitivanje je provedeno u širokom rasponu potencijala, od – 0,50 V do 1,50 V, uz brzinu promjene potencijala 20 mVs⁻¹. Iz cikličkih voltamograma je vidljivo da rGO-BVO elektroda pokazuje blagi ali kontinuirani porast struje s narinutim potencijalom u svim navedenim otopinama, odnosno odziv struje ostaje gotovo konstantan do konačnog potencijala. Ciklički voltamogrami u otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 14 mgL⁻¹ i 34 mgL⁻¹ pokazuju iste odzive pri čemu do naglog skoka struje u anodnome dijelu dolazi na potencijalu od 1,0 V, dok se maksimalne vrijednosti struje javljaju pri potencijalima od 1,35 V i 1,40 V. U otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 7 mgL⁻¹ maksimalna vrijednost struje javlja se pri potencijalu od 1,50 V. Na manjem grafu dani su ciklički voltamogrami za osvijetljenu i neosvijetljenu rGO-BVO elektrodu u otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 7 mgL⁻¹ iz kojih je vidljivo da nema značajnije razlike u strujnom odzivu pri danom rasponu potencijala od -0,50 V do 1,50 V.



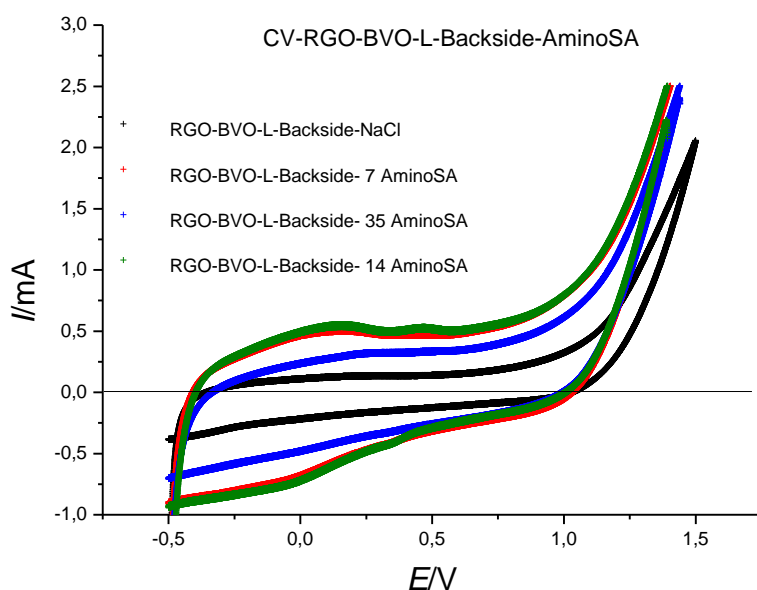
Slika 26. Ciklički voltamogrami za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 34 mgL⁻¹. Na manjem grafu dani su ciklički voltamogrami za osvijetljenu i neosvijetljenu rGO-BVO elektrodu u otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 7 mgL⁻¹.

Na slici 27. prikazani su rezultati dobiveni metodom cikličke voltametrije za osvijetljenu rGO-BVO elektrodu u otopini 0,1 M NaCl-a i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} . Ispitivanje je provedeno u širokom rasponu potencijala, od $-0,50 \text{ V}$ do $1,50 \text{ V}$, uz brzinu promjene potencijala 20 mVs^{-1} . Iz cikličkih voltamograma je vidljivo da rGO-BVO elektroda pokazuje blagi ali kontinuirani porast struje s narinutim potencijalom u svim navedenim otopinama, odnosno odziv struje ostaje gotovo konstantan do konačnog potencijala. Ciklički voltamogrami u navedenim otopinama fenola pokazuju približno slične odzive pri čemu do naglog skoka struje u anodnome dijelu dolazi na potencijalu od $1,04 \text{ V}$ kod otopine masene koncentracije 35 mgL^{-1} , a maksimalna vrijednost struje se javlja pri potencijalu od $1,40 \text{ V}$, dok u otopinama masene koncentracije 7 mgL^{-1} i 14 mgL^{-1} do naglog skoka dolazi pri naponu od $1,17 \text{ V}$, a maksimalne vrijednosti struje se javljaju pri $1,47 \text{ V}$. Struje u katodnome dijelu voltamograma nisu konstantne, kontinuirano padaju.



Slika 27. Ciklički voltamogrami za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 28. prikazani su rezultati dobiveni metodom cikličke voltametrije za osvijetljenu rGO-BVO elektrodu u otopini 0,1 M NaCl-a i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 35 mgL⁻¹. Ispitivanje je provedeno u širokom rasponu potencijala, od – 0,50 V do 1,50 V, uz brzinu promjene potencijala 20 mVs⁻¹. Iz cikličkih voltamograma je vidljivo da rGO-BVO elektroda pokazuje blagi ali kontinuirani porast struje s narinutim potencijalom u svim navedenim otopinama, odnosno odziv struje ostaje gotovo konstantan do konačnog potencijala. Ciklički voltamogrami u navedenim otopinama aminosalicilne kiseline pokazuju približno slične odzive pri čemu do naglog skoka struje u anodnome dijelu dolazi na potencijalu od 1,12 V kod otopine masene koncentracije 35 mgL⁻¹, a maksimalne vrijednosti struje se javlja pri potencijalu od 1,43 V, dok u otopinama masene koncentracije 7 mgL⁻¹ i 14 mgL⁻¹ do naglog skoka dolazi pri naponu od 1,11 V, a maksimalne vrijednosti struje se javljaju pri 1,39 V. Struje u katodnome dijelu voltamograma nisu konstantne, kontinuirano padaju.

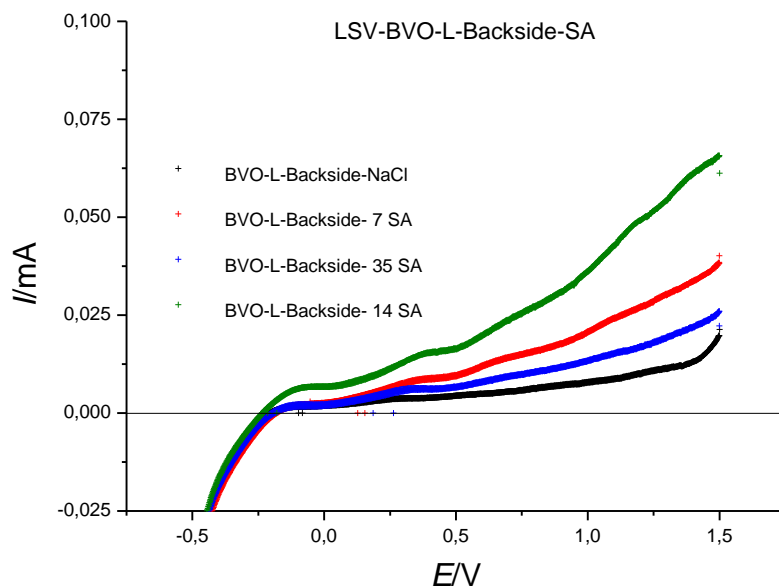


Slika 28. Ciklički voltamogrami za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 35 mgL⁻¹.

4.2. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije

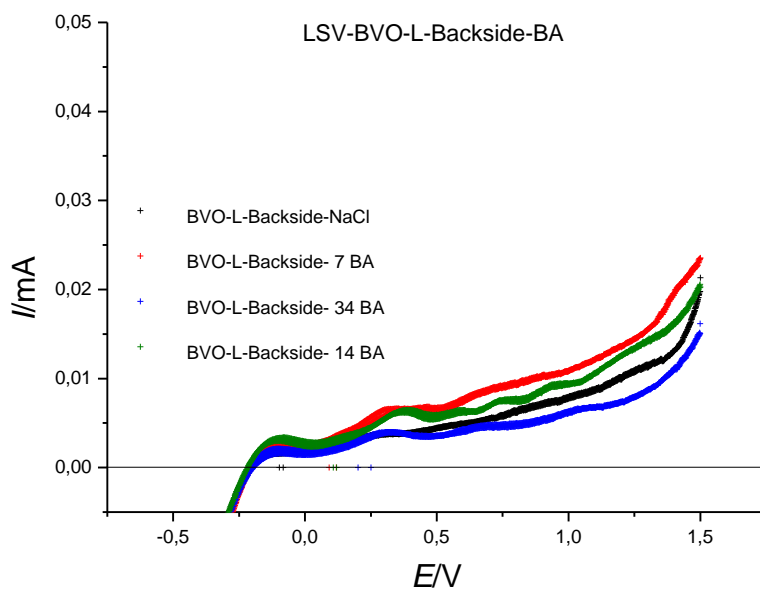
Metodom linearne polarizacije dobiveni su grafički prikazi ovisnosti struje o potencijalu u intervalu od -0,5 V do 1,5 V za BVO i rGO-BVO elektrode u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama salicilne, benzojeve, aminosalicilne kiseline i fenola različitih masenih koncentracija. Obje elektrode za vrijeme provedbe navedene analize bile su osvijetljene LED lampom.

Na slici 29. dani su voltamogrami za osvijetljenu BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 35 mgL^{-1} , 7 mgL^{-1} i 14 mgL^{-1} , na kojima je vidljiv blagi ali kontinuirani porast struje s narinutim potencijalom. Strmiji nagib krivulje vidljiv je pri potencijalu od 1,0 V, gdje se naziru veći odzivi struje.



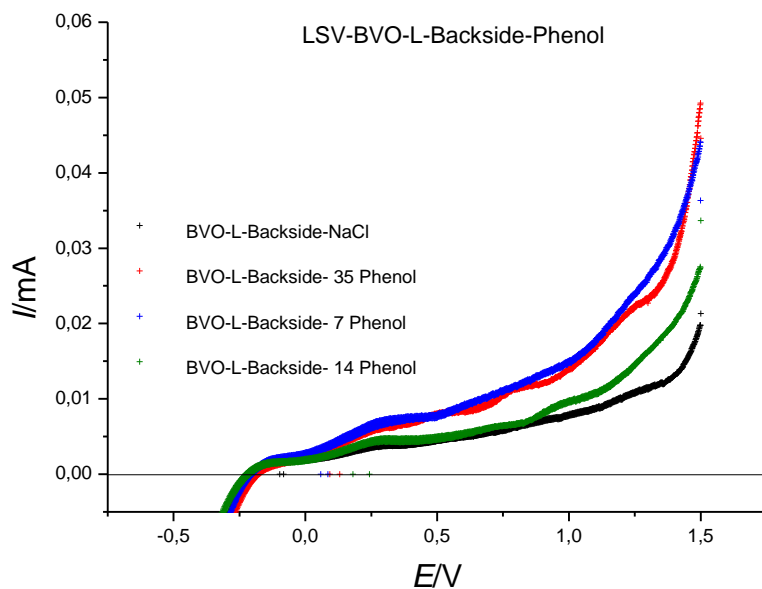
Slika 29. Voltamogrami za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 30. dani su voltamogrami za osvijetljenu BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 34 mgL^{-1} , 7 mgL^{-1} i 14 mgL^{-1} , na kojima je vidljiv blagi ali kontinuirani porast struje s narinutim potencijalom. Strmiji nagib krivulje vidljiv je pri potencijalu od 1,33 V, gdje se naziru veći odzivi struje.



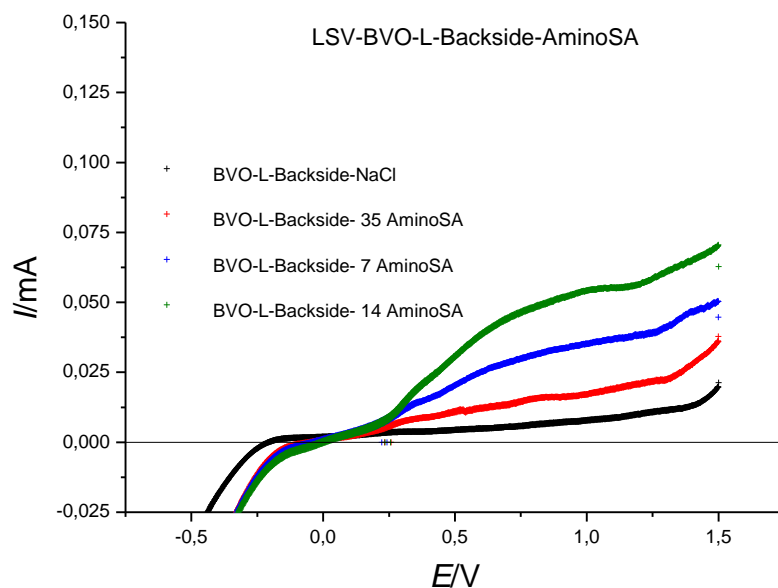
Slika 30. Voltamogrami za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 34 mgL^{-1} .

Na slici 31. dani su voltamogrami za osvijetljenu BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama fenola masenih koncentracija 35 mgL^{-1} , 7 mgL^{-1} i 14 mgL^{-1} , na kojima je vidljiv blagi ali kontinuirani porast struje s narinutim potencijalom. Strmiji nagib krivulje vidljiv je pri potencijalu od 1,16 V, gdje se naziru veći odzivi struje.



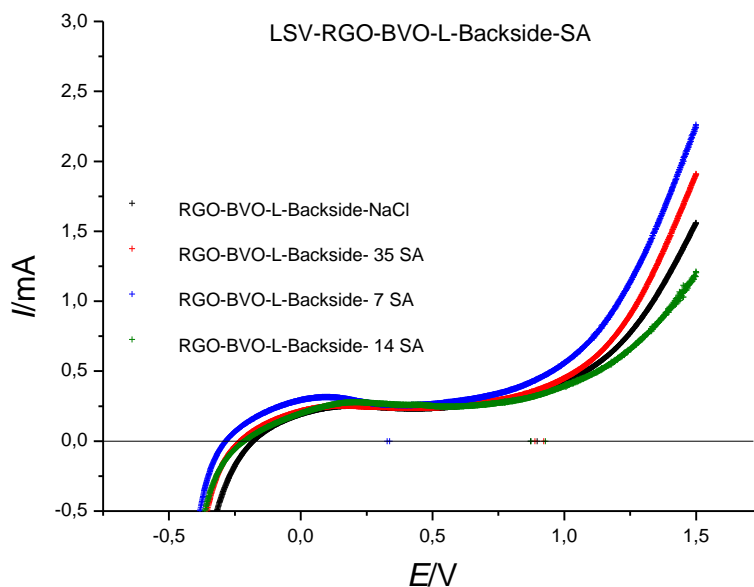
Slika 31. Voltamogrami za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 32. dani su voltamogrami za osvijetljenu BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 35 mgL⁻¹, 7 mgL⁻¹ i 14 mgL⁻¹, na kojima je vidljiv blagi ali kontinuirani porast struje s narinutim potencijalom. Strmiji nagib krivulja vidljiv je pri potencijalu od 0,33 V, gdje se naziru veći odzivi struje za otopine aminosalicilne kiseline masenih koncentracije 7 mgL⁻¹ i 14 mgL⁻¹. Nasuprot njima strmiji nagib krivulje, odnosno veći odziv struje za 0,1 M otopinu NaCl-a i 35 mgL⁻¹ otopinu aminosalicilne kiseline javlja se pri 1,33 V.



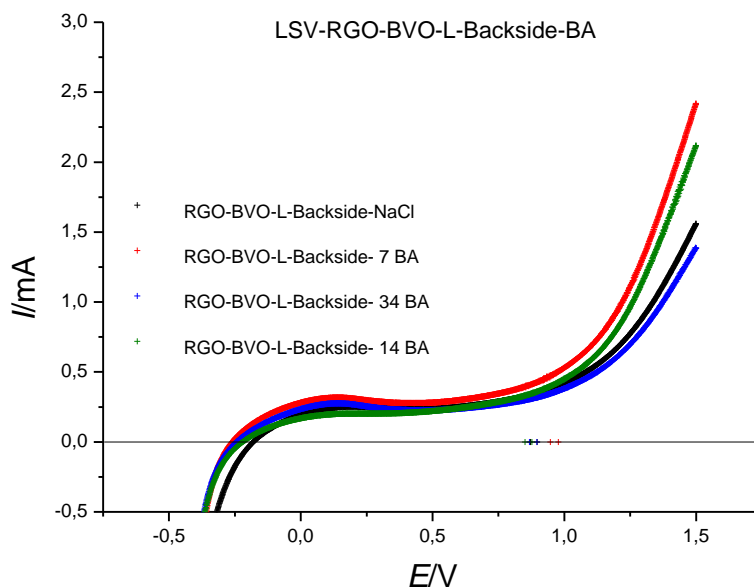
Slika 32. Voltamogrami za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 35 mgL⁻¹.

