UNIVERZITET U NIŠU

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Milica M. Petrović

Sinteza i karakterizacija anoda na bazi tankih slojeva bizmut-oksida i njihova primena za elektrohemijsku oksidativnu degradaciju sintetičkih boja u vodi

doktorska disertacija

Niš, 2015.

UNIVERSITY OF NIŠ

FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

Milica M. Petrović

Synthesis and characterization of the anodes based on thin bismuth oxide films and their application for the electrochemical oxidative degradation of synthetic dyes in water

doctoral dissertation

Niš, 2015.

MENTOR:

dr Aleksandar Bojić, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, Univerzitet u Nišu

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Branko Matović, Naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogadu

_____

dr Aleksandar Bojić, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, Univerzitet u Nišu

_____

dr Aleksandra Zarubica, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, Univerzitet u Nišu

_____

dr, Tatjana Anđelković vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, Univerzitet u Nišu

_____

dr Milena Miljković, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, Univerzitet u Nišu

_____

Datum odbrane:_____

ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, **РБР**:	
Идентификациони број, **ИБР**:	
Тип документације, **ТД**:	монографска
Тип записа, **ТЗ**:	текстуални / графички
Врста рада, **ВР**:	докторска дисертација
Аутор, **АУ**:	Милица М. Петровић
Ментор, **МН**:	Александар Бојић
Наслов рада, **НР**:	СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА АНОДА НА БАЗИ ТАНКИХ СЛОЈЕВА БИЗМУТ-ОКСИДА И ЊИХОВА ПРИМЕНА ЗА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКУ ОКСИДАТИВНУ ДЕГРАДАЦИЈУ СИНТЕТИЧКИХ БОЈА У ВОДИ
Језик публикације, **ЈП**:	српски
Језик извода, **ЈИ**:	енглески
Земља публиковања, **ЗП**:	Србија
Уже географско подручје, **УГП**:	Србија
Година, **ГО**:	2015
Издавач, **ИЗ**:	ауторски репринт
Место и адреса, **МА**:	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, **ФО**: (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	7 поглавља; 52 слике; 5 табела; 195 цитата; 162 стране
Научна област, **НО**:	Хемија
Научна дисциплина, **НД**:	Примењена хемија
Предметна одредница/Кључне речи, **ПО**:	Анода, електродепозиција, бизмут-оксид, карактеризација материјала, електрохемијска оксидација, обезбојавање
УДК	(628.349.087 + 661.887) : 667.28
ЦЕРИФ	П 003
Чува се, **ЧУ**:	библиотека
Важна напомена, **ВН**:	

Извод, **ИЗ**:	Извршена је синтеза, карактеризација и примена анода заснованих на танким превлакама Bi_2O_3 на нерђајућем челику и Ti за електрохемијску оксидативну деградацију боја. Аноде су синтетисане електродепозицијом из киселих раствора Bi(III) при константним густинама струје и константним потенцијалима и потоњим термичким третманом у ваздуху и карактерисане техникама оптичке микроскопије, SEM, EDX, TG и XRD. Оптимални параметри синтезе анода су одређени на основу њихове механичке и електрохемијске стабилности, брзине деградације боја и једноставности поступка синтезе. Испитан је утицај параметара процеса на електрохемијску оксидативну деградацију боја применом оптималне аноде. Густина струје и потенцијал радне електроде утичу на механичку стабилност, дебљину и површинску морфологију превлака пре и након калцинације и на хемијски састав пре калцинације, али не утичу на хемијски састав и кристалну структуру превлака након калцинације. Превлаке добијене електродепозицијом на константним густинама струје од 10, 30 и 50 mA cm^{-2} и константним потенцијалима од 0,3 и 0,6 V се састоје од ромбоедарског Bi, а превлаке добијене на mA cm^{-2} и 0.1 V садрже Bi и хидратисане базне нитрате и оксинитрате Bi. Све калцинисане превлаке се састоје од моноклиничног Bi_2O_3.Следећи параметри синтезе аноде су успостављени као оптимални: Ti супстрат, константна густина струје од 30 mA cm^{-2}, концентрација Bi(III) од 0,1 mol dm^{-3} и време електродепозиције од 10 минута. Времена обезбојавања различитих боја у присуству Bi_2O_3 аноде расту у низу: CV < RO 4 ≈ RO 16 ≈ RR 2 < RB 19 < MB. Реакције обезбојавања следе кинетику псеудо-првог реда. Оптимални параметри процеса обезбојавања су: густина струје 30 mA cm^{-2} за CV, 40 mA cm^{-2} за RO 4, RO 16, RR 2 и RB 19, и 50 mA cm^{-2} за MB, концентрација Na_2SO_4 и H_2O_2 10 mmol dm^{-3} и pH 7.
Датум прихватања теме, **ДП**:	датум прихватања теме на наставно научном већу Универзитета
Датум одбране, **ДО**:	
Чланови комисије, **КО**: Председник:	
Члан:	
Члан:	
Члан:	
Члан, ментор:	

ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, **ANO**:	
Identification number, **INO**:	
Document type, **DT**:	monograph
Type of record, **TR**:	textual / graphic
Contents code, **CC**:	doctoral dissertation
Author, **AU**:	Milica M. Petrović
Mentor, **MN**:	Aleksandar Lj. Bojić
Title, **TI**:	SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE ANODES BASED ON THIN BISMUTH OXIDE FILMS AND THEIR APPLICATION FOR THE ELECTROCHEMICAL OXIDATIVE DEGRADATION OF SYNTHETIC DYES IN WATER
Language of text, **LT**:	Serbian
Language of abstract, **LA**:	English
Country of publication, **CP**:	Serbia
Locality of publication, **LP**:	Serbia
Publication year, **PY**:	2015
Publisher, **PB**:	author's reprint
Publication place, **PP**:	Niš, Višegradska 33.
Physical description, **PD**: (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	7 chapters; 52 figures; 5 tables; 195 references; 162 pages
Scientific field, **SF**:	Chemistry
Scientific discipline, **SD**:	Applied chemistry
Subject/Key words, **S/KW**:	Anode, electrodeposition, bismuth oxide, material characterization, electrochemical oxidation, decolorization
UC	(628.349.087 + 661.887) : 667.28
CERIF	P 003
Holding data, **HD**:	library
Note, **N**:	

Abstract, **AB**:		A synthesis and characterization of the anodes based on the thin Bi_2O_3 coats on the stainless steel and Ti and their application for the electrochemical oxidative dye degradation was performed. The anodes were synthesized by electrodeposition from acidic Bi(III) solutions at the constant current densities and constant potentials, followed by calcination in air, and characterized by optical microscopy, SEM, EDX, tg and XRD technique. The optimal parameters of the anodes synthesis were determined on the basis of their mechanical and electrochemical stability, dye degradation rate, and the synthesis procedure simplicity. The effect of the process parameters on the electrochemical oxidative dyes degradation in the presence of the optimal anode was investigated. Current density and working electrode potential affect the mechanical stability, thickness and the surface morphology of the coats before and after the calcination and the chemical composition of the coats before calcination, but they don't affect the chemical composition and crystal structure of the coats after calcination. The coats obtained by electrodeposition at constant current densities of 10, 30, and 50 mA cm^{-2} and the constant electrode potentials of 0.3 and 0.6 V are composed of rhombohedral Bi and those obtained at 100 mA cm^{-2} and at 0.1 V contain Bi and hydrated Bi basic nitrates and oxynitrates. All the calcined coats are composed of monoclinic Bi_2O_3. The following electrochemical anode synthesis parameters are established as optimal: Ti substrate, constant current density of 30 mA cm^{-2}, Bi^{3+} concentration of 0.1 mol dm^{-3}, and electrodeposition time of 10 minutes. Decolorization times for different dyes in the presence of the Bi_2O_3 anode increased in order: CV < RO 4 ≈ RO 16 ≈ RR 2 < RB 19 < MB. Decolorization reactions follow the pseudo-first order kinetics. The optimal parameters of the decolorization process are: current density of 30 mA cm^{-2} for CV, 40 mA cm^{-2} for RO 4, RO 16, RR 2 and RB 19, and 50 mA cm^{-2} for MB, Na_2SO_4 and H_2O_2 concentrations of 10 mmol dm^{-3} and pH 7.
Accepted by the Scientific Board on, **ASB**:		
Defended on, **DE**:		
Defended Board, **DB**:	President:	
	Member:	
	Member:	
	Member:	
	Mentor:	

Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije urađen je u sledećim institucijama: istraživačkoj laboratoriji Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju Departmana za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, Laboratoriji za sistematiku i ekologiju biljaka Departmana za biologiju i ekologiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, Fakultetu za tehničke i prirodne nauke Univerziteta u Griniču, Velika Britanija (Faculty of Engineering and Science, University of Greenwich, UK) i Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča" Univerziteta u Beogradu. Zahvaljujem se zaposlenima u ovim institucijama na pruženoj pomoći.

Zahvaljujem se mentoru dr Aleksandru Bojiću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu, na ukazanom poverenju, nesebičnoj stručnoj pomoći, podršci i velikom angažovanju tokom planiranja i izrade ove disertacije.

Zahvaljujem se članovima Komisije: dr Branku Matoviću, Naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča" Univerziteta u Beogradu, dr Aleksandri Zarubici, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu, dr Tatjani Anđelković, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu i dr Mileni Miljković, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu, na korisnim savetima i sugestijama tokom završne faze izrade disertacije.

Zahvaljujem se dr Milanu Antonijeviću, vanrednom profesoru na Fakultetu za tehničke i prirodne nauke Univerziteta u Griniču, dr Ianu Slipperu, rukovodiocu laboratorije za elektronsku mikroskopiju i X-ray analizu na Fakultetu za tehničke i prirodne nauke Univerziteta u Griniču i dr Branku Matoviću, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča" Univerziteta u Beogradu, na ukazanoj pomoći tokom izrade eksperimentalnog dela ove disertacije.

Zahvaljujem se svojim kolegama, prijateljima i porodici na velikoj podršci i razumevanju tokom izrade doktorske disertacije.

Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji su realizovana uz finansijsku pomoć Projekta tehnološkog razvoja TR 34008 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Sadržaj

1. Uvod ***1***

2. Teorijski deo ***4***

2.1. Polutanti i otpad u vodi 5

2.1.1. Polutanti 5

2.1.2. Otpad 6

2.1.3. Konvencionalni postupci prečišćavanja otpadnih voda 7

2.2. Sintetičke organske boje 9

2.2.1. Klasifikacija boja 10

2.2.2. Kristalna ljubičasta (Crystal Violet, CV) 12

2.2.3. Reaktivna narandžasta 4 (Reactive Orange 4, RO 4), Reaktivna crvena 2 (Reactive Red 2, RR 2) i Reaktivna narandžasta 16 (Reactive Orange 16, RO 16) 13

2.2.4. Reaktivna plava 19 (Reactive Blue 19, RB 19) 14

2.2.5. Metilensko plavo (Methylene Blue) 14

2.2.6. Boje u otpadnim vodama 16

2.3. Uklanjanje boja iz otpadnih voda 17

2.4. Elektrohemijski postupci uklanjanja boja iz vode 19

2.4.1. Elektrokoagulacija (EC) 20

2.4.2. Elektrohemijska oksidacija (EO) 23

2.4.3. Anode u procesima EO boja 28

2.5. Bizmut i bizmut(III)-oksid 31

2.5.1. Fizičke i hemijske osobine bizmuta 31

2.5.2. Bizmut(III)-oksid 32

2.6. Elektrodepozicija 37

2.6.1. Osnovni procesi u elektrolitičkoj ćeliji 38

2.6.2. Praktični aspekti elektrodepozicije i parametri koji utiču na kvalitet prevlake 41

2.7. Elektrodepozicija bizmuta i bizmut(III)- oksida 44

3. Eksperimentalni deo 45

3.1. Predmet, ciljevi i metodologija istraživanja 46

3.2. Dobijanje anoda 48

3.2.1. Priprema supstrata za elektrodepoziciju 48

3.2.2. Elektrohemijska ispitivanja 49

3.2.3. Elektrodepozicija 50

3.2.4. Termički tretman anoda 50

3.3. Karakterizaija 51

3.3.1. Određivanje debljine prevlaka na osnovu promene mase 51

3.3.2. Optička mikroskopija i merenje debljine prevlaka 51

3.3.3. Skening elektronska mikroskopija (SEM) i energetska disperziona spektroskopska anliza (EDX) 52

3.3.4. Difrakcija X-zraka 52

3.3.5. Termogravimetrijska analiza 53

3.3.6. Ispitivanje elektrohemijske stabilnosti anoda 53

3.4. Elektrohemijska oksidativna degradacija boja 53

3.4.1. Ispitivanje efikasnosti anoda 55

3.4.2. Uticaj gustine struje na brzinu degradacije boja 56

3.4.3. Uticaj koncentracije H_2O_2 na brzinu degradacije boja 56

3.4.4. Uticaj pH 56

3.4.5. Uticaj koncentracije Na_2SO_4 na brzinu degradacije boja 57

4. Rezultati i diskusija 58

4.1. Ciklični voltamogrami supstrata u rastvorima za elektrodepoziciju 59

4.2. Parameti elektrodepozicije i karakteristike Bi_2O_3 prevlaka 61

4.2.1. Optimizacija koncentracije bizmut nitrata u rastvoru za elektrodepoziciju 61

4.2.2. Masa i mehanička stabilnost prevlaka 65

4.2.3. Debljina bizmut oksidnih prevlaka 73

4.2.4. Morfologija i elementni sastav površine anoda – SEM i EDX 81

4.2.5. Promene mase i hemijskog sastava elektrosintetisanog materijala zagrevanjem na vazduhu – TG analiza 99

4.2.6. Kristalna struktura elektrosintetisanog materijala – XRD analiza 107

4.3. Primena Bi_2O_3 anode za elektrohemijsku oksidativnu razgradnju boja 112

4.3.1. Efikasnost anoda sa Bi_2O_3 prevlakama za uklanjanje boja iz vode i izbor optimalne Bi_2O_3 anode..... 112

4.3.2. Optimizacija parametara elektrohemijske oksidativne degradacije boja na Bi_2O_3 anodi..... 116

4.3.3. Uticaj početne koncentracije boje i kinetika elektrohemijske oksidativne degradacije boja na Bi_2O_3 anodi..... 127

5. Zaključak*.....*132

6. Literatura*.....*136

7. Biografija sa bibliografijom*.....*156

1. Uvod

Otpadne vode koje nastaju tokom brojnih industrijskih procesa često sadrže različite organske polutante štetne za okolinu. Sintetičke organske boje predstavljaju obojena aromatična jedinjenja s različitim hromoforama i reaktivnim grupama. Koriste se u mnogim važnim industrijama i savremenim tehnologijama, kao što su industrija tekstila, kože, papira, hrane, kozmetike, a neke od njih se koriste kao indikatori u pojedinim hemijskim i biološkim procesima.

Tokom proizvodnje i primene organskih sintetičkih boja u raznim tehnološkim procesima, dolazi do gubitka određene količine boja, koje tako putem industrijskih otpadnih voda dospevaju u okolinu. Sintetičke boje imaju direktno toksično dejstvo na mnoge organizme; pored toga, prisustvo boja u prirodnim vodama smanjuje transparentost vode, odnosno količinu propuštene svetlosti, usled čega dolazi do smanjenja fotosintetičke aktivnosti, što može imati ozbiljne posledice po čitav vodeni ekosistem. Zbog toga se koncentracija boja u otpadnim vodama mora smanjiti na prihvatljiv nivo pre njihovog ispuštanja.

Sintetičke boje se vrlo teško razgrađuju. Stabilne su i otporne na delovanje svetlosti, toplote, oksidujućih agensa i aerobnih bioloških procesa. Primena uobičajenih fizičko-hemijskih tretmana za prečišćavanje vode daje relativno slabe rezultate.

Poslednjih godina se sve više istražuje i razvija mogućnost primene elektrohemijskih postupaka uklanjanja sintetičkih boja iz vode, kao alternativa uobičajenim postupcima. Prednosti elektrohemijskog prečišćavanja vode su biokompatibilnost, prilagodljivost različitim tehničkim rešenjima, visoka energetska efikasnost i bezbednost upotrebe. Najznačajniji među elektrohemijskim postupcima prečišćavanja je indirektna elektrohemijska oksidacija. Ovim postupkom se molekul polutanta oksidativno razgrađuje dejstvom visokoreaktivne kiseonične vrste, hidroksi radikala, •OH, koji se generiše na anodi razlaganjem rastvarača na visokim potencijalima.

Na efikasnost razgradnje utiče više parametara procesa, a jedan od najvažnijih je materijal od kojeg je sačinjena anoda. Ona mora posedovati razvijenu površinu i dovoljnu mehaničku i elektrohemijsku stabilnost u uslovima visokih napona i gustina struje koji se primjenjuju tokom razgradnje boja.

Pregledom literature utvrđeno je da su u procesima elektrohemijske razgradnje organskih zagađujućih materija kao anode najčeće korišćeni dijamant dopiran borom i materijali na bazi prevlaka oksida nekih metala, kao što su olovo, rutenijum, iridijum,

kalaj, antimon, ili njihove smeše. Tanka oksidna prevlaka se nanosi na provodnu površinu - supstrat različitm fizičko - hemijskim postupcima.

Elektrohemijska depozicija ili elektrodepozicija je vrlo pogodna tehnika za dobijanje raznovrsnih metalnih i metal - oksidnih prevlaka na provodnim površinama, jer pruža odličnu kontrolu debljine prevlaka, kao i postizanje homogenosti i mehaničke stabilnosti. Dodatne prednosti ove tehnike su brzina dobijanja prevlaka, jedostavna aparatura i relativno jeftini polazni materijali.

Na osnovu svega navedenog se došlo na ideju da se u ovom radu sintetišu anode koje se zasnivaju na tankim prevlakama bizmut(III)-oksida nanetim na metalnu površinu elektrodepozicijom i potonjim termičkim tretmanom. Mikrokristalni bizmut(III)-oksid je elektrohemijski stabilan, poseduje katalitičku aktivnost i ima razvijenu površinu. Kao supstrat za elektrodepoziciju će biti korišćene dve vrste podloge: od nerđajućeg čelika i titanijuma. U prisustvu sintetisanih anoda će se elektrogenerisati •OH radikali, koji oksidativno razgrađuju molekule sintetičkih organskih boja u vodi. Ispitaće se kako različiti parametri sinteze anoda utiču na neke njihove osobine i utvrditi optimalni parametri za dobijanje anoda koje su mehanički najstabilnije i najefikasnije u pogledu primene u razgradnji boja.

Predmet rada ove doktorske disertacije predstavlja sinteza anoda zasnovanih na tankim prevlakama bizmut(III)-oksida elektrodepozicijom i termičkim tretmanom, njihova karakterizacija, ispitivanje efikasnosti u procesu elektrohemijske oksidativne razgradnje: reaktivnih azo boja Reactive Orange 16, Reactive Orange 4 i Reactive Red 2, antrahinonske boje Reactive Blue 19, trifenilmetanske boje Crystal Violet i fenotiazinske boje methylene Blue, i optimizacija parametara razgradnje navedenih boja.

Osnovni cilj ove doktorske disertacije je da se utvrde optimalni uslovi dobijanja anoda i optimalni uslovi elektrohemijske oksidativne razgradnje navedenih boja.

2. Teorijski deo

2.1. Polutanti i otpad u vodi

2.1.1. Polutanti

Različite grane hemijske industrije proizvode i/ili koriste u proizvodnji mnogobrojne hemikalije bez kojih je savremeni život nezamisliv. Međutim, povećano prisustvo određenih hemijskih supstanci u životnoj sredini može imati brojne negativne posledice po tu sredinu. Prisustvo neke supstance u određenoj sredini ne mora obavezno da predstavlja zagađenje sredine tomsupstancom, odnosno, supstancanije obavezno polutant ukoliko nema pokazatelja da je štetna po sredinu. Termin "polutant" se koristi ako je supstanca na bilo koji način štetna po sredinu. Prema tome, polutanti su supstance štetne po životnu sredinu.

Efekti polutanata u vodi mogu da se sumirju kao:

- Estetski: vizuelno i organoleptički neprijatni, na primer, boja vode, vidljivo prisustvo otpadaka, neprijatan miris i td.,
- Temperatura: obično povišena,
- Deoksigenacija: nedostatak kiseonikas u vodi,
- Toksičnost: akutna ili hronična toksičnost, koja ima štetno dejstvo na vodene oragnizeme ili čoveka,
- Subletalna toksičnost: toksičnost koja izaziva promene u biodiverzitetu,
- Kiselost/alkalnost: poremećaji pH vrednosti,
- Eutrofikacija: povećano razmnožavanje nekih organizama usled dospevanja određenih nutrijenata u vodu.

Bilo koja supstanca može postati zagađivač ako dospe u vodu u dovoljno visokoj koncentacji da izazove jedan ili više navedenih efekata [Crathorne i sar., 2001].

2.1.2. Otpad

Aktom o zaštiti životne sredine iz 1970. [Eccleston, 2008]. otpad je definisan kao "bilo koja materija za koju je propisano da bude otpad, i bilo koja materija, tečna, čvrsta, gasovita ili radioaktivna, koja se ispušta, emituje ili deponuje u životnu sredinu u takvoj količini ili na takav način da izaziva izmenu životne sredine".

2.1.2.1. Klasifikacija otpada

Otpad se deli na četiri glavne kategorije:

- *Čiste materijale ili inertan otpad* koji se definiše kao "materijal koji, kada dospe u životnu sredinu, ne predstavlja rizik za ljude ili tu sredinu i buhvata prirodne materijale, kao što su glina, zemljište i kamen, i druge materijale, kao što su cement ili cigla, koji ne sadrže zapaljive ili razgradljive komponente ili kontaminirano zemljište ili druge kontaminirajuće materije";
- *Komunalni čvrst otpad*, gde spada bilo koja vrsta čvrstog otpada koji nije opasan po sredinu, a potiče iz domaćinstava, komercijalnih i industrijskih izvora;
- *Industrijski otpad*, koji predstavlja tip čvrstog otpada koji se generiše u toku proizvodnih i industrijskih procesa i obuhvata (ali nije ograničen samo na) čvrst otpad koji potiče iz procesa proizvodnje električne energije, hemikalija koje se koriste u poljoprivredi, hrane i proizvoda povezanih sa industrijom hrane, neorganskih hemikalija, proizvodnje gvožđa i čelika, kao i drugih metala, kože i proizvoda od kože, plastike, smole, papira, tekstila, proizvoda od kamena, stakla, cementa, kao i opreme za transport.
- *Opasan otpad*, koji predstavlja trenutnu ili buduću opasnost po ljude i životnu sredinu, jer poseduje najmanje jednu od sledećih karakteristika: eksplozivnost, zapaljivost, kapacitet da oksiduje, korozivnost ili toksičnost.

2.1.2.3. Tečni otpad

Tečni otpad se definiše kao otpadna voda koja potiče od raznih operacija u industrijskoj proizvodnji. Sve industrije koje obuhvataju mokre procese, kao što su industrija hrane, šećera, pulpe, papira, hemijska industrija, električne centrale, koriste vodu kao osnovnu sirovinu i ta voda se u toku raznih proizvodnih procesa kontaminira. Kada toksične supstance putem otpadnih voda dospeju u reke, jezera, okeane i ostale vode, rastvaraju se ili suspenduju u vodi, ili se talože na čvrstim površinama u vodi, što rezultira zagađenjem vode, pri čemu kvalitet vode opada, a to utiče na vodeni ekosistem. Zagađujuće materije mogu i da prodru u zemljište i da dospeju do podzemnih voda i kontaminiraju ih. Loše upravljanje otpadnim vodama može uticati na čitav ekosistem, a time i na ljudsko zdravlje.

Tečan otpad ispušten na zemljište i čvrst otpad odložen na površini koja nije za to predviđena su izloženi atmosferskim prilikama koje utiču na njih, i ispiranju se putem padavina. Neka od toksičnih jedinjenja u ovim otpadima dospevaju u podzemne vode, izvore, ili obližnje površinske vode, kontaminirajući i vodu i vodeni životinjski i bljni svet prodirući u njihova tkiva i ugrožavajući njohovo zdravlje.

2.1.3. Konvencionalni postupci prečišćavanja otpadnih voda

Proces uklanjanja polutanata iz otpadnih voda naziva se prečišćavanje voda. Koraci koji obuhvataju uobičajeno prečišćavanje otpadne vode su:

- Preliminarni tretman,
- Primarni tretman,
- Sekundarni tretman i
- Tercijarni tretman.

Preliminarni tretman podrazumeva uklanjaje grubo suspendovanih čvrstih materija (drvo, plastika, papir i td.) koje se nalaze u otpadnoj vodi fizičkim postupcima, kao što su propuštanje kroz razna sita (na primer, sito od šlunka) ili flotacija.

Primarni tretman predstalja uklanjane suspendovane čvrste materije putem gravitacione sedimentacije. Nakon uklanjanja većeg dela suspendovane čvrste materije na sitima i flotacijom u toku preliminarnog tretmana, u otpadnoj vodi ostaje

čvrsta materija koja je suviše fino suspendovana da bi bila uklonjena sitima i suviše teška da bi bila uklonjena flotacijom. Takva materija se uklanja tako što se omogućuje da sedimentira u stacionarnim uslovima u tzv. seedimentacionim tankerima.

Sekundarni ili *biološki tretman* obuhvata biološke procese u toku kojih se uklanja koloidna ili rastvorena organska materija u otpadnoj vodi koja se ne može ukloniti preliminarnim i primarnim tretmanom, a zasniva se na uklanjanju organske materije putem mikrobnog metabolizma. U sistemima za biološki tretman se rastvorena biorazgradljiva organska materija prevodi u suspendovanu materiju, koja potom flokuliše i uklanja se gravitacionom sedimentacijom. Sistemi za biološki tretman koriste bakterije kao primarne mikroorganizme koji uklanjaju višak bakterija i organsku materiju iz otpadne vode. Biološki tretmani mogu biti aerobni, ako bakterije koriste kiseonik za svoj rast, anaerobni, ako bakterije rastu u odsustvu kiseonika.

Tercijarni tretman se koristi za uklanjanje materija koje se ne mogu ukloniti u toku prva dva tretmana, a obuhvata nekoliko različitih fizičkih, hemijskih i bioloških procesa. To su:

- koagulacija, gde se vodi dodaju sulfati aluminijuma i gvožđa, pri čemu zagađujuća materija koagulira i precipituje zajedno sa navedenim sulfatima;
- adsorpcija na aktivnom uglju, kojom se uklanja rastvorena organska materija koja je toksična za bakterije iz sekundarnog tretmana;
- uklanjanje azota, koji se u vodi nalazi mahom u obliku amonijaka i organskog azota. Postupak podrazumeva oksidaciju amonijaka do nitrata, a potpom njihovo prevoćenje u molekulski azot. Oba procesa se vrše dejstvom bakterija;
- Uklanjanje fosfata hemijskom precipitacijom hloridima i sulfatima Al i Fe;
- Dezinfekcija, koja predstavlja poslednju fazu prečišćavanja vode i podrazumeva uništenje patogenih mikroorganizama. Dezinfekcija se može vršiti termičkim tretmanom, hlorisanjem, ozonizacijom ili UV tretmanom vode [Gupta, 2006].

2.2. Sintetičke organske boje

Sredstva za bojenje se karakterišu sposobnošću da apsorbuju ili emituju svetlost u vidljivoj oblasti talasnih dužina (400 – 700 nm), a obuhvataju prirodne i veštačke organske i neorganske boje i pigmente. Boje u užem smislu predstavljaju sintetička organska jedinjenja koja se proizvode i primenjuju za bojenje materijala (tekstila, kože, papira i td.) tako što se na specifičan način vezuju za materijal. Boje moraju posedovati specifičan afinitet prema materijalu – supstratu, za koji se vezuju iz tečne faze u kojoj su potpuno ili delimično rastvorne. Najveća i najznačajnija grupa boja su tekstilne boje i one moraju posedovati sledeće osobine:

- Intenzivno obojenje,
- Rastvorljivost u vodi, permanentnu, ili trenutnu u toku procesa bojenja,
- Afinitet prema materijalu, kao što su tekstilna vlakna i
- Visoku trajnost i postojanost prema toploti, svetlosti, vlazi, razblaženim kiselinama, sredstvima za pranje i ostalim uslovima kojima je obojeni materijal izložen [Zollinger, 2003; Kumar i Choudhury, 2006.].

Boje su složena nezasićena jedinjenja sa određenim supstituentima. Postoji nekoliko teorija koje objašnjavaju vezu između molekulske strukture jedinjenja i njegovog obojenja. I danas se za tumačenje porekla boje organskog molekula najčešće koristi Vitova (Witt) teorija, prema kojoj obojena organska jedinjenja sadrže funkcionalnu grupu od koje potiče boja – *hromoforu*. Hromoforu čini sistem nezasićenih funkcionalnih grupa u konjugaciji, koje mogu da apsorbuju vidljivu svetlost. Jedinjenja koja sadrže hromoforu nazivaju se *hromogeni*. Hromogeni mogu sadržati i *auksohrome* – elektron – donorske grupe od kojih ne potiče boja, ali vezane za hromoforu intenziviraju obojenje. Moderna teorija obojenja objašnjava Vitove postavke rezonancionim efektom u sistemu hromofora – auksohroma [Mehta i Mehta, 2003].

2.2.1. Klasifikacija boja

Dve najčešće primenjivane klasifikacije boja su:

1) Klasifikacija prema načinu aplikacije boja, odnosno, metodama bojenja različltih vrsta materijala i

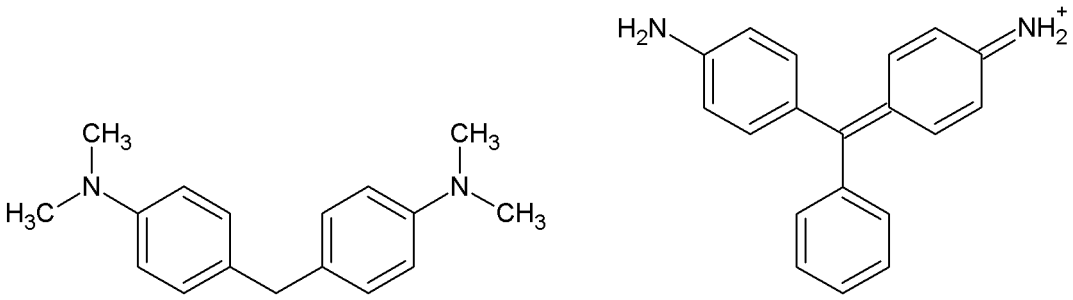
2) Hemijska klasifikacija, na osnovu funkcionalnih grupa prisutnih u molekulu boja

Prema načinu bojenja, odnosno, vezivanja za materijal, boje se dele na:

- *Reaktivne boje*, koje preko funksionalnih grupa formiraju kovalentnu vezu sa vlaknom, najčešće pamukom;
- *Disperzne boje*, koje su nejonske i nerastvorne u vodi, a primenjuju se za bojenje hidrofobnih vlakana, mahom poliestra, iz vodenih dosperzija;
- *Kisele boje*, koje predstavljaju Na-soli sulfonske kiseline ili nitrofenola. Koriste se za bojenje vlakana životinjskog porekla i nekih sintetičkih vlakana;
- *Bazne boje*, koje sadrže katjonske bazne grupe: $-NH_2$, $-NHR$, ili $-NR_2$, ili njihove soli (uglavnom hloride). Koriste se za bojenje životinjskih vlakana;
- *Direktne boje*, koje uglavnom obuhvataju razne kisele ili bazne boje ili njihove soli, a koriste se za direktno bojenje biljnih vlakana;
- *Indirektne* (*mordant*) boje, koje su nerastvorne u vodi, a kao materijal preko kojeg vlakno vezuje boju se koristi treća supstanca, koja se naziva *mordant*. Mordant – fiksirajuće sredstvo, formira kompleks sa bojom i deponuje se na vlakno, dajući mu trajno obojenje. Za kisele boje se koriste bazni, a za bazne boje – kiseli mordanti;
- "*Vat*" *boje*, koje su nerastvorne u vodi, koriste se za bojenje pamuka, a bojenje se izvodi u posebnim velikim posudama ("vat") po kojima su i dobile naziv i
- *Sumporne boje*, koje su nerastvorne u vodi, a rastvaraju se u alkalnim rastvorima redukujućih agenasa (najčešće Na_2S), i u takvom obliku se koriste za bojenje celuloznih vlakana [Aspland, 1997; Mehta, 2005; Zollinger, 2003].

Prema hemijskoj strukturi, boje se mogu podeliti na:

- *Polienske i polimetinske boje,* koje poseduju nizove metinskih grupa (—CH═), to jest, seriju konjugovanih dvostrukih ugljeničnih veza kao hromoforu. Polienske boje na krajevima metinskih lanaca sadrže nepolarnu, obično alifatičnu ili alicikličnu grupu koja slabo utiče na apsorpciju hromofore. Polietinske boje poseduju elektron – donorske i elektron – akceptorske grupe na krajevima konjugovanih metinskih lanaca, koje utiču na apsorpciju osnovnog niza.
- *Di- i triarilmetinske boje i njihovi aza analozi*, koje sadrže konjugovane aromatične prstenove. U osnovnoj strukturi, diarilmetinske boje sadrže dva, a triarilmetinske bije tri aromatična prstena vezana za isti C atom, kao na slici:

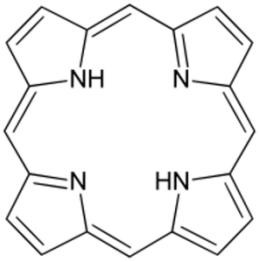


1) **2)**

Slika 2.1. Osnovna struktura 1) Diarilmetinske i 2) triarilmetinske boje.

Osnovna struktura aza analoga ovih boja se može predstaviti opštom formulom: $Me_2N{-}CH{=}(N\ Me_2)^+$.

- *Aza [18] anulene*: anuleni predstavljaju konjugovane ciklične sisteme sastavljene od metinskih grupa. Najjednostavniji anulen je benzen ([6] anulen). Obojeni anuleni mogu sadržati i (4n + 2) π elektrona. U anulenima metinske grupe mogu biti zamenjene aza grupom (—N ═) i anuleni koji sasrže u prstenu 4 ili 8 N atoma, nazivaju se *porfirini* i *ftalocijanini,* respektivno.



Slika 2.2. Osnovna struktura porfirina.

- *Nitro i nitrozo boje*: aromatične boje koje sadrže nitro (NO_2) i nitrozo (NO) grupu, respektivno, u orto-položaju u odnosu na elektron-donorski supdtituent.
- *Azo boje*, koje sadrže azo grupu (—N═N—) vezanu za metinski ili aromatični sp^2-hibridizovani C atom. Prema broju azo grupa koje sadrže, boje se dele na mono-, bis-, tris- i td. azo boje. Prema ukupnom broju, kao i obimu proizvodnje, az boje predstavljaju daleko najveću grupu sredstava za bojenje.
- *Karbonilne boje*, koje sadrže najmanje dve karbonilne grupe (C═O) u konjugaciji. U ovu grupu spadaju indigo i antrahinonske boje.
- *Sumporne boje*, koje sadrže disulfidnu (S—S) ili polisulfidnu grupu ($[S—S]_n$) između aromatičnih ostataka molekula [Hunger, 2003; Zollinger, 2003].

2.2.2. Kristalna ljubičasta (Crystal Violet, CV)

Za boju *Crystal Violet* (IUPAC naziv: Tris(4-(dimetilamino)fenil)methilium hlorid) se koristi mnogo imena, a pored cystal Violet, najpoznatija je pod imenom *Basic Violet 3* ili Metil Violet 10BK. Spada u bazne ili katjonske, a po strukturi triarilmetanske boje (Tabela 1). U čistom obliku je na sobnoj temperaturi tamno-zeleni prah veoma intenzivne boje. Rastvara se u vodi, acetonu, etanolu i hlroformu. Rastvorena u vodi, daje intenzivno modro-ljubičasto obojenje sa apsorpcionim maksimumom na 590 nm i molarnim ekstincionim koeficijentom od 87 000 $M^{-1}cm^{-1}$. Boja rastvora CV zavisi od pH: Na pH 1.0 boja je zelena, sa apsorpcionim maksimumima na 420 i 620 nm, dok je na pH -1 boja žuta sa apsorpcionim maksimumima na 420 nm. Uzrok ovih razlika u boji je različit stepen protonacije boje: u jako kiseloj sredini sva tri N atoma su protonovana, na pH 1 protonovana su dva, a u neutralnoj sredini jedan N atom. U

jako alkalnoj sredini je bezbojna, jer OH^- joni napadaju elektrofilni C atom boje, uz nastanak trifenilmetanola.

CV ima široku upotrebu u proizvodnji, za bojenje raznih materijala i medicini. Koristi se za bojenje paira, i u proizvodnji mastila i boja za štampanje, a ima primenu i u industriji tranzistora sa tankim filmovima, baterija, fotorezistora, deterdženata.U biološkim istraživanujima se koristi kao histološka boja-marker, naročito u Gram (Grahm) metodi za klasifikaciju bakterija, kao DNK marker, kao i za bojenje, odnosno, markiranje u mikroskopiji. Koristi se i u medicini kao antibaktarijsko i antigljivično sredstvo sa topikalnom primenom kod nekih kožnih oboljenja. CV ispoljava akutnu toksičnost ako se unese u organizam, a pokazano je da ima citotoksično i karcinogeno dejstvo na ćelije sisara, a pored toga, akutna izloženost CV može izazvati iritaciju kože, digestivnog trakta i respiratornih organa, oštećenje hromozomai DNK [Adams i Rosenstein, 1914; Sabnis, 2010; Das Saha, 2012].

2.2.3. Reaktivna narandžasta 4 (Reactive Orange 4, RO 4), Reaktivna crvena 2 (Reactive Red 2, RR 2) i Reaktivna narandžasta 16 (Reactive Orange 16, RO 16)

RO 4, RR 2 i RO 16 su tekstilne boje koje pripadaju grupi reaktivnih azo boja. Ove boje sadrže jednu ili dve funkscionalne grupe koje mogu da formiraju kovalentnu vezu sa supstratom. RO 4 i RR 2 spadaju u grupu tzv. *Procion MX* boja, koje karakteriše prisustvo mono- ili dihalogenotriazinskog prstena. RO 4 i RR 2 sadrže po jedan dihlorotriazinski prsten (Tabela 1), a njihovi uobičajeni nazivi su *Procion brilliant Orange MX-2R* i *Procion brilliant Red MX-5B*, respektivno. Na sobnoj temperaturi su u obliku narandžastog i crvenog praha, respektivno. Dobro se rastvaraju u vodi. Koriste se za bojenje celuloznih vlakana, za koja se vezuju reakcijom bimolekularne heteroaromatične nukleofilne supstitucije, koja se odvija uz gubitak atoma Cl iz triazinskog prstena, preko koga se vezuju za vlakno [Zollinger, 2003; Chaudhari, 2005]. RO 4 je veoma reaktivna i njome može da se boji i na sobnoj temperaturi [Kuehni, 2008]. RR 2 je jedna od malobrojnih dihlortriazinskih boja kojima se može bojiti i svila. (Kumar Kumar i Choudhury, 2006; Lacasse, 2004]. RO 16 (*Remazol Brilliant Orange 3R*) pripada grupi reaktivnih azo boja koje sadrže [(sulfooksi)etil]sulfonil reaktivnu grupu, formule: $SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ (Tabela 1).

Ove boje se uobičajeno nazivaju *Remazol* boje i vezuju se za tekstilno vlakno reakcijom nulkeofilne adicije, kojom se u prvom koraku baznom katalizom elminiše vinil sulfonska grupa (—SO_2CH═CH_2), a ostatak molekula boje se potom bazno katalizovanom adicijom vezuje za vlakno. RO 16 se koristi za bojenje celuloznih vlakana. Na sobnoj temperaturi, u čistom stanju je narandžasti prah koji se delimično rastvara u vodi [Zollinger, 2003]. Ekološka i toksikološka asocijacija proizvođača boja i organskih pigmenata (The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic pigments manufacturers, ETAD) je uvrstila RO 4 i RO 16 na listu boja koje mogu izazvati povećanu osetljivost kože i respiratornih organa, kontaktni dermatitis, alergijski konjuktivitis i astmu kod ljudi koji su izloženi njihovom dejstvu, kao što su radnici u tekstilnoj industriji [Hunger, 2003].

2.2.4. Reaktivna plava 19 (Reactive Blue 19, RB 19)

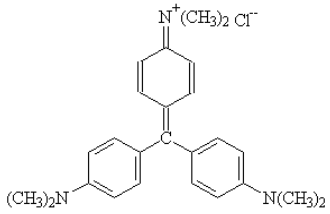
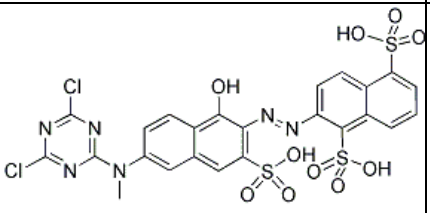
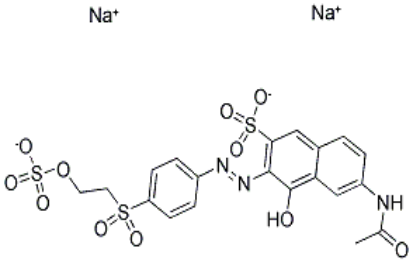
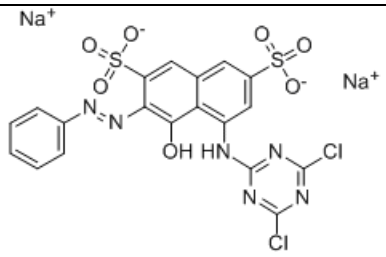
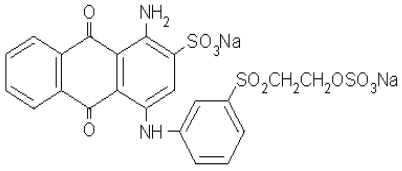
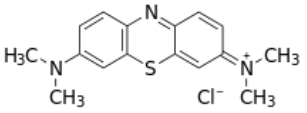
Reactive Blue 19 (*Remazol Brilliant Blue R*) je reaktivna jonska antrahinonska tekstilna boja, veoma značajna za bojenje celuloznih materijala. Kao reaktivnu grupu u molukulu sadrži vinilsulfonsku grupu (Tabela 1). Fiksira se za tekstilno vlakno građenjem stabilne kovalentne veze mehanizomom nukleofilne adicije na —OH grupu celuloze. Na sobnoj temperaturi je tamno plavi prah, rastvoran u vodi. Atraktivna nijansa, izuzetna postojanost na svetlosti, i vrlo dobra postojanost prema vodi, alkalnom pranju na 75°C i peglanju dugo su ovoj boji davale prednost u odnosu na ostale reaktivne boje plavog obojenja. Ipak, u toku procesa bojenja, koji se odvija u alkalnoj sredini, paralelno teče i hidroliza boje kao sporedna reakcija. Na kraju, nakon nekoliko procesa pranja, značajan deo nefiksirane boje i njenog hidrolizovanog oblika zaostaju u floti za bojenje, što predstavlja ekološki problem [Shore, 1995, National Institute of Industrial Research (India). Board of Consultants & Engineers, 2006; Venkataraman, 1972; Zollinger, 2003].

2.2.5. Metilensko plavo (Methylene Blue)

Methylene Blue (*C.I. Basic blue 9*) je katjonska tiazinska boja. Ove boje pripadaju aza analozima diarilmetinskih boja, kod kojih je centralna metinska grupa zamenjena —N═ grupom, a jedinjenje premošćeno S atomom u položajima 2 i 2' (Tabela 1). MB je

nekada korišćena za bojenje svile, ali je potisnuta iz upotrebe zbog slabe postojanosti na svetlosti. Međutim, MB poseduje visok afinitet prema poliakrilonitrilnim vlaknima, kao i višu postojanost na svetlosti nego kada se njome boji svila. MB je u čistom stanju tamnozeleni prah. Relativno dobro se rastvara u vodi, dajući intenzivno plav rastvor. Ima više upotreba. Koristi se u analitici kao redoks indikator (vodeni rastvor MB je u oksidacionoj sredini plav, a u redukcionoj bezbojan), za određivanje anjonskih grupa u oksidovanoj celulozi, za određivanje specifične površine i u druge analitičkih svrhe [Miclescu i Wiklund, 2010; Kaewprasit i sar., 1998; Zollinger, 2003]. U medicini se koristi intravenozno za tretman povišenog nivoa methemoglobina, u oralnom obliku kod idiopatske methemoglobinemije, kod nekih vrsta encefalopatija i td. MB može imati i toksično dejstvo. Trovanje ovom bojom najčešće izaziva poremećaje rada disajnih puteva, pluća i srca, bolove u grudima, ostalih organa za disanje, uznemirenost, tremor, hemolitičku anemiju, plućne edeme i smrt [Shepherd i Keyes, 2004].

Tabela 1 Osnovne karakteristike korišćenih boja

Boja	Hemijska struktura	Molarna masa (g mol^{-1})	Λ_{max} (nm)
Crystal Violet		407.98	590
Reactive Orange 4		715.53	488
Reactive Orange 16		617.54	493
Reactive Red 2		615.33	534
Reactive Blue 19		626.54	595
Methylene blue		319.85	664

2.2.6. Boje u otpadnim vodama

Usled rastućih potreba različitih grana industrije i privrede, proizvodnja organskih boja u svetu je sve intenzivnija. Prema podacima iz 2006. godine, na tržištu je bilo komercijalno dostupno preko 10 000 različith sintetičkih sredstava za bojenje [Aksu i

Isoglu, 2006]. Tačna količina organskih boja koja se godišnje proizvede u svetu nije poznata, ali se na osnovu finansijkih izveštaja procenjuje da je samo u 2008. godini proizvedeno oko $7 \cdot 10^5$ tona različitih sredtava za bojenje. Boje se koriste u mnogim savremenim tehnologijama i granama industrije kao što su tekstilna, prehrambena, kozmetička, farmaceutska i industrija kože, proizvodnja papira, plastike, gume, kao i u poljoprivrenim istraživanjima, fotoelektohemijskim ćelijama, za bojenje kose, u procesima kontrole efikasnosti tretmama otpadnih voda, za određivanje specifične površine i tako dalje. Značajne količine sintetičkih boja dospeva u životnu sredinu putem industrijskih otpadnih voda. Procenjuje se da se u toku proizvodnje gubi 1 – 2%, a u upotrebi oko 1 – 10% boja, mada ti procenti mogu biti i veći. Naročito velika količina boja koje dospevaju u životnu sredinu potiče od tekstilne industrije, gde se značajan procenat boja gubi u toku bojenja tekstilnih vlakana, to jest, ostaje nefiksiran i rastvoren u kupatilu za bojenje. Ukoliko otpadne vode koje sadrže boje poreklom iz industrije i procesa u kojima se te boje koriste dospeju u prirodne vodene resurse, predstavljaju ozbiljan problem po okolinu. Najpre, one predstavljaju estetski problem, budući da i voda koja sadrži vrlo nisku koncentraciju boja (za neke boje i oko 1 mg dm^{-3}) postaje vidljivo obojena. Njene organoleptičke osobine se menjaju. Zbog prisutnog obojenja, transparentnost vode kontaminirane bojama se smanjuje, a time i propuštanje sunčevih zraka, što dalje izaziva smanjenu fotosintetičku aktivnost biljaka u vodi. Ova pojava može imati ozbiljne posledice po čitav vodeni ekosistem. Pored toga, neke boje imaju toksično, mutageno, karcinogeno iritirajuće i alergijsko dejstvo na mnoge organizme [Christie, 2007; Singanan, 2003; Martı´nez-Huitle i Brillas, 2009; Crini i Badot, 2008; Cardoso i sar., 2011; Akar i sar., 2009; Shree i sar., 2007].

2.3. Uklanjanje boja iz otpadnih voda

Zbog štetnih efekata po životnu sredinu, boje se moraju ukloniti iz vode, to jest, njihova koncentracija se mora svesti na dozvoljen nivo pre ispuštanja u sredinu. Sintetičke organske boje se u prirodnim uslovima veoma teško razrađuju, jer imaju veoma stabilne molekule, i dejstvo sunčeve svetlosti, toplote i mnogih hemijskih agenasa, uključujući i uobičajene oksidujuće agense ih praktično ne razgrađuje. Boje nisu ni biorazgradljive u aerobnim uslovima, jer ih aerobni mikroorganizmi ne

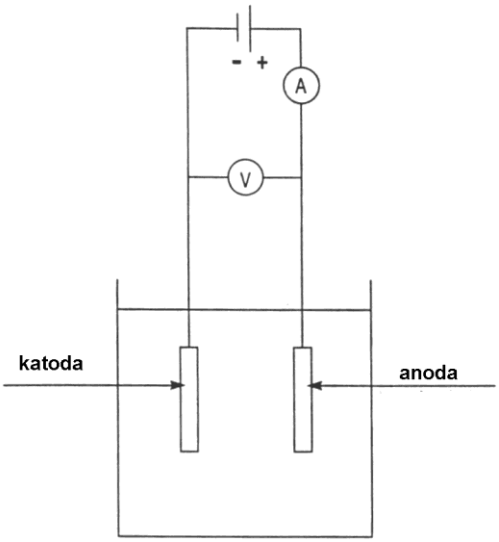
metabolišu. Uobičajeni postupci prečšćavanja vode, kao što su filtracija, flokulacija, koagulacija, jonima Al ili Fe, precipitacija, aerobni biološki tretman, jonska izmena i adsorpcija na aktivnom uglju su ili neefikasni, ili nepraktični i nepodesni za širu upotrebu na industrijkom nivou, ili skupi i ekonomski neisplativi, naročito kada treba ukloniti niske koncentracije boja [Singanan, 2003; Aksu i Isoglu, 2006; Robinson, 2001; McMullan i sar., 2001; Beidilli i sar., 2000; Akar i sar. 2009; Barka i sar., 2013; Das Saha i sar., 2012; Reife i Freeman, 1996; Mass i Chaudhari, 2005; Martı´nez-Huitle i Brillas, 2009]. Hemijska koagulacija jonima Fe i Al je efikasna za uklanjanje boja, ali nakon tretmana zaostaje velika količina taloga hidroksida Fe i Al [Martı´nez-Huitle i Brillas, 2009]. Aktivni ugalj je veoma efikasnan sorbent za uklanjanje boja [Sun i sar., 2013; Kanawade i Gaikwad, 2011], ali je skup, zahteva regeneraciju, i nepodesan za primenu kod većih postrojenja [Aksu i Isoglu, 2006; Robinson, 2001; Aksu, 2005]. Zbog svega navedenog, ispitivani su alternativni načini uklanjanja boja iz vode. Biosorpcija je pokazala mnoge prednosti, kao što su efikasnost uklanjanja boja i korišćenje jeftinih, lako dostupnih i čistih materijala-sorbenata [Robinson, 2001; Aksu i Isoglu, 2006, Barka i sar, 2013; Akar i sar., 2009; Lima i sar., 2008; Kumar i Kumaran, 2005; Das Saha i sar., 2012], međutim, sotpcijom boja samo prelazi iz tečne u čvstu fazu, a ne razgrađuje se i biosorbent mora da se regeneriše. Napredni oksidacioni procesi (advance oxidation processes, AOPs) [Al-Kdasi i sar., 2004], gde spadaju sistemi u kojima se generišu veoma jaki oksidacioni agensi, kao što su sistemi: H_2O_2/UV [Mitrović i sar., 2012; Radović i sar., 2012], O_3/UV [Khan i sar., 2010], TiO_2/UV [Cho i Zoh, 2007] i procesi u kojima se koristi Fenton reagens [Ali i Ameta, 2013; Ozcan i sar., 2009] razgrađuju boje veoma brzo i efikasno, ali su skupi i praćeni su operativnim problemima, zbog čega nisu podesni za širu upotrebu [Martı´nez-Huitle i Brillas, 2009].

Različiti elektrohemijski postupci uklanjanja boja iz vode predstavljaju obećavajuću alternativu u tehnologiji uklanjanja organskih polutanata iz vode, uključujući i boje. Mnogi od ovih postupaka su ispoljili veliku efikasnost, kao i druge praktične, ekološke i ekonomske pogodnosti.

2.4. Elektrohemijski postupci uklanjanja boja iz vode

Poslednjih par decenija elektrohemijska tehnologija je naširoko razvijana kao alternativa konvencionalnim postupcima prečišćavanja otpadnih voda, koja bi prevazišla njihove nedostatke. Upotreba elektrohemije za tretman otpadnih voda je do sada pokazala mnoge prednosti. Pored neophodne efikasnosti, najveća prednost elektrohemijske tehnologije je ekološka kompatibilnost: u pitanju je čista tehnologija, obzirom da je njen glavni reagens elektron. Ostale prednosti se odnose na prilagodljivost rada u različitim uslovima, visoku energetsku efikasnost, mogućnost automatizacije i bezbednost, obzirom da se elektrohemijsko prečišćavanje vode odvija u relativno blagim reakcionim uslovima. Strategija elektrohemijske tehnologije obuhvata istovremeno tretman različitih otpadnih voda, ali i razvoj novih procesa i produkata sa manje štetnim efektima u cilju sveobuhvatnije zaštite sredine.

Glavni elektrohemijski procesi koji se koriste za tretman otpadnih voda su elektrokoagulacija (EC), elektrohemijska oksidacija ili elektrooksidacija (EO) i indirektna elektrooksidacija aktivnim hlorom. Elektrohemijska redukcija se primenjuje u mnogo manjem obimu zbog male efikasnosti (Martı´nez-Huitle i Brillas, 2009), ali se u literaturi mogu naći i radovi u kojima je postignuta efikasna degradacija boje elektrohemijskom redukcijom [Gupta i sar., 2007]. Elektrohemijski postupci se koriste i u kombinaciji sa drugim procesima, kao što su elektrofenton, fotoelektrofenton [Ozcan i sar., 2009; Brillas, 2014] i fotoelektrokataliza [Li i sar., 2011]. Ovi kombinovani procesi spadaju u napredne oksidacione procese (AOPs).



Slika 2.3. Šema najjednostavnije elektrolitičke čelije.

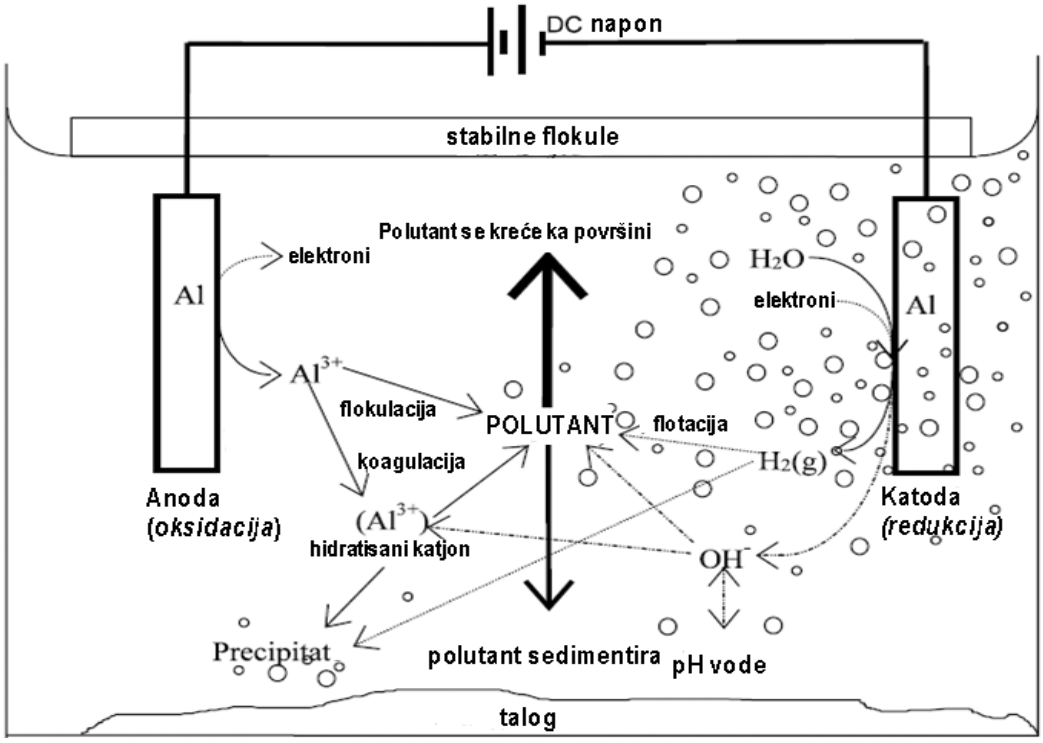
2.4.1. Elektrokoagulacija (EC)

Elektrokoagulacija predstavlja koagulaciju elektrohemijski generisanim koagulacionim sredstvima - koagulansima. To su najčešće, kao i kod hemijske koagulacije, joni Fe^{3+} ili Al^{3+}, koji se u procesu elektrokoagulacije generišu elektrohemijskim rastvaranjem Fe ili Al. Fe i Al su pritom vezani kao anode – elektrode na kojima se odvija oksidacija, („žrtvene anode“ („sacrificial anodes“)) i uronjeni u otpadu vodu koja sadrži boju. U toku procesa Fe i Al anode oksiduju pod dejstvom spolja dovedene električne struje, pri čemu elektrogenerisane Fe^{2+} i/ili Fe^{3+} i Al^{3+} joni, u zavisnosti od pH sredine daju različite Fe(II) i/ili Fe(III), odnosno, Al(III) vrste sa prisutnim hidroksidnim joima. Ove vreste deluju kao koagulacioni ili destabilizujući agensi koji neutrališu naelektrisane boje i time izazivaju njihovu precipitacijum nakon čega boje mogu biti odvojene iz vode kao čvrsta faza nekim od uobičajenih postupaka separacije, ili elektroflotacijom ako su vezane za mehuriće H_2 koji se u toku EC razvija na katodi.

Glavni procesi koji se odvijaju u toku EC tretmana su sledeći:

- Elektrodne reakcije kojima se proizvode metalni joni rastvaranjem Fe i Al anoda i razvijanje H_2 na katodi;
- Formiranje koagulanasa u otpadnoj vodi;

- Uklanjanje boja sa koagulansima puptem sedimentacije ili elektroflotacije sa nastalim H_2;
- Druge elektrohemijske i hemijske reakcije koje uključuju redukciju organskih nečistoća i metalnih jona na katodi i koagulaciju koloidnih čestica (Slika 2.3).



Slika 2.4. Šematski prikaz procesa koji se odvijaju u toku elektrokoagulacije.

Kada se u rastvor otpadne vode koja sadrži boju uroni Fe anoda i dovede se električna struja, odvija se oksidacija anode prema jednačini:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad E^0 = -0.44 \text{ V} \qquad (2.4\text{-}4)$$

Na katodi se generišu OH^- joni i H_2 prema jednačini:

$$2H2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + 2H_{2(g)} \qquad E^0 = -0.83 \text{ V} \qquad (2.4\text{-}5)$$

Katodno generisani OH^- joni uzrokuju porast pH u toku elektrolize, pa dolazi do taloženja Fe^{2+} jona u obliku hidroksida prema jednačini:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_{2(s)}, \quad (2.4\text{-}1)$$

Pa je ukupna reakcija elektrolitičkog procesa:

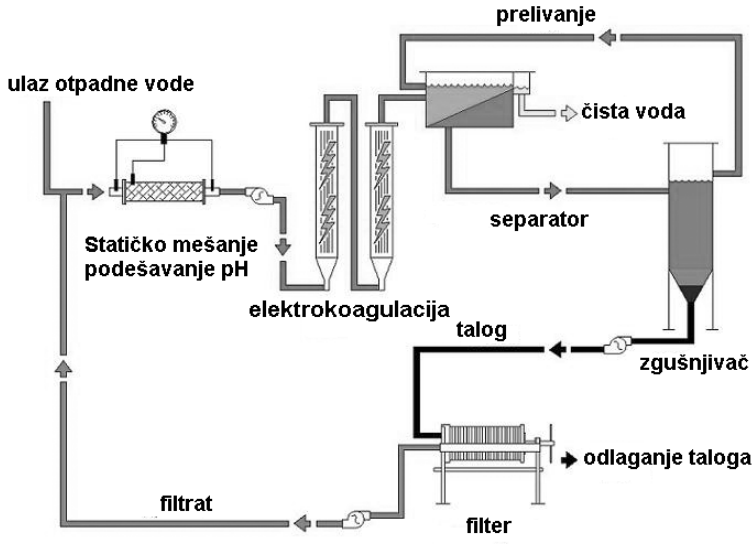
$$Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H_{2(g)} \quad (2.4\text{-}2)$$

U prisustvu O_2, anodno rastvoreni Fe^{2+} oksiduju do $Fe(OH)_3$. Ukupna reakcija se može predstaviti kao:

$$4Fe + 10H_2O + O_{2(g)} \rightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 4H_{2(g)}. \quad (2.4\text{-}3)$$

Kada se formiraju nerastvorne flokule $Fe(OH)_3$ one mogu da uklone rastvorenu boju putem površinskog kompleksiranja ili elektrostatičkog privlačenja, pri čemu dolazi do razelektrisanja boje i njene precipitacije zajedno sa nastalim flokulama.

Mehanizam uklanjanja boje EC postupkom sa Al anodom je u osnovi isti kao i sa Fe anodom. Najbitniji parametri EC procesa su gustina električne struje *j* i vreme trajanja procesa. Razvijeno je više vrsta reaktora za prečišćavanje otpadnih voda EC postupkom, među kojima se neki koriste i na industrijskoj skali.



Slika 2.5. Šema reaktora za EC tretman otpadne vode.

EC tretman ima mnoge prednosti, kao što su mnogo brža i efikasnija separacija organske materije nego kod hemijske koagulacije, mala količina potrebnih hemikalija, manja količina nastalog taloga u odnosu na hemijsku koagulaciju, kontrola pH nije neophodna, osim u slučaju ekstremnih vrednosti i niska cena u poređenju sa ostalim tehnologijama za prečišćavanje. Međutim EC tretman ima i neke nedostatke, a glavni su pasivizacija anode i depozicija taloga na elektrodama koja može inhibirati elektrolitički proces u kontinualnom operativnom modu i9 visoka koncentracija Fe i Al u otpadnoj vodi nakon tretmana koje zatim takođe treba ukloniti [Raghu i Ahmed, 2007; Daneshvar i sar., 2006; Martı´nez-Huitle i Brillas, 2009; Zodi i sar., 2013; Ajjam i Ghanim, 2012; Butler i sar., 2011].

2.4.2. Elektrohemijska oksidacija (EO)

Elektrohemijska oksidacija ili elektrooksidacija (EO) je elektrohemijska procedura za uklanjanje boja iz vode na kojoj se najviše radi u poslednje vreme. EO oredstavlja oksidaciju polutanata u elektrolitičkoj ćeliji koja može biti:

- *Direktna anodna oksidacija*, koja se odvija putem direktnog transfera elektrona sa polutanta na anodu; ovom tehnikom se postižu uglavnom veoma slabi rezultati, zbog velike stabilnosti molekula boja;

- *Indirektna oksidacija*, koja obuhvata anodno generisanje "aktivnog kiseonika", koji hemijski oksiduje i razgrađuje molekul boje. "Aktivni kiseonik" se generiše dekompozicijom rastvarača na anodi pod dejstvom visokih potencijala i predstavlja veoma reaktivnu kratkoživeću vrstu, kao što je hidroksil radikal, •OH.

$$H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+ + e^-. \qquad (2.4\text{-}6)$$

- Ovaj radikal može biti fizisorbovan za površinu ili hemisorbovan na rešetki anode. Drugi je najjači oksidans (posle fluora), sa visokim standardnim redoks potencojalom (E^0 = 2.80 V), što omogućuje brzu i neselektivnu oksidaciju najvećeg broja organskih jedinjenja. Oksidacija organskih jedinjenja •OH radikalom dovodi do njihove razgradnje na jednostavnije molecule, a kao krajnji proizvod elektrohemijske oksidativne razgradnje •OH radikalom javlja se CO_2.

U toku indirektne EO boja mora se sve vreme održavati visok potencijal anode, jer bi niži potencijali doveli do izdvajanja O_2 koji ne oksiduje hromofore boja ili do direktne oksidacije boja na anodi, što može dovesti do njene pasivizacije usled adsorpcije produkata oksidacije.

Cominellis (1994) je predložio model oksidacije organskih jedinjenja "aktivnim kiseonikom". Prema tom modelu, efikasnost EO zavisi od prirode anode, jer ona direktno utiče na obim stvaranja i aktivnost "aktivnog kiseonika". Model opisuje dva granična slučaja, tzv. "aktivne" i "pasivne" anode. Početna reakcija na obe vrste anoda (označenih sa M) predstavlja oksidaciju molekula vode na anodi kojom se generiše fizisorbovani •OH radikal:

$$M + H_2O \rightarrow M(\bullet OH) + H^+ + e^-. \qquad (2.4\text{-}7)$$

Elektrohemijska i hemijska reaktivnost heterogenog sistema M(•OH) zavisi od prirode anodnog materijala. Na osnovu jačine i prirode veze koja se obrazuje između

nastalog •OH radikala i metalne površine, anode se dele na "aktivne" i "pasivne". Površina "aktivnih" anoda jače reaguje sa •OH radikalom i u tom slučaju može nastati tzv. Viši ili superoksid, MO. To se može desiti kada postoji mogućnost da material anode (na primer oksid mekog metala) pređe u više oksidaciono stanje, iznad standardnog potencijala izdvajanja O_2 (E^0 = 1.53 V).

$$M(\bullet OH) \rightarrow MO + H^+ + e^-. \qquad (2.4\text{-}8)$$

Redoks par MO/M predstavlja medijator u oksidaciji organskog jedinjenja. Međutim, istovremeno protiče i sporedna reakcija izdvajanja O_2 hemijskom dekompozicijom višeg oksida MO:

$$MO + R \rightarrow M + RO. \qquad (2.4\text{-}9)$$

$$MO \rightarrow M + 1/2O_2. \qquad (2.4\text{-}10)$$

što vodi smanjenju efikasnosti oksidacije organskog jedinjenja.

Nasuprot tome, površina „neaktivnih" anoda reaguje sa •OH radikalom veoma slabo, što omogućuje direktnu reakciju M(•OH) sa organskim molekulom (bez posredovanja intermedijera MO/M), koji se ovim putem brže razgrađuje, a oksidacija može teći do CO_2 kao krajnjeg produkta.

$$aM(\bullet OH) + R \rightarrow aM + mCO_2 + nH_2O + xH^+ + ye^- \qquad (2.4\text{-}11)$$

gde je R organsko jedinjenje bez hetero atoma.

Kod „aneaktivnih" anoda takođe postoji sporedna reakcija direktne oksidacije do O_2:

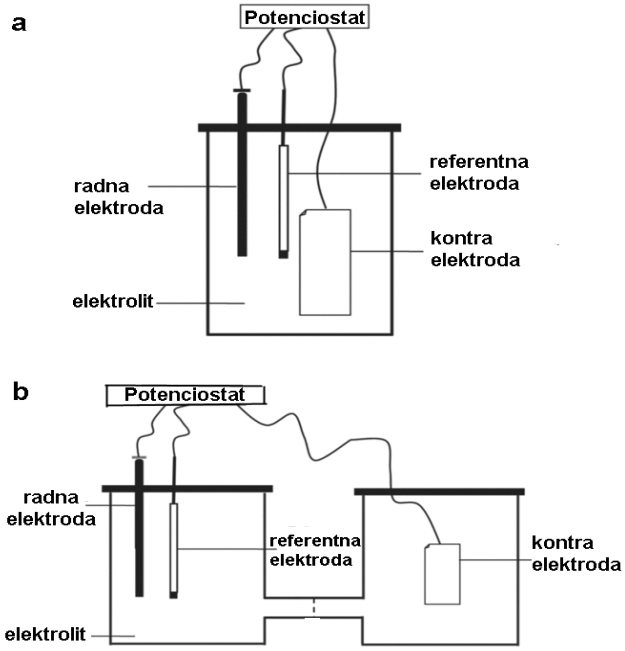
$$M(\bullet OH) \rightarrow 1/2O_2 + H^+ + e^-. \qquad (2.4\text{-}12)$$

Neaktivne anode ne učestvuju u direktnoj anodnoj oksidaciji organskih jedinjenja, nemaju katalitička mesta na kojima bi se organska jedinjenja mogla adsorbovati, već samo služe kao medijum za prihvat elektrona od rastvarača. Što je slabija veza M—•OH, to je manje verovatno da će površina anode reagovati hemijski sa fizisorbovanim •OH, što znači da će taj •OH radikal biti reaktivniji prema organskom molekulu i oksidacija će biti efikasnija. Oksidacijom vode na anodi mogu biti generisani i slabiji oksidansi od •OH radikala, kao što je ozon [Comninellis, 1994; Martı´nez-Huitle i Brillas, 2009; Del Río i sar., 2009; Panizza i sar., 2006; Zhang, 2010].

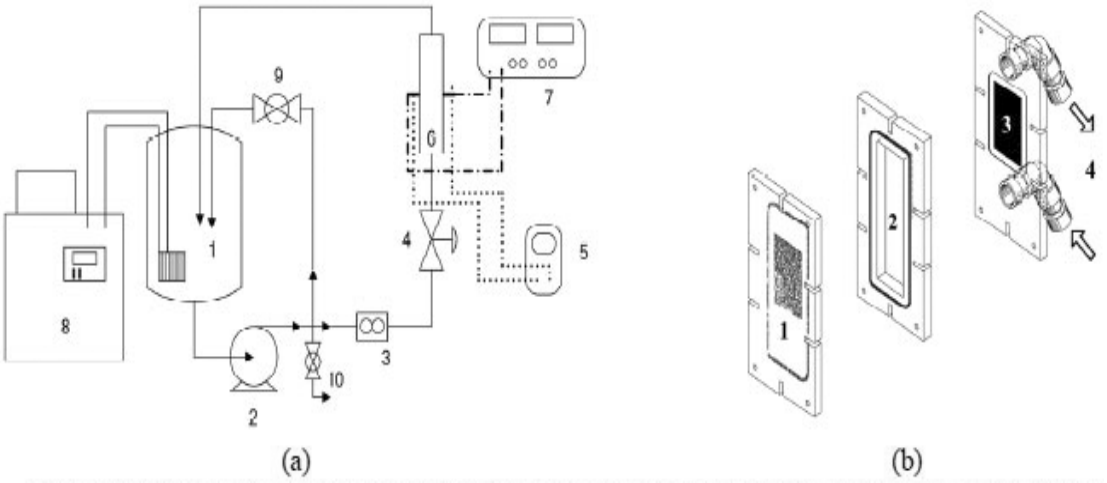
2.4.2.1. Elektrohemijske ćelije i parametri EO boja

EO boja je vršena u različitim ćelijama i reaktorima. Može se vršiti u dvoelektrodnim i troelektrodnim sistemima. Korišćene su dvoelektrodne ćelije sa ili bez pregrade između anodnog i katodnog prostora, koje se sastoje od radne i kontra elektrode i gde se dovodi konstantan napon ili konstantna električna struja iz spoljašnjeg izvora, kao i troelektrodne ćelije sa jednim ili dva odeljka, koje pored radne i kontra elektrode sadrže i refrerentnu elektrodu. U ovakvim sistemima se može dovoditi konstantan potencijal radnoj elektrodi (Slika 2.6). Razvijeni su i reaktori za EO boja u čijoj su osnovi opisane ćelije, koji rade u stacionarnim uslovima, kao i razni tipovi reaktora sa protočnim ćelijama, koji mogu sadržati dve ili više elektroda [Chatzisymeon i sar., 2006; Dogan i Turkdemir, 2005; Panizza, 2007; Lopes i sar., 2004; Martı´nez-Huitle i Brillas, 2009; Fan i sar., 2006; Socha i sar., 2006; Saez i sar., 2007]. Ostali parametri procesa EO boja koji najviše utiču na efikasnost procesa su: gustina struje, odnosno napon između radne i kontra elektrode, inicijalna koncentracija boje, vreme trajanja elektrohemijske reakcije, temperatura i pH otpadne vode. Uticaj na efikasnost procesa imaju i koncentracija pomoćnog elektrolita (najčešće Na_2SO_4, koji obezbeđuje provodljivost vode, a koristi se jer je elektrohemijski stabilan na visokim potencijalima, netoksičan i jeftin), brzina mešanja ili protoka elektrolita u nestacionarnim ćelijama, rastojanje između elektroda i zapremina elektrolita, odnosno, odnos zapremine elektrolita i površine anode. EO boja se češće vrši pri konstantnoj gustini struje, nego na konstantnom naponu ćelije, a najređe pri konstantnom potencijalu anode. Gustina struje je veoma važan parametar, jer daje energiju procesu. Sa porastom gustine struje raste i brzina procesa. Takođe, brzina EO

boja generalno raste i sa porastom temperature i brzine mešanja elektrolita, a opada sa porastom inicijalne koncentracije boje i zapremine rastvora boje. Pomoćni elektrolit i rastojanje između elektroda generalno nemaju tako veliki uticaj na efikasnost procesa kao prethodno navedeni parametri, ali utiču na utrošak energije procesa. Porastom koncentracije pomoćnog elektrolita uglavnom raste i efikasnost procesa EO (mada ne tako značajno kao na primer, sa porastom gustine struje) i smanjuje se utrošak energije. Smanjenjem rastojanja između elektroda se takođe smanjuje utrošak energije [Guenfoud, 2014; Yunus i sar., 2009; Weng, 2013; Kariyajjanavar, 2013; Morsi, 2011; Soloman i sar., 2009; Raghu, 2009; Nava i sar., 2008; Zhang, 2010; Carvalho i sar., 2011].



Slika 2.6. Šema troelektrodne elektrolitičke ćelije sa A) jednim i b) dva odeljka.



Slika 2.7. Šema reaktora za elektrohemijsku oksidaciju: a) Eksoerimentalni sistem: 1) rezervoar sa elektrolitom, 2) megnetna centrifugalna pumpa, 3) merač protoka (rotametar), 4) ventil na dijafragmi za kontrolu brzine protoka, 5) voltmetar, 6) elektrohemijski reaktor (ćelija), 7) izvor struje, 8) termostatičko kupatilo, 9) ventil za uklanjanje elektrolita; b) Reaktor: 1) kontra elektroda, 2) prolaz za elektrolit, 3) radna elektroda i 4) ulaz i izlaz za elektrolit.

2.4.3. Anode u procesima EO boja

Na osnovu mnogobrojnih rezultata ispitivanja EO boja, anoda, odnosno, materijal od koga je sačinjena, ima najveći uticaj na efikasnost, i uopšte, na celokupni tok procesa EO boja [Martı´nez-Huitle i Brillas, 2009; Quiroz 2014; Nava 2008]. Pokazano je da površina anode direktno utiče na efikasnost EO putem jačine veze sa •OH radikalom, koja opet zavisi od prirode materijala površine anode. Ispitivana je mogućnost primene različitih materijala kao anoda u procesima EO boja. Oni su veoma različiti po hemijskoj prirodi i ostalim osobinama, ali zajedničko za sve anode je da moraju biti elektrohemijski stabilne u uslovima visokih potencijala u kojima se vrši EO boja. Anode koje se koriste u ovim procesima mogu biti sačinjene od plemenitih metala, najčešće Pt, raznih materijala na bazi ugljenika, dijamanta dopiranog borom (boron doped diamanond, BDD) ili oksida metala u visokom oksidacionom stanju. Kao katoda se najčešće koristi Pt ili nerđajući čelik.

Pt anoda može biti sačinjena od čiste platine ili Pt prevlake na Ti. Pt anoda se može koristiti u procesima EO zahvaljujući visokom oksidacionom potencijalu, odnosno,

elektrohemijskoj stabilnosti na relativno visokim potencijalima. Pt u procesu EO u kome nastaje •OH radikal reaguje kao aktivna anoda, odnosno, gradi relativno jaku vezu sa površinski vezanim •OH radikalom [Dogan i Turkdemir, 2005; Sanroman i sar., 2004; Jain i sar., 2009; Martı´nez-Huitle i Brillas, 2009].

Anode na bazi ugljeničnih materijala, kao što su grafit, stakleni ugljenik i granulisani aktivni ugalj (granular activated carbon, ACF), ugljenični aerogel (carbon aerogel, CA) su takođe korišćene za EO degradaciju različith grupa boja, ali su pokazale relativno nisku efikasnost u odnosu na ostale anodne materijale korišćene u ove svrhe [Kariyajjanavar i sar., 2013; Wu i sar., 2008; