Elektrokemijska sinteza WO3 i njegova primjena u fotoelektrokemijskom procesu razgradnje farmaceutika

Stjepanović, Karla

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:149:465484

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**

FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Karla Stjepanović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, veljača 2024.

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

Kandidatkinja **Karla Stjepanović**

Predala je izrađen završni rad dana: 20. veljače 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
izv. prof. dr. sc. Jozefina Katić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 23. veljače 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ
KEMIJA I INŽENJERSTVO MATERIJALA

Karla Stjepanović

ELEKTROKEMIJSKA SINTEZA WO_3 I NJEGOVA PRIMJENA U FOTOELEKTROKEMIJSKOM PROCESU RAZGRADNJE FARMACEUTIKA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: znanstveno-nastavno radno mjesto, prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Članovi ispitnog povjerenstva:
znanstveno-nastavno radno mjesto, prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
znanstveno-nastavno radno mjesto, izv. prof. dr. sc. Jozefina Katić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
znanstveno-nastavno radno mjesto, doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zagreb, veljača 2024.

Zahvaljujem svojoj mentorici redovitoj profesorici prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na predloženoj temi rada te pruženom znanju i stručnim savjetima tijekom pisanja ovog rada.

Također, zahvaljujem asistentici – doktorandici mag.appl.chem. Gabrijeli Radić na izdvojenom vremenu, pomoći i strpljenju tijekom provedbe eksperimentalnog dijela ovog rada.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je izraditi FTO/WO_3 elektrode, elektrokemijskom sintezom WO_3 fotokatalizatora te okarakterizirati izrađene FTO/WO_3 elektrode raznim elektrokemijskim tehnikama. Elektrokemijska sinteza WO_3 fotokatalizatora provedena je redukcijom peroksovolframove kiseline. Karakterizacija izrađenih FTO/WO_3 elektroda provedena je praćenjem potencijala otvorenog kruga, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, Mott-Schottky analizom, linearnom polarizacijom i kronoamperometrijom. Karakterizacije izrađenih FTO/WO_3 elektroda provedene su u 0,5 mol dm^{-3} elektrolitnoj otopini Na_2SO_4. Osvjetljenje FTO/WO_3 elektroda provedeno je primjenom LED lampe. Nadalje, drugi cilj ovog rada bio je odrediti djelotvornost razgradnje farmaceutika amoksicilina fotoelektrokemijskim procesom uz izrađenu FTO/WO_3 elektrodu. Dobiveni rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda pokazali su da je fotoaktivnost najveća kod *Elektrode 2*, a najmanja kod *Elektrode 1*. Stoga je razgradnja farmaceutika amoksicilina fotoelektrokemijskim procesom provedena pomoću *Elektrode 2*. Fotoelektrokemijski proces se odvijao pri 0,8 V, tijekom 90 minuta u 0,1 mmol dm^{-3} otopini amoksicilina u 0,1 mmol dm^{-3} elektrolitnoj otopini Na_2SO_4. Djelotvornost razgradnje farmaceutika amoksicilina fotoelektrokemijskim procesom određena je HPLC analizom te je iznosila 87,41%.

Ključne riječi: elektrokemijska sinteza, fotokatalizator, volframov (VI) oksid, fotoelektrokemijski proces, farmaceutik

ABSTRACT

The aim of this study was to prepare FTO/WO_3 electrodes by electrochemical synthesis of WO_3 photocatalyst and to characterize the prepared FTO/WO_3 electrodes using various electrochemical techniques. Electrochemical synthesis of WO_3 photocatalyst was carried out by reduction of peroxotungstic acid. The characterization of prepared FTO/WO_3 electrodes was performed by the open circuit potential measurement, electrochemical impedance spectroscopy, Mott-Schottky analysis, linear polarization and chronoamperometry. The characterizations of prepared FTO/WO_3 electrodes were carried out in 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 electrolyte solution. The FTO/WO_3 electrodes were illuminated using an LED lamp. Furthermore, another aim of this study was to determine the degradation efficiency of amoxicillin pharmaceutical in the photoelectrochemical process using the prepared FTO/WO_3 electrode. The obtained results for characterization of the FTO/WO_3 electrodes indicated that the photoactivity is highest for *Electrode 2* and lowest for *Electrode 1*. Therefore, the degradation of the amoxicillin pharmaceutical in the photoelectrochemical process was carried out using *Electrode 2*. The photoelectrochemical process was carried out at 0.8 V for 90 minutes in a 0.1 mmol dm^3 amoxicillin solution in 0.1 mmol dm^3 Na_2SO_4 electrolyte solution. The degradation efficiency of amoxicillin pharmaceutical in the photoelectrochemical process was determined by HPLC analysis and amounted to 87.41%.

Key words: electrochemical synthesis, photocatalyst, tungsten (VI) oxide, photoelectrochemical process, pharmaceutical

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
   2.1. Važnost obrade otpadnih voda 2
   2.2. Farmaceutici u otpadnim vodama 3
   2.3. Klasifikacija metoda obrade otpadnih voda 3
      2.3.1. Napredni oksidacijski procesi 4
   2.4. Vodiči, poluvodiči i izolatori 5
      2.4.1. Intrinzični poluvodiči 8
      2.4.2. Ekstrinzični poluvodiči 10
      2.4.3. Fenomen savijanja energijskih vrpci na granici faza poluvodič/elektrolit 13
   2.5. Fotoelektrokemijski proces 16
      2.5.1. Mehanizam fotoelektrokemijskog procesa 17
      2.5.2. Poluvodički fotokatalizatori 18
   2.6. Volframov (VI) oksid, WO_3 19
   2.7. Elektrokemijske tehnike 20
      2.7.1. Praćenje potencijala otvorenog kruga 20
      2.7.2 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 21
      2.7.3. Mott-Schottky analiza 24
      2.7.4. Linearna polarizacija 26
      2.7.5. Kronoamperometrija 28
   2.8. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) 30
3. EKSPERIMENTALNI DIO 33
   3.1. Kemikalije 33
   3.2. Aparatura 33
   3.3. Izrada FTO/WO_3 elektroda 34
      3.3.1. Izrada FTO staklenih supstrata 34
      3.3.2. Priprema peroksovolframove kiseline, $H_2W_2O_{11}$ 35
      3.3.3. Elektrokemijska sinteza WO_3 fotokatalizatora 37
   3.4. Karakterizacija FTO/WO_3 elektroda elektrokemijskim tehnikama 39
      3.4.1. Karakterizacija FTO/WO_3 elektroda praćenjem potencijala otvorenog kruga 40

3.4.2. Karakterizacija FTO/WO_3 elektroda elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom 40
3.4.3. Karakterizacija FTO/WO_3 elektroda Mott-Schottky analizom 41
3.4.4. Karakterizacija FTO/WO_3 elektroda linearnom polarizacijom 41
3.4.5. Karakterizacija FTO/WO_3 elektroda kronoamperometrijom 41
3.5. Fotoelektrokemijski proces razgradnje farmaceutika amoksicilina 41
3.6. HPLC analiza djelotvornosti razgradnje farmaceutika amoksicilina fotoelektrokemijskim procesom 42
4. REZULTATI 44
4.1. Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda elektrokemijskim tehnikama 44
4.1.1. Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda praćenjem potencijala otvorenog kruga 44
4.1.2. Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom 45
4.1.3. Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda Mott-Schottky analizom 46
4.1.4. Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda linearnom polarizacijom 48
4.1.5. Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda kronoamperometrijom 50
4.2. Rezultati HPLC analize djelotvornosti razgradnje farmaceutika amoksicilina fotoelektrokemijskim procesom 51
5. RASPRAVA 53
6. ZAKLJUČAK 59
7. POPIS SIMBOLA I KRATICA 60
8. LITERATURA 63

1. UVOD

U današnje vrijeme, trend proizvodnje i upotrebe farmaceutika doživljava porast. Razlozi porasta navedenog trenda su mnogobrojni te uključuju globalno povećanje broja stanovništva, povećanje udjela starijeg stanovništva u razvijenim zemljama, povećanje dostupnosti zdravstvene zaštite i ubrzani moderan način života, koji podrazumijeva manjak fizičke aktivnosti i konzumiranje brze hrane. Unatoč brojnim prednostima porasta trenda proizvodnje i upotrebe farmaceutika, jedna od glavnih mana je povećanje udjela farmaceutskih onečišćivala u otpadnim vodama. Stoga se u današnje vrijeme istražuju nove metode obrade otpadnih voda, kojima će se farmaceutska onečišćivala uspješno ukloniti.

Neke od novih metoda obrade otpadnih voda, koje su se pokazale djelotvornima za uklanjanje farmaceutskih onečišćivala, su napredni oksidacijski procesi. Naprednim oksidacijskim procesima, farmaceutska onečišćivala uklanjaju se iz otpadnih voda oksidacijskom razgradnjom pomoću jakog oksidacijskog sredstva – hidroksilnog radikala. Budući da u novije vrijeme postoji težnja za prijelazom na obnovljive izvore energije, jedna vrsta naprednih oksidacijskih procesa posebno je zanimljiva zbog korištenja obnovljivih izvora energije, a to je fotoelektrokemijski proces. Odvijanje fotoelektrokemijskog procesa uključuje pobuđivanje fotokatalizatora energijom elektromagnetskog zračenja, pa se istražuju fotokatalizatori koji se mogu pobuditi energijom elektromagnetskog zračenja sunčevog spektra, koja predstavlja obnovljivi izvor energije. WO_3 je materijal koji se može pobuditi vidljivom svjetlošću, koja predstavlja veliki udio sunčevog spektra elektromagnetskog zračenja, zbog čega se ističe kao obećavajući materijal za izradu fotokatalizatora.

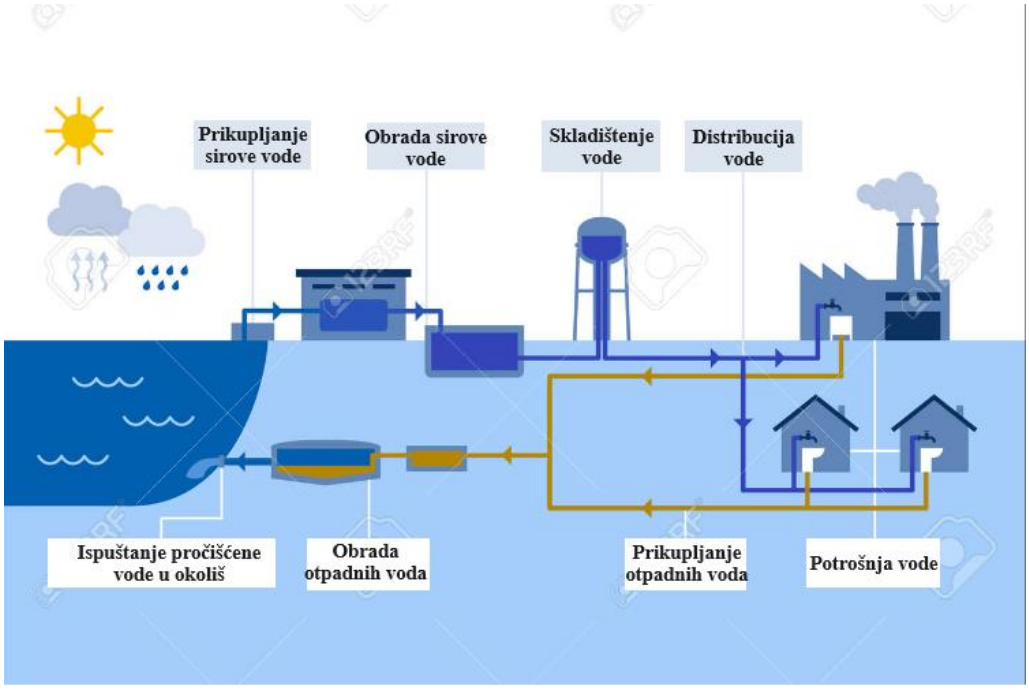
Svrha ovog rada je ispitivanje fotokatalitičkih svojstava sloja WO_3 fotokatalizatora koji je sintetiziran elektrokemijskim putem te istraživanje njegove fotoelektrokemijske aktivnosti u razgradnji farmaceutika. Fotokatalitička svojstva sloja WO_3 fotokatalizatora ispitana su raznim elektrokemijskim tehnikama, a njegova fotoelektrokemijska aktivnost u razgradnji farmaceutika istražena je provedbom razgradnje farmaceutika amoksicilina fotoelektrokemijskim procesom, uz WO_3 kao fotokatalizator.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Važnost obrade otpadnih voda

Voda je važan prirodni resurs, koji se koristi u različitim područjima ljudske djelatnosti, npr. u kućanstvu, u industrijama, u poljoprivredi, u proizvodnji električne energije itd. Različita područja primjene vode zahtijevaju različita svojstva vode, koja su definirana njenom kvalitetom. Međutim, voda tijekom primjene mijenja svoja svojstva, odnosno kvaliteta joj se smanjuje. Promjena svojstava vode najčešće je posljedica onečišćenja vode različitim onečišćivalima. Voda čija svojstva su promijenjena, primjenom u nekom području ljudske djelatnosti te čija daljnja primjena ili vraćanje u okoliš nije dozvoljeno bez prethode obrade, naziva se otpadna voda. Budući da otpadne vode sadrže različita onečišćivala, njihova daljnja primjena ili vraćanje u okoliš bez prethode obrade mogu imati negativne posljedice na zdravlje ljudi, životinja i biljaka koje žive u tom okolišu. Stoga se obrada otpadnih voda provodi u sklopu urbanog vodnog sustava. [1,2]

Urbani vodni sustav je sustav kojim se osigurava opskrba naselja vodom te obrada i odvodnja otpadnih voda. Na slici 2.1. shematski je prikazan urbani vodni sustav.



Slika 2.1. Shematski prikaz urbanog vodnog sustava [3]

Opskrba naselja vodom provodi se prikupljanjem i obradom sirove vode u odgovarajućim postrojenjima. Sirova voda je voda koja nije prošla proces obrade, uklanjanjem onečišćivala. Takva voda ne zadovoljava zahtjeve kvalitete većine područja primjene. Obrada sirove vode provodi se s ciljem postizanja željene kvalitete vode, odnosno kvalitete vode potrebne za primjenu u određenom području ljudske djelatnosti. Obrađena voda se sustavom za distribuciju vode dostavlja do potrošača. Voda se primjenom od strane potrošača onečišćuje, odnosno mijenjaju joj se svojstva i kvaliteta. Voda smanjene kvalitete nije sigurna za daljnju upotrebu niti za ispuštanje u okoliš, pa zahtijeva dodatnu obradu. Prikupljanje i obrada otpadnih voda provodi se u odgovarajućim postrojenjima. Obradom otpadnih voda mora se postići kvaliteta sirove vode. Takve obrađene otpadne vode ispuštaju se natrag u okoliš. [4,5]

2.2. Farmaceutici u otpadnim vodama

Farmaceutici su kemijski spojevi koji se primjenjuju u medicinske svrhe, odnosno u svrhe prevencije, tretiranja i liječenja oboljenja. U današnje vrijeme, onečišćenje voda farmaceuticima predstavlja rastući ekološki problem. Uzrok toga je porast proizvodnje i upotrebe farmaceutika u posljednjih nekoliko desetljeća, koji nije popraćen odgovarajućom obradom otpadnih voda, onečišćenih farmaceuticima. Naime, faramaceutici su otporni na konvencionalne metode razgradnje onečišćivala, pa iz procesa obrade otpadnih voda mogu izaći nepromijenjeni. Farmaceutici dospijevaju u vodeni okoliš ispuštanjem onečišćenih otpadnih voda iz bolnica, farmaceutskih postrojenja i domaćinstava u isti. Farmaceutici prisutni u vodenom okolišu mogu imati genotoksična, mutagena, teratogena i mnoga druga negativna djelovanja na ljude, životinje i biljke. Npr. ispuštanje otpadnih voda onečišćenih antibioticima u vodeni okoliš može dovesti do evolucije bakterija, razvijanjem gena za rezistenciju na prisutne antibiotike. Zbog toga je nužno istraživanje i razvoj novih metoda obrade otpadnih voda, koje omogućavaju uspješnu degradaciju farmaceutskih onečišćivala. Napredni oksidacijski procesi su se zasada pokazali kao najuspješniji za tu svrhu. [6]

2.3. Klasifikacija metoda obrade otpadnih voda

Proces obrade otpadnih voda sastoji se od četiri razine, koje uključuju preliminarnu, primarnu, sekundarnu i tercijarnu razinu. Preliminarna razina obrade otpadnih voda provodi se sitima, kojima se uklanjaju veći objekti, koji bi mogli oštetiti procesnu opremu ili začepiti cijevi procesne opreme. Primjeri takvih objekata su plutajući drveni štapovi i tekstilni otpad. Primarna razina obrade otpadnih voda provodi se u sedimentacijskim komorama, u kojima sedimentira dio suspendiranih čvrstih čestica i organskih tvari. Sekundarnom razinom obrade otpadnih voda uklanja se većina biorazgradivih organskih tvari, biorazgradnjom pomoću bakterija. Također, na ovoj razini obrade otpadnih voda provodi se dezinfekcija klorom. Tercijarna razina obrade otpadnih voda provodi se filtrima ili mikrositima, kojima se uklanjaju zaostale suspendirane čvrste čestice, koje nisu biorazgradive. [7,8]

Četiri razine obrade otpadnih voda, koje sačinjavaju cjelokupan proces obrade otpadnih voda, sastoje se od individualnih procesa. Ti individualni procesi nazivaju se jedinične operacije. Jedinične operacije mogu biti fizikalne, kemijske i biološke. Fizikalne jedinične operacije su jedinične operacije kojima se onečišćivala uklanjaju djelovanjem fizikalnih sila. U fizikalne jedinične operacije ubrajaju se prosijavanje, filtracija, sedimentacija, floatacija, flokulacija i adsorpcija. Kemijske jedinične operacije su jedinične operacije kojima se onečišćivala uklanjaju djelovanjem neke dodane kemikalije ili odvijanjem kemijskih reakcija. U kemijske jedinične operacije ubrajaju se kemijska koagulacija, precipitacija, oksidacija, napredni oksidacijski procesi, fotoliza i neutralizacija. Biološke jedinične operacije su jedinične operacije kojima se onečišćivala uklanjaju odvijanjem procesa biorazgradnje, pomoću mikroorganizama. Biološkim jediničnim operacijama najčešće se uklanjaju biorazgradiva organska onečišćivala. Preliminarna i primarna razina obrade otpadnih voda provode se uglavnom fizikalnim jediničnim operacijama. Sekundarna razina obrade otpadnih voda provodi se uglavnom kemijskim i biološkim jediničnim operacijama. Tercijarna razina obrade otpadnih voda može sadržavati sve tri vrste jediničnih operacija. [9,10]

2.3.1. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi su kemijske jedinične operacije, kojima se onečišćivala uklanjaju iz otpadnih voda oksidacijskim djelovanjem hidroksilnog radikala (HO•). Napredni oksidacijski procesi razlikuju se od jednostavne oksidacije, po vrsti primijenjenog oksidacijskog sredstva. Oksidacijska sredstva koja se primjenjuju u jednostavnoj oksidaciji su: ozon (O_3), vodikov peroksid (H_2O_2), permanganatni ion (MnO_4^-), klorov dioksid (ClO_2),

hipokloritna kiselina (HOCl) i kisik (O_2). Navedena oksidacijska sredstva moguće je poredati po jakosti oksidacijskog djelovanja, što je prikazano jednadžbom (2.1).

$$HO\cdot > O_3 > H_2O_2 > HOCl > ClO_2 > MnO_4^- > O_2 \quad (2.1)$$

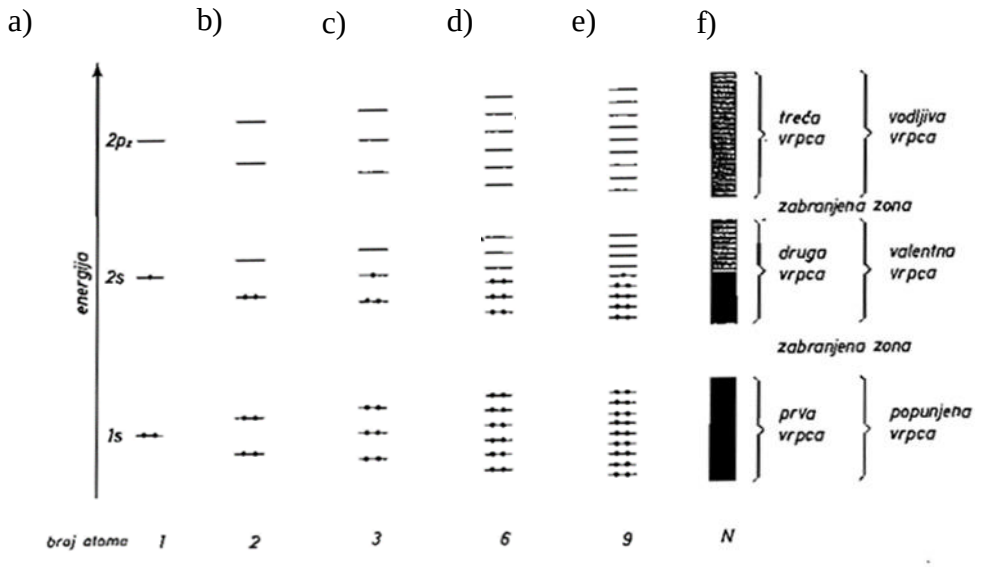
Iz jednadžbe (2.1) vidljivo je da je hidroksilni radikal (HO•) najjače oksidacijsko sredstvo. Najjače oksidacijsko djelovanje hidroksilnog radikala objašnjivo je postojanjem nesparenog valentnog elektrona atoma kisika. Taj nespareni valentni elektron je nestabilan, pa čini hidroksilni radikal vrlo reaktivnim. Što je oksidacijsko sredstvo jače, veća je vjerojatnost oksidacije nekog redukcijskog sredstva. Stoga je naprednim oksidacijskim procesima moguće iz otpadnih voda ukloniti onečišćivala koja nije moguće ukloniti jednostavnom oksidacijom. Napredni oksidacijski procesi najčešće se primjenjuju za oksidacijsku razgradnju male količine organskih onečišćivala, zaostalih nakon nepotpune oksidacijske razgradnje jednostavnom oksidacijom. [11]

2.4. Vodiči, poluvodiči i izolatori

Čvrste tvari dijele se s obzirom na sposobnost provođenja električne struje pri sobnoj temperaturi na vodiče, poluvodiče i izolatore. Vodiči su čvrste tvari, koje pri sobnoj temperaturi imaju sposobnost provođenja električne struje. Izolatori su čvrste tvari, koje pri sobnoj temperaturi nemaju sposobnost provođenja električne struje. Poluvodiči su čvrste tvari, čija je sposobnost provođenja električne struje pri sobnoj temperaturi između vodiča i izolatora. [12]

Paulijev princip isključenja nalaže da svaki elektron u atomu mora posjedovati jedinstvenu kombinaciju sva četiri kvantna broja, odnosno da pojedina atomska orbitala može primiti najviše dva elektrona, što je prikazano slikom 2.2. a). Približavanjem dvaju ili više istovrsnih atoma na udaljenost koja odgovara duljini kemijske veze, dolazi do međudjelovanja tih atoma. Budući da Paulijev princip isključenja mora biti zadovoljen, dolazi do cijepanja atomskih orbitala. Ako je u međudjelovanju N istovrsnih atoma, cijepanjem N istovrsnih atomskih orbitala nastaje N molekulskih orbitala, , što je prikazano slikom 2.2. b), c), d) i e). Što je N veći broj, cijepanjem istovrsnih atomskih orbitala, nastaje veći broj molekulskih orbitala. Nadalje, što je veći broj molekulskih orbitala, nastalih cijepanjem istovrsnih atomskih orbitala, molekulske orbitale su bliskijih energija. U

graničnom slučaju, energije molekulskih orbitala toliko su bliske da dolazi do njihova preklapanja, pa nastaje kontinuum molekulskih orbitala. Kontinuum molekulskih orbitala, nastalih cijepanjem istovrsnih atomskih orbitala, naziva se energijska vrpca, što je prikazano slikom 2.2. f).



Slika 2.2. Shematski prikaz dozvoljenih energijskih stanja elektrona u sustavu a) jednog, b) dva, c) tri, d) šest, e) devet i f) *N* istovrsnih atoma [13]

Najviša djelomično ili potpuno popunjena energijska vrpca naziva se valentna vrpca. Najniža potpuno prazna energijska vrpca naziva se vodljiva vrpca. Energijske vrpce međusobno su odijeljene zabranjenim zonama, koje predstavljaju nedozvoljena energijska stanja elektrona. [12,13,14]

Električna struja definira se kao usmjereni tok slobodnog električnog naboja u primijenjenom električnom polju. Iz navedene definicije proizlazi da je preduvjet za provođenje električne struje postojanje slobodnih ili vodljivih elektrona, odnosno postojanje praznih energijskih stanja u koja elektroni mogu prijeći. Brillouinova teorija elektronske vrpce čvrstih tvari objašnjava električnu vodljivost vodiča, poluvodiča i izolatora. [13,14]

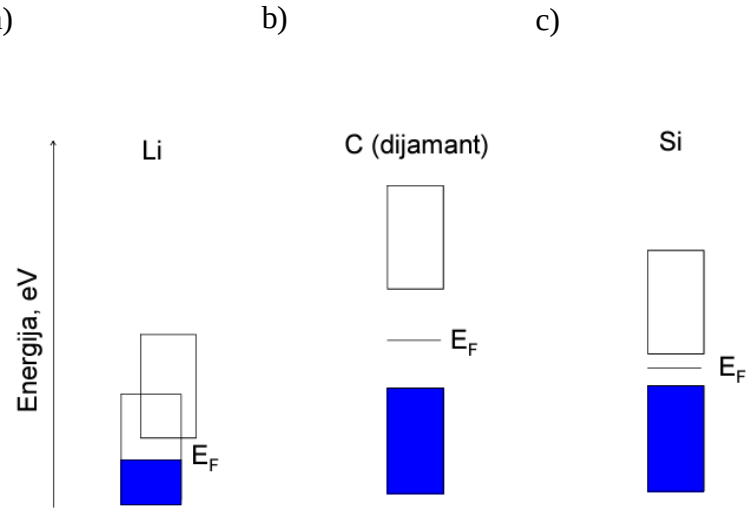
Vodiči su čvrste tvari, koje posjeduju djelomično popunjenu valentnu vrpcu. Djelomično popunjena valentna vrpca vodiča, preklapa se sa potpuno praznom vodljivom vrpcom. Shematski prikaz valentne i vodljive vrpce vodiča vidljiv je na slici 2.3. a). Djelomično popunjena valentna vrpca sadrži prazna energijska stanja u koja mogu prijeći elektroni

popunjenih energijskih stanja. Zbog preklapanja djelomično popunjene valentne vrpce i potpuno prazne vodljive vrpce, elektroni popunjenih energijskih stanja valentne vrpce mogu prelaziti u prazna energijska stanja vodljive vrpce. Time se dodatno povećava mogućnost kretanja elektrona, a posljedično i električna vodljivost vodiča. Suprotno tome, električna vodljivost vodiča opada s porastom temperature. Pad električne vodljivosti vodiča s porastom temperature, objašnjiv je time što se s porastom temperature pojačavaju vibracije atoma u kristalnoj rešetki vodiča. Pojačane vibracije atoma u kristalnoj rešetki vodiča za posljedicu imaju otežano gibanje slobodnih elektrona i manju električnu vodljivost vodiča. [12,13,14]

Izolatori su čvrste tvari, koje posjeduju potpuno popunjenu valentnu vrpcu. Potpuno popunjena valentna vrpca izolatora, odvojena je od potpuno prazne vodljive vrpce zabranjenom zonom. Pri sobnoj temperaturi, energija zabranjene zone izolatora veća je od termičke energije elektrona. Zbog toga je pri sobnoj temperaturi onemogućen prijelaz elektrona iz potpuno popunjene valentne vrpce u potpuno praznu vodljivu vrpcu. Iz navedenoga proizlazi da izolatori pri sobnoj temperaturi nisu električki vodljivi. Izolatori bi mogli biti električki vodljivi pri temperaturama na kojima bi termička energija elektrona nadmašila energiju zabranjene zone. Međutim, zbog velike energije zabranjene zone izolatora to bi se odvilo pri vrlo visokim temperaturama. [12,13,14]

Poluvodiči su čvrste tvari, koje posjeduju potpuno popunjenu valentnu vrpcu. Potpuno popunjena valentna vrpca poluvodiča, odvojena je od potpuno prazne vodljive vrpce zabranjenom zonom. Međutim, energija zabranjene zone poluvodiča, znatno je manja od energije zabranjene zone izolatora. Npr. energija zabranjene zone poluvodiča silicija iznosi oko 1,1 eV, a energija zabranjene zone izolatora dijamanta iznosi oko 7 eV. Navedena razlika u energiji zabranjenih zona dijamanta i silicija shematski je prikazana na slici 2.3. b) i c). Pri sobnoj temperaturi, energija zabranjene zone poluvodiča veća je od prosječne termičke energije elektrona. Unatoč tome, vrlo mali postotak elektrona posjeduje termičku energiju, potrebnu za prijelaz iz potpuno popunjene valentne vrpce u potpuno praznu vodljivu vrpcu. Iz navedenoga proizlazi da poluvodiči pri sobnoj temperaturi bolje vode električnu struju od izolatora, a slabije od vodiča. Porastom temperature, raste prosječna termička energija elektrona, pa sve veći broj elektrona posjeduje termičku energiju potrebnu za prijelaz preko zabranjene zone. Postoje i drugi načini dovođenja energije elektronima valentne vrpce. Jedan od načina je ekscitacija elektrona valentne vrpce fotonima elektromagnetskog zračenja, čija je energija jednaka ili veća od energije zabranjene zone. Takva električna vodljivost naziva se

fotovodljivost. Također, električnu vodljivost poluvodiča moguće je povećati dodavanjem malih količina nečistoća. S obzirom na to sadrže li poluvodiči malu količinu nečistoća ili ne, dijele se na intrinzične i ekstrinzične poluvodiče. [12,13,14]



Slika 2.3. Shematski prikaz valentne i vodljive vrpce a) vodiča (npr. litija), b) izolatora (npr. dijamanta) i c) poluvodiča (npr. silicija) [12]

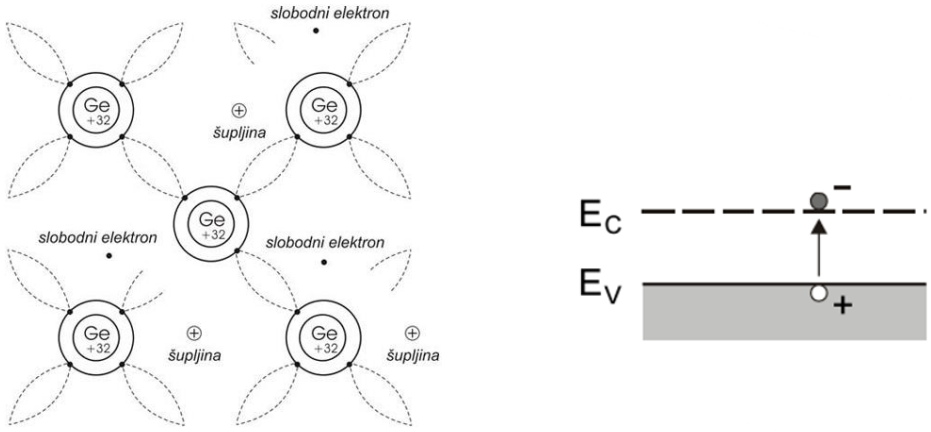
2.4.1. Intrinzični poluvodiči

Intrinzični poluvodiči su poluvodiči sastavljeni od jedne vrste atoma. Električna vodljivost intrinzičnih poluvodiča ovisi o termičkoj energiji elektrona potpuno popunjene valentne vrpce. Termička energija elektrona potpuno popunjene valentne vrpce mora biti jednaka ili veća od energije zabranjene zone, kako bi elektroni preko nje mogli prijeći u praznu vodljivu vrpcu i postati vodljivi. [16]

Silicij i germanij najpoznatiji su intrinzični poluvodiči. Atomi silicija i germanija su elementi 14. skupine, pa posjeduju četiri valentna elektrona. Sva četiri valentna elektrona su vezna, odnosno sudjeluju u stvaranju kovalentnih veza sa susjednim atomima. Budući da su vezni elektroni lokalizirani u kovalentnim vezama, ne mogu sudjelovati u vođenju električne struje. Odsustvo slobodnih ili veznih elektrona, odnosno izostanak sposobnosti provođenja električne struje je svojstvo izolatora. Kristali silicija i germanija posjeduju izolatorska svojstva na temperaturi apsolutne nule. Na temperaturi apsolutne nule, termička energija kristala jednaka je nuli, pa su svi valentni elektroni lokalizirani u kovalentnim vezama.

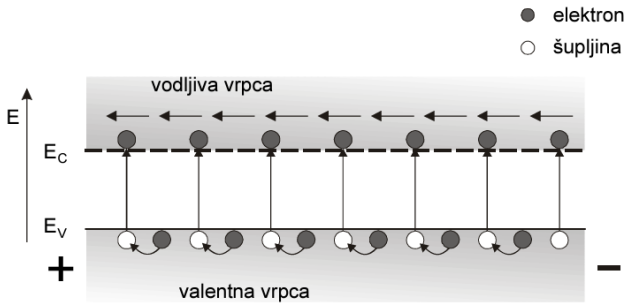
Međutim, povišenjem temperature, raste prosječna termička energija kristala. Povišenjem prosječne termičke energije kristala, raste vjerojatnost da neki valentni elektron posjeduje termičku energiju potrebnu za oslobođenje iz kovalentne veze i slobodno gibanje unutar kristalne rešetke. Na sobnoj temperaturi postoji vrlo mali postotak takvih slobodnih ili vodljivih elektrona. Oslobađanjem elektrona iz kovalentne veze, na njegovoj prethodnoj poziciji u kovalentnoj vezi zaostaje pozitivno nabijena šupljina. Taj proces oslobađanja elektrona iz kovalentne veze primjenom termičke energije, koji za posljedicu ima nastanak elektron-šupljina parova, naziva se toplinsko pobuđivanje. Toplinskim pobuđivanjem uvijek nastaje jednak broj elektrona i šupljina, pa kristal poluvodiča zadržava elektroneutralnost, koju je posjedovao prije toplinskog pobuđivanja. Proces toplinskog pobuđivanja shematski je prikazan na slici 2.4.

a) b)



Slika 2.4. Shematski prikaz a) kristalne rešetke, b) valentne i vodljive vrpce toplinski pobuđenog intrinzičnog poluvodiča germanija [15,18]

Mjesto pozitivno nabijene šupljine može biti zaposjednuto nekim drugim valentnim elektronom. Međutim, pomakom nekog valentnog elektrona na mjesto pozitivno nabijene šupljine, pozitivno nabijena šupljina zaostaje na prethodnoj poziciji tog valentnog elektrona. Na taj način, u odsustvu primijenjenog električnog polja, slobodni elektroni i šupljine gibaju se nasumično. Suprotno tome, u primijenjenom električnom polju, slobodni elektroni i šupljine gibaju se usmjereno. Usmjereno gibanje slobodnih elektrona i šupljina u primijenjenom električnom polju, prikazano je na slici 2.5.



Slika 2.5. Shematski prikaz usmjerenog gibanja slobodnih elektrona i šupljina, valentne i vodljive vrpce intrinzičnog poluvodiča u primijenjenom električnom polju [18]

Pozitivno nabijene šupljine gibaju se u smjeru električnog polja. Negativno nabijeni slobodni elektroni gibaju se u smjeru suprotnom od smjera električnog polja. Budući da se jednak broj elektrona i šupljina giba u suprotnim smjerovima, može se reći da je intrinzična vodljivost ona vodljivost kod koje se električna struja podjednako provodi elektronima i šupljinama. [16,17,18]

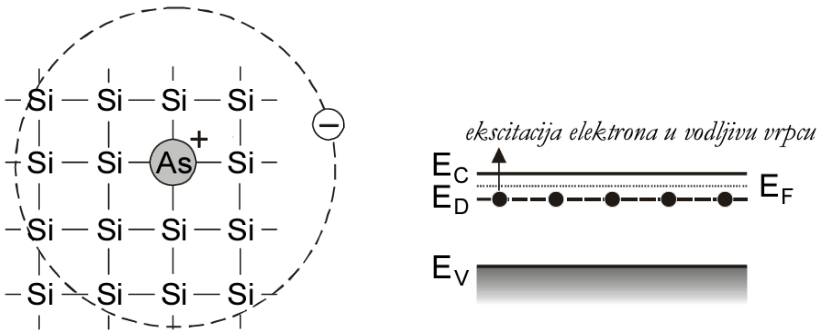
2.4.2. Ekstrinzični poluvodiči

Ekstrinzični poluvodiči su poluvodiči sastavljeni od dvije vrste atoma. Električna vodljivost ekstrinzičnih poluvodiča ovisi o prisutnosti atoma nečistoća u kristalnoj rešetki. Atomi nečistoća doprinose električnoj vodljivosti, povećanjem broja slobodnih nosioca naboja – elektrona ili šupljina. [16]

2.4.2.1. N-poluvodiči

Ekstrinzični poluvodiči kod kojih su većinski vodiči električne struje slobodni elektroni nazivaju se N-poluvodiči. N-poluvodiči dobivaju se zamjenom vrlo malog postotka četverovalentnih atoma kristalne rešetke silicija ili germanija, peterovalentnim atomima, npr. arsenom. Peterovalentni atomi dodani u kristalnu rešetku četverovalentnog poluvodiča nazivaju se donori elektrona ili donorske nečistoće. Na slici 2.6. shematski je prikazan N-poluvodič, dobiven zamjenom atoma kristalne rešetke silicija, atomom arsena.

a) b)



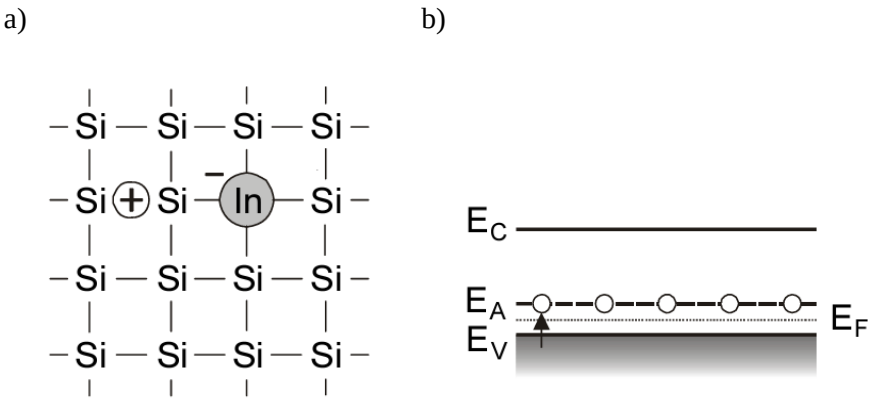
Slika 2.6. Shematski prikaz a) kristalne rešetke, b) valentne i vodljive vrpce N-poluvodiča, dobivenog dopiranjem kristalne rešetke silicija arsenom [20]

Atomi silicija su četverovalentni te stvaraju četiri kovalentne veze sa susjednim atomima kristalne rešetke. Atom arsena, ugrađen u kristalnu rešetku silicija, također stvara četiri kovalentne veze sa susjednim atomima. Budući da je atom arsena peterovalentan, doniranjem četiri valentna elektrona za stvaranje kovalentnih veza, preostaje mu jedan valentni elektron. Preostali valentni elektron slabo je vezan za jezgru arsenova atoma, jer se nalazi na velikoj udaljenosti od iste. Pri sobnoj temperaturi, termička energija preostalog valentnog elektrona dovoljna je za oslobađanje od privlačne sile jezgre arsenova atoma. Time taj valentni elektron postaje slobodan ili vodljiv i pridonosi električnoj vodljivosti N-poluvodiča, što je shematski prikazano na slici 2.6. a). Na slici 2.6. b) vidljivo je da je najniži energijski nivo vodljive vrpce silicija znatno bliži energijskom nivou valentnog elektrona arsena, nego najvišem energijskom nivou valentne vrpce silicija. Drugim riječima, manja energija potrebna je za prijelaz valentnog elektrona arsena u vodljivu vrpcu silicija, nego za prijelaz valentnog elektrona silicija u vodljivu vrpcu silicija. Pri sobnoj temperaturi, termička energija valentnog elektrona arsena uvijek je dovoljna za prijelaz u vodljivu vrpcu silicija. Pri sobnoj temperaturi, termička energija nekog valentnog elektrona silicija nije nužno dovoljna za prijelaz u vodljivu vrpcu silicija. Na tome se temelji povećana električna vodljivost N-poluvodiča, u odnosu na električnu vodljivost intrinzičnog poluvodiča. [16,19]

2.4.2.2. P-poluvodiči

Ekstrinzični poluvodiči kod kojih su većinski vodiči električne struje pozitivne šupljine nazivaju se P-poluvodiči. P-poluvodiči dobivaju se zamjenom vrlo malog postotka četverovalentnih atoma kristalne rešetke silicija ili germanija, trovalentnim atomima, npr.

indijem. Trovalentni atomi dodani u kristalnu rešetku četverovalentnog poluvodiča nazivaju se akceptori elektrona ili akceptorske nečistoće. Na slici 2.7. shematski je prikazan P-poluvodič, dobiven zamjenom atoma kristalne rešetke silicija, atomom indija.



Slika 2.7. Shematski prikaz a) kristalne rešetke, b) valentne i vodljive vrpce P-poluvodiča, dobivenog dopiranjem kristalne rešetke silicija indijem [20]

Atomi silicija su četverovalentni te stvaraju četiri kovalentne veze sa susjednim atomima kristalne rešetke. Atom indija, ugrađen u kristalnu rešetku silicija, također stvara četiri kovalentne veze sa susjednim atomima. Budući da je atom indija trovalentan, nedostaje mu jedan valentni elektron za stvaranje četvrte kovalentne veze. Stoga na mjestu tog nedostajućeg valentnog elektrona postoji pozitivno nabijena šupljina. Budući da se suprotni naboji privlače, pozitivno nabijena šupljina privlači negativno nabijene valentne elektrone iz okolnih kovalentnih veza. Neki valentni elektron iz okolnih kovalentnih veza zaposjeda tu pozitivnu šupljinu, ostavljajući novu pozitivnu šupljinu na svojoj prethodnoj poziciji. Može se reći da je pozitivna šupljina promijenila položaj. Premještanje valentnih elektrona iz jedne kovalentne veze u drugu, odnosno premještanje pozitivne šupljine pridonosi električnoj vodljivosti P-poluvodiča, što je shematski prikazano na slici 2.7. a). Na slici 2.7. b) vidljivo je da je najviši energijski nivo valentne vrpce silicija znatno bliži energijskom nivou valentnog elektrona indija, nego najnižem energijskom nivou vodljive vrpce silicija. Drugim riječima, manja energija potrebna je za prijelaz valentnog elektrona silicija u energijski nivo valentnog elektrona indija, nego za prijelaz valentnog elektrona silicija u vodljivu vrpcu silicija. Pri sobnoj temperaturi, termička energija valentnog elektrona silicija uvijek je dovoljna za prijelaz u energijski nivo valentnog elektrona indija. Pri sobnoj temperaturi, termička energija nekog valentnog elektrona atoma silicija nije nužno dovoljna za prijelaz u vodljivu vrpcu

silicija. Na tome se temelji povećana električna vodljivost P-poluvodiča, u odnosu na električnu vodljivost intrinzičnog poluvodiča. [16,19]

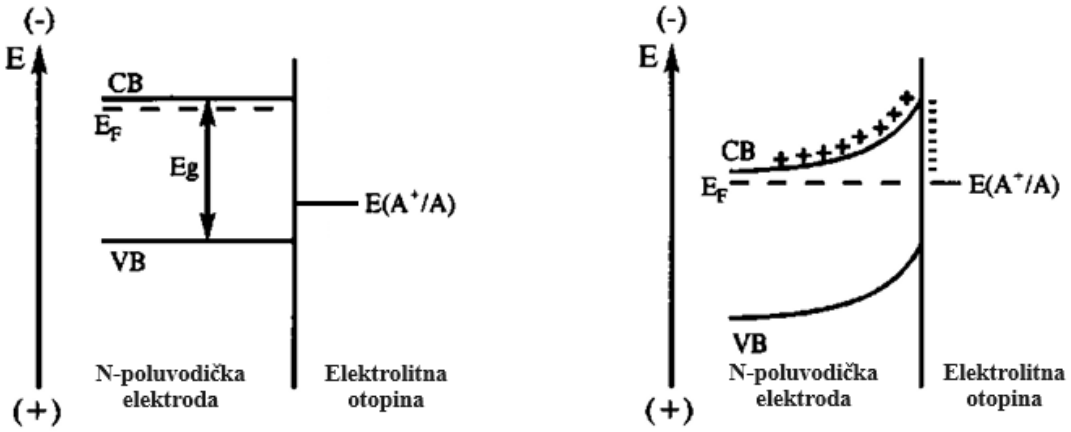
2.4.3. Fenomen savijanja energijskih vrpci na granici faza poluvodič/elektrolit

Fermijev nivo poluvodiča može se definirati kao energijski nivo poluvodiča, u kojem je vjerojatnost nalaženja elektrona pri temperaturi apsolutne nule jednaka 50%. Pri temperaturi apsolutne nule, valentna vrpca intrinzičnog poluvodiča je potpuno popunjena, a vodljiva vrpca je potpuno prazna. Stoga se Fermijev nivo intrinzičnog poluvodiča pri temperaturi apsolutne nule nalazi na sredini zabranjene zone. Međutim, Fermijev nivo poluvodiča ovisi o sastavu poluvodiča i o temperaturi. Pri temperaturi apsolutne nule, Fermijev nivo N-poluvodiča nalazi se blizu vodljive vrpce. Pomak Fermijeva nivoa N-poluvodiča prema vodljivoj vrpci, objašnjiv je povećanjem broja elektrona u vodljivoj vrpci, zbog prisutnosti donorske nečistoće. Pri temperaturi apsolutne nule, Fermijev nivo P-poluvodiča nalazi se blizu valentne vrpce. Pomak Fermijeva nivoa P-poluvodiča prema valentnoj vrpci, objašnjiv je povećanjem broja šupljina u valentnoj vrpci, zbog prisutnosti akceptorskih nečistoća. Povišenjem temperature, raste prosječna termička energija elektrona, pa i broj elektrona koji posjeduju termičku energiju potrebnu za prijelaz iz valentne u vodljivu vrpcu te se Fermijev nivo intrinzičnog poluvodiča pomiče prema vodljivoj vrpci. Fermijev nivo redoks para u elektrolitnoj otopini može se definirati kao redoks potencijal tog redoks para. [21]

Uranjanjem poluvodičke elektrode u elektrolitnu otopinu, formira se granica faza između poluvodičke elektrode i elektrolitne otopine, koje posjeduju različitu elektronsku strukturu. Različita elektronska struktura podrazumijeva različite energije graničnih elektronskih orbitala. Posljedično, dolazi do izjednačavanja energija graničnih elektronskih orbitala dviju faza u kontaktu, odvijanjem reakcije oksidacije ili redukcije. Ukoliko je Fermijev nivo poluvodiča viši od redoks potencijala redoks para, dolazi do redukcije tog redoks para. Posljedično, poluvodič se nabija pozitivno. Ukoliko je Fermijev nivo poluvodiča niži od redoks potencijala redoks para, dolazi do oksidacije tog redoks para. Posljedično, poluvodič se nabija negativno. Izjednačavanjem energija graničnih elektronskih orbitala dviju faza u kontaktu, postiže se ravnotežno stanje i završava odvijanje pojedinačne reakcije oksidacije ili redukcije. Ravnotežno stanje ima dinamički karakter, pa se u ravnotežnom stanju istom brzinom odvijaju reakcija oksidacije i redukcije. Razlika električnih potencijala na granici faza u stanju ravnoteže naziva se ravnotežni potencijal. Uranjanjem N-poluvodičke elektrode

u elektrolitnu otopinu, formira se granica faza N-poluvodič/elektrolit. Budući da je Fermijev nivo N-poluvodiča uglavnom viši od redoks potencijala redoks para, dolazi do redukcije redoks para. Izjednačavanjem Fermijeva nivoa N-poluvodiča i redoks potencijala redoks para, uspostavlja se ravnotežno stanje. U ravnotežnom stanju, na strani N-poluvodiča formira se sloj prostornog naboja, u kojem postoji višak pozitivnog naboja. Suprotno tome, na strani elektrolitne otopine formira se elektrokemijski dvosloj, u kojem postoji višak negativnog naboja. Stoga se na granici faza uspostavlja električno polje, koje električnom silom djeluje na elektrone valentne i vodljive vrpce. Približavanjem elektrona valentne i vodljive vrpce granici faza, na njih djeluje sve jača odbojna električna sila. Zbog djelovanja odbojne električne sile na elektrone, električna potencijalna energija elektrona raste, pa se valentna i vodljiva vrpca savijaju prema višim energijama. Navedeni fenomen prikazan je na slici 2.8. b). [21,22]

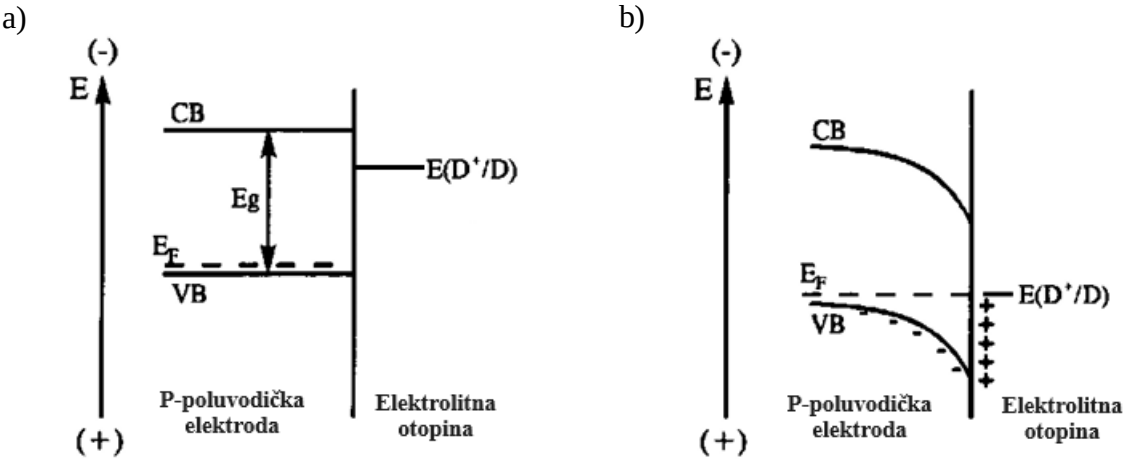
a) b)



Slika 2.8. Shematski prikaz a) početnog stanja, b) ravnotežnog stanja granice faza N-poluvodič/elektrolit u uvjetima neosvijetljenosti [23]

Uranjanjem P-poluvodičke elektrode u elektrolitnu otopinu, formira se granica faza P-poluvodič/elektrolit. Budući da je Fermijev nivo P-poluvodiča uglavnom niži od redoks potencijala redoks para, dolazi do oksidacije redoks para. Izjednačavanjem Fermijeva nivoa P-poluvodiča i redoks potencijala redoks para, uspostavlja se ravnotežno stanje. U ravnotežnom stanju, na strani P-poluvodiča formira se sloj prostornog naboja, u kojem postoji višak negativnog naboja. Suprotno tome, na strani elektrolitne otopine formira se elektrokemijski dvosloj, u kojem postoji višak pozitivnog naboja. Stoga se na granici faza uspostavlja električno polje, koje električnom silom djeluje na elektrone valentne i vodljive vrpce. Približavanjem elektrona valentne i vodljive vrpce granici faza, na njih djeluje sve jača

privlačna električna sila. Zbog djelovanja privlačne električne sile na elektrone, električna potencijalna energija elektrona se smanjuje, pa se valentna i vodljiva vrpca savijaju prema nižim energijama. Navedeni fenomen prikazan je na slici 2.9. b). [21,22]



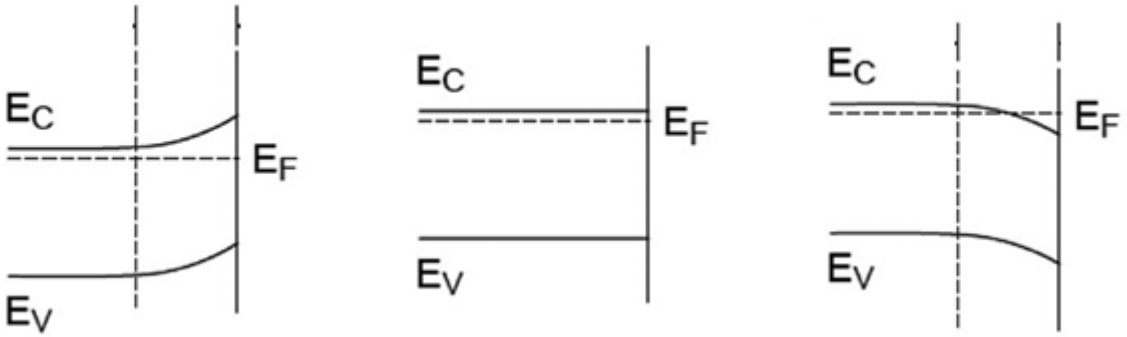
Slika 2.9. Shematski prikaz a) početnog stanja, b) ravnotežnog stanja granice faza P-poluvodič/elektrolit u uvjetima neosvijetljenosti [23]

Ozračivanjem N-poluvodiča elektromagnetskim zračenjem, energije veće ili jednake energiji zabranjene zone, dolazi do stvaranja elektron-šupljina parova. Pobuđeni elektroni prelaze iz valentne u vodljivu vrpcu, ostavljajući u valentnoj vrpci šupljine. Povećanjem broja elektrona u vodljivoj vrpci, smanjit će se broj pozitivnih šupljina u sloju prostornog naboja. Smanjenjem broja pozitivnih šupljina u sloju prostornog naboja, smanjuje se jakost električnog polja, pa slabija odbojna električna sila djeluje na elektrone valentne i vodljive vrpce. Posljedično, električna potencijalna energija elektrona valentne i vodljive vrpce se smanjuje, pa dolazi do izravnavanja valentne i vodljive vrpce. [21]

Ozračivanjem P-poluvodiča elektromagnetskim zračenjem, energije veće ili jednake energiji zabranjene zone, dolazi do stvaranja elektron-šupljina parova. Pobuđeni elektroni prelaze iz valentne u vodljivu vrpcu, ostavljajući u valentnoj vrpci šupljine. Povećanjem broja pozitivnih šupljina u valentnoj vrpci, smanjit će se broj elektrona u sloju prostornog naboja. Smanjenjem broja elektrona u sloju prostornog naboja, smanjuje se jakost električnog polja, pa slabija privlačna električna sila djeluje na elektrone valentne i vodljive vrpce. Posljedično, električna potencijalna energija elektrona valentne i vodljive vrpce raste, pa dolazi do izravnavanja valentne i vodljive vrpce. [21]

Fenomen savijanja energijskih vrpci na granici faza poluvodič/elektrolit moguće je postići i primjenom električnog potencijala na poluvodič. Jakost i smjer savijanja vrpci ovisi o vrijednosti primijenjenog električnog potencijala. Potencijal ravnih vrpci odgovara vrijednosti primijenjenog električnog potencijala, pri kojoj dolazi do izravnavanja valentne i vodljive vrpce ekstrinzičnog poluvodiča. Navedeni fenomen prikazan je na slici 2.10. b). Primjenom električnog potencijala, pozitivnijeg od potencijala ravnih vrpci na N-poluvodič, valentna i vodljiva vrpca savijaju se prema višim energijama. Navedeni fenomen prikazan je na slici 2.10. a). Primjenom električnog potencijala, negativnijeg od potencijala ravnih vrpci na N-poluvodič, valentna i vodljiva vrpca savijaju se prema nižim energijama. Navedeni fenomen prikazan je na slici 2.10. c). [24]

a) b) c)



Slika 2.10. Shematski prikaz savijanja vrpci N-poluvodiča, pri primijenjenom električnom potencijalu a) $E > E_{FB}$, b) $E = E_{FB}$ i c) $E < E_{FB}$ [24]

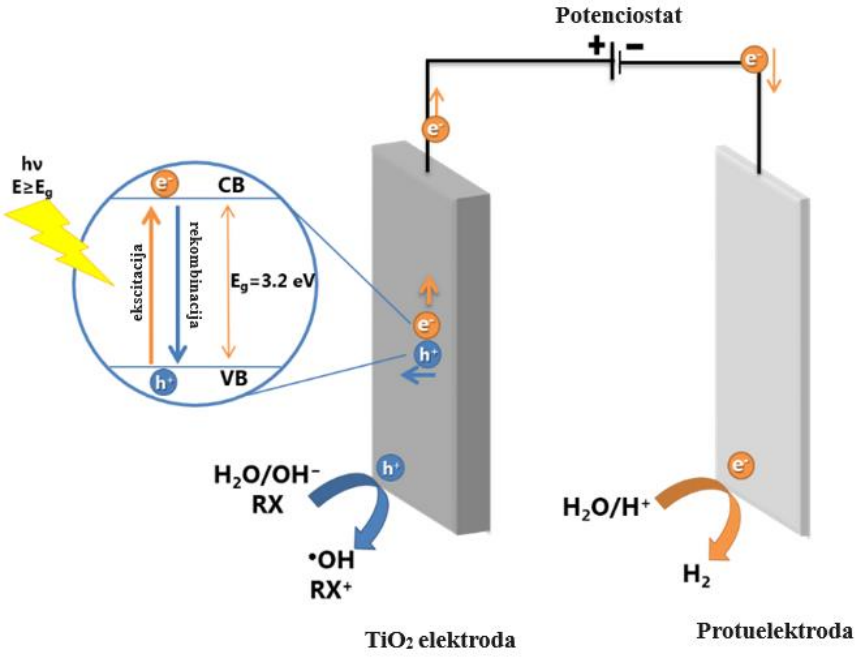
2.5. Fotoelektrokemijski proces

Fotoelektrokemijski proces je vrsta naprednih oksidacijskih procesa. Fotoelektrokemijski procesi uključuju pretvorbu energije elektromagnetskog zračenja sunčevog spektra u druge oblike energije. Provode se pobuđivanjem fotoaktivnog poluvodiča elektromagnetskim zračenjem sunčevog spektra te korištenjem generiranih elektron-šupljina parova u elektrokemijskim reakcijama, s ciljem dobivanja električne energije, kemijskih goriva itd. Elektromagnetsko zračenje koje se primjenjuje u fotoelektrokemijskim procesima mora imati energiju veću ili jednaku energiji zabranjene zone poluvodiča, kako bi ga mogao pobuditi. Poluvodiči se najčešće pobuđuju UV zračenjem i vidljivom svjetlošću ili rjeđe IR zračenjem.

Sunčev spektar elektromagnetskog zračenja sastoji se od UV zračenja, vidljive svjetlosti i IR zračenja. Dakle, kao izvor elektromagnetskog zračenja u fotoelektrokemijskim procesima može se koristiti Sunce, koje predstavlja obnovljivi izvor energije. Budući da u današnje vrijeme postoji težnja za prijelazom na obnovljive izvore energije, fotoelektrokemijski procesi sve više dobivaju na značaju. [25]

2.5.1. Mehanizam fotoelektrokemijskog procesa

Mehanizam fotoelektrokemijskog procesa shematski je prikazan na slici 2.11.



Slika 2.11. Shematski prikaz mehanizma fotoelektrokemijskog procesa, primjenom TiO_2 kao fotokatalizatora [26]

Mehanizam fotoelektrokemijskog procesa sastoji se od ozračivanja poluvodiča elektromagnetskim zračenjem, energije veće ili jednake energiji zabranjene zone poluvodiča. Ozračivanjem poluvodiča elektromagnetskim zračenjem odgovarajuće energije, dolazi do pobuđivanja elektrona valentne vrpce i njihova prijelaza u vodljivu vrpcu. Posljedično, u valentnoj vrpci zaostaju pozitivne šupljine. Navedeni proces je prikazan jednadžbom (2.2).

$$\text{Poluvodič} + h\nu \rightarrow e_{CB}^{-} + h_{VB}^{+} \qquad (2.2)$$

Nastali pobuđeni elektroni i pozitivne šupljine mogu migrirati na površinu poluvodiča. Na površini poluvodiča, nastali pobuđeni elektroni i pozitivne šupljine mogu reagirati na različite

načine. Pozitivne šupljine mogu oksidirati elektron donore, adsorbirane na površinu poluvodiča, npr. vodu ili hidroksilni ion. Oksidacijom vode i hidroksilnog iona pomoću pozitivnih šupljina nastaju hidroksilni radikali, što je prikazano jednadžbama (2.3) i (2.4).

$$h_{VB}^{+} + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + H^{+} \quad (2.3)$$

$$h_{VB}^{+} + OH^{-} \rightarrow OH^{\bullet}_{ads} \quad (2.4)$$

Dakle, razgradnja onečišćivala iz otpadnih voda može se odviti indirektno, reakcijom sa nastalim hidroksilnim radikalima ili direktno, oksidacijom pomoću pozitivnih šupljina na površini poluvodiča. Direktna oksidacija onečišćivala pomoću pozitivnih šupljina na površini poluvodiča, prikazana je jednadžbom (2.5).

$$h_{VB}^{+} + R_{ads} \rightarrow R^{+} \quad (2.5)$$

Pobuđeni elektroni mogu reducirati elektron akceptore, adsorbirane na površinu poluvodiča, npr. kisik. Redukcijom kisika pomoću pobuđenih elektrona nastaju superoksidni radikali, što je prikazano jednadžbom (2.6). Na taj način, kisik može doprinijeti smanjenju rekombinacija elektron-šupljina parova.

$$e_{CB}^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (2.6)$$

Nastali superoksidni radikali mogu sudjelovati u reakcijama prikazanim jednadžbama (2.7) i (2.8).

$$H^{+} + O_2^{\bullet -} \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (2.7)$$

$$H^{+} + O_2^{\bullet -} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.8)$$

Također, može doći do rekombinacije elektron-šupljina parova, koja je popraćena oslobađanjem energije, što je prikazano jednadžbom (2.9).

$$h_{VB}^{+} + e_{CB}^{-} \rightarrow \text{toplina} \quad (2.9)$$

Rekombinacija elektron-šupljina parova smanjuje djelotvornost fotoelektrokemijskog procesa, smanjenjem broja dostupnih šupljina za direktnu ili indirektnu razgradnju organskih onečišćivala. Dakle, visoka djelotvornost fotoelektrokemijskog procesa moguća je uz izostanak učestale rekombinacije elektron-šupljina parova. Izostanak učestale rekombinacije elektron-šupljina parova osigurava se odvođenjem pobuđenih elektrona u vanjski strujni krug, primjenom pozitivnog napona na fotoanodu. [27,28]

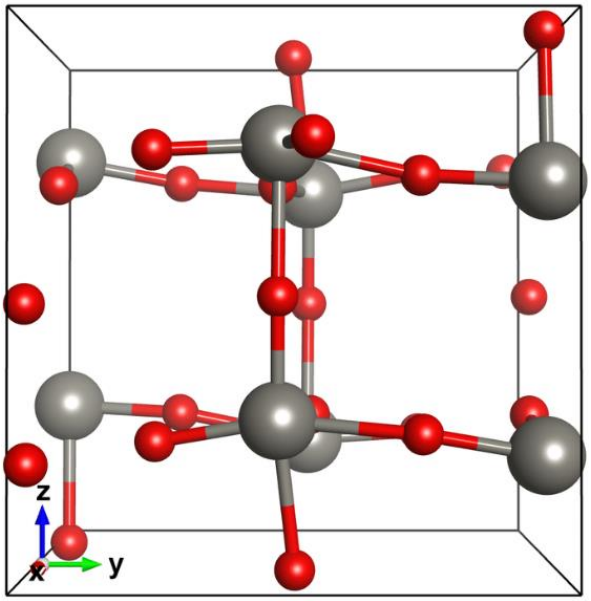
2.5.2. Poluvodički fotokatalizatori

Primjeri poluvodičkih fotokatalizatora su ZnO, CdS, WO_3, $BiVO_4$ i TiO_2. Najpoznatiji od navedenih je TiO_2, zbog niske cijene, visoke stabilnosti i jednostavne pripreme. Međutim,

glavni nedostatak mu je pobuđivanje UV zračenjem, koje predstavlja mali udio elektromagnetskog zračenja sunčevog spektra (približno 10%), što ograničava djelotvornost takvih fotokatalizatora. Stoga, sve se više istražuju poluvodički fotokatalizatori koji se pobuđuju vidljivom svjetlošću, koja predstavlja veći udio elektromagnetskog zračenja sunčevog spektra (približno 40%), npr. $BiVO_4$ i WO_3. [29,30,31]

2.6. Volframov (VI) oksid, WO_3

Volframov (VI) oksid, WO_3 je N-poluvodič, čija kristalna struktura ovisi o temperaturi. WO_3 se javlja u pet kristalnih struktura. Kristalna struktura γ-WO_3, shematski prikazana na slici 2.10., je najstabilnija pri sobnoj temperaturi. Stoga je i najviše istraživana kristalna struktura WO_3. [31]



Slika 2.12. Shematski prikaz kristalne strukture γ-WO_3 [32]

Energija zabranjene zone WO_3 iznosi 2,4-2,8 eV. Zbog toga je WO_3 moguće pobuditi fotonima vidljive svjetlosti. Mogućnost pobuđivanja WO_3 fotonima vidljive svjetlosti je poželjna, jer sunčeva svjetlost sadrži veliki udio vidljive svjetlosti. Na taj način, iskoristivost sunčeve svjetlosti, čija energija predstavlja obnovljivi izvor, je visoka. Navedeni razlog čini WO_3 obećavajućim materijalom za izradu poluvodičkih fotokatalizatora. Drugi razlozi uključuju veliku pokretljivost elektrona, visoku stabilnost u vodenim otopinama niske pH-vrijednosti, malu osjetljivost na fotokoroziju, netoksičnost i nisku cijenu. Međutim, mana

WO_3 kao fotokatalizatora je brza rekombinacija elektron-šupljina parova. Negativan utjecaj brze rekombinacije elektron-šupljina parova nastoji se umanjiti prilagodbom sinteza, dopiranjem metalima, stvaranjem kompozita sa ugljikovim nanomaterijalima i heterospojeva sa drugim poluvodičkim materijalima. [31]

2.7. Elektrokemijske tehnike

Elektrokemijske tehnike dijele se na potenciometrijske i tranzijentne tehnike. Potenciometrijske i tranzijentne tehnike razlikuju se po tome protječe li električna struja kroz elektrokemijsku ćeliju tijekom njihova provođenja. [33,34]

Tijekom provođenja potenciometrijskih tehnika, električna struja ne protječe kroz elektrokemijsku ćeliju. Izostanak protjecanja električne struje kroz elektrokemijsku ćeliju, posljedica je uspostavljanja ravnotežnih potencijala na elektrodama. Potenciometrijskim tehnikama mjeri se razlika ravnotežnih potencijala dviju elektroda. Potenciometrijske tehnike provode se pomoću mjernih uređaja potenciometra ili voltmetra, koji posjeduju veliki unutrašnji otpor. Takvi mjerni uređaji omogućavaju mjerenje razlike ravnotežnih potencijala dviju elektroda, bez toka električne struje kroz elektrokemijsku ćeliju. [33,34]

Tijekom provođenja tranzijentnih tehnika, električna struja protječe kroz elektrokemijsku ćeliju. Protjecanje električne struje kroz elektrokemijsku ćeliju, posljedica je odvijanja reakcije elektrolize. Odvijanje reakcije elektrolize potiče se signalom pobude, koji može biti naponski ili strujni. Ovisno o tome je li primijenjeni signal pobude naponski ili strujni, tranzijentne tehnike dijele se na potenciostatske i galvanostatske. Tranzijentnim tehnikama mjeri se rezultirajući signal odziva, na primijenjeni naponski ili strujni signal pobude. Potenciostatske tranzijentne tehnike provode se pomoću uređaja potenciostata, koji omogućava kontrolu naponskog signala pobude. Galvanostatske tranzijentne tehnike provode se pomoću mjernog uređaja galvanostata, koji omogućava kontrolu strujnog signala pobude. [33,34]

2.7.1. Praćenje potencijala otvorenog kruga

Praćenje potencijala otvorenog kruga je potenciometrijska elektrokemijska tehnika. Praćenje potencijala otvorenog kruga provodi se mjerenjem potencijala otvorenog kruga, odnosno razlike ravnotežnih potencijala radne i referentne elektrode u elektrokemijskoj ćeliji kroz koju ne protječe električna struja. Potencijal otvorenog kruga može se iskazati jednadžbom (2.10)

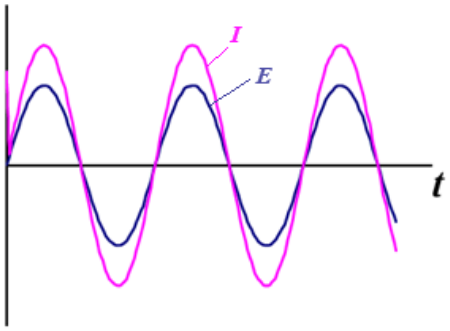
$$E_{\mathrm{OCV}} = \Delta\phi_{\mathrm{WE}} + \Delta\phi_{\mathrm{REF}} \tag{2.10}$$

Ravnotežni potencijali referentnih elektroda ne ovise o aktivitetima elektroaktivnih vrsta, pa su konstantne vrijednosti pri svim sastavima elektrolitnih otopina. Ravnotežni potencijali radnih elektroda ovise o aktivitetima elektroaktivnih vrsta, pa nisu konstantne vrijednosti pri svim sastavima elektrolitnih otopina. Stoga je praćenjem potencijala otvorenog kruga moguće odrediti ravnotežni potencijal radne elektrode. Rezultati praćenja potencijala otvorenog kruga grafički se prikazuju kao ovisnost ravnotežnog potencijala radne elektrode o vremenu. [35,36]

2.7.2 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je potenciostatska ili galvanostatska tranzijentna elektrokemijska tehnika. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija provodi se mjerenjem strujnog ili naponskog signala odziva, na primijenjeni naponski ili strujni signal pobude. U daljnjem tekstu podrazumijeva se potenciostatska elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Naponski signal pobude je sinusoidalno promjenjiv električni potencijal, određene frekvencije, u ovisnosti o vremenu. Naponski signali pobuda malih su amplituda (5-10 mV) i širokog raspona frekvencija (1 mHz-1 MHz). Strujni signal odziva je sinusoidalno promjenjiva jakost električne struje, iste frekvencije, u ovisnosti o vremenu. Signali pobude i odziva mogu imati različite amplitude te mogu biti fazno pomaknuti jedan u odnosu na drugog. [37,38]

Primjenom sinusoidalno promjenjivog naponskog signala pobude na električni element otpornik dobiva se sinusoidalno promjenjiv strujni signal odziva. Sinusoidalno promjenjiv naponski signal pobude i sinusoidalno promjenjiv strujni signal odziva su u fazi. Fazni kut iznosi 0 rad. Na slici 2.14. grafički su prikazani naponski signal pobude i strujni signal odziva električnog elementa otpornika te je vidljivo da su signali u fazi, zbog preklapanja njihovih maksimuma.

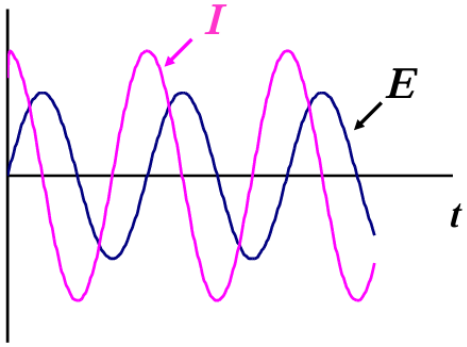


Slika 2.13. Grafički prikaz naponskog signala pobude i strujnog signala odziva električnog elementa otpornika [37]

Jednadžba strujnog signala odziva električnog elementa električnog elementa otpornika može se iskazati jednadžbom (2.11). [37,39]

$$I = \frac{E}{R} \tag{2.11}$$

Primjenom sinusoidalno promjenjivog naponskog signala pobude na električni element kondenzator, dobiva se sinusoidalno promjenjiv strujni signal odziva. Sinusoidalno promjenjiv naponski signal pobude i sinusoidalno promjenjiv strujni signal odziva su fazno pomaknuti. Fazni kut iznosi $\frac{\pi}{2}$ rad. Na slici 2.15. grafički su prikazani signali pobude i odziva električnog elementa kondenzatora te je vidljivo da su signali fazno pomaknuti, zbog izostanka preklapanja njihovih maksimuma.



Slika 2.14. Grafički prikaz naponskog signala pobude i strujnog signala odziva električnog elementa kondenzatora [37]

Jednadžba strujnog signala odziva električnog elementa kondenzatora može se iskazati jednadžbom (2.12).

$$I = \frac{E}{Z_C} \tag{2.12}$$

Kapacitivna reaktancija, Z_C iskazuje se jednadžbom (2.13).

$$Z_C = \frac{1}{\omega C} \tag{2.13}$$

Ovisnost strujnog signala odziva o naponskom signalu pobude električnog elementa kondenzatora moguće je grafički prikazati Argandovim dijagramom. Argandov dijagram je grafički prikaz kojim se kompleksni brojevi prikazuju u kartezijevom koordinatnom sustavu. Realna komponenta kompleksnog broja prikazuje se na x-osi, a imaginarna komponentna kompleksnog broja prikazuje se na y-osi. Strujni signal odziva predstavlja realnu komponentu imaginarnog broja, pa se prikazuje na x-osi Argandova dijagrama. Naponski signal pobude predstavlja imaginarnu komponentu, pa se prikazuje na y-osi Argandova dijagrama. Naponski signal pobude tada poprima oblik jednadžbe (2.14). [37,39]

$$E = -iZ_C I \tag{2.14}$$

Primjenom sinusoidalno promjenjivog naponskog signala pobude na električni strujni krug koji se sastoji od električnih elemenata otpornika i kondenzatora, dobiva se sinusoidalno promjenjiv strujni signal odziva. Sinusoidalno promjenjiv naponski signal pobude i sinusoidalno promjenjiv strujni signal odziva su fazno pomaknuti. Fazni kut je veći od 0 rad, a manji od $\frac{\pi}{2}$ rad. Naponski signal pobude, primijenjen na električni strujni krug koji se sastoji od električnih elemenata otpornika i kondenzatora, iskazuje se jednadžbom (2.17).

$$E = E_R + E_C \tag{2.15}$$

$$E = I\,(R - iZ_C) \tag{2.16}$$

$$E = I\,Z \tag{2.17}$$

Naponski signal pobude i strujni signal odziva električnog strujnog kruga, koji se sastoji od električnih elemenata otpornika i kondenzatora, povezani su impedancijom, Z. Impedancija se može iskazati u obliku kompleksnog broja (2.18)

$$Z = R - iZ_C \tag{2.18}$$

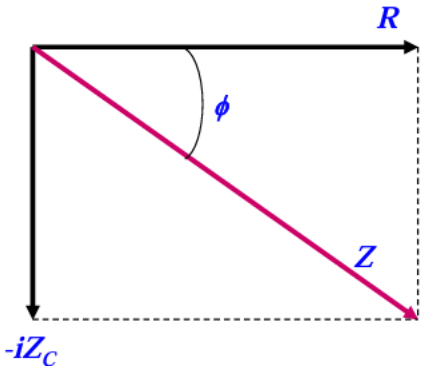
Električni otpor, R predstavlja realnu komponentu impedancije, Z_{Re}, a kapacitivna reaktancija, Z_C predstavlja imaginarnu komponentu impedancije, Z_{Im}. Stoga se impedancija također može iskazati jednadžbom (2.19).

$$Z = Z_{Re} - iZ_{Im} \tag{2.19}$$

Budući da se imaginarna jedinica definira kao $i = \sqrt{-1}$, apsolutna vrijednost impedancije može se iskazati jednadžbom (2.20).

$$|Z|^2 = Z_{Re}{}^2 + Z_{Im}{}^2 \tag{2.20}$$

Budući da se impedancija iskazuje kao kompleksni broj, grafički se prikazuje Argandovim dijagramom, prikazanim na slici 2.16.



Slika 2.15. Argandov dijagram impedancije [37]

Rezultati mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije grafički se najčešće prikazuju Bodeovim ili Nyquistovim grafičkim prikazom. Bodeovi grafički prikazi su grafički prikazi ovisnosti $\log|Z|$ ili ϕ o $\log\omega$. Nyquistov grafički prikaz je grafički prikaz ovisnosti Z_{Re} o Z_{Im}, pri različitim ω. [39]

2.7.3. Mott-Schottky analiza

Mott-Schottky analiza provodi se u sklopu mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Mott-Schottky analiza provodi se s ciljem određivanja svojstava poluvodičke elektrode, točnije potencijala ravnih vrpci te koncentracije donorskih elektrona u slučaju N-poluvodiča i koncentracije akceptorskih šupljina u slučaju P-poluvodiča. Mott-Schottky analiza provodi se mjerenjem signala odziva na primijenjeni naponski signal pobude. Naponski signal pobude je promjena električnog potencijala u ovisnosti o vremenu. Električni potencijal mijenja se od početne do konačne vrijednosti, definiranim brojem koraka. Signal odziva je recipročna vrijednost kvadrata električnog kapaciteta u ovisnosti o primijenjenom električnom potencijalu. Recipročna vrijednost kvadrata električnog kapaciteta izračunava se

iz vrijednosti električne struje, koja se mjeri u ovisnosti o primijenjenom električnom potencijalu. [40]

Mott-Schottky mjerenja provode se pri određenoj vrijednosti frekvencije, pri čemu se izmjereni električni kapacitet može iskazati jednadžbom imaginarne komponente impedancije (2.21).

$$Z_{\mathrm{Im}} = \frac{-1}{\omega C} \tag{2.21}$$

Recipročna vrijednost izmjerenog električnog kapaciteta, C jednaka je sumi recipročnih vrijednosti električnog kapaciteta sloja prostornog naboja, C_{sc} i električnog kapaciteta elektrokemijskog dvosloja, C_{dl}, što se iskazuje jednadžbom (2.22).

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\mathrm{sc}}} + \frac{1}{C_{\mathrm{dl}}} \tag{2.22}$$

Sloj prostornog naboja i elektrokemijski dvosloj predstavljaju serijski spoj dva kondenzatora, što se odražava u obliku jednadžbe (2.22). Vrijednost električnog kapaciteta elektrokemijskog dvosloja zanemarivo je mala, u odnosu na vrijednost električnog kapaciteta sloja prostornog naboja. Stoga se pretpostavlja da je vrijednost izmjerenog električnog kapaciteta približno jednaka vrijednosti električnog kapaciteta sloja prostornog naboja. Mott-Schottky jednadžba povezuje električni kapacitet sloja prostornog naboja i primijenjeni električni napon, u uvjetima osiromašenja nabojem. Mott-Schottky jednadžba N-poluvodiča iskazuje se jednadžbom (2.23).

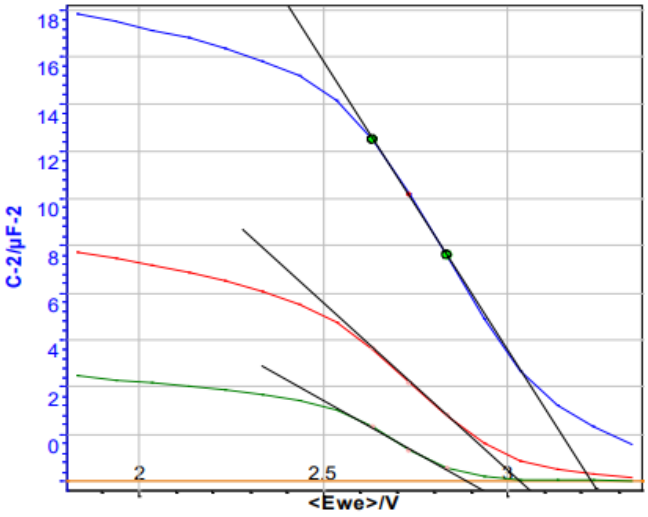
$$\frac{1}{{C_{\mathrm{sc}}}^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_{\mathrm{D}}}\left(E - E_{\mathrm{FB}} - \frac{k_{\mathrm{B}}T}{e}\right) \tag{2.23}$$

Mott-Schottky jednadžba P-poluvodiča iskazuje se jednadžbom (2.24).

$$\frac{1}{{C_{\mathrm{sc}}}^2} = \frac{-2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_{\mathrm{A}}}\left(E - E_{\mathrm{FB}} + \frac{k_{\mathrm{B}}T}{e}\right) \tag{2.24}$$

ε je dielektrična konstanta poluvodiča, ε_0 je dielektrična permitivnost vakuuma, e je elementarni električni naboj, k_{B} je Boltzmannova konstantna, N_{D} je koncentracija donorskih elektrona i N_{A} je koncentraciju akceptorskih šupljina. [41,42]

Rezultati Mott-Schottky analize grafički se prikazuju Mott-Schottky grafičkim prikazom. Mott-Schottky grafički prikaz je grafički prikaz ovisnosti recipročne vrijednosti kvadrata električnog kapaciteta o primijenjenom električnom potencijalu. Karakterističan Mott-Schottky grafički prikaz vidljiv je na slici 2.17.



Slika 2.16. Karakterističan Mott-Schottky grafički prikaz [42]

Pozitivan nagib tangente, dobivene ekstrapolacijom linearnog dijela Mott-Schottky krivulje na x-os Mott-Schottky grafičkog prikaza, ukazuje na N-poluvodič, što je u skladu sa jednadžbom (2.23). Negativan nagib tangente, dobivene ekstrapolacijom linearnog dijela Mott-Schottky krivulje na x-os Mott-Schottky grafičkog prikaza, ukazuje na P-poluvodič, što je u skladu sa jednadžbom (2.24). Pomoću Mott-Schottky grafičkog prikaza moguće je izračunati potencijal ravnih vrpci te koncentraciju donorskih elektrona u slučaju N-poluvodiča i koncentraciju akceptorskih šupljina u slučaju P-poluvodiča. Potencijal ravnih vrpci N-poluvodiča određuje se pomoću jednadžbe (2.25).

$$E_{FB} = E - \frac{k_B T}{e} \tag{2.25}$$

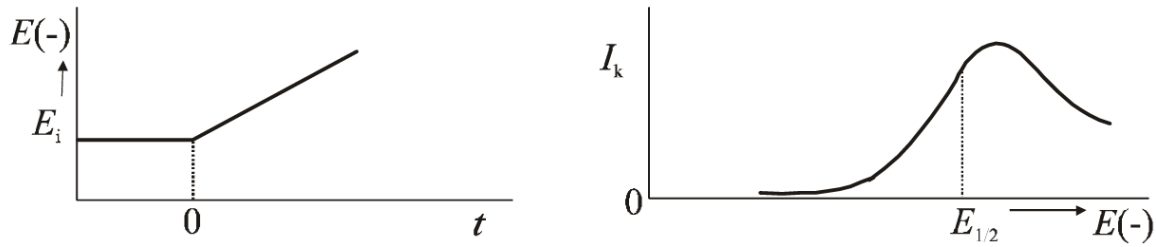
Električni potencijal, E je električni potencijal očitan iz sjecišta tangente, dobivene ekstrapolacijom linearnog dijela Mott-Schottky krivulje na x-os Mott-Schottky grafičkog prikaza, s x-osi Mott-Schottky grafičkog prikaza. Koncentracija donorskih elektrona u slučaju N-poluvodiča i koncentracija akceptorskih šupljina u slučaju P-poluvodiča, izračunava se iz nagiba krivulje Mott-Schottky grafičkog prikaza. [41,42,43]

2.7.4. Linearna polarizacija

Linearna polarizacija je potenciostatska tranzijentna elektrokemijska tehnika. Linearna polarizacija provodi se mjerenjem signala odziva na primijenjeni naponski signal pobude. Naponski signal pobude je linearna promjena električnog potencijala u ovisnosti o vremenu.

Signal odziva je promjena jakosti električne struje u ovisnosti primijenjenom električnom potencijalu. Signali pobude i odziva linearne polarizacije grafički su prikazani na slici 2.18. [33,44]

a) b)

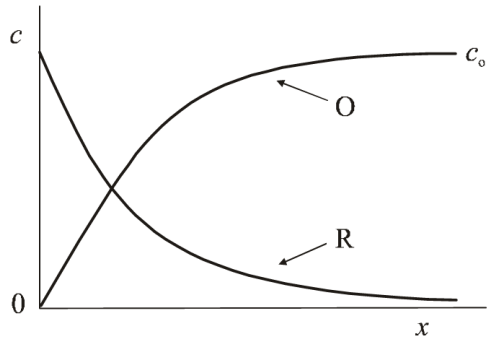


Slika 2.17. a) Grafički prikaz signala pobude i b) signala odziva linearne polarizacije [44]

Grafički prikaz signala odziva linearne polarizacije naziva se linearni voltamogram. Krivulja na linearnom voltamogramu naziva se strujno-naponska karakteristika. Strujno-naponska karakteristika ima karakterističan oblik, koji je moguće kvalitativno objasniti. Pri vrijednosti električnog potencijala radne elektrode, pozitivnijoj od vrijednosti potrebne za odvijanje reakcije redukcije elektroaktivne vrste, izostaje odvijanje reakcije redukcije elektroaktivne vrste. Rezultirajuća struja odgovara nefaradejskoj struji nabijanja elektrokemijskog dvosloja. Porastom negativne vrijednosti električnog potencijala radne elektrode dolazi do porasta brzine reakcije redukcije, što se očituje porastom jakosti katodne struje. Reakcija redukcije elektroaktivne vrste dana je jednadžbom (2.26).

$$O + ze^- \rightarrow R \qquad (2.26)$$

Odvijanjem reakcije redukcije, na elektrodnoj površini dolazi do smanjenja koncentracije oksidiranog oblika te porasta koncentracije reduciranog oblika elektroaktivne vrste. Posljedično, uspostavljaju se prostorni gradijenti koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika elektroaktivne vrste. Prostorni gradijenti koncentracija predstavljaju pokretačke sile za procese difuzija oksidiranog oblika elektroaktivne vrste do elektrodne površine i reduciranog oblika elektroaktivne vrste od elektrodne površine. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije oksidiranog i reduciranog oblika elektroaktivne vrste o udaljenosti od elektrodne površine naziva se koncentracijski profil te je prikazan na slici 2.19.



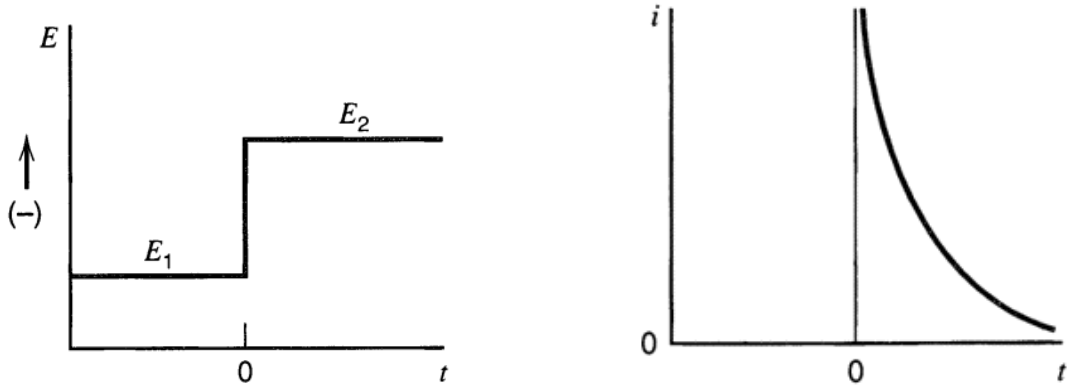
Slika 2.18. Koncentracijski profili oksidiranog i reduciranog oblika elektroaktivne vrste, pri električnom potencijalu radne elektrode, potrebnom za odvijanje reakcije redukcije elektroaktivne vrste [44]

Maksimum strujno-naponske karakteristike odgovara vrijednosti električnog potencijala radne elektrode pri kojoj je brzina reakcije redukcije maksimalna. Posljedično, koncentracija oksidiranog oblika elektroaktivne vrste na elektrodnoj površini je minimalna, pa je brzina difuzije oksidiranog oblika elektroaktivne vrste do elektrodne površine maksimalna. Međutim, daljnjim odvijanjem reakcije redukcije oksidirani oblik elektroaktivne vrste sve se više troši, pa se brzina reakcije difuzije smanjuje. Smanjenje brzine reakcije redukcije očituje se u padu jakosti katodne struje na linearnom voltamogramu. [44]

2.7.5. Kronoamperometrija

Kronoamperometrija je potenciostatska tranzijentna elektrokemijska tehnika. Kronoamperometrija se provodi mjerenjem signala odziva, na primijenjeni naponski signal pobude. Naponski signal pobude je skokomična promjena električnog potencijala u ovisnosti o vremenu. Signal odziva je promjena jakosti električne struje u ovisnosti vremenu. Signali odziva u kronoamperometriji ovise o vrsti kontrole reakcije. Signali pobude i odziva kronoamperometrije za reakciju redukcije pod difuzijskom kontrolom grafički su prikazani na slici 2.20. [33,45]

a) b)

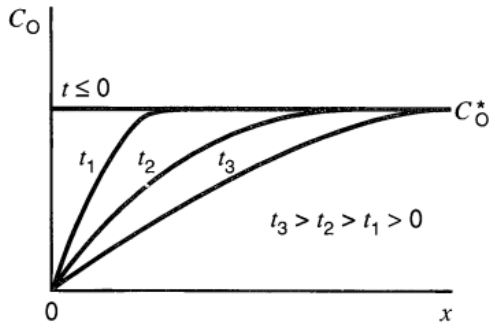


Slika 2.19. a) Grafički prikaz signala pobude i b) signala odziva kronoamperometrije, za reakciju redukcije pod difuzijskom kontrolom [45]

Reakcija redukcije elektroaktivne vrste dana je jednadžbom (2.27).

$$O + ze^- \rightarrow R \qquad (2.27)$$

Ukoliko je reakcija redukcije pod difuzijskom kontrolom, difuzija oksidiranog oblika elektroaktivne tvari do elektrodne površine je najsporiji stupanj reakcije, pa ograničava ukupnu brzinu reakcije. Suprotno tome, redukcija oksidiranog oblika elektroaktivne vrste na elektrodnoj površini odvija se momentalno. Redukcijom oksidiranog oblika elektroaktivne vrste na elektrodnoj površini dolazi do smanjenja koncentracije oksidiranog oblika elektroaktivne vrste uz elektrodnu površinu. Na taj se način stvara koncentracijski gradijent oksidiranog oblika elektroaktivne vrste. Koncentracijski gradijent predstavlja pokretačku silu za proces difuzije oksidiranog oblika elektroaktivne vrste do elektrodne površine. Odvijanjem reakcije redukcije, troši se sve više oksidiranog oblika elektroaktivne vrste, pa se prostorni gradijent koncentracije proteže na sve veće udaljenosti od elektrodne površine. Tako se nagib koncentracijskog profila smanjuje s vremenom, što je vidljivo na slici 2.21.

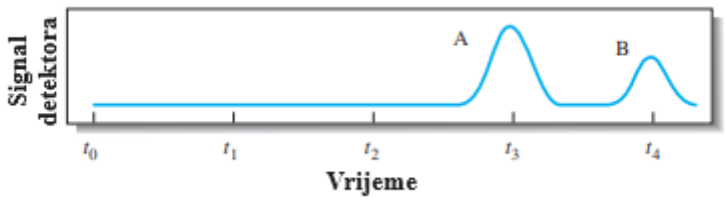


Slika 2.20. Koncentracijski profili oksidiranog oblika elektroaktivne vrste, za različita vremena [45]

Budući da je brzina difuzije proporcionalna prostornom gradijentu koncentracije, smanjenjem nagiba koncentracijskog profila dolazi do sporije difuzije elektroaktivne vrste do elektrodne površine. Sporija difuzija za posljedicu ima sve manju ukupnu brzinu reakcije, a samim time i sve manju struju reakcije redukcije. Navedeni trend smanjivanja struje reakcije redukcije s vremenom vidljiv je na slici 2.20. b). [45]

2.8. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC)

Općenito, kromatografija je analitička metoda koja se koristi za razdvajanje te kvalitativnu i kvantitativnu analizu smjesa. Smjese se razdvajaju na temelju različitih brzina putovanja komponenata, nošenih pokretnom ili mobilnom fazom po nepokretnoj ili stacionarnoj fazi. Nepokretna ili stacionarna faza je faza koja je učvršćena u koloni ili na ravnoj površini. Pokretna ili mobilna faza je faza koja putuje kroz nepokretnu fazu ili preko nepokretne faze, noseći sa sobom smjesu komponenata. Komponente smjese koje stvaraju snažne interakcije s nepokretnom fazom, kraće se zadržavaju u pokretnoj fazi. Suprotno tome, komponente smjese koje stvaraju snažne interakcije s pokretnom fazom, duže se zadržavaju u pokretnoj fazi. Što je duže vrijeme zadržavanja komponente u pokretnoj fazi, to je veća brzina putovanja komponente smjese. Na kraju kolone nalazi se detektor koji mjeri koncentraciju komponenata smjese kao funkciju vremena zadržavanja komponenata smjese u koloni. Primjer rezultirajućeg kromatograma smjese komponenata A i B prikazan je na slici 2.22. [46]



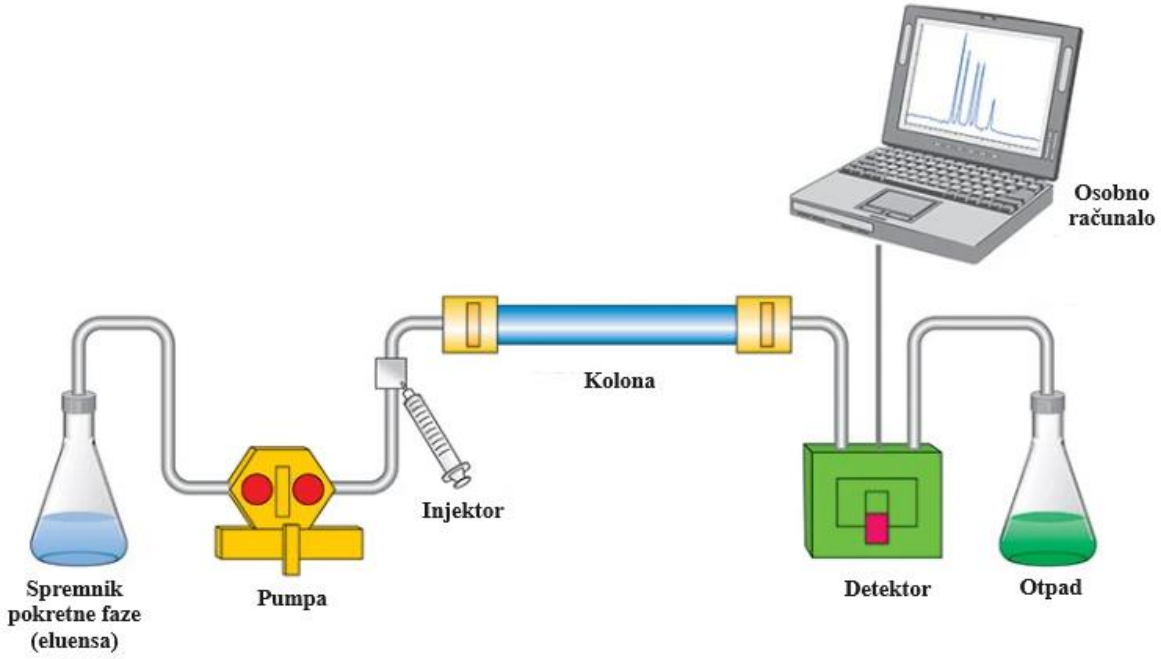
Slika 2.21. Kromatogram smjese komponenata A i B [46]

Kromatogram je grafički prikaz ovisnosti neke fizikalne veličine, koja je funkcija koncentracije komponenata smjese, o vremenu. Položaj maksimuma na x-osi kromatograma odgovara vremenu zadržavanja pojedine komponente smjese u koloni. Visina maksimuma predstavlja kvantificiranu mjeru koncentracije pojedine komponente smjese. [46]

Kromatografske tehnike dijele se s obzirom na izvedbu nepokretne faze na: kolonsku i tankoslojnu kromatografiju. U kolonskoj kromatografiji nepokretna faza učvršćena je u koloni, a pokretna faza putuje kroz nepokretnu fazu, zbog djelovanja tlačne ili gravitacijske sile. U tankoslojnoj kromatografiji nepokretna faza učvršćena je na ravnoj površini, a pokretna faza putuje preko nepokretne faze, zbog djelovanja kapilarne ili gravitacijske sile. Kromatografske tehnike dijele se s obzirom na agregatno stanje pokretne faze na: plinovitu, tekućinsku i fluidnu kromatografiju pri superkritičnim uvjetima. [46]

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (eng. *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) je tekućinska kromatografska metoda koja se koristi za razdvajanje te kvalitativnu i kvantitativnu analizu organskih smjesa. Većina HPLC metoda provodi se uz nepokretnu fazu, nanesenu u unutrašnjost kolone. HPLC se razlikuje od obične kolonske kromatografije po veličini čestica nepokretne faze. Čestica nepokretne faze puno su manjih promjera u HPLC-u, nego u običnoj kolonskoj kromatografiji. Manji promjeri čestica nepokretne faze su poželjni jer osiguravaju bolje razdvajanje smjesa. Međutim, manji promjeri čestica nepokretne faze za posljedicu imaju manje brzine protjecanja kapljevite pokretne faze pri istim primijenjenim silama. Kako bi se postigle zadovoljavajuće brzine protjecanja kapljevite pokretne faze kroz tako fino usitnjenu nepokretnu fazu, potrebno je primijeniti puno veću tlačnu silu. [47]

HPLC mjerenja provode se HPLC uređajem, koji je sastavljen od: spremnika pokretne faze (eluensa), pumpe, injektora, kolone i detektora. HPLC uređaj povezan je s osobnim računalom, koje automatski bilježi sve mjerne podatke i crta rezultirajuće kromatograme. Shematski prikaz HPLC uređaja vidljiv je na slici 2.23. [47]



Slika 2.22. Shematski prikaz HPLC uređaja [48]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

U tablici 3.1. navedene su kemikalije, korištene tijekom provedbe eksperimentalnog dijela ovog rada te njihovi proizvođači.

Tablica 3.1. Kemikalije korištene tijekom provedbe eksperimentalnog dijela ovog rada

KEMIKALIJA	PROIZVOĐAČ
etanol, apsolutni	GRAM-MOL d.o.o.
aceton	GRAM-MOL d.o.o.
volframov prah, ≥99 %, 325 mesh	Alfa Aesar GmbH & Co. KG
H_2O_2, 30 % otopina	GRAM-MOL d.o.o.
2 – propanol	GRAM -MOL d.o.o.
HNO_3, 65% otopina	CARLO ERBA Reagents s.a.s
Na_2SO_4 prah	Lach-Ner s.r.o.
amoksicilin, 96%	Acros Organics B.V.B.A.

Sve korištene kemikalije su analitičkog stupnja čistoće.

3.2. Aparatura

Aparatura korištena tijekom provedbe eksperimentalnog dijela ovog rada uključuje:

- nož za rezanje stakla;
- kliješta za lomljenje stakla;
- ultrazvučnu kupelj Bandelin SONOREX SUPER RK 31;
- sušionik Instrumentaria ST-01/02;
- digitalni multimetar UNI-T UT61D;
- digitalnu vagu RADWAD PS600.R2;
- osobno računalo s računalnim programom BioLogic EC-Lab;
- potenciostat BioLogic Science Instruments SP-150;

- digitalni multimetar AXIOMET AX-105;
- ispravljač POWER SUPPLY MA 4850;
- LED lampu;
- digitalnu vagu KERN ALJ220-5DNM;
- magnetnu miješalicu Labware uniSTIRRER 2;
- HPLC uređaj Shimadzu Prominence; i
- elektrokemijsku ćeliju sa troelektrodnim elektrokemijskim sustavom.

Troelektrodni elektrokemijski sustav sadrži:

- radnu elektrodu (FTO/WO_3 elektroda);
- protuelektrodu (Pt elektroda); i
- referentnu elektrodu (zasićena kalomel elektroda, ZKE).

3.3. Izrada FTO/WO_3 elektroda

U sklopu eksperimentalnog dijela ovog rada izrađene su četiri FTO/WO_3 elektrode, koje su redom nazvane *Elektroda 1*, *Elektroda 2*, *Elektroda 3* i *Elektroda 4*. Navedene FTO/WO_3 elektrode prikazane su na slici 3.1. Izrada FTO/WO_3 elektroda uključivala je izradu FTO staklenih supstrata, pripremu peroksovolframove kiseline, $H_2W_2O_{11}$ i elektrokemijsku sintezu WO_3 fotokatalizatora.

Slika 3.1. Izrađene FTO/WO_3 elektrode

3.3.1. Izrada FTO staklenih supstrata

FTO stakleni supstrati izrađeni su rezanjem FTO staklene ploče. Rezanje FTO staklene ploče provedeno je zarezivanjem ploče duž označene linije, nožem za rezanje stakla te naknadnim lomljenjem ploče duž zarezane linije, kliještima za lomljenje stakla. Izrezani FTO stakleni supstrati bili su široki 1 cm, a dugački 4 cm. Nakon rezanja, FTO stakleni supstrati očišćeni su u ultrazvučnoj kupelji Bandelin SONOREX SUPER RK 31. Postupak čišćenja ponovljen je tri puta, koristeći tri različita otapala. Korištena otapala bila su etanol, aceton i redestilirana voda. Postupak čišćenja uključivao je uranjanje laboratorijske čaše sa FTO staklenim supstratima i otapalom u ultrazvučnu kupelj, ispunjenu redestiliranom vodom, na 10 minuta. Navedeni postupak čišćenja vidljiv je na slici 3.2.

Slika 3.2. Čišćenje FTO staklenih supstrata u ultrazvučnoj kupelji Bandelin SONOREX SUPER RK 31

3.3.2. Priprema peroksovolframove kiseline, $H_2W_2O_{11}$

Peroksovolframova kiselina, prekursor u elektrokemijskoj sintezi WO_3 fotokatalizatora, pripremljena je otapanjem volframova praha u H_2O_2. Odvaga volframova praha od 0,95 g dodana je u 10 mL 30% otopine H_2O_2. Iako je reakcija otapanja egzotermnog karaktera, uspješnost reakcije postignuta je uranjanjem reakcijskog sustava u toplu kupelj. Za potpuno otapanje volframova praha u 30% otopini H_2O_2 bio je potreban jedan sat. Slika 3.3. prikazuje reakcijski sustav u kojem se odvijala navedena reakcija otapanja.

Slika 3.3. Egzotermna reakcija otapanja volframova praha u 30% otopini H_2O_2

Reakcija otapanja volframova praha u H_2O_2, prikazana je jednadžbom (3.1). Iz jednadžbe (3.1), vidljivo je da su produkti reakcije peroksovolframova kiselina, $H_2W_2O_{11}$ i H_2O.

$$2\ W_{(s)} + 10\ H_2O_{2(aq)} \rightarrow H_2W_2O_{11(aq)} + 9\ H_2O_{(l)} \qquad (3.1)$$

Nakon potpunog otapanja volframova praha, H_2O_2 koji je zaostao u reakcijskoj smjesi, uklonjen je iz iste pomoću Pt mrežice. Reakcijom H_2O_2 i Pt oslobađali su se mjehurići molekularnog O_2, koji su vidljivi na slici 3.4.

Slika 3.4. Mjehurići molekularnog O_2, oslobođeni na Pt mrežicama

Odsustvo mjehurića molekularnog O_2 na Pt mrežici označilo je završetak reakcije uklanjanja neizreagiranog H_2O_2 iz reakcijske smjese. Bilo je potrebno 80 minuta da izreagira sav preostali H_2O_2. Dobivena otopina razrijeđena je na 25 mmol dm^{-3} otopinu, pomoću mješavine H_2O i 2-propanola u omjeru 70 : 30. U otopinu je dodano 2 - 3 mL 65% otopine HNO_3, kako bi se pH vrijednost otopine smanjila s 1,9 na 1,1.

3.3.3. Elektrokemijska sinteza WO_3 fotokatalizatora

WO_3 fotokatalizator sintetiziran je elektrokemijskom metodom, odnosno elektrodepozicijom WO_3 na FTO stakleni supstrat, iz otopine peroksovolframove kiseline. Elektrodepozicija WO_3 iz otopine peroksovolframove kiseline provedena je reakcijom redukcije peroksovolframove kiseline, promjenom oksidacijskog stanja volframa iz +X u +VI. Reakcija redukcije peroksovolframove kiseline prikazana je jednadžbom (3.2).

$$W_2O_{11}{}^{2-}{}_{(aq)} + 10\ H^+{}_{(aq)} + 8\ e^- \rightarrow 2\ WO_{3\,(s)} + 5\ H_2O_{(l)} \qquad (3.2)$$

Postupak sinteze WO_3 fotokatalizatora ponovljen je četiri puta, kako bi se fotokatalitička prevlaka nanijela na sva četiri prethodno izrađena FTO staklena supstrata.

Sinteza je provedena u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji. Radna elektroda troelektrodnog elektrokemijskog sustava bila je jedan od četiri prethodno izrađena FTO staklena supstrata. Protuelektroda je bila Pt elektroda, a referentna elektroda zasićena kalomel elektroda. Troelektrodna elektrokemijska ćelija za elektrokemijsku sintezu WO_3 fotokatalizatora prikazana je na slici 3.5.

Slika 3.5. Troelektrodna elektrokemijska ćelija za elektrokemijsku sintezu WO_3 fotokatalizatora

Troelektrodni elektrokemijski sustav bio je uronjen u 0,5 mol dm^{-3} elektrolitnu otopinu Na_2SO_4 te spojen na priključke potenciostata BioLogic Science Instruments SP-150, prikazanog na slici 3.6. Potenciostat je bio povezan sa računalnim programom BioLogic EC-Lab.

Slika 3.6. Potenciostat BioLogic Science Instruments SP-150

Elektrodepozicija WO_3 fotokatalizatora na FTO staklene supstrate *Elektroda 1* i *2* provedena je kronoamperometrijom. Trajanje sinteze iznosilo je 6 minuta. U slučaju *Elektrode 1* sinteza je provedena pri -0,6 V, a u slučaju *Elektrode 2* sinteza je provedena pri -

0,645 V. *Elektroda 1* isprana je redestiliranom vodom nakon elektrodepozicije WO_3 fotokatalizatora na FTO stakleni supstrat, a *Elektroda 2* nije isprana redestiliranom vodom.

Elektrodepozicija WO_3 fotokatalizatora na FTO staklene supstrate *Elektroda 3* i *4* provedena je cikličkom voltametrijom. Električni potencijal *Elektroda 3* i *4* linearno se mijenjao od početnog, koji je iznosio 0 V do konačnog, koji je iznosio -0,6 V te od konačnog do početnog. Brzina promjene potencijala iznosila je 20 mV s^{-1}. Provedeno je šest ciklusa promjene električnog potencijala. U slučaju *Elektrode 3* sinteza je provedena u uvjetima miješanja elektrolitne otopine, a u slučaju *Elektrode 4* sinteza je provedena u uvjetima nemiješanja elektrolitne otopine. *Elektroda 3* isprana je redestiliranom vodom odmah nakon elektrodepozicije WO_3 fotokatalizatora na FTO stakleni supstrat, a *Elektroda 4* nije isprana redestiliranom vodom.

Žarenje FTO/WO_3 elektroda provedeno je nakon elektrodepozicije WO_3 fotokatalizatora na FTO staklene supstrate. FTO/WO_3 elektrode žarene su dva sata u peći, na temperaturi od 500 ºC.

3.4. Karakterizacija FTO/WO_3 elektroda elektrokemijskim tehnikama

Izrađene FTO/WO_3 elektrode okarakterizirane su različitim elektrokemijskim tehnikama. Primijenjene elektrokemijske tehnike bile su praćenje potencijala otvorenog kruga, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Mott-Schottky analiza, linearna polarizacija i kronoamperometrija.

Karakterizacija FTO/WO_3 elektroda provedena je u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji. Radna elektroda troelektrodnog elektrokemijskog sustava bila je jedna od četiri prethodno izrađene FTO/WO_3 elektrode. Protuelektroda je bila Pt elektroda, a referentna elektroda zasićena kalomel elektroda. Troelektrodni elektrokemijski sustav bio je uronjen u 0,5 mol dm^{-3} elektrolitnu otopinu Na_2SO_4.

Troelektrodni elektrokemijski sustav bio je spojen na priključke potenciostata BioLogic Science Instruments SP-150. Potenciostat je bio povezan sa računalnim programom BioLogic EC-Lab. Izvor svjetlosti, kojim se troelektrodni elektrokemijski sustav po potrebi

osvjetljavao, bila je LED lampa. LED lampa prikazana je na slici 3.7. a). Intenzitet svjetlosti LED lampe kontroliran je podešavanjem jakosti električne struje. Jakost električne struje održavana je između 1,2 i 1,3 mA, ispravljačem POWER SUPPLY MA 4850 i digitalnim multimetarom AXIOMET AX-105. Ispravljač POWER SUPPLY MA 4850 i digitalni multimetar AXIOMET AX-105 prikazani su na slici 3.7. b).

a) b)

Slika 3.7. a) LED lampa, b) ispravljač POWER SUPPLY MA 4850 i digitalni multimetar AXIOMET AX-105

3.4.1. Karakterizacija FTO/WO_3 elektroda praćenjem potencijala otvorenog kruga

Karakterizacije svih četvero FTO/WO_3 elektroda praćenjem potencijala otvorenog kruga provedene su u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti.

3.4.2. Karakterizacija FTO/WO_3 elektroda elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

Pri karakterizaciji FTO/WO_3 elektroda elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, amplituda sinusoidalno promjenjivog električnog potencijala radne elektrode iznosila je 5,0 mV. Karakterizacije svih četvero FTO/WO_3 elektroda elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom provedene su za raspon frekvencija od 100 kHz do 10 mHz te u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti.

3.4.3. Karakterizacija FTO/WO_3 elektroda Mott-Schottky analizom

Pri karakterizaciji FTO/WO_3 elektroda Mott-Schottky analizom, električni potencijal radne elektrode promijenio se od početne vrijednosti, koja je iznosila 1 V do konačne vrijednosti, koja je iznosila -0,5 V u 30 koraka. Karakterizacije svih četvero FTO/WO_3 elektroda provedene su pri vrijednostima frekvencije od 1 kHz te u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti.

3.4.4. Karakterizacija FTO/WO_3 elektroda linearnom polarizacijom

Pri karakterizaciji FTO/WO_3 elektroda linearnom polarizacijom, električni potencijal radne elektrode promijenio se od početne vrijednosti, koja je iznosila 0,5 V do konačne vrijednosti, koja je iznosila 1,5 V, konstantnom brzinom promjene potencijala od 20 mV s^{-1}. Karakterizacije svih četvero FTO/WO_3 elektroda linearnom polarizacijom provedene su u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti.

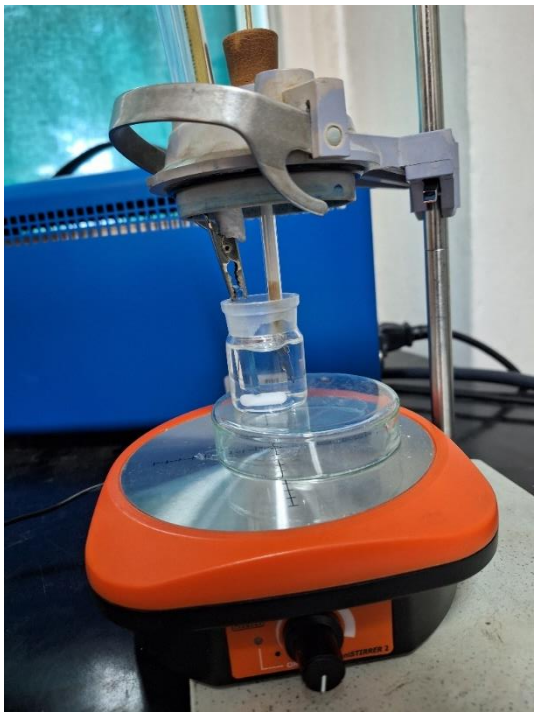
3.4.5. Karakterizacija FTO/WO_3 elektroda kronoamperometrijom

Pri karakterizaciji FTO/WO_3 elektroda kronoamperometrijom, električni potencijal radne elektrode iznosio je -0,6 V. Troelektrodna elektrokemijska ćelija naizmjenično se izlagala uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti, pri čemu su pojedinačni periodi osvijetljenosti i neosvijetljenosti trajali 30 sekundi. Karakterizacije svih četvero FTO/WO_3 elektroda sastojale su se od četiri perioda osvijetljenosti i četiri perioda neosvijetljenosti.

3.5. Fotoelektrokemijski proces razgradnje farmaceutika amoksicilina

Fotoelektrokemijski proces razgradnje farmaceutika amoksicilina proveden je u dvoelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji. Radna elektroda dvoelektrodnog elektrokemijskog sustava bila je *Elektroda 2*, a protuelektroda je bila Pt elektroda. Dvoelektrodni elektrokemijski sustav bio je uronjen u 0,1 mmol dm^{-3} otopinu amoksicilina u 0,1 mol dm^{-3} elektrolitnoj otopini Na_2SO_4. Otopina je miješana magnetnom miješalicom Labware uniSTIRRER. Dvoelektrodna elektrokemijska ćelija za fotoelektrokemijski proces razgradnje

farmaceutika amoksicilina i magnetna miješalica Labware uniSTIRRER prikazane su na slici 3.8.



Slika 3.8. Dvoelektrodna elektrokemijska ćelija za fotoelektrokemijski proces razgradnje farmaceutika amoksicilina i magnetna miješalica Labware uniSTIRRER

Dvoelektrodni elektrokemijski sustav bio je spojen na priključke potenciostata BioLogic Science Instruments SP-150. Potenciostat je bio povezan sa računalnim programom BioLogic EC-Lab. Fotoelektrokemijski proces razgradnje farmaceutika amoksicilina proveden je elektrokemijskom metodom kronoamperometrije. Narinuti napon između dviju elektroda iznosio je 0,8 V. Trajanje procesa iznosilo je 90 minuta, a proces je proveden u uvjetima osvijetljenosti.

3.6. HPLC analiza djelotvornosti razgradnje farmaceutika amoksicilina fotoelektrokemijskim procesom

Uzorci za HPLC analizu uzimani su plastičnom špricom od 5 mL. Volumeni uzoraka iznosili su 1 mL te su stavljeni u HPLC vijale od 1,5 mL. HPLC analiza provedena je za šest uzoraka. Dva uzorka uzeta su 30 minuta prije početka fotoelektrokemijskog procesa

razgradnje. Jedan uzorak uzet je u 0. minuti procesa, a jedan uzorak uzet je u 30. minuti procesa. Dva uzorka uzeta su u 90. minuti procesa. HPLC analiza provedena je HPLC uređajem Shimadzu Prominence, prikazanim na slici 3.9.

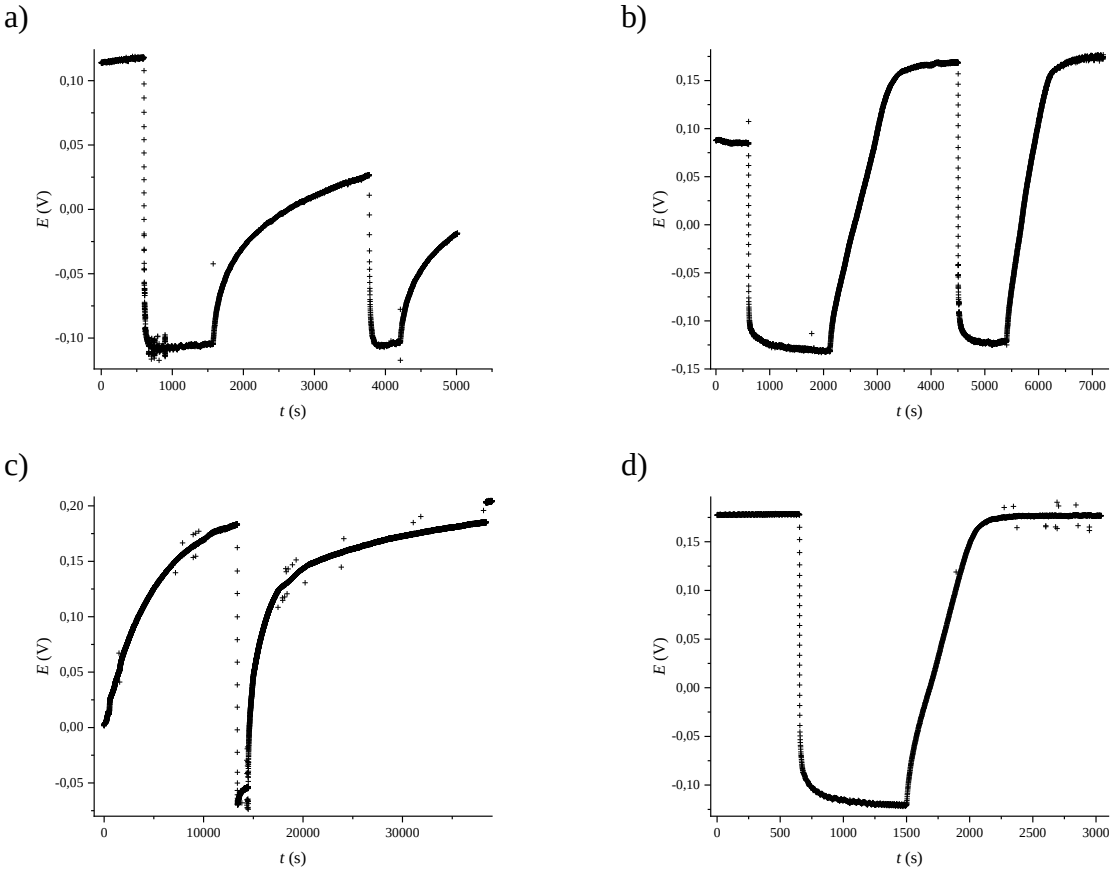
Slika 3.9. HPLC uređaj Shimadzu Prominence

Valne duljine elektromagnetskog zračenja, propuštenog kroz uzorke otopina farmaceutika amoksicilina, iznosile su 230 nm i 273 nm.

4. REZULTATI

4.1. Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda elektrokemijskim tehnikama

4.1.1. Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda praćenjem potencijala otvorenog kruga

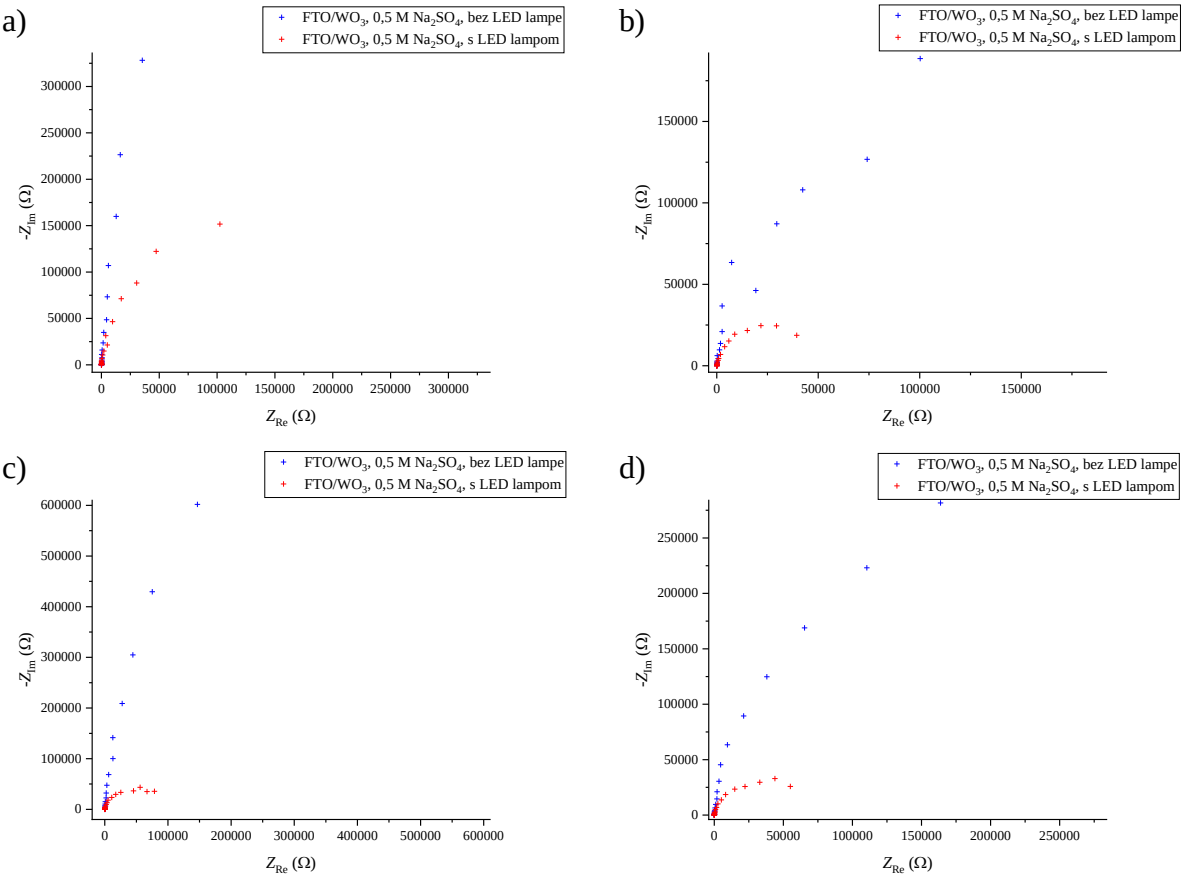


Slika 4.1. Grafički prikaz vremenske promjene potencijala otvorenog kruga a) *Elektrode 1*, b) *Elektrode 2*, c) *Elektrode 3* i d) *Elektrode 4*, uronjene u 0,5 mol dm^{-3} elektrolitnu otopinu Na_2SO_4, u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti LED lampom

Na slici 4.1. grafički su prikazane vremenske promjene potencijala otvorenog kruga svih četvero FTO/WO_3 elektroda, uronjenih u 0,5 mol dm^{-3} elektrolitnu otopinu Na_2SO_4, u funkciji vremena. Na svim grafičkim prikazima vidljivi su periodi u kojima se vrijednost potencijala otvorenog kruga mijenja i periodi u kojima je vrijednost potencijala otvorenog kruga konstantna. Promjena vrijednosti potencijala otvorenog kruga predstavlja odziv sustava na promjenu uvjeta osvijetljenosti, uključivanjem ili isključivanjem LED lampe. Rast

negativnih vrijednosti potencijala otvorenog kruga predstavlja odziv sustava na svjetlosnu pobudu, uključivanjem LED lampe. Rast pozitivnih vrijednosti potencijala otvorenog kruga predstavlja odziv sustava na izostanak svjetlosne pobude, isključivanjem LED lampe. Konstantna vrijednost potencijala otvorenog kruga predstavlja uspostavljanje ravnotežnog stanja u sustavu, u uvjetima osvijetljenosti ili neosvijetljenosti LED lampom. Pomoću grafičkih prikaza vremenske promjene potencijala otvorenog kruga izračunate su razlike ravnotežnih vrijednosti potencijala otvorenog kruga u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti, odnosno fotonaponi. *Elektroda 1* postiže najmanju vrijednost fotonapona, koja približno iznosi 0,22 V, što je vidljivo na slici 4.1. a). *Elektroda 2* i *Elektroda 4* postižu najveću vrijednost fotonapona, koja približno iznosi 0,33 V, što je vidljivo na slikama 4.1. b) i d).

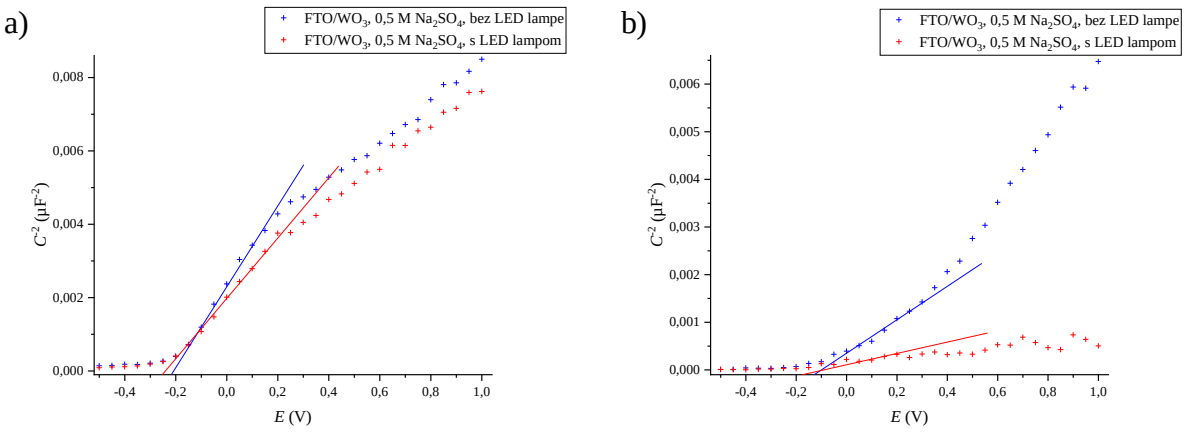
4.1.2. Rezultati karakterizacije FTO/WO₃ elektroda elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

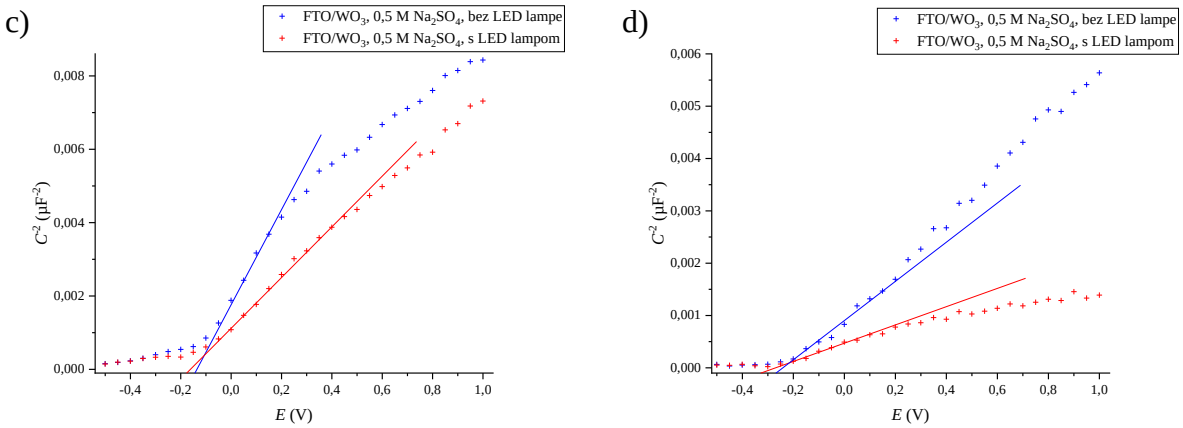


Slika 4.2. Nyquistov grafički prikaz a) *Elektrode 1*, b) *Elektrode 2*, c) *Elektrode 3* i d) *Elektrode 4*, uronjene u 0,5 mol dm^{-3} elektrolitnu otopinu Na_2SO_4, u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti LED lampom

Na slici 4.2. prikazani su Nyquistovi grafički prikazi svih četvero FTO/WO_3 elektroda, uronjenih u 0,5 mol dm^{-3} elektrolitnu otopinu Na_2SO_4. Na sva četiri Nyquistova grafička prikaza vidljive su plava i crvena krivulja. Plava krivulja odgovara impedancijskom odzivu sustava u uvjetima neosvijetljenosti LED lampom. Crvena krivulja odgovara impedancijskom odzivu sustava u uvjetima osvijetljenosti LED lampom. Plave i crvene krivulje polukružnog su oblika. Polukrugovi crvenih krivulja imaju manji radijus, od polukrugova plavih krivulja. Navedeno je posljedica manjih vrijednosti imaginarne i realne komponente impedancije u uvjetima osvijetljenosti, nego u uvjetima neosvijetljenosti, za iste vrijednosti primijenjenih frekvencija. *Elektroda 1* postiže najveće vrijednosti imaginarne i realne komponente impedancije, u uvjetima osvijetljenosti. *Elektroda 3* postiže najveće vrijednosti imaginarne i realne komponente impedancije, u uvjetima neosvijetljenosti. *Elektroda 2* postiže najmanje vrijednosti imaginarne i realne komponente impedancije, u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti.

4.1.3. Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda Mott-Schottky analizom





Slika 4.3. Mott-Schottky grafički prikaz a) *Elektrode 1*, b) *Elektrode 2*, c) *Elektrode 3* i d) *Elektrode 4*, uronjene u 0,5 mol dm^{-3} elektrolitnu otopinu Na_2SO_4, u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti LED lampom

Na slici 4.3. prikazani su Mott-Schottky grafički prikazi svih četvero FTO/WO_3 elektroda, uronjenih u 0,5 mol dm^{-3} elektrolitnu otopinu Na_2SO_4. Na sva četiri Mott-Schottky grafička prikaza vidljive su plava i crvena krivulja. Plava krivulja odgovara Mott-Schottky krivulji FTO/WO_3 elektroda u uvjetima neosvijetljenosti LED lampom. Crvena krivulja odgovara Mott-Schottky krivulji FTO/WO_3 elektroda u uvjetima osvijetljenosti LED lampom. Mott-Schottky krivulje posjeduju linearan dio, čiji nagib ima pozitivan predznak. Linearan dio Mott-Schottky krivulja iskorišten je za određivanje vrijednosti potencijala ravnih vrpci. Vrijednost potencijala ravnih vrpci izračunata je pomoću jednadžbe (4.1). [47]

$$E_{FB} = E - \frac{k_B\ T}{e} \qquad (4.1)$$

E je električni potencijal očitan iz sjecišta tangente, dobivene ekstrapolacijom linearnog dijela Mott-Schottky krivulje na x-os Mott-Schottky grafičkog prikaza, sa x-osi Mott-Schottky grafičkog prikaza. Izračunate vrijednosti potencijala ravnih vrpci svih četvero FTO/WO_3 elektroda, u uvjetima osvijetljenosti LED lampom, prikazane su u tablici 4.1. Izračun je proveden uz pretpostavku standardne temperature (T = 298,15 K).

Tablica 4.1. Izračunate vrijednosti potencijala ravnih vrpci FTO/WO_3 elektroda, u uvjetima osvijetljenosti LED lampom

	E_{FB} / V
Elektroda 1	-0,279
Elektroda 2	-0,190

Elektroda 3	-0,202
Elektroda 4	-0,351

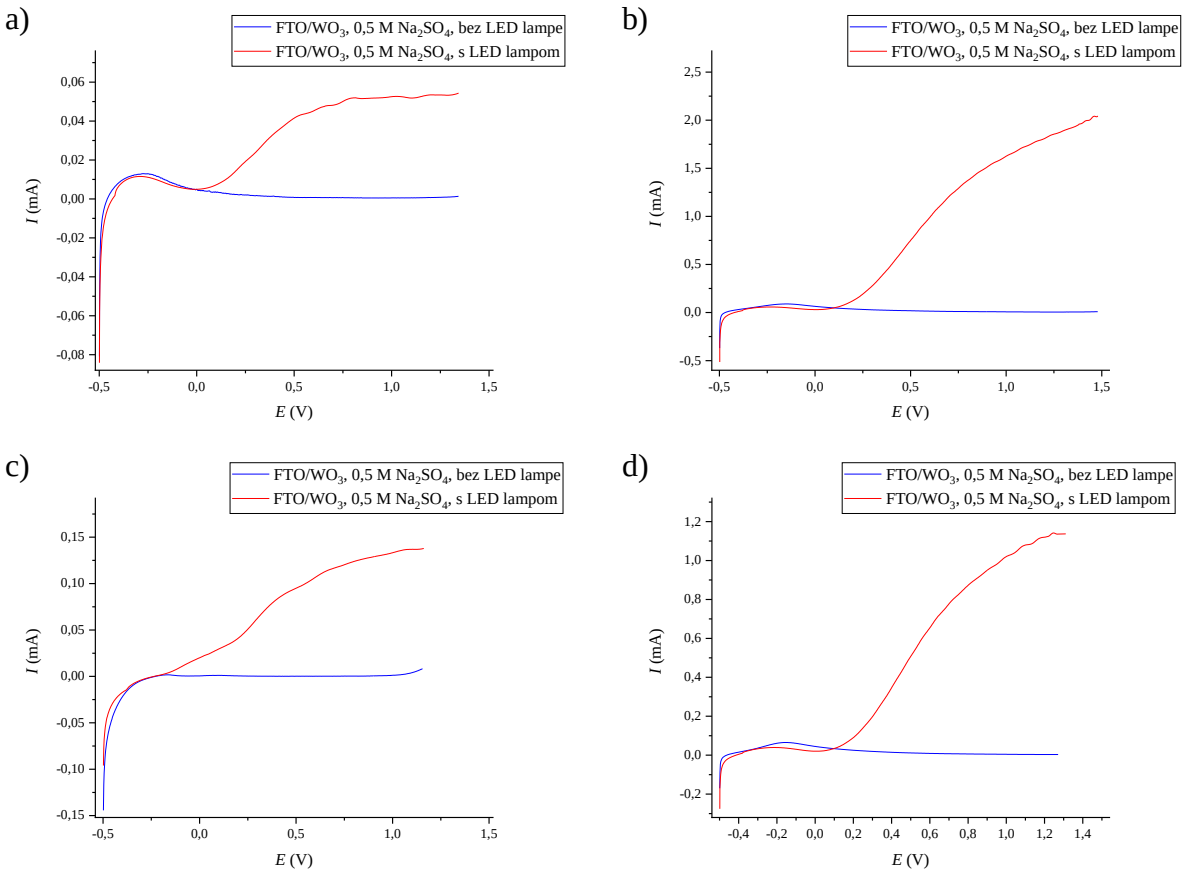
Izračunate vrijednosti potencijala ravnih vrpci svih četvero FTO/WO_3 elektroda, u uvjetima neosvijetljenosti LED lampom, prikazane su u tablici 4.2. Izračun je proveden uz pretpostavku standardne temperature (T = 298,15 K).

Tablica 4.2. Izračunate vrijednosti potencijala ravnih vrpci FTO/WO_3 elektroda, u uvjetima neosvijetljenosti LED lampom

	E_{FB} / V
Elektroda 1	-0,239
Elektroda 2	-0,152
Elektroda 3	-0,167
Elektroda 4	-0,287

Vrijednosti potencijala ravnih vrpci svih četvero FTO/WO_3 elektroda negativnije su u uvjetima osvijetljenosti, nego u uvjetima neosvijetljenosti, što je vidljivo iz rezultata prikazanih tablicama 4.1. i 4.2. *Elektroda 4* postiže najveće negativne vrijednosti potencijala ravnih vrpci u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti. Najveća negativna vrijednost potencijala ravnih vrpci u uvjetima osvijetljenosti, iznosi -0,351 V. Najveća negativna vrijednost potencijala ravnih vrpci u uvjetima neosvijetljenosti, iznosi -0,287 V. *Elektroda 2* postiže najmanje negativne vrijednosti potencijala ravnih vrpci u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti. Najmanja negativna vrijednost potencijala ravnih vrpci u uvjetima osvijetljenosti, iznosi -0,190 V. Najmanja negativna vrijednost potencijala ravnih vrpci u uvjetima neosvijetljenosti, iznosi -0,152 V.

4.1.4. Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda linearnom polarizacijom

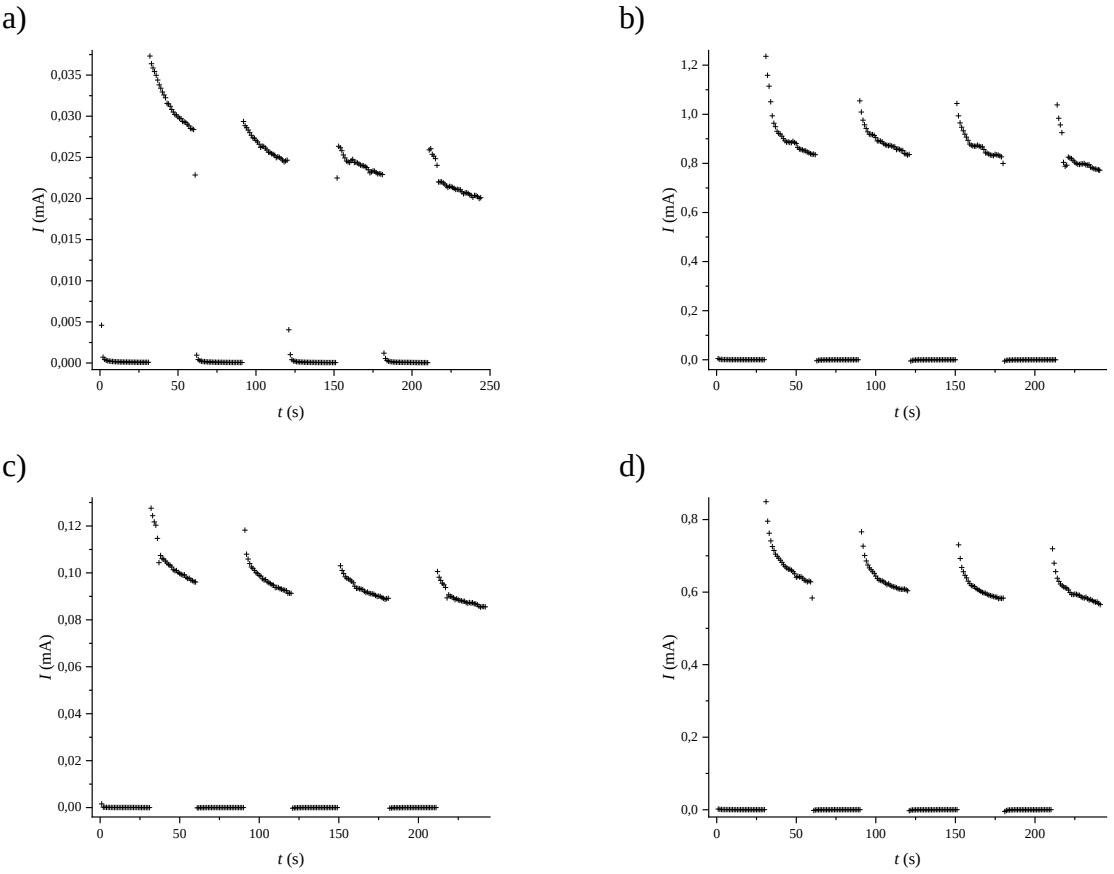


Slika 4.4. Linearni voltamogram a) *Elektrode 1*, b) *Elektrode 2*, c) *Elektrode 3* i d) *Elektrode 4*, uronjene u 0,5 mol dm^{-3} elektrolitnu otopinu Na_2SO_4, u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti LED lampom

Na slici 4.4. prikazani su linearni voltamogrami svih četvero FTO/WO_3 elektroda, uronjenih u 0,5 mol dm^{-3} elektrolitnu otopinu Na_2SO_4. Na sva četiri linearna voltamograma vidljive su plava i crvena krivulja. Plava krivulja odgovara strujno-naponskoj karakteristici FTO/WO_3 elektroda, u uvjetima neosvijetljenosti LED lampom. Crvena krivulja odgovara strujno-naponskoj karakteristici FTO/WO_3 elektroda, u uvjetima osvijetljenosti LED lampom. Pri pozitivnim vrijednostima električnog potencijala javlja se anodna struja, čija apsolutna vrijednost raste s promjenom električnog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima. Na sva četiri linearna voltamograma uočljivo je da su vrijednosti anodne struje veće u uvjetima osvijetljenosti, nego u uvjetima neosvijetljenosti, za iste vrijednosti primijenjenog električnog potencijala. Pri negativnim vrijednostima električnog potencijala javlja se katodna struja, čija apsolutna vrijednost raste s promjenom električnog potencijala prema negativnijim vrijednostima. Strujno-naponske karakteristike svih četvero FTO/WO_3 elektroda, u uvjetima osvijetljenosti, imaju anodne strujne vrhove. *Elektroda 2*, u uvjetima

osvijetljenosti, postiže najveće vrijednosti maksimalne katodne i maksimalne anodne struje. Maksimalna katodna struja približno iznosi -0,5 mA, a maksimalna anodna struja približno iznosi 2,0 mA, što je vidljivo na slici 4.4. b). *Elektroda 1*, u uvjetima osvijetljenosti, postiže najmanje vrijednosti maksimalne katodne i maksimalne anodne struje. Maksimalna katodna struja približno iznosi -0,08 mA, a maksimalna anodna struja približno iznosi 0,05 mA, što je vidljivo na slici 4.4. a). Strujno-naponske karakteristike svih četvero FTO/WO_3 elektroda, u uvjetima neosvijetljenosti, nemaju anodne strujne vrhove, ali pokazuju porast katodne struje.

4.1.5. Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda kronoamperometrijom

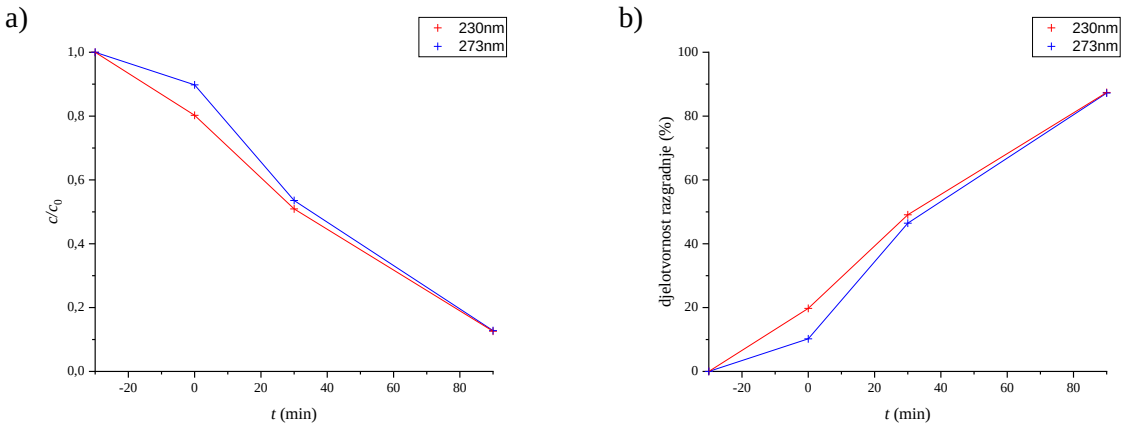


Slika 4.5. Kronoamperogram a) *Elektrode 1,* b) *Elektrode 2,* c) *Elektrode 3* i d) *Elektrode 4,* uronjene u 0,5 mol dm^{-3} elektrolitnu otopinu Na_2SO_4, u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti LED lampom pri potencijalu 0,6 V.

Na slici 4.5. prikazani su kronoamperogrami svih četvero FTO/WO_3 elektroda, uronjenih u 0,5 mol dm^{-3} elektrolitnu otopinu Na_2SO_4. Na sva četiri kronoamperograma uočljiva su dva seta krivulja. Set krivulja pri višim vrijednostima električne struje odgovara

kronoamperometrijskom odzivu sustava u uvjetima osvijetljenosti LED lampom. Set krivulja pri nižim vrijednostima električne struje odgovara kronoamperometrijskom odzivu sustava u uvjetima neosvijetljenosti LED lampom. Također, uočljivo je da se krivulje pri višim i nižim vrijednostima električne struje izmjenjuju u intervalima od 30 sekundi. Navedeno je posljedica naizmjeničnog izlaganja sustava uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti, u intervalima od 30 sekundi. Takvo mjerenje kronoamperometrijskog odziva sustava, omogućilo je određivanje razlike vrijednosti električne struje u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti, odnosno fotostruju. Budući da su vrijednosti električne struje u uvjetima neosvijetljenosti približno jednake nula mA, može se reći da su vrijednosti električne struje u uvjetima osvijetljenosti jednake vrijednostima fotostruje. *Elektroda 2* postiže najveću vrijednost fotostruje, koje približno iznosi 1,10 mA, što je vidljivo na slici 4.5. b). *Elektroda 1* postiže najmanju vrijednost fotostruje, koja približno iznosi 0,03 mA, što je vidljivo na slici 4.5. a). Vrijednosti fotostruja, svih četvero FTO/WO_3 elektroda, smanjuju se s vremenom. Trend smanjivanja vrijednosti fotostruja s vremenom vidljiv je tijekom pojedinačnih ciklusa osvjetljavanja elektroda i tijekom čitavog mjerenja.

4.2. Rezultati HPLC analize djelotvornosti razgradnje farmaceutika amoksicilina fotoelektrokemijskim procesom



Slika 4.6. Grafički prikaz ovisnosti a) c/c_0 o vremenu i b) djelotvornosti razgradnje o vremenu, za 0,1 mmol dm^{-3} otopinu amoksicilina u 0,1 mol dm^{-3} elektrolitnoj otopini Na_2SO_4, pri valnim duljinama elektromagnetskog zračenja HPLC detektora od 230 nm i 273 nm

Na slici 4.6. a) grafički je prikazana ovisnost c/c_0 o vremenu, za 0,1 mmol dm^{-3} otopinu amoksicilina u 0,1 mol dm^{-3} elektrolitnoj otopini Na_2SO_4. Na grafičkom prikazu vidljive su plava i crvena krivulja. Plava krivulja odgovara ovisnosti c/c_0 o vremenu, izmjerenoj pri valnoj duljini elektromagnetskog zračenja HPLC detektora od 230 nm. Crvena krivulja odgovara ovisnosti c/c_0 o vremenu, izmjerenoj pri valnoj duljini elektromagnetskog zračenja HPLC detektora od 273 nm. Na grafičkom prikazu vidljivo je da su vrijednosti c/c_0 manje pri valnoj duljini elektromagnetskog zračenja od 230 nm, nego pri valnoj duljini elektromagnetskog zračenja od 273 nm, za svako pojedino vrijeme. Također, vidljiv je nagli pad vrijednosti c/c_0 u 0. minuti mjerenja. Navedeno vrijeme odgovara početku osvjetljavanja sustava, uključivanjem LED lampe. Na slici 4.6. b) grafički je prikazana ovisnost djelotvornosti razgradnje o vremenu, za 0,1 mmol dm^{-3} otopinu amoksicilina u 0,1 mol dm^{-3} elektrolitnoj otopini Na_2SO_4. Na grafičkom prikazu vidljive su plava i crvena krivulja. Plava krivulja odgovara ovisnosti djelotvornosti razgradnje o vremenu, izmjerenoj pri valnoj duljini elektromagnetskog zračenja HPLC detektora od 230 nm. Crvena krivulja odgovara ovisnosti djelotvornosti razgradnje o vremenu, izmjerenoj pri valnoj duljini elektromagnetskog zračenja HPLC detektora od 273 nm. Na grafičkom prikazu vidljivo je da su vrijednosti djelotvornosti razgradnje veće pri valnoj duljini elektromagnetskog zračenja od 230 nm, nego pri valnoj duljini elektromagnetskog zračenja od 273 nm, za svako pojedino vrijeme. Također, vidljiv je nagli rast vrijednosti djelotvornosti razgradnje u 0. minuti mjerenja. Navedeno vrijeme odgovara početku osvjetljavanja sustava, uključivanjem LED lampe. Vrijednost djelotvornosti razgradnje u 90. minuti mjerenja iznosi 87,41% pri valnoj duljini elektromagnetskog zračenja HPLC detektora od 230 nm i 87,20% pri valnoj duljini elektromagnetskog zračenja HPLC detektora od 273 nm.

5. RASPRAVA

Onečišćenje otpadnih voda farmaceuticima je rastući ekološki problem jer proizvodnja i upotreba farmaceutika doživljava porast, a dosadašnje metode obrade otpadnih voda ne razgrađuju u potpunosti farmaceutska onečišćivala. Stoga se istražuju nove metode obrade otpadnih voda, a ističu se one čija je provedba moguća upotrebom obnovljivih izvora energije. Fotoelektrokemijski proces je primjer takve metode, a provodi se pobuđivanjem fotokatalizatora i korištenjem generiranih elektron-šupljina parova za razgradnju farmaceutika. Djelotvornost fotoelektrokemijskog procesa ograničava rekombinacija elektron-šupljina parova. Prednost fotoelektrokemijskog procesa u odnosu na fotokatalitički proces je smanjena učestalost rekombinacije elektron-šupljina parova, zbog odvođenja elektrona u vanjski strujni krug. Budući da postoji težnja za prijelazom na obnovljive izvore energije, poželjno je da se fotokatalizator može pobuditi energijom elektromagnetskog zračenja sunčevog spektra. Primjer takvog fotokatalizatora je WO_3, koji apsorbira vidljivu svjetlost. [31]

U ovome radu izrađene su četiri FTO/WO_3 elektrode: *Elektroda 1*, *Elektroda 2*, *Elektroda 3* i *Elektroda 4*. Elektrokemijska sinteza WO_3 fotokatalizatora *Elektroda 1* i *2* provedena je kronoamperometrijom, a *Elektroda 3* i *4* cikličkom voltametrijom. Tijekom kronoamperometrije električni potencijal radne elektrode održavan je konstantnim na -0,6 V (*Elektroda 1*) ili -0,645 V (*Elektroda 2*) šest minuta, a tijekom cikličke voltametrije mijenjan je konstantnom brzinom od 0 V do -0,6 V te od -0,6 V do 0 V u šest ciklusa. Što je negativniji električni potencijal radne elektrode pri kojem je sinteza WO_3 fotokatalizatora provedena, to je brža reakcija redukcije peroksovolframove kiseline, pa nastaje veća količina WO_3 (jednadžba (3.2)). Na temelju opisanih eksperimentalnih uvjeta može se zaključiti da je veća količina WO_3 fotokatalizatora formirana na *Elektrodama 1* i *2*, nego na *Elektrodama 3* i *4*. Međutim, na slici 3.1. vidljiv je veći intenzitet boje sloja WO_3 fotokatalizatora na *Elektrodama 2* i *4*, pa se zaključuje da je deblji sloj fotokatalizatora formiran na tim elektrodama. Deblji sloj WO_3 fotokatalizatora na *Elektrodi 2*, u odnosu na *Elektrodu 1* može se objasniti time što je sinteza *Elektrode 2* provedena pri negativnijem električnom potencijalu te što *Elektroda 2* nije isprana nakon sinteze. Razlog zbog kojeg je nastala veća količina WO_3 fotokatalizatora na *Elektrodi 4*, u odnosu na *Elektrodu 3* može biti činjenica da

je sinteza *Elektrode 4* provedena bez miješanja te da *Elektroda 4* nije isprana nakon sinteze. Maksimalna zabilježena katodna struja tijekom sinteze WO_3 fotokatalizatora *Elektrode 3* u uvjetima miješanja iznosi -10,7 mA, a *Elektrode 4* u uvjetima bez miješanja iznosi -8,5 mA. Budući da *Elektroda 4*, tijekom čije sinteze su zabilježene manje katodne struje, pokazuje bolju fotoaktivnost, zaključuje se da je bolja fotoaktivnost posljedica toga što elektroda nije isprana pa je dobiven deblji sloj WO_3. Da je u konačnici dobivena veća debljina sloja kod *Elektrode 4* potvrđuje i izgled elektrode na slici 3.1.

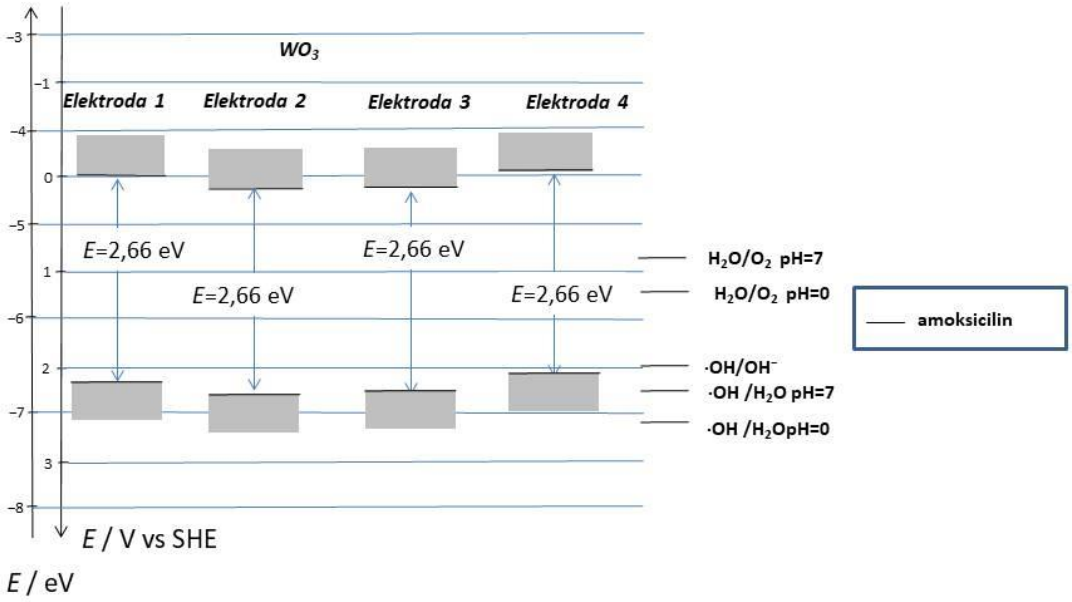
Nakon sinteza WO_3 fotokatalizatora, FTO/WO_3 elektrode žarene su na 500 ºC tijekom dva sata. Žarenje FTO/WO_3 elektroda provedeno je kako bi se elektrokemijskom sintezom nastali hidroksidi u potpunosti preveli u kristaličan WO_3. [49]

Sve četiri FTO/WO_3 elektrode okarakterizirane su praćenjem potencijala otvorenog kruga. Promjena električnog potencijala FTO/WO_3 elektroda prema negativnijim vrijednostima u uvjetima osvijetljenosti posljedica je generiranja elektron-šupljina parova te je dokaz fotoaktivnosti FTO/WO_3 elektroda. Promjena električnog potencijala FTO/WO_3 elektroda prema pozitivnijim vrijednostima u uvjetima neosvijetljenosti posljedica je rekombinacije elektron-šupljina parova. Na slici 4.1. vidljivo je da je brzina rekombinacije elektron-šupljina parova manja u slučaju *Elektroda 1* i *3*, nego u slučaju *Elektroda 2* i *4*. Stoga se može zaključiti da je brzina rekombinacije elektron-šupljina parova manja kod tanjih slojeva WO_3 fotokatalizatora. Što je veća promjena električnog potencijala kad se elektroda osvijetli, to je veći fotonapon elektrode. Vrijednosti fotonapona FTO/WO_3 elektroda smanjuju se redoslijedom: *Elektroda 2*, *Elektroda 4*, *Elektroda 3* i *Elektroda 1*. Dakle, *Elektroda 2* pokazuje najveći fotonapon, a *Elektroda 1* najmanji. Vrijednosti potencijala otvorenog kruga svih četvero FTO/WO_3 elektroda negativnije su u uvjetima osvijetljenosti, nego u uvjetima neosvijetljenosti, što je karakteristika N-poluvodiča. Time je potvrđeno da je WO_3 N-poluvodič.

Sve četiri FTO/WO_3 elektrode okarakterizirane su elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Na dobivenim Nyquistovim grafičkim prikazima vidljivi su polukružni impedancijski odzivi sustava u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti. Polukružan oblik impedancijskog odziva sustava ukazuje da procese na radnoj elektrodi opisuje ekvivalentan električni krug koji sačinjava paralelan spoj otpornika i kondenzatora. [50] Promjer polukružnih impedancijskih odziva sustava ukazuje na otpor prijelazu naboja pa se tako

uočava da su otpori veći u uvjetima neosvijetljenosti, nego u uvjetima osvijetljenosti. To je posljedica generiranja elektron-šupljina parova i porasta anodne struje u uvjetima osvijetljenosti. Vrijednosti imaginarne i realne komponente impedancije osvjetljenih FTO/WO_3 elektroda povećavaju se redoslijedom: *Elektroda 2*, *Elektroda 4*, *Elektroda 3* i *Elektroda 1*. *Elektrode 2* i *4*, koje postižu manje vrijednosti imaginarne i realne komponente impedancije u uvjetima osvijetljenosti, nisu isprane nakon sinteze WO_3 fotokatalizatora. *Elektrode 1* i *3*, koje postižu veće vrijednosti imaginarne i realne komponente impedancije u uvjetima osvijetljenosti, isprane su nakon sinteze WO_3 fotokatalizatora. Stoga se može zaključiti da su kod tanjih slojeva WO_3 fotokatalizatora zabilježene veće impedancije, odnosno manji otpori prijelazu naboja.

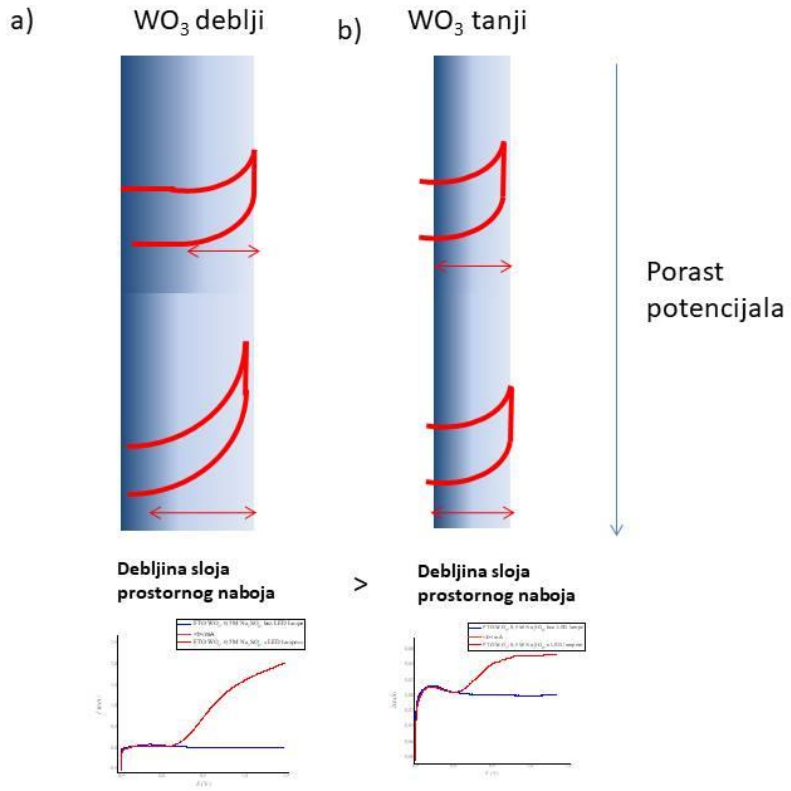
Sve četiri FTO/WO_3 elektrode okarakterizirane su Mott-Schottky analizom. Krivulje na dobivenim Mott-Schottky grafičkim prikazima posjeduju dio s linearnom ovisnošću, koji je poslužio za izračun vrijednosti potencijala ravnih vrpci (slika 5.1.). Ova vrijednost potencijala odgovara položaju vodljive vrpce u energetskom dijagramu. Poželjno je da vrijednost potencijala ravnih vrpci FTO/WO_3 elektroda bude što pozitivnija, kako bi razgradnja farmaceutika bila uspješna. Naime, ako se pretpostavi da energija zabranjene zone ne varira kod četiri ispitane FTO/WO_3 elektrode, tada će elektroda koja ima najpozitivniji potencijal ravne vrpce imati i najpozitivniji električni potencijal valentne vrpce. Što je električni potencijal valentne vrpce pozitivniji, jača je oksidacijska moć šupljina koje nastaju u valentnoj vrpci, pa je veća vjerojatnost da će generirana šupljina razgraditi farmaceutik. *Elektroda* 2 postiže najpozitivniju vrijednost potencijala ravnih vrpci u uvjetima osvijetljenosti, pa je najpogodnija za razgradnju farmaceutika. Vrijednost energije zabranjene zone na slici 5.1. koja iznosi 2,66 eV uzeta je iz literature [51], kao i redoks potencijal amoksicilina [52]. Linearni dijelovi Mott-Schottky krivulja svih četvero FTO/WO_3 elektroda imaju pozitivan nagib, a pozitivan nagib linearnog dijela Mott-Schottky krivulja je karakteristika N-poluvodiča. Time je dodatno potvrđeno da je WO_3 N-poluvodič. [41]



Slika 5.1. Grafički prikaz energijskih vrpci WO_3 te redoks potencijala farmaceutika amoksicilina i različitih redoks parova [51,52,53]

Sve četiri FTO/WO_3 elektrode okarakterizirane su linearnom polarizacijom. Na dobivenim linearnim voltamogramima vidljive su dvije krivulje, koje odgovaraju strujno-naponskim karakteristikama FTO/WO_3 elektroda u uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti. *Elektroda 1* iznad 0,7 V pokazuje konstantnu vrijednost struje, a kod *Elektrode 3* vidljivo je da je porast struje sve sporiji kako raste električni potencijal. *Elektrode 2* i *4* pokazuju kontinuiran porast struje s električnim potencijalom, što je posebno izraženo kod *Elektrode 2*. Razlika u visini struja *Elektroda 1* i *3* te *Elektroda 2* i *4* posljedica je različitih debljina slojeva WO_3 fotokatalizatora. Porastom električnog potencijala savijanje energetskih vrpci je sve više izraženo, a samim time je i djelotvornost razdvajanja elektrona i šupljina veća. Međutim, ukoliko je debljina sloja WO_3 fotokatalizatora na FTO/WO_3 elektrodi mala, to može ograničiti rast sloja prostornog naboja. U tom slučaju porast električnog potencijala ne dovodi do dodatnog savijanja vrpci, pa debljina sloja prostornog naboja nakon određenog električnog potencijala ostaje ista (slika 5.2. b)). Posljedično, dolazi do uspostavljanja ravnotežnog stanja i daljnje povećanje električnog potencijala FTO/WO_3 elektroda ne dovodi do povećanja anodne struje. Time se objašnjava uspostavljanje konstantne vrijednosti anodne struje *Elektroda 1* i *3*, čija je debljina sloja WO_3 fotokatalizatora manja. Kod *Elektroda 2* i *4*, čija je debljina sloja WO_3 fotokatalizatora veća, s porastom električnog potencijala raste debljina sloja prostornog naboja naboja (slika 5.2.

a)). Porastom debljine sloja prostornog naboja, raste djelotvornost razdvajanja elektrona i šupljina, pa kontinuirano raste i struja.



Slika 5.2. Shematski prikaz širenja debljine sloja prostornog naboja WO_3 s porastom električnog potencijala

Sve četiri FTO/WO_3 elektrode okarakterizirane su kronoamperometrijom. Na dobivenim kronoamperogramima vidljiv je naizmjeničan raspored perioda pozitivnije i negativnije vrijednosti električne struje FTO/WO_3 elektroda, koji je posljedica naizmjeničnog izlaganja sustava uvjetima osvijetljenosti i neosvijetljenosti. U uvjetima osvijetljenosti dobivena je anodna struja, a u uvjetima neosvijetljenosti struja je približno iznosila 0 mA. Kronoamperometrijskim mjerenjima dobivene su vrijednosti fotostruja svih četvero FTO/WO_3 elektroda. Vrijednosti fotostruja FTO/WO_3 elektroda smanjuju se redoslijedom: *Elektroda 2*, *Elektroda 4*, *Elektroda 3* i *Elektroda 1*. Kronoamperometrijski rezultati u skladu su s redoslijedom smanjivanja vrijednosti fotonapona te s redoslijedom povećavanja vrijednosti imaginarne i realne komponente impedancije. Najveća vrijednost fotostruje *Elektrode 2* može se objasniti činjenicom da je elektrokemijska sinteza WO_3 fotokatalizatora provedena kronoamperometrijom pri najnegativnijem električnom potencijalu od -0,645 V te

činjenicom da elektroda nije isprana. Visoka vrijednost fotostruje kod *Elektrode 4* može se objasniti time što *Elektroda 4* nije isprana.

Razgradnja farmaceutika amoksicilina provedena je kronoamperometrijom, uz *Elektrodu 2* kao radnu elektrodu. Električni potencijal radne elektrode održavan je na 0,8 V, tijekom 90 minuta. Analiza djelotvornosti razgradnje farmaceutika amoksicilina provedena je HPLC-om, uz dvije valne duljine elektromagnetskog zračenja HPLC detektora od 230 nm i 273 nm. HPLC analizom na obje valne duljine elektromagnetskog zračenja HPLC detektora dobiveni su slični rezultati. Analizom pri 230 nm utvrđeno je da je razgrađeno 87,41% farmaceutika amoksicilina, a pri 273 nm utvrđeno je da je razgrađeno 87,20% farmaceutika amoksicilina.

6. ZAKLJUČAK

- Bolja fotoaktivnost FTO/WO_3 elektroda dobivena je provedbom elektrokemijske sinteze sloja WO_3 fotokatalizatora pri negativnijim električnim potencijalima radne elektrode te neispiranjem sloja nakon sinteze.
- Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda praćenjem potencijala otvorenog kruga, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, linearnom polarizacijom i kronoamperometrijom pokazali su da se fotoaktivnost elektroda smanjuje redoslijedom: *Elektroda 2*, *Elektroda 4*, *Elektroda 3* i *Elektroda 1*.
- Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda praćenjem potencijala otvorenog kruga pokazali su da je pri potencijalu otvorenog kruga brzina rekombinacije elektron-šupljina parova veća kod elektroda s debljim slojem WO_3 fotokatalizatora.
- Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda linearnom polarizacijom pokazali su da je debljina sloja WO_3 fotokatalizatora veća na *Elektrodama 2* i *4*, nego na *Elektrodama 1* i *3*.
- Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda kronoamperometrijom pokazali su da na fotoaktivnost FTO/WO_3 elektroda pozitivno utječe provedba sinteze WO_3 fotokatalizatora pri negativnijim električnim potencijalima radne elektrode i neispiranje elektroda nakon sinteze WO_3 fotokatalizatora.
- Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda praćenjem potencijala otvorenog i Mott-Schottky analizom pokazali su da je WO_3 N-poluvodič.
- Rezultati karakterizacije FTO/WO_3 elektroda Mott-Schottky analizom pokazali su da je *Elektroda 2* najpogodnija za razgradnju farmaceutika jer ima najpozitivniju vrijednost potencijala ravnih vrpci u uvjetima osvijetljenosti.
- Rezultati HPLC analize djelotvornosti razgradnje farmaceutika amoksicilina fotoelektrokemijskim procesom pokazali su da je fotoelektrokemijski proces dobra metoda za razgradnju farmaceutika te da se može primijeniti u obradi otpadnih voda onečišćenih farmaceuticima.

7. POPIS SIMBOLA I KRATICA

Simbol	Značenje	Mjerna jedinica/Vrijednost
$\Delta\phi_{REF}$	ravnotežni potencijal referentne elektrode	V
$\Delta\phi_{WE}$	ravnotežni potencijal radne elektrode	V
C	električni kapacitet	F
c	množinska koncentracija	mol dm^{-3}
C_{dl}	električni kapacitet elektrokemijskog dvosloja	F
c_O	množinska koncentracija oksidiranog oblika elektroaktivne vrste	mol dm^{-3}
C_{sc}	električni kapacitet sloja prostornog naboja	F
E	električni potencijal	V
e	elementarni električni naboj	$1{,}602\times10^{-19}$ C
$E(t)$	električni potencijal u vremenu t,	V
$E_{1/2}$	poluvalni potencijal	V
E_C	električni potencijal kondenzatora	V
E_{FB}	potencijal ravnih vrpci,	V
E_{OCV}	potencijal otvorenog kruga	V
E_R	električni potencijal otpornika	V
f	frekvencija	Hz
i	imaginarna jedinica	$\sqrt{-1}$
I	jakost električne struje	A
$I(t)$	jakost električne struje u vremenu t	A
I_k	jakost električne struje katodne reakcije	A
k_B	Boltzmannova konstanta	$1{,}380622\times10^{-23}$ J K^{-1}
N	brojnost	-
N_A	koncentracija akceptorskih šupljina	m^{-3}
N_D	koncentracija donorskih elektrona	m^{-3}
pH	pH-vrijednost	-
R	električni otpor	Ω
T	apsolutna temperatura	K

t	vrijeme	s
x	udaljenost od elektrodne površine	m
z	broj izmijenjenih elektrona	-
Z	električna impedancija	Ω
Z_C	kapacitivna reaktancija	Ω
Z_{Im}	imaginarna komponenta impedancije	Ω
Z_{Re}	realna komponenta impedancije	Ω
ε	dielektrična konstanta poluvodiča	-
ε_0	dielektrična permitivnost vaakuma	F m^{-1}
ϕ	fazni kut	rad
ω	kružna frekvencija	rad s^{-1}

Kratica	Značenje
E_A	energijski nivo akceptorskog elektrona
E_C	vodljiva vrpca
E_D	energijski nivo donorskog elektrona
E_F	Fermijev nivo
E_V	valentna vrpca
FTO	fluorom dopirani kositreni oksid
HPLC	tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti
IR	infracrveno
LED	svjetleća dioda
O	oksidacijsko sredstvo
R	redukcijsko sredstvo
UV	ultraljubičasto
ZKE	zasićena kalomel elektroda

8. LITERATURA

[1] Von Sperling, M., Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal, IWA Publishing, London, 2007., str. 1-3.

[2] Tchobanoglous, G., Stensel, H., Tsuchihashi, R., Burton, F., Abu-Orf, M., Bowden, G., Pfrang, W., Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, McGraw-Hill Education, New York, 2014., str. 3.

[3] https://www.123rf.com/photo_171662116_the-urban-water-cycle-water-abstraction treatment-distribution-and-wastewater-management-infographic.html (pristup 16. veljače 2024.)

[4] Margeta, J., Promjene u svijetu i gospodarenje urbanim vodnim sustavom, Stručni rad, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije, Split, 2011., str. 1070.

[5] Von Sperling, M., Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal, IWA Publishing, London, 2007., str. 4.

[6] Samal, K., Mahapatra, S., Ali, M. H., Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health, Energy Nexus, 6 (2022) 1-4.

[7] Von Sperling, M., Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal, IWA Publishing, London, 2007., str. 163-164.

[8] Tchobanoglous, G., Stensel, H., Tsuchihashi, R., Burton, F., Abu-Orf, M., Bowden, G., Pfrang, W., Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, McGraw-Hill Education, New York, 2014., str. 12-17.

[9] Von Sperling, M., Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal, IWA Publishing, London, 2007., str. 165-166.

[10] Tchobanoglous, G., Stensel, H., Tsuchihashi, R., Burton, F., Abu-Orf, M., Bowden, G., Pfrang, W., Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, McGraw-Hill Education, New York, 2014., str. 10-12.

[11] Tchobanoglous, G., Stensel, H., Tsuchihashi, R., Burton, F., Abu-Orf, M., Bowden, G., Pfrang, W., Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, McGraw-Hill Education, New York, 2014., str. 501-510.

[12] Metikoš Huković, M., Martinez, S., Praktikum iz elektrokemije, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2004., str. 1-5.

[13] Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 280-283.

[14] Paar, V., Atomi, molekule, poluvodiči, supravodljivost, Školska knjiga, Zagreb, 1989., str. 89-105.

[15] Metikoš Huković, M., Martinez, S., Praktikum iz elektrokemije, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2004., str. 6.

[16] Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 283-285.

[17] Paar, V., Atomi, molekule, poluvodiči, supravodljivost, Školska knjiga, Zagreb, 1989., str. 63-80.

[18] Metikoš Huković, M., Elektrokemija, Interni udžbenik, FKIT, Zagreb, 2000., str. 19-21.

[19] Paar, V., Atomi, molekule, poluvodiči, supravodljivost, Školska knjiga, Zagreb, 1989., str. 80-88.

[20] Metikoš Huković, M., Elektrokemija, Interni udžbenik, FKIT, Zagreb, 2000., str. 25.

[21] Chen, J., Advanced Oxidation Technologies: Photocatalytic treatment of wastewater, Wageningen University and Research, Wageningen, 1997., str. 17-18.

[22] https://qr.ae/pKwM9X (pristup 16. veljače 2024.)

[23] Chen, J., Advanced Oxidation Technologies: Photocatalytic treatment of wastewater, Wageningen University and Research, Wageningen, 1997., str. 15.

[24] Lasia, A., Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Springer Science+Business Media, New York, 2014., str. 251-252.

[25] Lewerenz, H. J., Peter, L., Photoelectrochemical Water Splitting: Materials, Processes And Architectures, RSC Publishing, Cambridge, 2013., str. 1-3.

[26] Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T., Zanoni, M. V. B., Enhancement of photoelectrocatalysis efficiency by using nanostructured electrodes, u: Aliofkhazraei, M., Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science, London, IntechOpen, 10 (2014) 274.

[27] Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D., Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 238 (2012) 42-43.

[28] Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, 60, 388-389.

[29] Ahmad, I., Zou, Y., Yan, J., Liu, Y., Shukrullah, S., Naz, M. Y., Hussain, H., Qamar Khan, W., Khalid, N. R., Semiconductor photocatalysts: A critical review highlighting the various strategies to boost the photocatalytic performances for diverse applications, Advances in Colloid and Interface Science, 311 (2023)

[30] Sushma, Yadav, A., Biological and physicochemical combination processes, u: Abdeltif, A., Assadi, A. A., Nguyen-Tri, P., Nguyen, T. A., Rtimi, S., Nanomaterials for Air Remediation, Amsterdam, Elsevier, 18 (2020) 363.

[31] Peleyeju, M. G., Viljoen, E. L., WO_3-based catalysts for photocatalytic and photoelectrocatalytic removal of organic pollutants from water – A review, Journal of Water Process Engineering, 40 (2021) 1-2.

[32] Trioni, M. I., Cargnoni, F., Americo, S., Pargoletti, E., Chiarello, G. L., Cappelletti, G., Acetone and Toluene Gas Sensing By WO_3: Focusing on the selectivity from first principle calculations, Nanomaterials, 12 (2022) 4.

[33] Mandić, Z., Elektrokemijske eksperimentalne tehnike 1, PowerPoint prezentacija s predavanja, FKIT, Zagreb, 2022.

[34] Piljac, I. Elektroanalitičke metode: teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, RMC, Zagreb, 1995., str. 1-5.

[35] Piljac, I. Elektroanalitičke metode: teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, RMC, Zagreb, 1995., str. 101.

[36] Martinez, S., Granice faza i elektrodni potencijali, PowerPoint prezentacija s predavanja, FKIT, Zagreb, 2022.

[37] Mandić, Z., Elektrokemijske eksperimentalne tehnike 2, PowerPoint prezentacija s predavanja, FKIT, Zagreb, 2022.

[38] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/KT_vjezbe-VJEZBA_4.pdf (pristup 26. listopada 2023.)

[39] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, 2022., str. 370-373.

[40] Sivula, K., Mott–Schottky Analysis of Photoelectrodes: Sanity Checks Are Needed, ACS Energy Letters, 6 (2021) 2549.

[41] Lasia, A., Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Springer Science+Business Media, New York, 2014., str. 252-254.

[42] https://www.biologic.net/wp-content/uploads/2019/08/eis-iv-characterizations-mott-schottky_electrochemistry-photovoltaic-an24.pdf (pristup 6. prosinca 2023.)

[43] Hankin, A., Bedoya-Lora, F. E., Alexander, J. C., Regoutz, A., Kelsall, G. H., Flat band potential determination: avoiding the pitfalls, Journal of Materials Chemistry A, 7 (2019) 26164.

[44] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, 2022., str. 226-227.

[45] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, 2022., str. 157-158.

[46] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., Fundamentals of Analytical Chemistry, Cengage Learning, Boston, 2013., str. 861-865.

[47] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., Fundamentals of Analytical Chemistry, Cengage Learning, Boston, 2013., str. 912-913.

[48] https://microbenotes.com/high-performance-liquid-chromatography-hplc/ (pristup 16. veljače 2024.)

[49] Efkere, H. İ., Gümrükçü, A. E., Özen, Y., Kınacı, B., Aydın, S. Ş., Ates, H., & Özçelik, S., Investigation of the effect of annealing on the structural, morphological and optical properties of RF sputtered WO_3 nanostructure, Physica B: Condensed Matter, 622 (2021) 5.

[50] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/KT_vjezbe-VJEZBA_4.pdf (pristup 8. veljače 2024.)

[51] Boateng, E., Thind, S. S., Chen, S., Chen, A., Synthesis and electrochemical studies of WO_3-based nanomaterials for environmental, energy and gas sensing applications, Electrochemical Science Advances, 2 (2022) 18.

[52] Pour Karim, S., Ahmadi, R., Yousefi, M., Kalateh, K., Zarei, G., Interaction of graphene with amoxicillin antibiotic by in silico study, Chemical Methodologies, 6 (2022) 861-871.

[53] Radić, G., Perović, K., Sharifi, T., Kušić, H., Kovačić, M., Kraljić Roković, M. Electrochemical Characterisation of the Photoanode Containing TiO_2 and SnS_2 in the Presence of Various Pharmaceuticals, Catalysts, 13 (2023) 9.