Na slici 33. dani su voltamogrami za osvijetljenu rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 35 mgL^{-1} , 7 mgL^{-1} i 14 mgL^{-1} , na kojima je vidljiv blagi ali kontinuirani porast struje s narinutim potencijalom. Strmiji nagib krivulje vidljiv je pri potencijalu od 1,03 V, gdje se naziru veći odzivi struje.



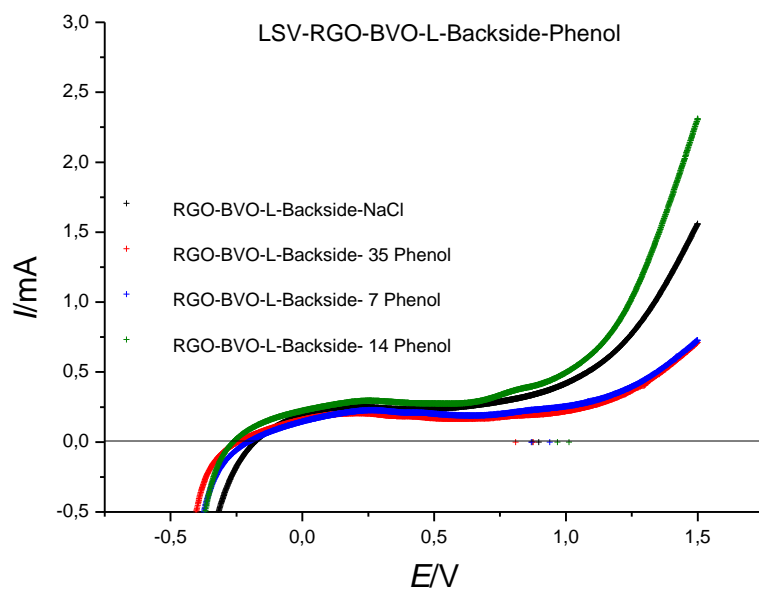
Slika 33. Voltamogrami za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 34. dani su voltamogrami za osvijetljenu rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 34 mgL^{-1} , 7 mgL^{-1} i 14 mgL^{-1} , na kojima je vidljiv blagi ali kontinuirani porast struje s narinutim potencijalom. Strmiji nagib krivulje vidljiv je pri potencijalu od 1,11 V, gdje se naziru veći odzivi struje.



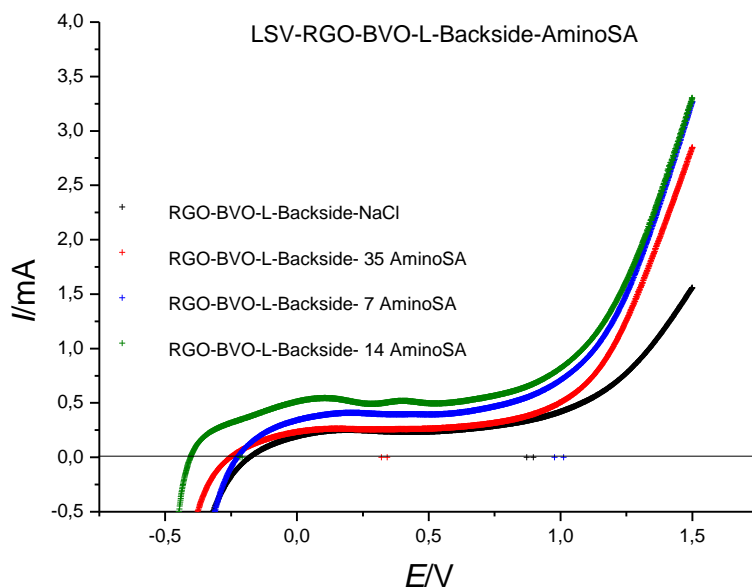
Slika 34. Voltamogrami za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 34 mgL^{-1} .

Na slici 35. dani su voltamogrami za osvijetljenu rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama fenola masenih koncentracija 35 mgL⁻¹, 7 mgL⁻¹ i 14 mgL⁻¹, na kojima je vidljiv blagi ali kontinuirani porast struje s narinutim potencijalom. Strmiji nagib krivulje vidljiv je pri potencijalu od 1,1 V, gdje se naziru veći odzivi struje, posebice za otopinu fenola masene koncentracije 14 mgL⁻¹ te 0,1 M otopine NaCl-a.



Slika 35. Voltamogrami za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 35 mgL⁻¹.

Na slici 36. dani su voltamogrami za osvijetljenu rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 34 mgL⁻¹, 7 mgL⁻¹ i 14 mgL⁻¹, na kojima je vidljiv blagi ali kontinuirani porast struje s narinutim potencijalom. Strmiji nagib krivulje vidljiv je pri potencijalu od 1,04 V, gdje se naziru veći odzivi struje.

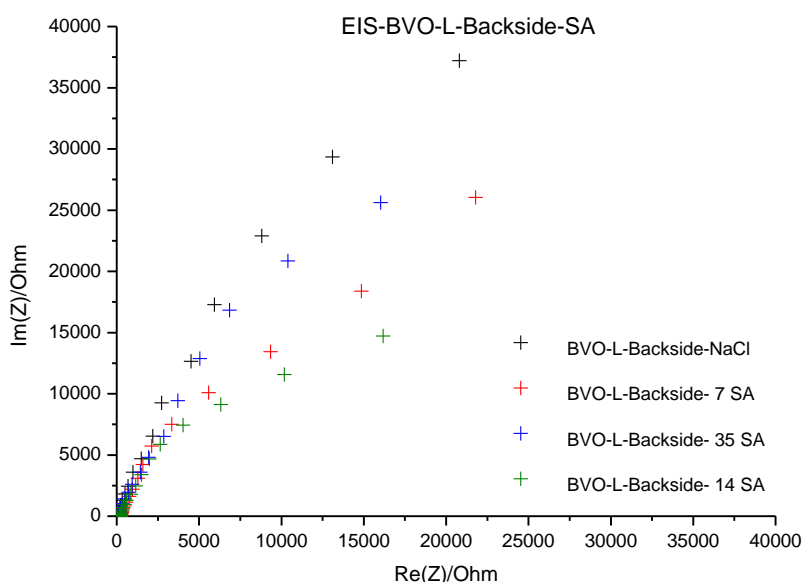


Slika 36. Voltamogrami za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 35 mgL⁻¹.

4.3. Rezultati dobiveni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

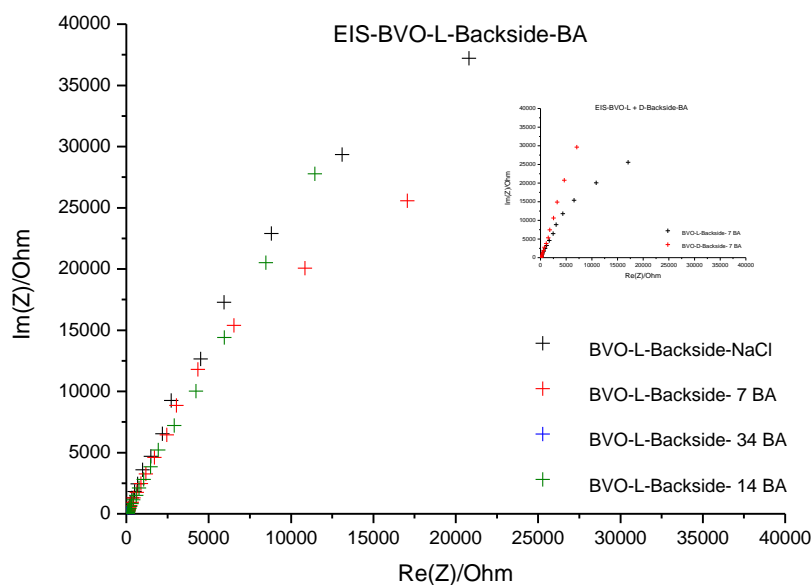
Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, dobiveni su impedancijski spektri u području frekvencija od 100 kHz do 100 mHz koji su snimani kada su BVO i rGO-BVO elektrode bile osvijetljene LED lampom. Iz svih Nyquistovih prikaza je vidljivo da prilikom ispitivanja osvijetljene elektrode ne dolazi do rasipanja točaka kao što je to slučaj s neosvijetljenom elektrodom.

Iz Niquistovog prikaza (slika 37.) vidi se promjena imaginarne i realne komponente impedancije s promjenom frekvencije. Vertikalna ovisnost ne zatvara kut od 90° prema x-osi. Najveći otklon s obzirom na imaginarnu komponentu impedancije pokazuje BVO elektroda u otopini salicilne kiseline masene koncentracije 14 mgL^{-1} .



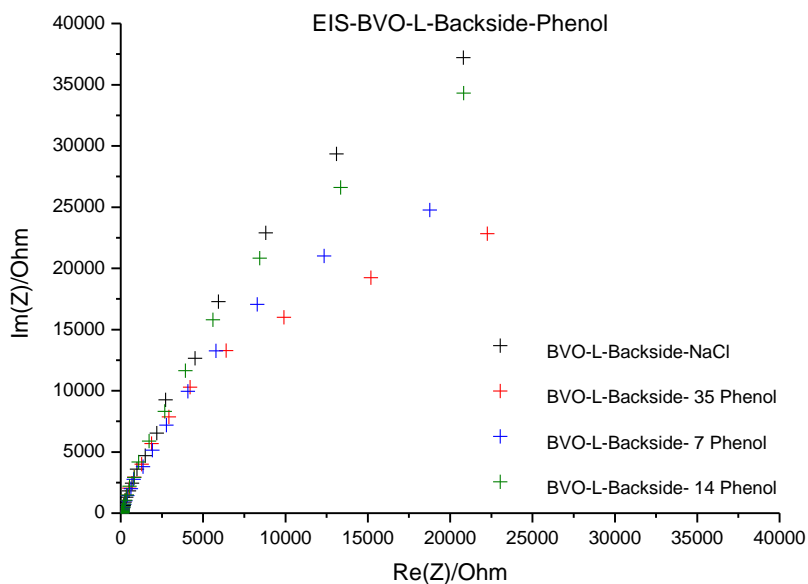
Slika 37. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti impedancije za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Iz Niquistovog prikaza (slika 38.) vidi se promjena imaginarne i realne komponente impedancije s promjenom frekvencije. Vertikalna ovisnost ne zatvara kut od 90° prema x-osi. Najveći otklon s obzirom na imaginarnu komponentu impedancije pokazuje BVO elektroda u otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 7 mgL^{-1} . Usporedbom otklona za BVO elektrodu u otopini masene koncentracije 7 mgL^{-1} pri osvjetljenju i periodu kada elektroda nije bila osvjetljena zapaža se da veći kut s obzirom na x-os zatvara neosvijetljena BVO elektroda.



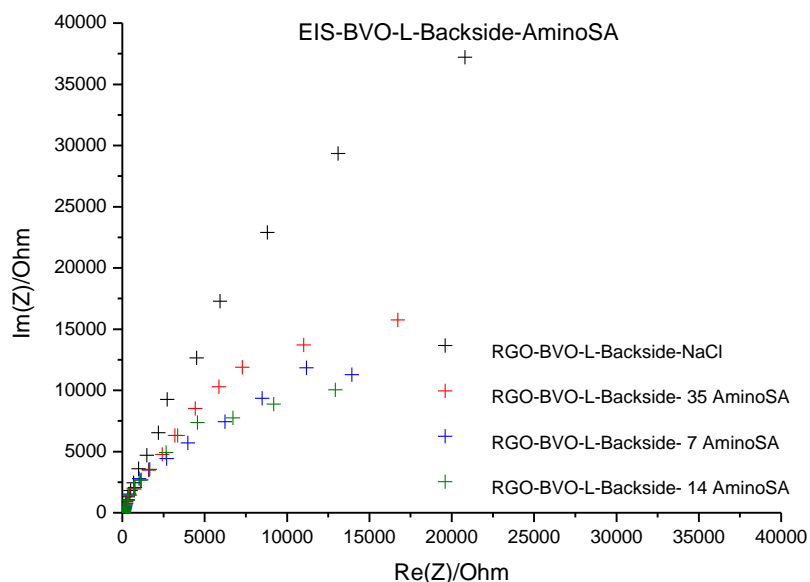
Slika 38. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti impedancije za BVO elektrodu u $0,1 \text{ M}$ otopini NaCl i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 34 mgL^{-1} . Na manjem grafu dan je Nyquistov prikaz za osvjetljenu i neosvijetljenu BVO elektrodu u otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 7 mgL^{-1} .

Iz Nyquistovog prikaza (slika 39.) vidi se promjena imaginarne i realne komponente impedancije s promjenom frekvencije. Vertikalna ovisnost ne zatvara kut od 90° prema x-osi. Najveći otklon s obzirom na imaginarnu komponentu impedancije pokazuje BVO elektroda u otopini fenola masene koncentracije 35 mgL^{-1} .



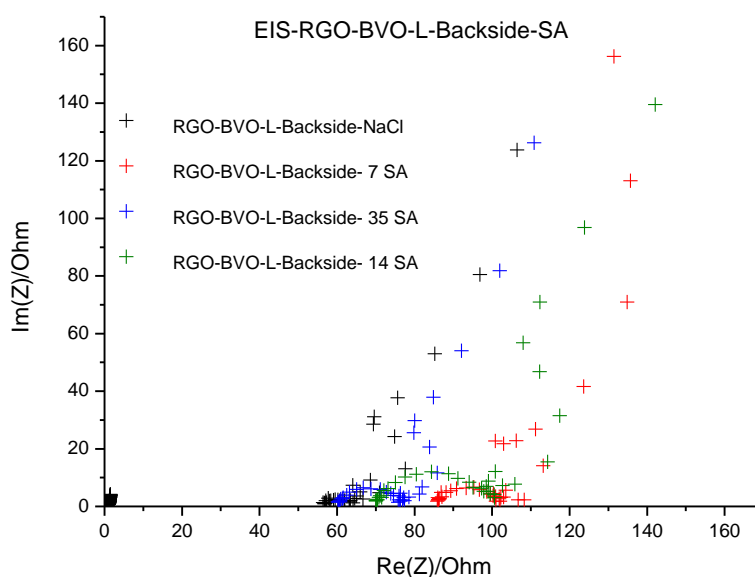
Slika 39. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti impedancije za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Iz Nyquistovog prikaza (slika 40.) vidi se promjena imaginarne i realne komponente impedancije s promjenom frekvencije. Vertikalna ovisnost ne zatvara kut od 90° prema x-osi. Najveći otklon s obzirom na imaginarnu komponentu impedancije pokazuje BVO elektroda u otopini aminosalicilne kiseline masene koncentracije 14 mgL^{-1} .



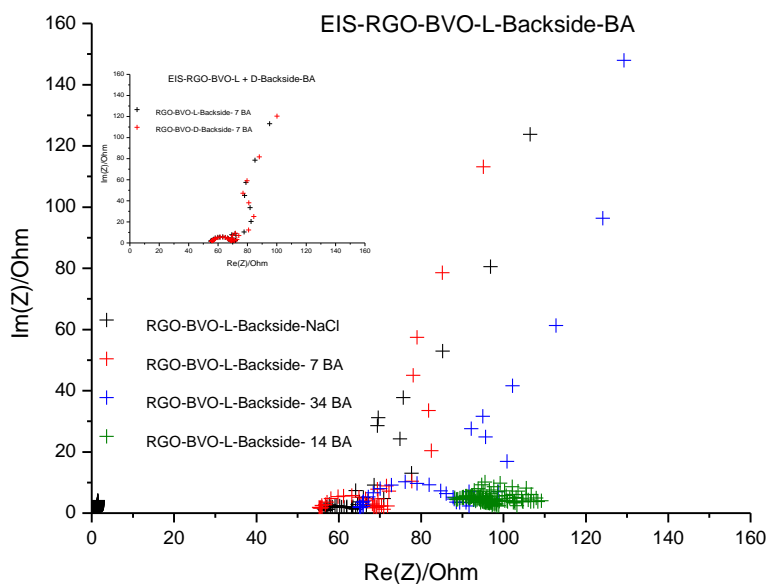
Slika 40. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti impedancije za BVO elektrodu u $0,1 \text{ M}$ otopini NaCl i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 41. dobiven je Nyquistov dijagram iz kojeg se vidi da dolazi do promjene imaginarne i realne komponente impedancije s promjenom frekvencije. U području visokih frekvencija formiran je polukrug dok je u području niskih i srednjih frekvencija zabilježeno kapacitivno ponašanje. Najveći radijus odnosno najveći otpor prijelazu naboja karakterizira rGO-BVO elektrodu u otopini salicilne kiseline masene koncentracije 14 mgL^{-1} , dok se najmanji javlja za $0,1 \text{ M}$ otopinu NaCl-a, kod koje dolazi do rasipanja točaka. Osim vrijednosti otpora prijelazu naboja kod različitih koncentracija salicilne kiseline zabilježen je i različit otpor elektrolita.



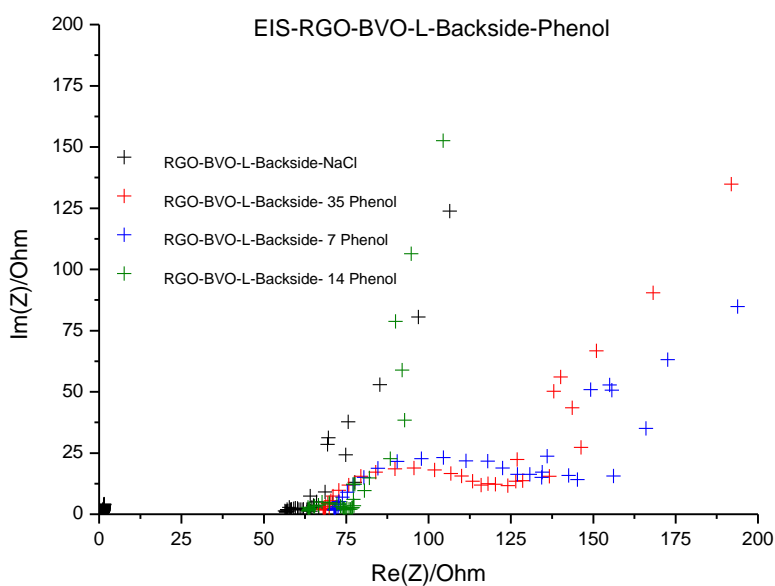
Slika 41. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti impedancije za rGO-BVO elektrodu u $0,1 \text{ M}$ otopini NaCl i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 42. dobiven je Nyquistov dijagram iz kojeg se vidi da dolazi do promjene imaginarne i realne komponente impedancije s promjenom frekvencije. U području visokih frekvencija formiran je polukrug dok je u području niskih i srednjih frekvencija zabilježeno kapacitivno ponašanje. Najveći radijus odnosno najveći otpor prijelazu naboja karakterizira rGO-BVO elektrodu u otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 34 mgL^{-1} , dok se najmanji javlja za $0,1 \text{ M}$ otopinu NaCl-a, kod koje dolazi do rasipanja točaka. Osim vrijednosti otpora prijelazu naboja kod različitih koncentracija benzojeve kiseline zabilježen je i različit otpor elektrolita. Nasuprot $0,1 \text{ M}$ otopini NaCl-a kod koje rasipanje točaka nije toliko izraženo, otopinu benzojeve kiseline masene koncentracije 14 mgL^{-1} karakterizira značajnije rasipanje točaka unutar polukruga. Usporedbom otklona za rGO-BVO elektrodu u otopini masene koncentracije 7 mgL^{-1} pri osvjetljenju i periodu kada elektroda nije bila osvjetljena zapaža se da dolazi do preklapanja polukruga, odnosno radijusi su istih veličina.



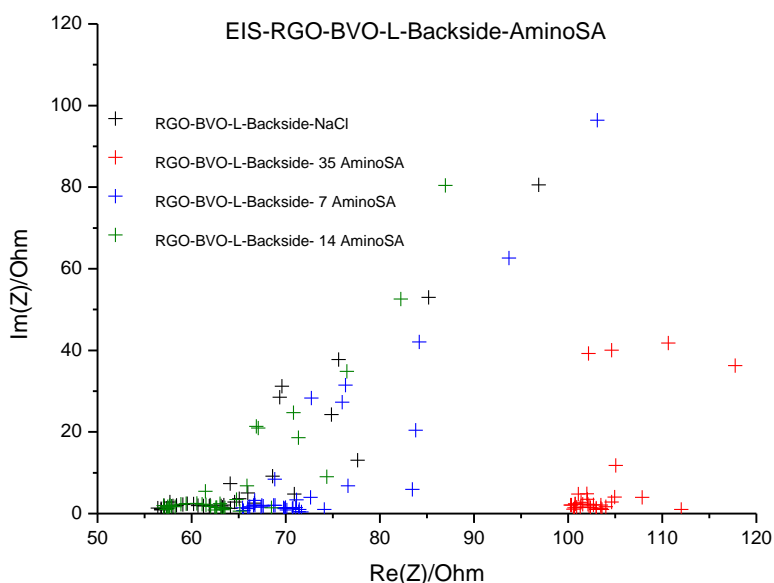
Slika 42. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti impedancije za rGO-BVO elektrodu u $0,1 \text{ M}$ otopini NaCl i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 34 mgL^{-1} . Na manjem grafu dan je Nyquistov prikaz za osvjetljenu i neosvjetljenu rGO-BVO elektrodu u otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 7 mgL^{-1} .

Na slici 43. dobiven je Nyquistov dijagram iz kojeg se vidi da dolazi do promjene imaginarne i realne komponente impedancije s promjenom frekvencije. U području visokih frekvencija formiran je polukrug dok je u području niskih i srednjih frekvencija zabilježeno kapacitivno ponašanje. Najveći radijus odnosno najveći otpor prijelazu naboja karakterizira rGO-BVO elektrodu u otopini fenola masene koncentracije 7 mgL^{-1} , dok se najmanji javlja za $0,1 \text{ M}$ otopinu NaCl-a, kod koje dolazi do rasipanja točkica. Osim vrijednosti otpora prijelazu naboja kod različitih koncentracija salicilne kiseline zabilježen je i različit otpor elektrolita.



Slika 43. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti impedancije za rGO-BVO elektrodu u $0,1 \text{ M}$ otopini NaCl i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 44. dobiven je Nyquistov dijagram iz kojeg se vidi da dolazi do promjene imaginarne i realne komponente impedancije s promjenom frekvencije. U području visokih frekvencija formiran je polukrug dok je u području niskih i srednjih frekvencija zabilježeno kapacitivno ponašanje. Najveći radijusi odnosno najveći otpori prijelazu naboja karakteriziraju rGO-BVO elektrodu u otopinama aminosalicilne kiseline masene koncentracije 7 mgL^{-1} i 14 mgL^{-1} , dok se najmanji javlja za $0,1 \text{ M}$ otopinu NaCl-a, kod koje dolazi do rasipanja točaka. Značajnije rasipanje točaka vidljivo je u otopini aminosalicilne kiseline masene koncentracije 35 mgL^{-1} , kod koje ne dolazi do jasnog formiranja polukruga.

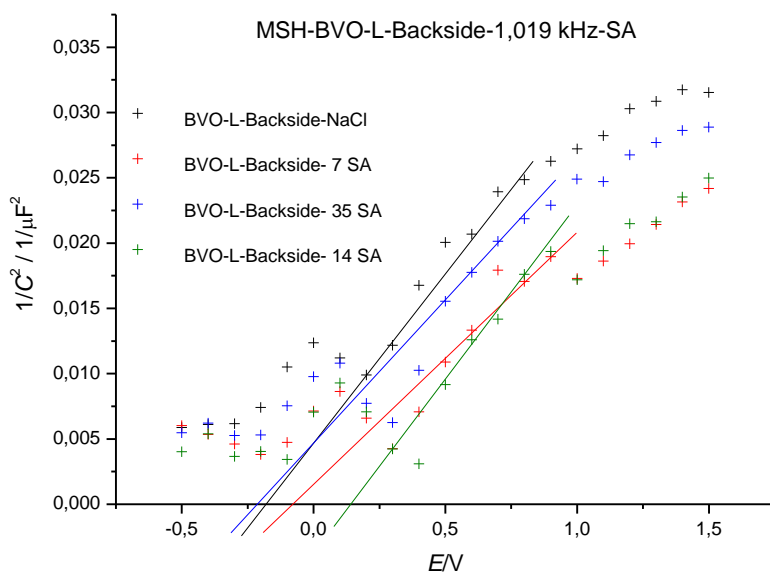


Slika 44. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti impedancije za rGO-BVO elektrodu u $0,1 \text{ M}$ otopini NaCl i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

4.4. Rezultati dobiveni Mott-Schottky analizom

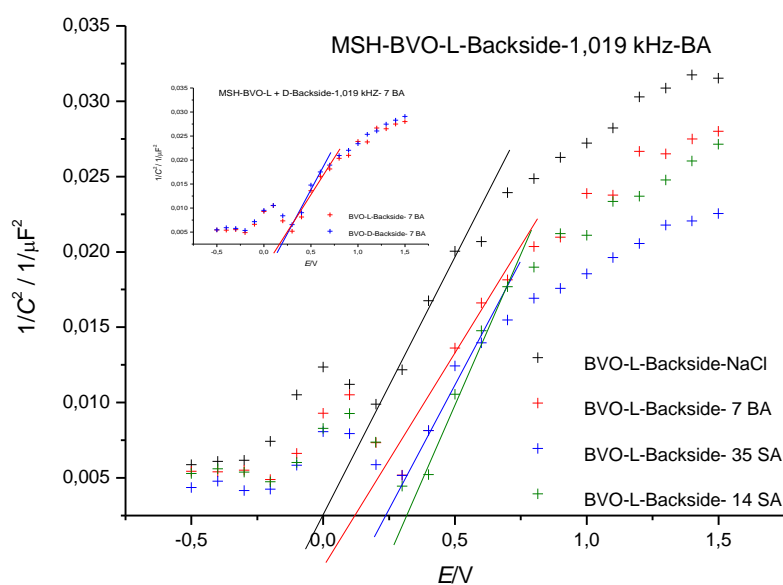
Mott-Schottsky analizom, dobiveni su grafički prikazi ovisnosti kapaciteta dvosloja o potencijalu za BVO i rGO-BVO elektrode u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama salicilne, benzojeve, aminosalicilne kiseline kao i otopini fenola različitih masenih koncentracija, pri frekvenciji od 1,019 kHz. Obje elektrode za vrijeme provedbe navedene analize bile su osvijetljene LED lampom. Na svim prikazima se zapažaju dva linearna područja s različitim nagibom. Mott-Schottsky analiza je provedena za linearnu ovisnost zabilježenu kod manje pozitivnih potencijala.

Na slici 45. dani su grafički prikazi ovisnosti kapaciteta dvosloja o potencijalu BVO elektrode u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 35 mgL⁻¹. Pravci provučeni kroz pojedine setove podataka ukazuju na pozitivan nagib u linearnom dijelu grafa. Vrijednosti potencijala ravnih vrpci vidljivi su u području gdje pravci sijeku os apscise.



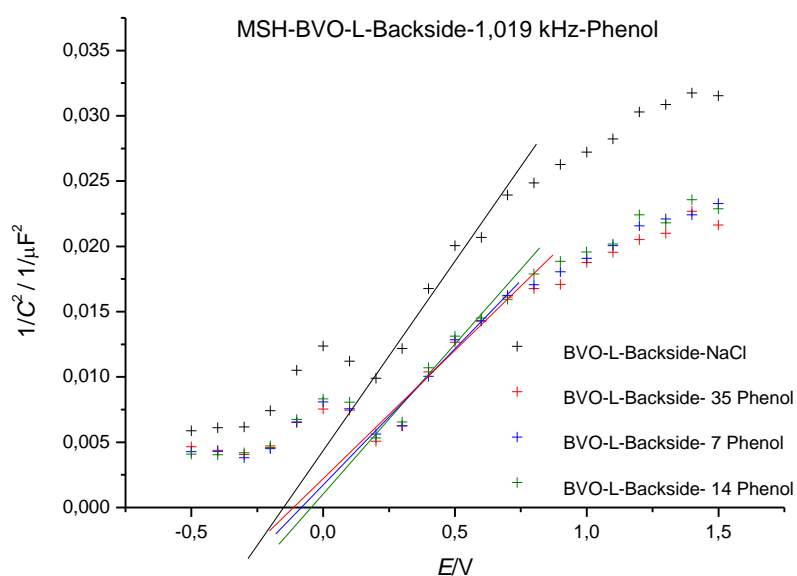
Slika 45. Grafički prikaz Mott-Schottsky analize za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 35 mgL⁻¹.

Na slici 46. dani su grafički prikazi ovisnosti kapaciteta dvosloja o potencijalu BVO elektrode u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 34 mgL⁻¹. Pravci provučeni kroz pojedine setove podataka ukazuju na pozitivan nagib u linearnom dijelu grafa. Vrijednosti potencijala ravnih vrpca vidljivi su u području gdje pravci sijeku os apscisa. Iz manjeg grafa dobivamo uvid u navedene potencijale za osvijetljenu i neosvijetljenu BVO elektrodu u otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 7 mgL⁻¹.



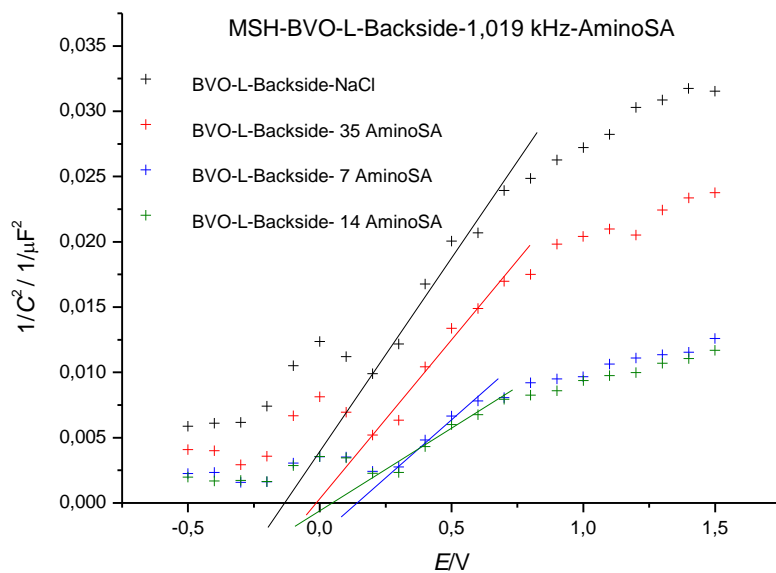
Slika 46. Grafički prikaz Mott-Schottsky analize za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 34 mgL⁻¹. Na manjem grafu nalazi se grafički prikaz Mott-Schottsky analize za BVO elektrodu u otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 7 mgL⁻¹.

Na slici 47. dani su grafički prikazi ovisnosti kapaciteta dvosloja o potencijalu BVO elektrode u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} . Pravci provučeni kroz pojedine setove podataka ukazuju na pozitivan nagib u linearnom dijelu grafa. Vrijednosti potencijala ravnih vrpki vidljivi su u području gdje pravci sijeku os apscisa.



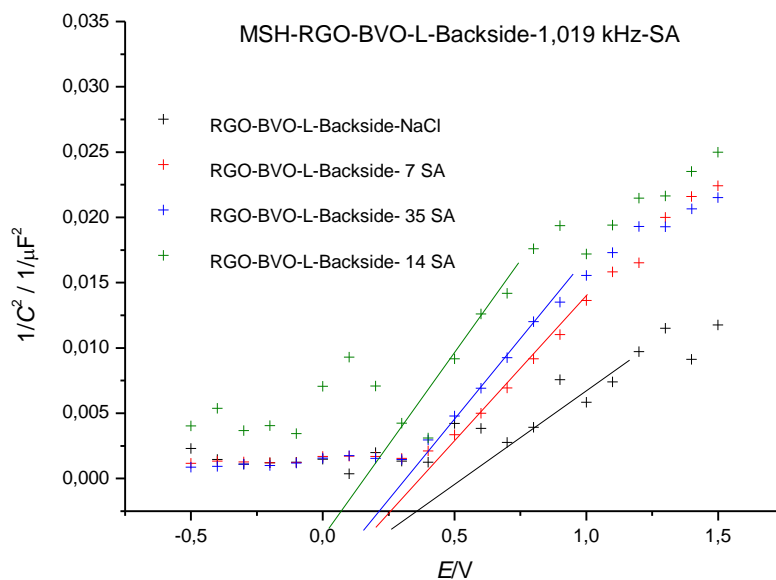
Slika 47. Grafički prikaz Mott-Schottsky analize za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 48. dani su grafički prikazi ovisnosti kapaciteta dvosloja o potencijalu BVO elektrode u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 35 mgL⁻¹. Pravci provučeni kroz pojedine setove podataka ukazuju na pozitivan nagib u linearnom dijelu grafa. Vrijednosti potencijala ravnih vrpci vidljivi su u području gdje pravci sijeku os apscisa.



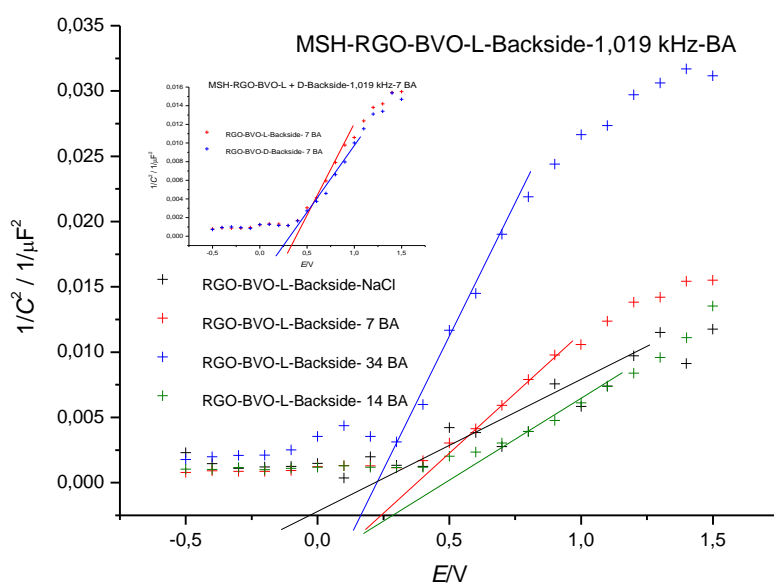
Slika 48. Grafički prikaz Mott-Schottsky analize za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 35 mgL⁻¹.

Na slici 49. dani su grafički prikazi ovisnosti kapaciteta dvosloja o potencijalu rGO-BVO elektrode u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 35 mgL⁻¹. Pravci provučeni kroz pojedine setove podataka ukazuju na pozitivan nagib u linearnom dijelu grafa. Vrijednosti potencijala ravnih vrpca vidljivi su u području gdje pravci sijeku os apscisa.



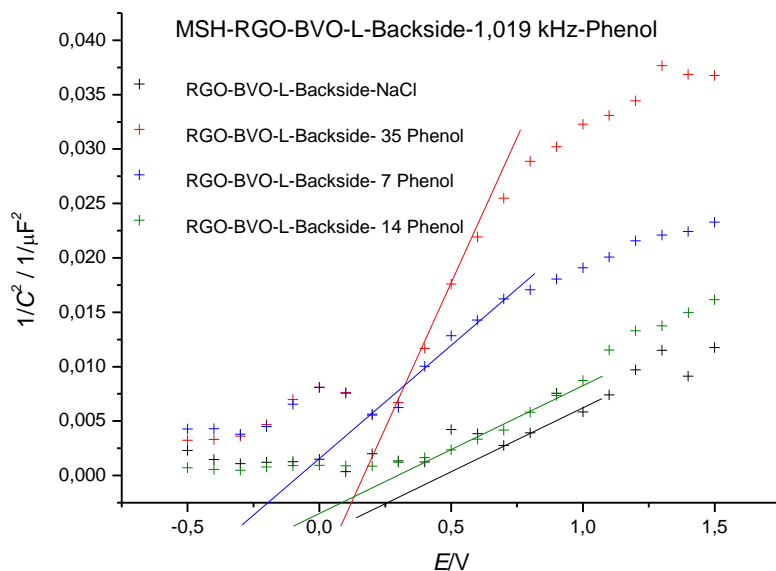
Slika 49. Grafički prikaz Mott-Schottky analize za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 35 mgL⁻¹.

Na slici 50. dani su grafički prikazi ovisnosti kapaciteta dvosloja o potencijalu rGO-BVO elektrode u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 34 mgL^{-1} . Pravci provučeni kroz pojedine setove podataka ukazuju na pozitivan nagib u linearnom dijelu grafa. Vrijednosti potencijala ravnih vrpki vidljivi su u području gdje pravci sijeku os apscisa. Također iz slike 50. dobivamo uvid u navedene potencijale za osvijetljenu i neosvijetljenu rGO-BVO elektrodu u otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 7 mgL^{-1} .



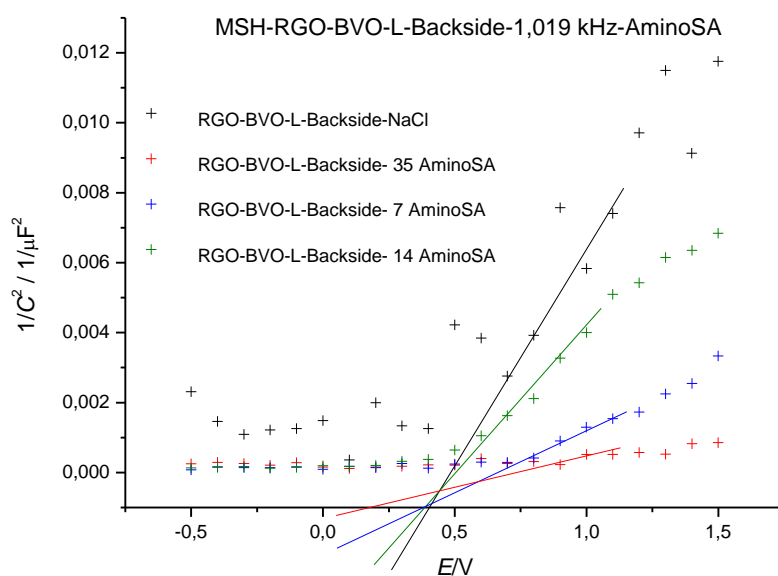
Slika 50. Grafički prikaz Mott-Schottsky analize za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 34 mgL^{-1} . Na manjem grafu dan je grafički prikaz Mott-Schottsky analize za osvijetljenu i neosvijetljenu rGO-BVO elektrodu u otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 7 mgL^{-1} .

Na slici 51. dani su grafički prikazi ovisnosti kapaciteta dvosloja o potencijalu rGO-BVO elektrode u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} . Pravci provučeni kroz pojedine setove podataka ukazuju na pozitivan nagib u linearnom dijelu grafa. Vrijednosti potencijala ravnih vrpci vidljivi su u području gdje pravci sijeku os apscisa.



Slika 51. Grafički prikaz Mott-Schottsky analize za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 52. dani su grafički prikazi ovisnosti kapaciteta dvosloja o potencijalu rGO-BVO elektrode u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} . Pravci provučeni kroz pojedine setove podataka ukazuju na pozitivan nagib u linearnom dijelu grafa. Vrijednosti potencijala ravnih vrpce vidljivi su u području gdje pravci sijeku os apscisa

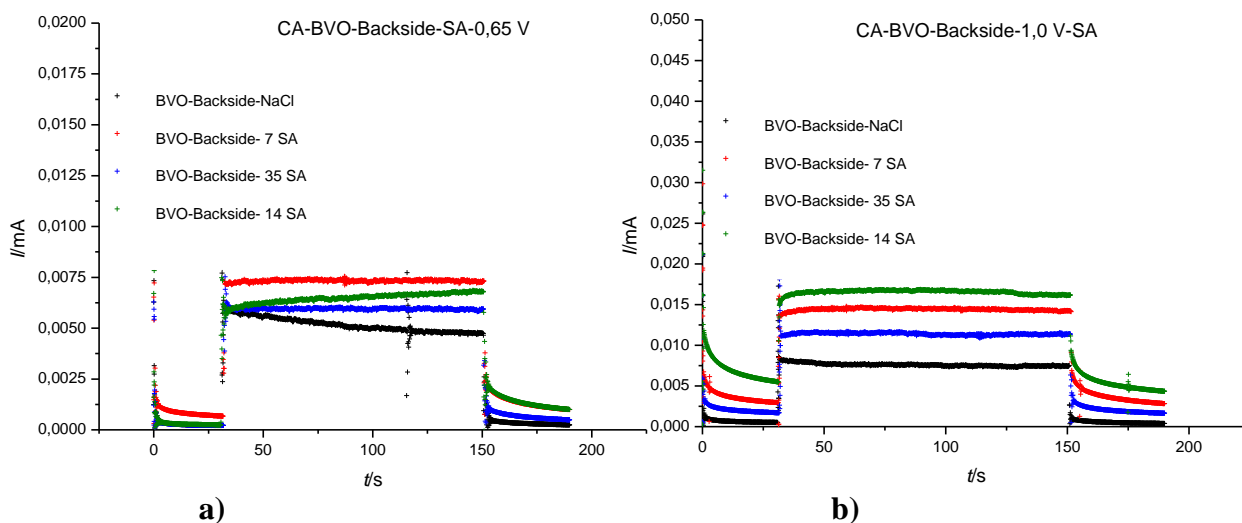


Slika 52. Grafički prikaz Mott-Schottsky analize za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

4.5. Rezultati dobiveni kronoamperometrijom

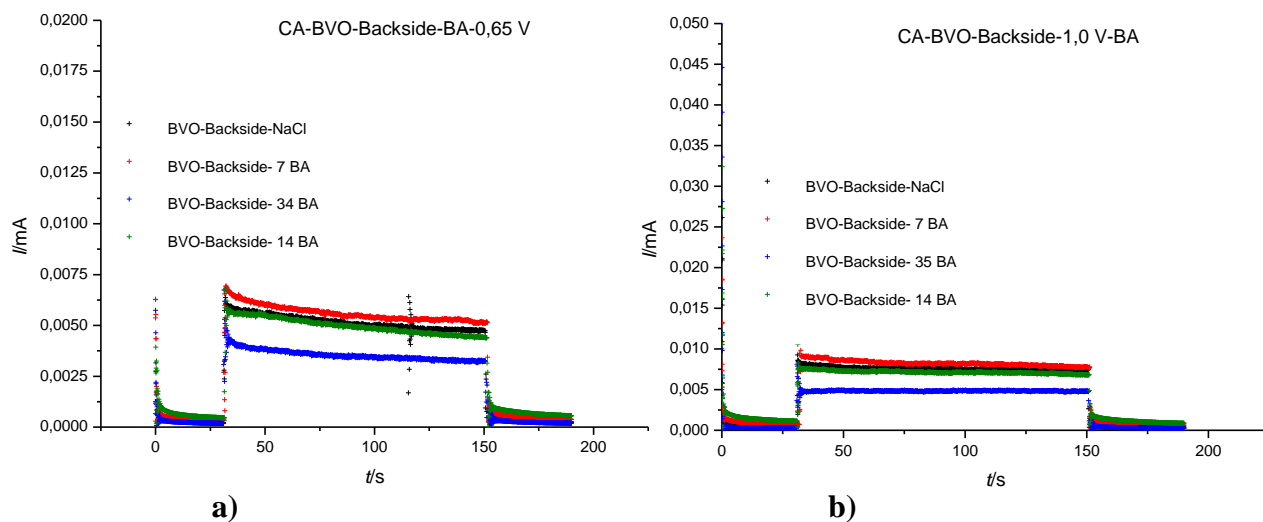
Metodom kronoamperometrije dobiveni su grafički prikazi ovisnosti struje o vremenu pri potencijalima od 0,65 V i 1,0 V za BVO i rGO-BVO elektrode u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama salicilne, benzojeve, aminosalicilne kiseline i fenola različitih masenih koncentracija. Obje elektrode za vrijeme provedbe navedene analize bile su neosvjetljene trideset sekundi, potom se uključila LED lampa, pri čemu su bile osvjetljene dvije minute, nakon čega se ispitivanje nastavilo u mraku.

Na slici 53. dan je grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu. Najveći odziv struje javlja se u otopini salicilne kiseline masene koncentracije 7 mgL^{-1} pri potencijalu od 0,65 V. Nasuprot tome pri potencijalu od 1,0 V najveći odziv se javlja kod otopine salicilne kiseline masene koncentracije 14 mgL^{-1} . Pri navedenom potencijalu vidljivo je da su vrijednosti odziva struje približno deset puta veće nego što je to slučaj kod vrijednosti potencijala od 0,65 V. U vremenskom intervalu kada elektroda nije osvjetljena odzivi struje su izrazito mali, u pojedinim slučajevima približno jednaki 0 mA.



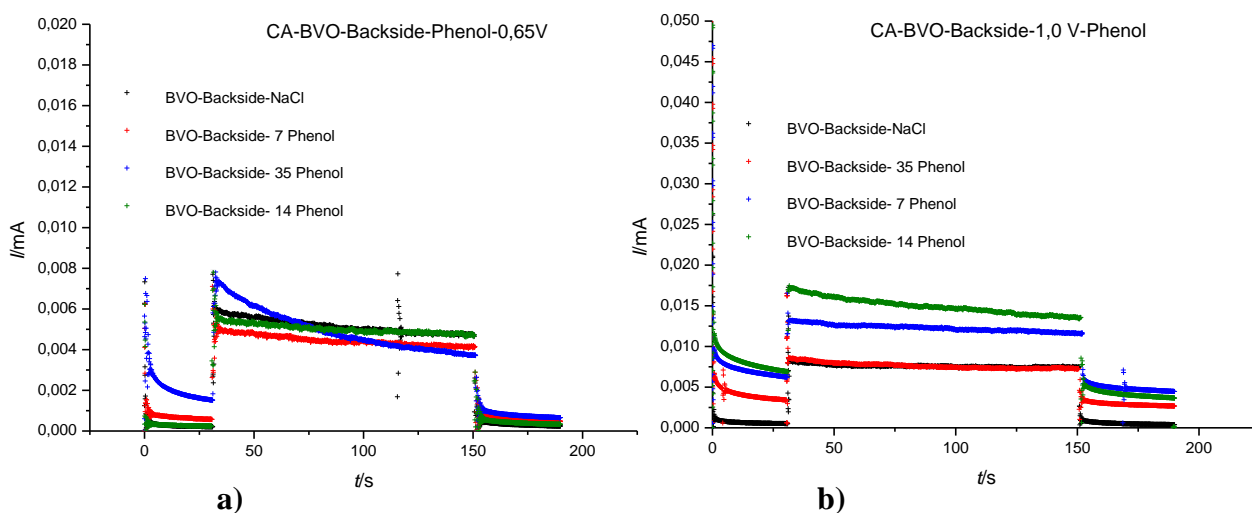
Slika 53. Grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} pri potencijalima od a) 0,65 V i b) 1,0 V.

Na slici 54. dan je grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu. Najveći odziv struje javlja se u otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 7 mgL^{-1} pri obje vrijednosti potencijala. Nasuprot tome najmanji odziv se javlja kod otopine benzojeve kiseline masene koncentracije 34 mgL^{-1} . Pri navedenom potencijalu vidljivo je da su vrijednosti odziva struje približno deset puta veće nego što je to slučaj kod vrijednosti potencijala od $0,65 \text{ V}$. U vremenskom intervalu kada elektroda nije osvjetljena odzivi struje su izrazito mali, u pojedinim slučajevima približno jednaki 0 mA .



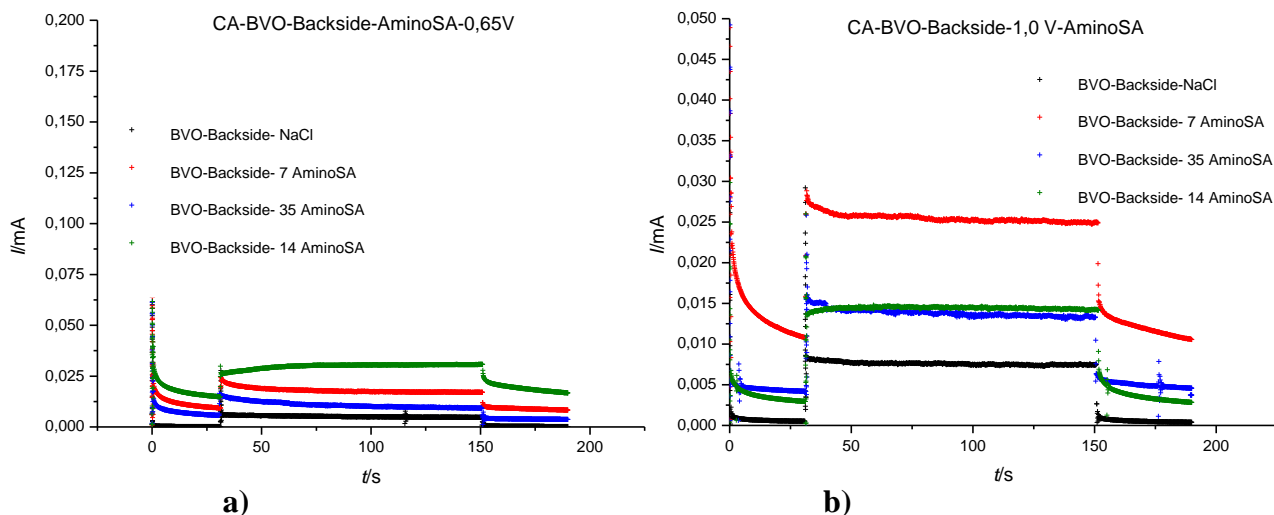
Slika 54. Grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za BVO elektrodu u $0,1 \text{ M}$ otopini NaCl i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 34 mgL^{-1} pri potencijalima od a) $0,65 \text{ V}$ i b) $1,0 \text{ V}$.

Na slici 55. dan je grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu. Najveći odziv struje javlja se u otopini fenola masene koncentracije 14 mgL^{-1} pri obje vrijednosti potencijala. Nasuprot tome najmanji odziv se javlja kod otopine fenola masene koncentracije 7 mgL^{-1} . Pri navedenom potencijalu vidljivo je da su vrijednosti odziva struje približno deset puta veće nego što je to slučaj kod vrijednosti potencijala od $0,65 \text{ V}$. U vremenskom intervalu kada elektroda nije osvjetljena odzivi struje su izrazito mali.



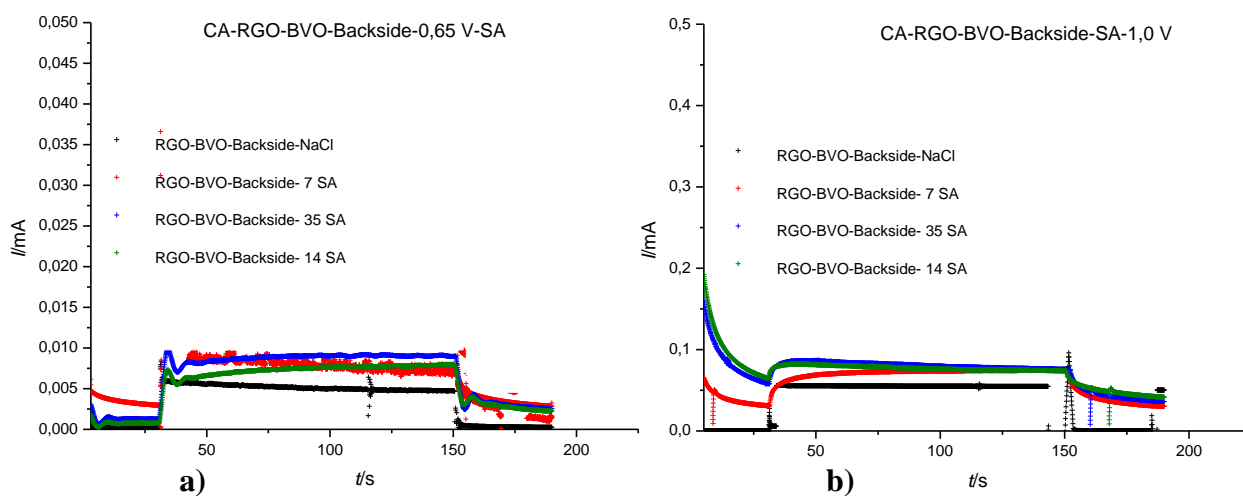
Slika 55. Grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za BVO elektrodu u $0,1 \text{ M}$ otopini NaCl i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} pri potencijalima od a) $0,65 \text{ V}$ i b) $1,0 \text{ V}$.

Na slici 56. dan je grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu. Najveći odziv struje javlja se u otopini aminosalicilne kiseline masene koncentracije 14 mgL^{-1} pri vrijednosti potencijala od $0,65 \text{ V}$, dok najmanja vrijednost karakterizira $0,1 \text{ M}$ otopinu NaCl -a. . Nasuprot tome najveći odziv pri potencijalu od $1,0 \text{ V}$ javlja kod otopine aminosalicilne kiseline masene koncentracije 7 mgL^{-1} , a najmanja vrijednost struje karakterizira $0,1 \text{ M}$ otopinu NaCl -a, kao što je to bio slučaj i za mjerenje koje se odvijalo pri potencijalu od $0,65 \text{ V}$. U vremenskom intervalu kada elektroda nije osvjetljena odzivi struje su izrazito mali.



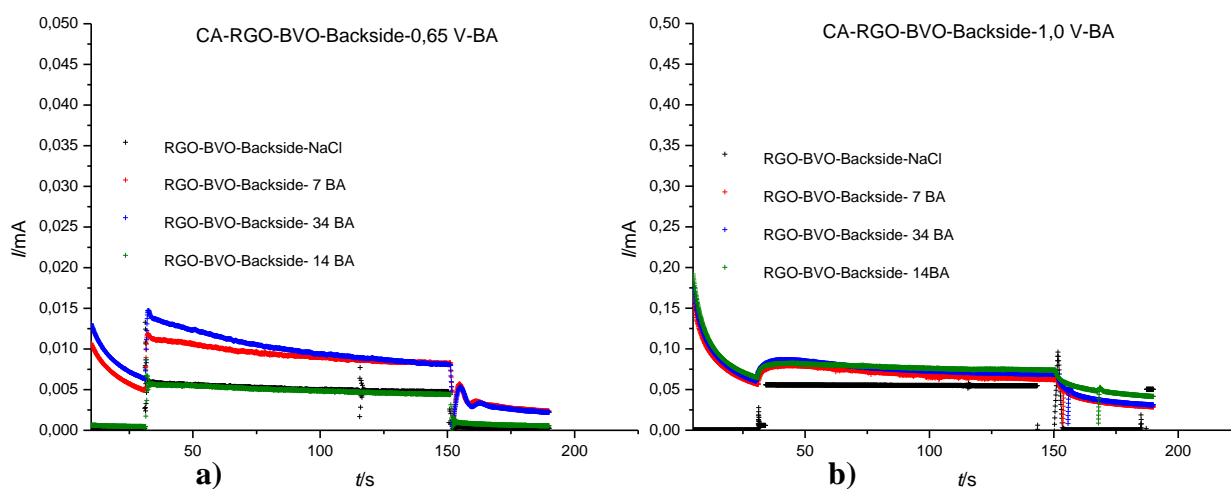
Slika 56. Grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za BVO elektrodu u $0,1 \text{ M}$ otopini NaCl i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} pri potencijalima od a) $0,65 \text{ V}$ i b) $1,0 \text{ V}$.

Na slici 57. dan je grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za rGO-BVO elektrodu. Najveći odziv struje pri potencijalu od 0,65 V javlja se u 0,1 M otopini NaCl-a, dok najmanje vrijednosti karakteriziraju otopinu salicilne kiseline masene koncentracije 14 mgL⁻¹. Nasuprot tome najveći odziv struje pri potencijalu od 1,0 V javlja se kod otopine salicilne kiseline masene koncentracije 35 mgL⁻¹. Pri navedenom potencijalu vidljivo je da su vrijednosti odziva struje približno 100 puta veće nego što je to slučaj kod vrijednosti potencijala od 0,65 V. Također je vidljivo da su u vremenskom intervalu kada elektroda nije osvjetljena vrijednosti struja za potencijal od 1,0 V veće od vrijednosti za osvjetljenu elektrodu pri potencijalu od 0,65 V.



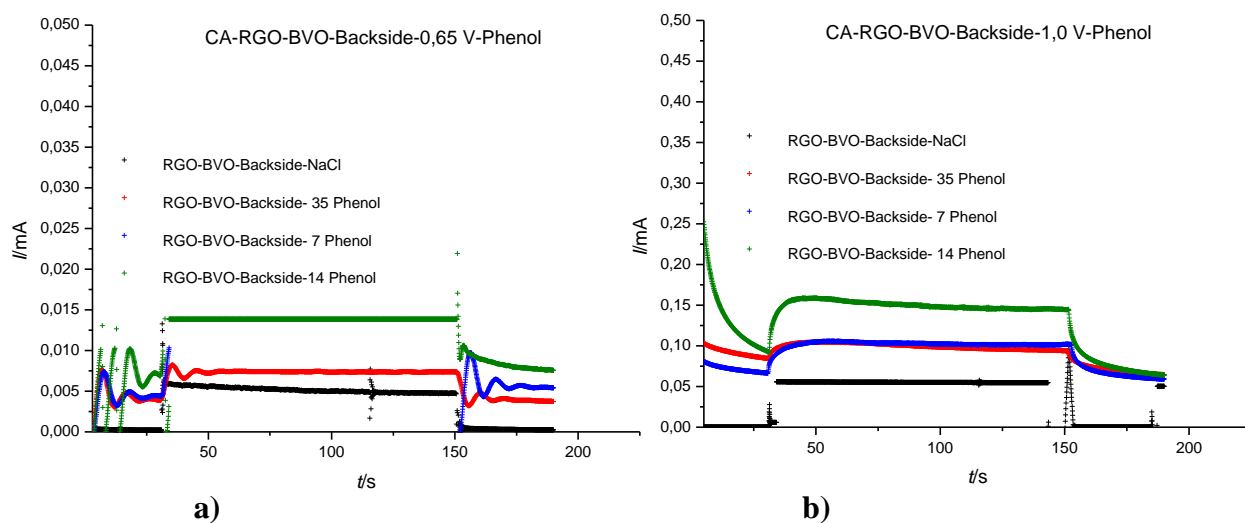
Slika 57. Grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 35 mgL⁻¹ pri potencijalima od a) 0,65 V i b) 1,0 V.

Na slici 58. dan je grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za rGO-BVO elektrodu. Najveći odziv struje pri potencijalu od 0,65 V javlja se u 0,1 M otopini NaCl-a, dok najmanje vrijednosti karakteriziraju otopinu benzojeve kiseline masene koncentracije 14 mgL⁻¹. Nasuprot tome najveći odziv struje pri potencijalu od 1,0 V javlja se kod otopine benzojeve kiseline masene koncentracije 34 mgL⁻¹. Pri navedenom potencijalu vidljivo je da su vrijednosti odziva struje približno 10 puta veće nego što je to slučaj kod vrijednosti potencijala od 0,65 V. Također je vidljivo da su u vremenskom intervalu kada elektroda nije osvijetljena vrijednosti struja za potencijal od 1,0 V veće od vrijednosti za osvijetljenu elektrodu pri potencijalu od 0,65 V.



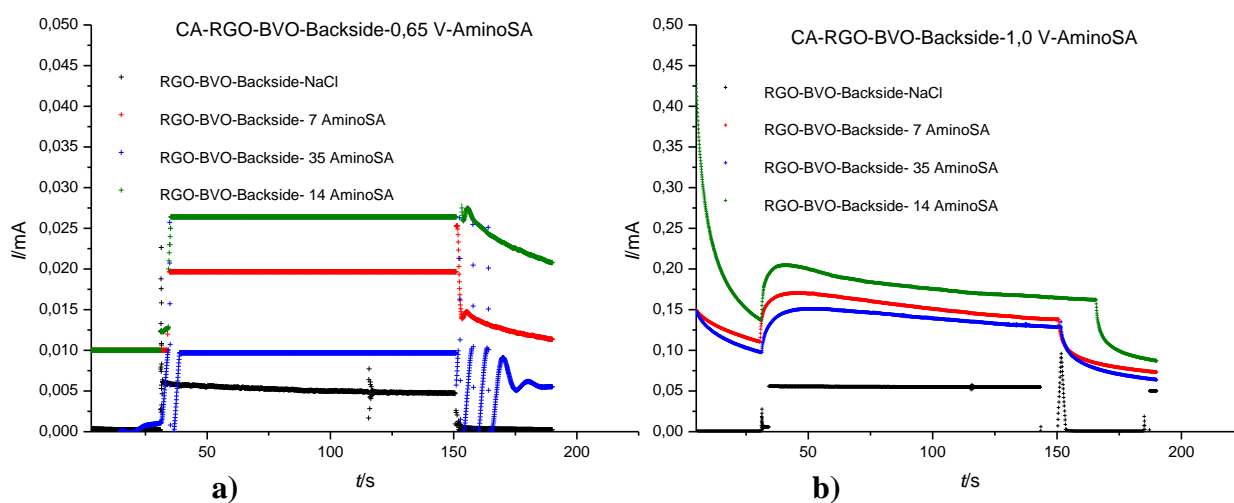
Slika 58. Grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 34 mgL⁻¹ pri potencijalima od a) 0,65 V i b) 1,0 V.

Na slici 59. dan je grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za rGO-BVO elektrodu. Najveći odziv struje pri potencijalu od 0,65 V javlja se u otopini otopini fenola masene koncentracije 14 mgL^{-1} , dok najmanje vrijednosti karakteriziraju 0,1 M otopinu NaCl-a. Nasuprot tome najveći odziv struje pri potencijalu od 1,0 V javlja se kod otopine fenola masene koncentracije 14 mgL^{-1} . Pri navedenom potencijalu vidljivo je da su vrijednosti odziva struje približno 10 puta veće nego što je to slučaj kod vrijednosti potencijala od 0,65 V. Također je vidljivo da su u vremenskom intervalu kada elektroda nije osvjetljena vrijednosti struja za potencijal od 1,0 V veće od vrijednosti za osvjetljenu elektrodu pri potencijalu od 0,65 V.



Slika 59. Grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} pri potencijalima od a) 0,65 V i b) 1,0 V.

Na slici 60. dan je grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za rGO-BVO elektrodu. Najveći odziv struje pri potencijalu od 0,65 V javlja se u otopini otopini aminosalicilne kiseline masene koncentracije 14 mgL^{-1} , dok najmanje vrijednosti karakteriziraju 0,1 M otopinu NaCl-a. Nasuprot tome najveći odziv struje pri potencijalu od 1,0 V javlja se kod otopine aminosalicilne kiseline masene koncentracije 14 mgL^{-1} . Pri navedenom potencijalu vidljivo je da su vrijednosti odziva struje približno 10 puta veće nego što je to slučaj kod vrijednosti potencijala od 0,65 V. Također je vidljivo da su u vremenskom intervalu kada elektroda nije osvijetljena vrijednosti struja za potencijal od 1,0 V veće od vrijednosti za osvijetljenu elektrodu pri potencijalu od 0,65 V.

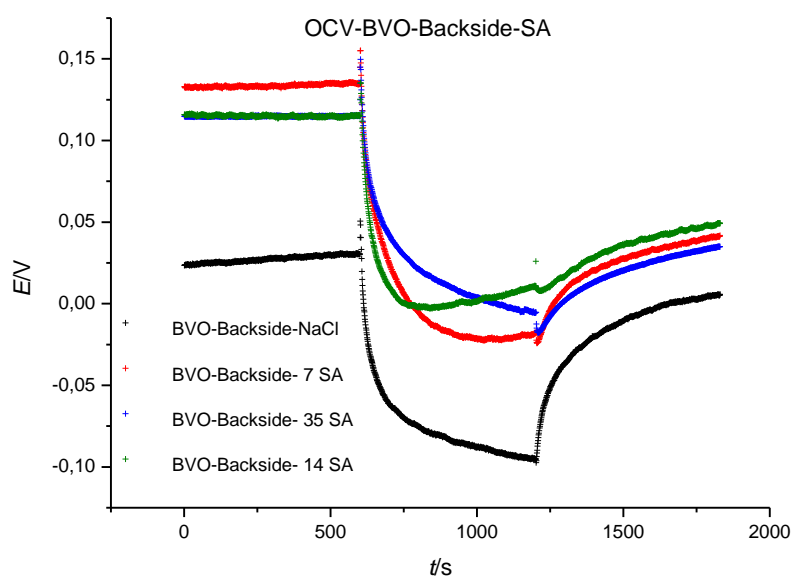


Slika 59. Grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} pri potencijalima od a) 0,65 V i b) 1,0 V.

4.6. Potencijal otvorenog kruga (OCP)

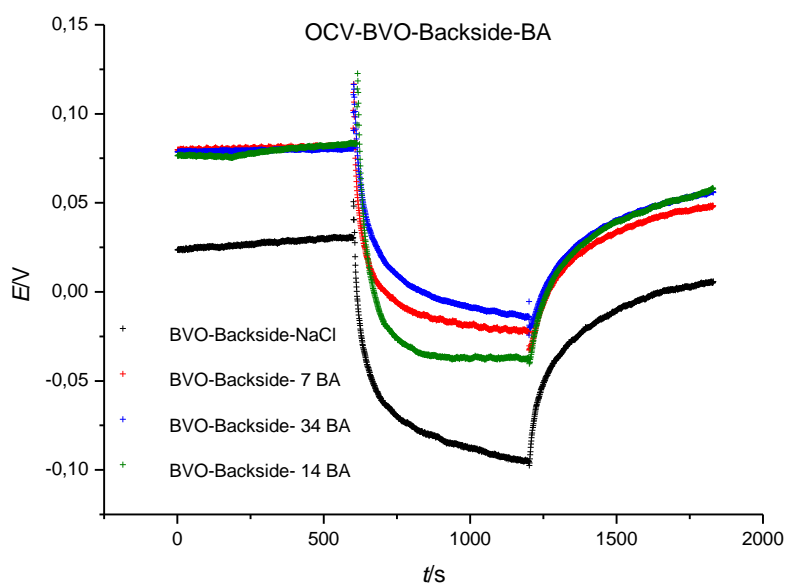
Elektrokemijskom metodom, OCP, dobiveni su grafički prikazi promjene potencijala s vremenom za BVO i rGO-BVO elektrodu u otopini 0,1 M NaCl-a i otopinama salicilne, benzojeve, aminosalicilne kisline kao i otopini fenola različitih koncentracija. Elektrode su se stabilizirale u vremenskom intervalu od 10 minuta te su podvrgnute svjetlu, nakon čega se pratila promjena potencijala kroz 10 minuta. Naposljetku se LED lampa ugasila te se pratila promjena potencijala u vremenskom intervalu od 10 minuta.

Na slici 61. dan je grafički prikaz promjene potencijala otvorenog kruga s vremenom za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} . Iz grafičkog prikaza je vidljivo da BVO elektroda u otopini masene koncentracije 7 mgL^{-1} pokazuje najveće potencijale otvorenog kruga, dok BVO elektroda u 0,1 M otopini NaCl-a pokazuje najmanje promijene potencijala. Međutim u otopini 0,1 M NaCl javlja se najveći odziv potencijala u vremenskom intervalu kada se LED lampa ugasi.



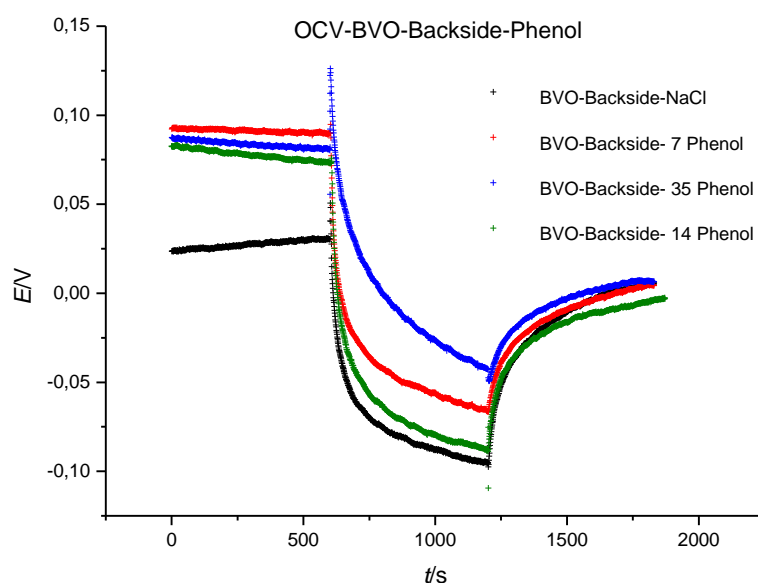
Slika 61. Grafički prikaz promijene potencijala otvorenog kruga s vremenom za BVO elektrodu u u 0,1 M otopini NaCl i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 62. dan je grafički prikaz promjene potencijala otvorenog kruga s vremenom za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 34 mgL^{-1} . Iz grafičkog prikaza je vidljivo da BVO elektroda u otopini masene koncentracije 14 mgL^{-1} pokazuje najveće promijene potencijala otvorenog kruga, dok BVO elektroda u otopini masene koncentracije 7 mgL^{-1} pokazuje najmanje promijene potencijala. U otopini 0,1 M NaCl-a javlja se najveći odziv potencijala BVO elektrode u vremenskom intervalu kada se LED lampa ugasi, dok je u preostale tri otopine odziv gotovo isti, s malim pomakom točaka.



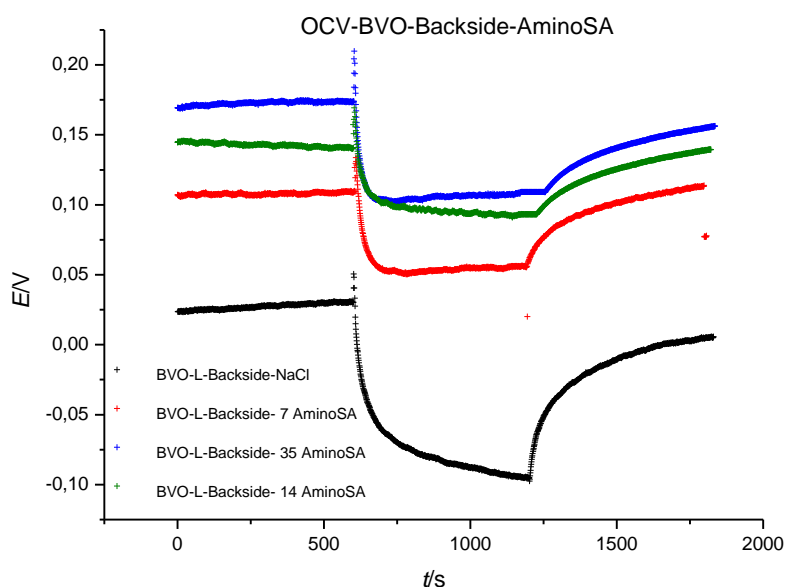
Slika 62. Grafički prikaz promijene potencijala otvorenog kruga s vremenom za BVO elektrodu u u 0,1 M otopini NaCl i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 34 mgL^{-1} .

Na slici 63. dan je grafički prikaz promjene potencijala otvorenog kruga s vremenom za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} . Iz grafičkog prikaza je vidljivo da BVO elektroda u otopini masene koncentracije 14 mgL^{-1} pokazuje najveće promijene potencijala otvorenog kruga, dok BVO elektroda u 0,1 M otopini NaCl-a i otopini fenola masene koncentracije 35 mgL^{-1} pokazuje najmanje promijene potencijala. U otopini 0,1 M NaCl-a javlja se najveći odziv potencijala BVO elektrode u vremenskom intervalu kada se LED lampa ugasi, dok se najmanji odziv javlja u otopini fenola masene koncentracije 35 mgL^{-1} .



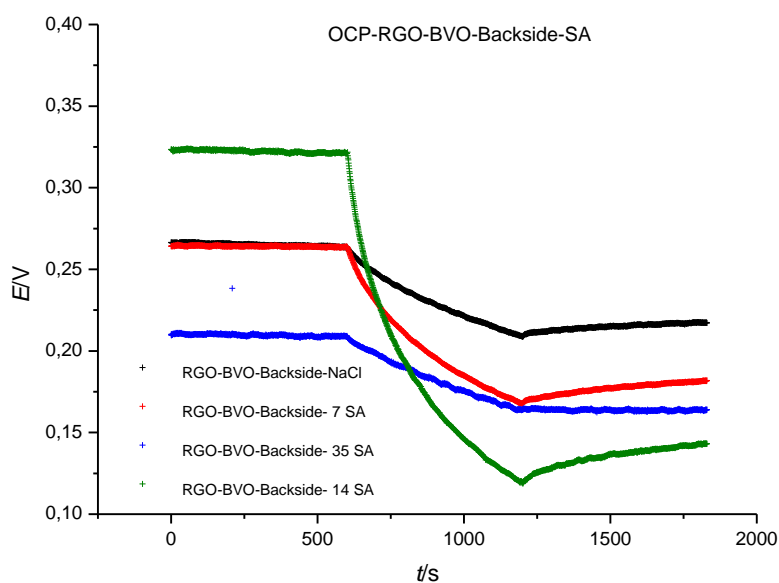
Slika 63. Grafički prikaz promijene potencijala otvorenog kruga s vremenom za BVO elektrodu u u 0,1 M otopini NaCl i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 64. dan je grafički prikaz promjene potencijala otvorenog kruga s vremenom za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} . Iz grafičkog prikaza je vidljivo da BVO elektroda u 0,1 M otopini NaCl-a pokazuje najveće promijene potencijala otvorenog kruga, dok u otopini masene koncentracije 35 mgL^{-1} pokazuje nešto manji interval promijene potencijala. Najmanje promijene potencijala prisutne su kod otopine aminosalicilne kiseline masene koncentracije 14 mgL^{-1} . U otopini 0,1 M NaCl-a javlja se daleko veći odziv potencijala BVO elektrode u vremenskom intervalu kada se LED lampa ugasi spram preostale tri otopine kod kojih dolazi do neznatnog skoka potencijala.



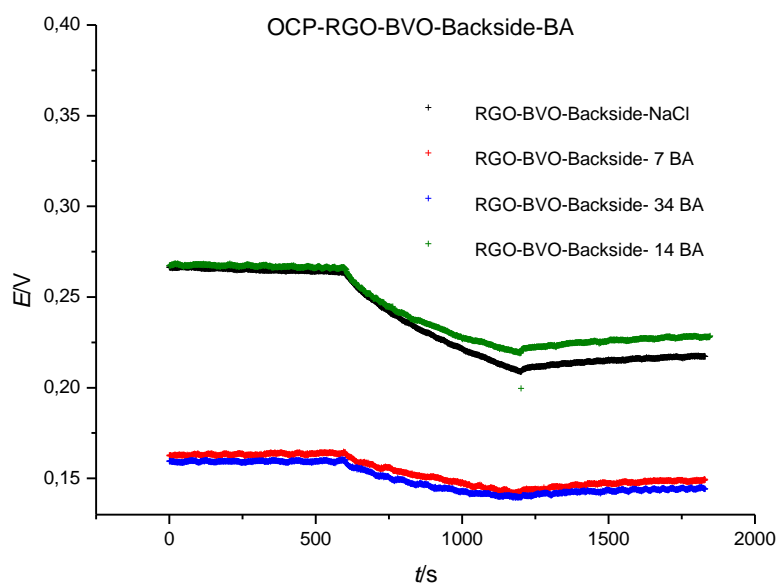
Slika 64. Grafički prikaz promijene potencijala otvorenog kruga s vremenom za BVO elektrodu u u 0,1 M otopini NaCl i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 65. dan je grafički prikaz promjene potencijala otvorenog kruga s vremenom za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} . Iz grafičkog prikaza je vidljivo da rGO-BVO elektroda otopini salicilne kiseline masene koncentracije 14 mgL^{-1} pokazuje najveće promijene potencijala otvorenog kruga, dok su u otopini masene koncentracije 35 mgL^{-1} prisutne najmanje promijene potencijala. Odziv potencijala rGO-BVO elektrode u vremenskom intervalu kada se LED lampa ugasi pokazuje isti trend za sve četiri otopine, neznatan je.



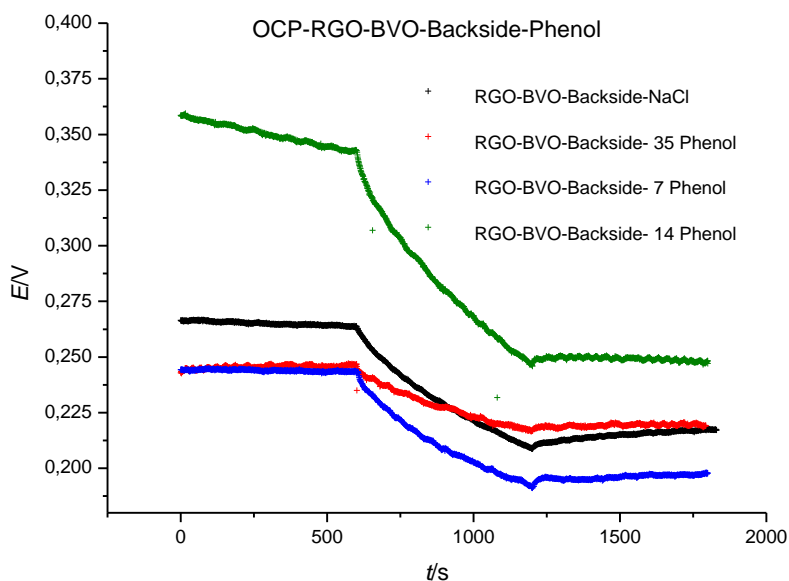
Slika 65. Grafički prikaz promijene potencijala otvorenog kruga s vremenom za rGO-BVO elektrodu u u 0,1 M otopini NaCl i otopinama salicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

Na slici 66. dan je grafički prikaz promjene potencijala otvorenog kruga s vremenom za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 34 mgL^{-1} . Iz grafičkog prikaza je vidljivo da rGO-BVO elektroda otopini benzojeve kiseline masene koncentracije 14 mgL^{-1} pokazuje najveće promijene potencijala otvorenog kruga, kao i u 0,1 M otopini NaCl-a. Te promijene nisu velike. U otopinama masene koncentracije 34 mgL^{-1} i 7 mgL^{-1} vidljive su neznatne promijene potencijala otvorenog kruga u cijelom vremenskom intervalu od 30 minuta koji obuhvaća faze stabilizacije, osvijetljenja elektrode te perioda kada je LED lampa ugašena.



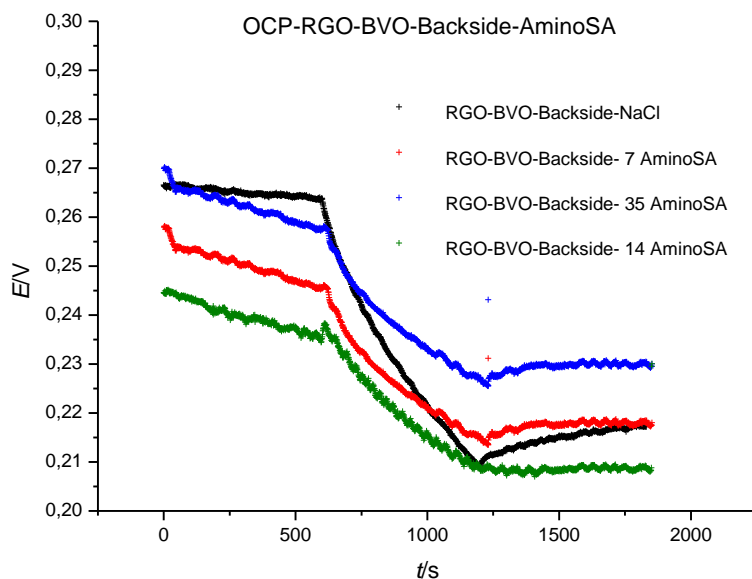
Slika 66. Grafički prikaz promijene potencijala otvorenog kruga s vremenom za rGO-BVO elektrodu u u 0,1 M otopini NaCl i otopinama benzojeve kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 34 mgL^{-1} .

Na slici 67. dan je grafički prikaz promjene potencijala otvorenog kruga s vremenom za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 35 mgL⁻¹. Iz grafičkog prikaza je vidljivo da rGO-BVO elektroda otopini fenola masene koncentracije 14 mgL⁻¹ pokazuje najveće promijene potencijala otvorenog kruga, dok su u otopini masene koncentracije 35 mgL⁻¹ prisutne najmanje promijene potencijala. Odziv potencijala rGO-BVO elektrode u vremenskom intervalu kada se LED lampa ugasi pokazuje isti trend za sve četiri otopine, neznatan je.



Slika 67. Grafički prikaz promijene potencijala otvorenog kruga s vremenom za rGO-BVO elektrodu u u 0,1 M otopini NaCl i otopinama fenola masenih koncentracija 7 mgL⁻¹, 14 mgL⁻¹ i 35 mgL⁻¹.

Na slici 68. dan je grafički prikaz promjene potencijala otvorenog kruga s vremenom za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} . Iz grafičkog prikaza je vidljivo da rGO-BVO elektroda 0,1 M otopini NaCl-a pokazuje najveće promijene potencijala otvorenog kruga, dok se u preostale tri otopine vrijednosti promijene potencijale gotovo iste. Odziv potencijala rGO-BVO elektrode u vremenskom intervalu kada se LED lampa ugasi pokazuje isti trend za sve četiri otopine, neznatan je.



Slika 68. Grafički prikaz promijene potencijala otvorenog kruga s vremenom za rGO-BVO elektrodu u u 0,1 M otopini NaCl i otopinama aminosalicilne kiseline masenih koncentracija 7 mgL^{-1} , 14 mgL^{-1} i 35 mgL^{-1} .

U tablici 2. dane su vrijednosti razlike potencijala u vremenskom intervalu između dva mraka za obje elektrode.

Tablica 2. Vrijednosti razlike potencijala otvorenog kruga za osvijetljenu i neosvijetljenu BVO i rGO-BVO elektrodu.

BVO	γ / mgL^{-1}	$\Delta E / \text{V}$	rGO-BVO	γ / mgL^{-1}	$\Delta E / \text{V}$
	35 SA	0,119		35 SA	0,044
7 SA	0,145	7 SA	0,094		
14 SA	0,113	14 SA	0,101		
35 BA	0,083	35 BA	0,020		
7 BA	0,093	7 BA	0,024		
14 BA	0,113	14 BA	0,044		
35 Fenol	0,104	35 Fenol	0,029		
7 Fenol	0,126	7 Fenol	0,051		
14 Fenol	0,133	14 Fenol	0,097		
35 AminoSA	0,069	35 AminoSA	0,032		
7 AminoSA	0,053	7 AminoSA	0,031		
14 AminoSA	0,038	14 AminoSA	0,026		

5. Rasprava

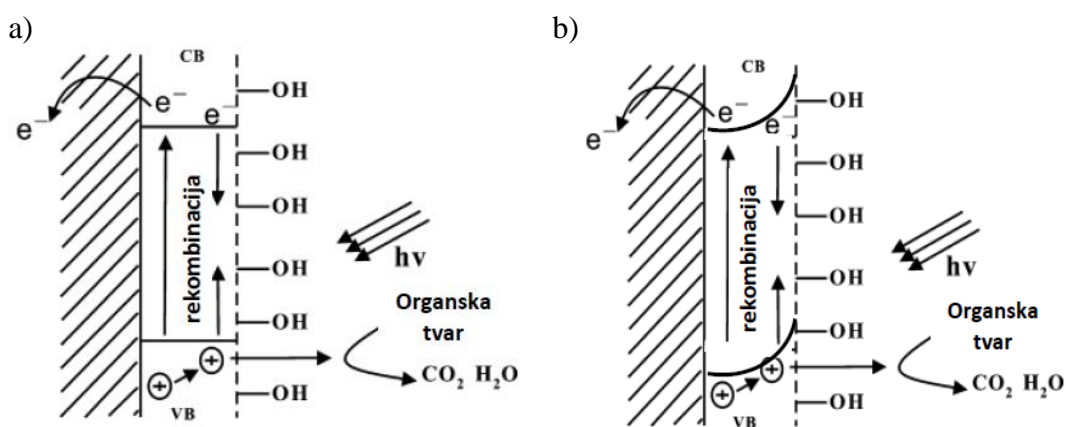
Postoji niz tehnika koje se koriste u pročišćavanju voda poput elektrokemijske oksidacije, kemijske oksidacije, elektrokoagulacije i biološke razgradnje [22, 23]. Alternativna metoda svim ovim tehnikama, koja privlači veliku pažnju i posebno se ističe kod razgradnje organskih spojeva, je heterogena fotokataliza. Ova metoda koristi sunce kao izvor zračenja što je čini održivom. Povezivanjem elektrokemijskih tehnika i fotokatalize razvijena je fotoelektrokataliza kod koje je smanjena rekombinacija elektrona i šupljina što ovu metodu čini izrazito atraktivnom. Navedeni proces pokazao je znatno veći potencijal od pojedinačnog postupka fotokatalize te postupaka elektrooksidacije upravo zato što pokazuje veliki raspon degradacije organskih molekula u otpadnim vodama što je od velike važnosti u vrijeme kada se farmaceutska kao i brojne druge industrije razvijaju i rastu velikom brzinom.

Kao fotokatalitički materijal često se koristi TiO_2 kojega karakterizira visoka stabilnost, visoki oksidacijsko-redukcijski potencijal i niska cijena. TiO_2 ne djeluje štetno na okoliš i nije toksičan. Međutim rijetko se koristi sam s obzirom da kod njega dolazi do velike rekombinacije naboja što nepovoljno utječe na odvijanje fotoelektrokatalitičkih procesa. Samim time TiO_2 često dolazi u obliku kompozitnog materijala. Drugi nedostatak ovog materijala je činjenica da je aktivan u UV području što je također potaklo razvoj materijala s manjom energijom zabranjene zone koji su fotoaktivni u vidljivom dijelu spektra Sunčevog zračenja.

U ovome radu korišteni su bizmutov vanadat i reducirani grafenov oksid kao dio sustava za provedbu fotoelektrokatalitičkog procesa. Bizmutov vanadat (BiVO_4) je poluvodič n-tipa koji se uglavnom priprema upotrebom sol-gel metode. [10] Kristalizira u strukturi šelita ili cirkona. Faza šelita ima tetragonalnu ili monoklinsku kristalnu strukturu, dok faza cirkona ima tetragonalnu strukturu, kao što je prikazano na slici 7. Monoklinska faza pokazuje bolju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na tetragonsku kristalnu strukturu. Iako bizmutov vanadat privlači veliku pozornost kao idealni reaktivni poluvodič, njegove fotoelektrokemijske karakteristike su loše što je posljedica izražene rekombinacije para elektron/šupljina. U svrhu povećanja PEC aktivnosti ispitan je bizmutov vanadat u koji je dodan reducirani grafenov oksid. Reducirani grafenov oksid (rGO) derivat je grafena koji nastaje uklanjanjem kisikovih funkcionalnih skupina na grafenovu oksidu (GO). Sam grafen je poluvodič lisnate strukture,

čiji se monoslojevi sastoje od sp^2 hibridiziranih atoma ugljika koji rezultiraju izvrsnom električnom provodnošću, optičkom propusnošću, velikom mehaničkom čvrstoćom i površinom koja omogućuje dobar prijenos naboja. Reducirani grafenov oksid u velikoj mjeri suzbija rekombinaciju fotogeneriranih elektrona i šupljina što rezultira boljom PEC aktivošću. Tijekom istraživanja pokazalo se da ima sposobnost povećanja gustoće fotostruje i do deset puta.

U ovom radu istraživana je fotoelektrokemijska oksidacija salicilne kiseline, benzojeve kiseline, fenola i aminosalicilne kiseline koje su poslužile kao modelni organski spojevi i tipični predstavnici aromatskih spojeva topivih u vodi. Na slici 69. dan je model fotoelektrokatalitičkog oksidacijskog mehanizma u prisutnosti organske tvari koja reagira sa šupljinama. Reakcija organske tvari sa šupljinom dovodi do porasta fotostruje. Organska tvar se može oksidirati i indirektno preko radikala koji nastaju tijekom fotokatalize međutim to neće dovesti do porasta fotostruje. Kada aktivni materijal osvjetli, dolazi do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu u valentnoj vrpce zaostaju šupljine. Primjenom odgovarajućeg prenapona razdvajanje fotogeneriranih elektrona i šupljina je djelotvornije zbog čega se poveća foto učinkovitost. Organska tvar koja je adsorbirana na površini elektrode, lako se oksidira u prisutnosti fotogeneriranih šupljina koje putuju do površine elektrode. Samim time prisutnost određenih organski molekula u velikoj mjeri može spriječiti rekombinaciju h^+/e^- .



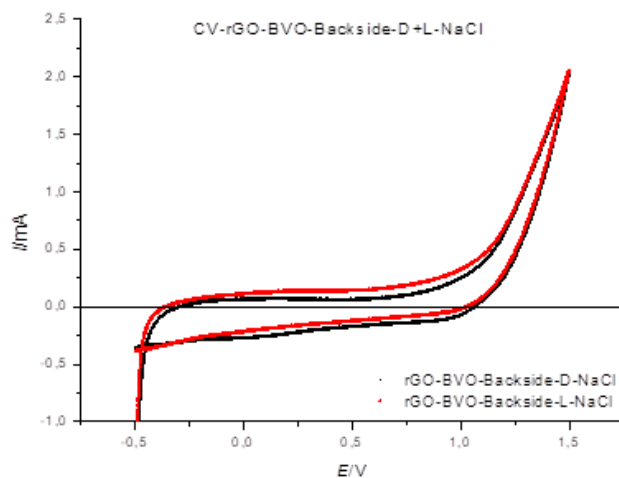
Slika 69. Model a) fotokatalitičkog i b) fotoelektrokatalitičkog oksidacijskog mehanizma u prisutnosti organske tvari.

Ispitivanje elektroda u ovom radu je provedeno metodama cikličke voltametrije, linearne polarizacije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije, Mott-Schottky analizom, kronoamperometrijom i praćenjem potencijalom otvorenog kruga.

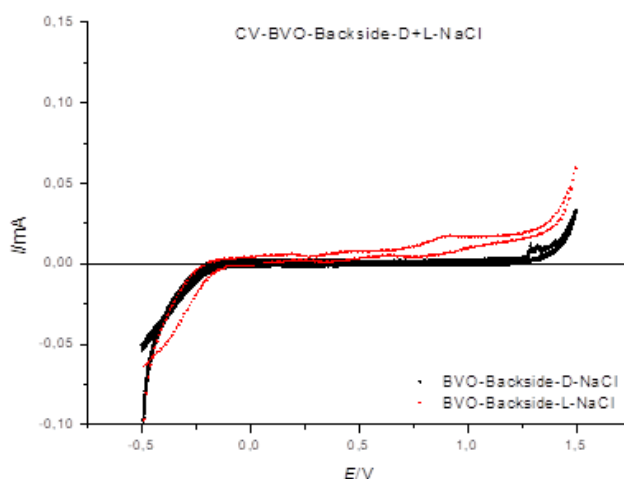
Metodom cikličke voltametrije BVO elektroda je ispitana u različitim otopinama u području potencijala od -0,5 V do 1,5 V (Slike 21.-28.). Utvrđeno je da osvjetljenjem elektrode dolazi do porasta struja u odnosu na vrijednosti zabilježene bez osvjetljenja (slika 22), odnosno zabilježene su fotostruje. To je uočeno kod svih elektroda i ukazuje na dobru fotokatalitičku aktivnost BVO.

U povratnom dijelu cikličkog voltamograma zadržavaju se anodne struje što je karakteristika dobrog fotokatalizatora, no međutim povratni i polazni ciklus se ne poklapaju što znači da katalizator odstupa od idealnog ponašanja.[24] U većini slučajeva dodatkom organskih spojeva struja raste u širokom području potencijala pa se zaključuje da navedeni spojevi reagiraju sa šupljinama koje su nastale nakon apsorpcije svjetla te smanjuju rekombinaciju para elektron /šupljina [25]. U otopini fenola nije došlo do porasta struje pa se zaključuje da je njegova oksidacija otežana. Najveći porast struje zabilježen je kod aminosalicilne kiseline što ukazuje da je oksidacija ove molekule zahtjeva najnižu energiju odnosno ona posjeduje najniži oksidacijski potencijal. To je bilo i za očekivati s obzirom da aminosalicilna kiselina posjeduje niz skupina koje povećavaju elektronsku gustoću na benzenskoj jezgri preko donorskog i rezonancijskog efekta dok fenol sadrži samo jednu skupinu.

Modifikacija BVO sa slojem rGO provedena je kako bi se smanjila rekombinacija elektron/šupljina što u praktičnoj primjeni doprinosi povećanju djelotvornosti fotokatalizatora odnosno porastu fotostruja [26,27]. Na slici 70. i 71. dani su ciklički voltamogrami za BVO i rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl sa osvjetljenjem i bez osvjetljenja. Struje su u slučaju rGO/BVO elektroda značajno narasle u odnosu na BVO elektrode. Do porasta struja dolazi zbog nabijanja elektrokemijskog dvosloja na rGO elektrodi, međutim ako se usporedi odziv svijetle i mračne karakteristike kod rGO/BVO elektrode i kod BVO elektrode jasno je da je dobiveni porast dijelom posljedica djelotvornijeg razdvajanja elektrona i šupljina. U slučaju rGO/BVO elektroda (slike 25.-28.) također se uočava da struje rastu dodatkom organske tvari.



Slika 70. Ciklički voltamogrami za rGO-BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a u mraku i u prisutnosti svijetla.



Slika 71. Ciklički voltamogrami za BVO elektrodu u 0,1 M otopini NaCl-a u mraku i u prisutnosti svijetla.

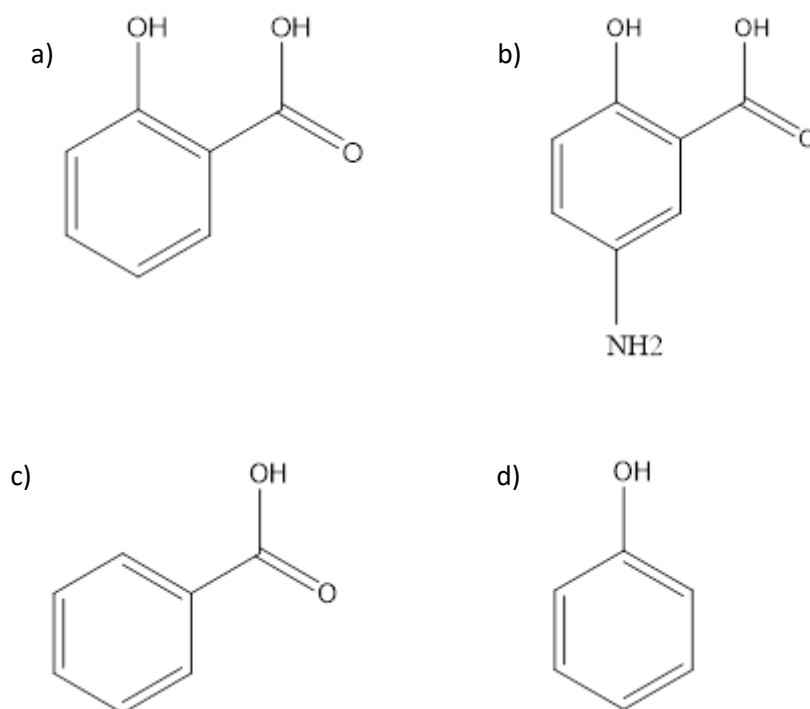
Metodom linearne polarizacije BVO i rGO/BVO elektrode su ispitane u različitim otopinama u području potencijala od -0,5 V do 1,5 V (slike 29.- 36.). Ovom metodom je također potvrđeno prethodno zabilježeno ponašanje. U slučaju aminosalicilne kiseline dolazi do najizraženijeg porasta struje što dokazuje da je najveća brzina fotokatalitičke reakcije zabilježena kod ovog spoja. U nekim slučajevima struje se dodatkom organskih tvari smanjuju u odnosu na čisti osnovni elektrolit što pokazuje da organska tvar blokira površinu fotokatalizatora. Stoga je u nekim slučajevima bitno odabrati optimalnu koncentraciju organske tvari kako bi se dobili pozitivni fotokatalitički efekti.

Kako bi se utvrdio otpor brzini reakcije organskih spojeva provedeno je ispitivanje metodom EIS pri čemu su dobiveni Nyquistovi prikazi (slika 37.- 44.). Vertikalna ovisnost ne zatvara kut od 90° prema x-osi što je slučaj za idealno kapacitivno ponašanje pa se očekuje da sustav osim otpora elektrolita i kapaciteta karakterizira i dodatni otpor prijelazu naboja. Najveći otklon kod imaginarne osi za BVO elektrodu javlja se kod salicilne kiseline masene koncentracije 14 mgL^{-1} , benzojeve kiseline i otopine fenola masene koncentracije 35 mgL^{-1} te kod aminosalicilne kiseline pri vrijednosti masene koncentracije 14 mgL^{-1} . Međutim u slučaju rGO-BVO elektrode javlja se nešto drugačiji odaziv. Najveće radijuse odnosno najveće otpore prijelazu naboja imaju salicilna i aminosalicilna kiselina masene koncentracije 14 mgL^{-1} , benzojeva kiselina masene koncentracije 34 mgL^{-1} i otopina fenola masene koncentracije 7 mgL^{-1} . U području visokih frekvencija formiran je polukrug dok je u području niskih i srednjih frekvencija zabilježeno kapacitivno ponašanje. S obzirom da se u području frekvencija koje karakteriziraju kapacitivno područje osim imaginarne komponente mijenja i realna može se zaključiti da nije dobiveno idealno kapacitivno ponašanje. Polukrug ukazuje da sustav karakterizira otpor elektrolita u seriji s paralelnom kombinacijom kapaciteta dvosloja i otpora prijelazu naboja.

Ispitivanje uzoraka provedeno kod različitih potencijala uz frekvenciju od 1 kHz obrađeno je Mott-Schottky analizom. Iz ovisnosti $1/C^2$ naprema E uočava se pozitivan nagib pa se može zaključiti da je ispitivani uzorak n-tip poluvodiča. Iz navedenog prikaza moguće je odrediti potencijale ravnih vrpca na način da se odredi odsječak linearnog dijela Mott-Schottky ovisnosti i osi x, $E_{\text{FB}}=(E-k_b T/e)_{y=0}$. Ukupni kapacitet na međufazi elektroda/elektrolit sastavljen je od Helmholtzovog kapaciteta i kapaciteta prostornog naboja koji su povezani u seriju. Prema jednadžbi 25. proizlazi da će dominantan biti kapacitet koji je manji, a to je kapacitet sloja prostornog naboja. Promjenom potencijala od potencijala ravnih vrpca prema pozitivnijim potencijalima dolazi do porasta debljine sloja prostornog naboja i do promjene kapaciteta ovog sloja. Očekuje se da se kapacitet Helmholtzovog sloja neće značajnije mijenjati te će na ukupnu promjenu kapaciteta utjecati promjene unutar sloja prostornog naboja. Stoga Mott-Schottky ovisnost predstavlja promjene kapaciteta vezane uz sloju prostornog naboja. Kod navedene ovisnosti se uočavaju dva linearna dijela što je i do sad uočeno u literaturi. To ukazuje da u poluvodiču postoje različita energetska područja [28]. Iz dobivenih rezultata je također uočeno da se Mott-Schottky ovisnost kao i potencijal ravnih vrpca mijenja ovisno o vrsti i koncentraciji organskih tvari prisutnih u otopini. Stoga možemo

zaključiti da će i fotoaktivnost BVO ovisiti o organskim tvarima prisutnim u otopini. Zanimljivo je da je dobiven različiti utjecaj organskih molekula na BVO i rGO/BVO elektrode. Naime, u slučaju BVO elektroda dodatkom organske tvari potencijal ravnih vrpca postaje pozitivniji dok u slučaju rGP/BVO elektroda postaje negativniji u odnosu na vrijednost zabilježenu u NaCl osnovnom elektrolitu. Odatle se može zaključiti da će osim organske tvari i rGO sloj u kontaktu s poluvodičkim materijalom također utjecati na njegova fotokatalitička svojstva.

Nakon što se poluvodič uroni u otopinu na granici faza se javlja električno polje koje je posljedica redistribucije naboja. Naime kako bi se izjednačili Fermijevi nivoi dolazi do prijelaza naboja na granici faza elektroda/elektrolit. Redistribucija naboja dovodi do savijanja vrpca, a potencijal poluvodiča savijenih vrpca se razlikuje od potencijala poluvodiča ravnih vrpca. Tijekom osvjetljenja nastaju parovi elektron/šupljina koji kompenziraju neravnotežno stanje naboja na površini elektrode pri čemu se vrpce poravnavaju te potencijal poprima negativniju vrijednost. Promjena potencijala prema negativnijim vrijednostima karakteristika je n-tipa poluvodiča. U svim ispitivanjima provedenim u ovom radu došlo je do pomaka potencijala prema negativnijim vrijednostima nakon osvjetljenja elektrode. Na slikama 71. i 72. dane su strukture organskih spojeva koji su korišteni tijekom provedbe ispitivanja.

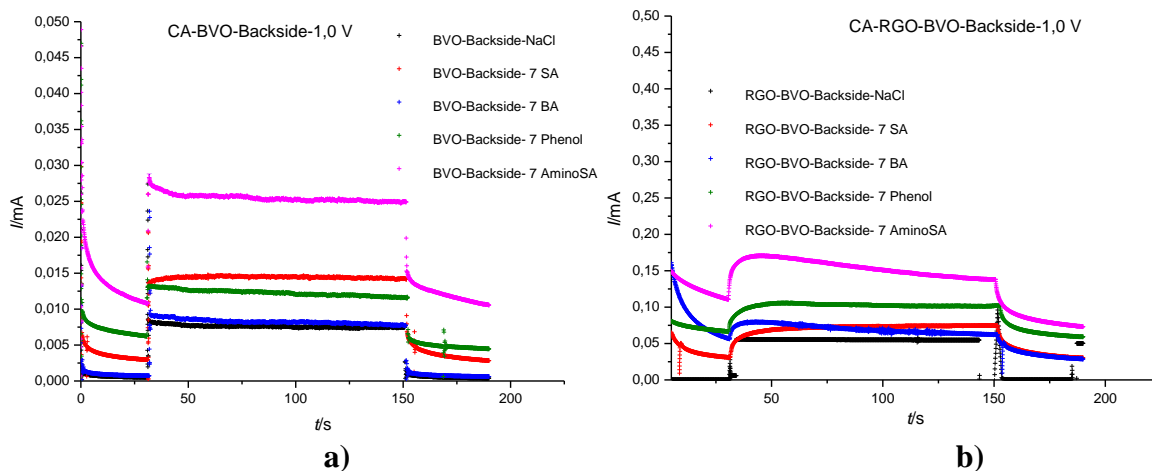


Slika 72. Struktura a) salicilne kiseline, b) aminosalicilne kiseline c) benzojeve kiseline i d) fenola

Organski spojevi koji u svojoj strukturi imaju nadomjesnu skupinu koja donira elektron u aromatskom prstenu, pokazale su se kao bolje sredstvo za uklanjanje fotogeneriranih šupljina, odnosno rezultirale su znatno boljom PEC aktivnošću. Prethodno navedeno karakterizira aminosalicilnu i salicilnu kiselinu, čije su vrijednosti ispitivanih parametara mnogo bolje od ostalih organskih spojeva koji su bili primjenjeni tijekom ispitivanja. Nasuprot tome organski spojevi s elektron akceptorkom skupinom, poput benzojeve kiseline u vrlo maloj mjeri sprječavaju rekombinaciju fotogeneriranih parova elektron/šupljina, što rezultira lošom fotoelektrokatalitičkom učinkovitošću.

Ispitivanja provedena uz rGO/BVO elektrode pokazale su znatno sporiji porast potencijala nakon prestanka zračenja što ukazuje da je u ovom slučaju usporena rekombinaciju parova elektron i šupljina što će pozitivno utjecati na fotokatalitička svojstva ovog materijala. Ovo ponašanje je zapaženo u prisustvu i bez prisustva organske tvari. Osim toga uočeno je da je stabilizacija potencijala otvorenog kruga nakon osvjetljenja u ovom slučaju izrazito spora pa se pri osvjetljenju ne postiže stabilan potencijal što je bio slučaj kod BVO elektroda. Iz toga se može zaključiti da je nastajanje parova elektron/šupljina sporo.

Metodom kronoamperometrije dobiveni su grafički prikazi ovisnosti struje o vremenu pri potencijalima od 0,65 V i 1,0 V. BVO i rGO-BVO elektrode za vrijeme provedbe navedene analize bile su neosvjetljene trideset sekundi, potom se uključila LED lampa, pri čemu su bile osvjetljene dvije minute, nakon čega se ispitivanje nastavilo u mraku. Kod obje elektrode uočeno je da se stabilniji odzivi struja javljaju pri potencijalu od 1,0 V. Isto tako rGO-BVO elektroda posjeduje određenu gustoću struje u mraku što se vidi iz grafičkih prikaza (na slikama 56. - 59.) upravo zato što posjeduje dobru električnu vodljivost za razliku od BVO i zato što dolazi do nabijanja dvosloja na površini reduciranog grafenovog oksida .



Slika 73. Grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za a) BVO i b) rGO-BVO elektrode u 0,1 M otopini NaCl-a i otopinama aminosalicilne, salicilne i benzojeve kiseline te otopini fenola masenih koncentracija 7 mgL^{-1} pri potencijalima od 1,0 V.

Iz grafičkih prikaza na slici 73. vidljivo je da u otopini aminosalicilne kiseline pri potencijalu od 1,0 V kod obje elektrode dolazi do učinkovitijeg razdvajanja para elektron/šupljina, nego što je to slučaj o ostalim otopinama pri istim masenim koncentracijama. Samim time otpor prijenosu nositelja naboja je manji.

6. Zaključak

U ovome radu ispitana su fotoelektrokatalitička (PEC) svojstva BVO i rGO-BVO elektroda, koje su pripravljene na način da je BVO ili rGO-BVO nanosen u obliku tankog filma na FTO. Ispitivanje je provedeno u prisutnosti različitih organskih spojeva masenih koncentracija 35 mgL^{-1} , 7 mgL^{-1} i 14 mgL^{-1} , čija je primarna uloga u PEC sustavu da odvede fotogenerirane šupljine, kako bi se smanjila njihova rekombinacija s fotogeneriranim elektronima. Organski spojevi koji u svojoj strukturi imaju nadomjesnu skupinu koja donira elektron u aromatskom prstenu, pokazale su se kao bolje sredstvo za uklanjanje fotogeneriranih šupljina, odnosno rezultirale su znatno boljom PEC aktivnošću. Prethodno navedeno karakterizira aminosalicilnu i salicilnu kiselinu, čije su vrijednosti ispitivanih parametara mnogo bolje od ostalih organskih spojeva koji su korišteni tijekom ispitivanja. Nasuprot tome organski spojevi s elektron akceptorkom skupinom, poput benzojeve kiseline u vrlo maloj mjeri sprječavaju rekombinaciju fotogeneriranih parova elektron-šupljina, što rezultira lošom fotoelektrokatalitičkom učinkovitošću. S obzirom da je svaka otopina priređena pri tri različite vrijednosti masenih koncentracija, dobiveno je da otopine masenih koncentracija 7 mgL^{-1} daju najbolje odazive. Na temelju elektrokemijskih metoda karakterizacije koje su primjenjene tijekom provedbe samog rada došlo se do zaključka da reducirani grafenov oksid značajno poboljšava PEC aktivnost bizmutova vandata te povećava gustoću struje više od deset puta.

7. Simboli i kratice

A – površina elektrode, m^2

C – kapacitet, F

C_{dl} – kapacitet elektrokemijskog dvosloja, F

d – površina elektrode, m

e – električni naboj elektrona, Ev

E – potencijal, V

E_{kon} – konačni potencijal, V

$E_{poč}$ – početni potencijal

f – frekvencija, Hz

I – struja, A

k_B – Boltzmanova konstanta, eVK^{-1}

N_D – gustoća nosioca naboja, Cm^{-1}

Q – naboj, C

R - otpor, Ω

R_{ct} – otpor prijelazu naboja, Ω

R_{el} – otpor elektrolita, Ω

T – temperatura, K

t – vrijeme, s

Z - impedancija, Ω

ω - kutna frekvencija, Hz

ε - dielektrična konstanta, Fm^{-1}

ε_0 - dielektrična konstanta vakuuma, Fm^{-1}

BVO – bizmutov vanadat

CB – vodljiva vrpca

CV-ciklička voltometrija

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

GO – grafenov oksid

OCP – potencijal otvorenog kruga

PEC – elektrokemijski oksidacijski procesi

RGO – reducirani grafenov oksid

VB – vodljiva vrpca

ZKE – zasićena kalomel elektroda

8. Literatura

- [1] P. O. Ukaogo, U. Ewuzie, C. V. Onwuka, *Microorganisms for Sustainable Environment and Health, Environmental pollution: causes, effects, and the remedies*, Elsevier 21 (2020) 419-429.
- [2] S. Garcia-Segura, E. Brillas, *Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 31 (2017) 2-7.
- [3] D. Cao, Y. Wang, X. Zhao, *Combination of photocatalytic and electrochemical degradation of organic pollutants from water*. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 6 (2017) 78–84.
- [4] S. Garcia-Segura, E. Brillas, *Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 31 (2017) 1–35.
- [5] M. Metikoš Huković, *Interna skripta FKIT-a, Elektrokemija*, 9-22.
- [6] https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/materijali_poluvodici.pdf (pristup 10. svibnja 2021.)
- [7] M. R. Shenoy, *Semiconductor Optoelectronics*, NPTEL , IIT Delhi
- [8] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril and K. S. Kim, *Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications*, *Chem. Rev.* 112 (2012) 6156-6214.
- [9] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *The chemistry of graphene oxide*, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228-241.
- [10] T. Soltani, A. Tayyebi, & BK Lee, *Efficient promotion of charge separation with reduced graphene oxide (rGO) in BiVO₄/rGO photoanode for greatly enhanced photoelectrochemical water splitting*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 185 (2018) 325–332.
- [11] <https://slidetodoc.com/bi-vo-4-and-wo-3-nanophotocatalysts-watersplitting-2/> (pristup 15. svibnja 2021.)
- [12] <https://www.graphene-info.com/reduced-graphene-oxide-introduction> (pristup 15. svibnja 2021.)
- [13] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589965119300042> (pristup 15. svibnja 2021.)
- [14] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications* (2 ed.), Wiley (2000).

- [15] R. S. Nicholson, I. Shain, Theory of Stationary Electrode Polarography, Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems, *Analytic Chemistry* 36 (4) (1964) 707-726.
- [16] S. Martinez, *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, predavanje, FKIT* (2015)
- [17] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, Evaluation of Organic Coating with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Gamry Instruments (2004)
- [18] A. S. Bondarenko, G. A. Ragoisha, Variable Mott-Schottky plots acquisition by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy, *J. Solid State Electrochem.* 4 (2005) 1-4.
- [19] D. Cibrev, PhD Thesis, Photoelectrocatalytic and photoelectrochromic properties of composite nanostructured metal oxide films, University of Alicante (2019) 52-60.
- [20] A. Lutvica, *Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2015.*
- [21] F. Karim Sahrani, M. Aziz, Z. Ibrahim, A. Yahya, Open Circuit Potential Study in Environment Containing Marine Sulphate-Reducing Bacteria 43 (2008) 359-364.
- [22] E. Ayranci, B.E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* 513 (2001) 100.
- [23] O.A. O'Connor, L.Y. Young, *Environ. Toxicol. Chem.* 8 (1989) 853.
- [24] Q. Zhang, J. Zhu, Y. Wang, J. Feng, W. Yana, Hao Xu, Electrochemical assisted photocatalytic degradation of salicylic acid with highly ordered TiO₂ nanotube electrodes, *Applied Surface Science* 308 (2014) 161-169.
- [25] Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, G. Shi, L. Jin, Photoelectrochemical oxidation behavior of methanol on highly ordered TiO₂ nanotube array electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 610 (2007) 179-185.
- [26] T. Lv, H. Wang, W. Hong, P. Wang, L. Jia, In situ self-assembly synthesis of sandwich-like TiO₂ /reduced graphene oxide/LaFeO₃ Z-scheme ternary heterostructure towards enhanced photocatalytic hydrogen production. *Mol. Catal.* 475 (2019)110497.
- [27] A. Iwase, Y. H. Ng, Y. Ishiguro, A. Kudo, R. Amal, Reduced Graphene Oxide as a Solid-State Electron Mediator in Z-Scheme Photocatalytic Water Splitting under Visible Light. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11054–11057.
- [28] L.V. Taveira, A. A. Sagues, J. M. Macak and P. Schmuki, Impedance Behaviour of TiO₂ Nanotubes Formed by Anodization in NaF Electrolytes, *The Electrochemical Society* 155 (2008) C293-C302.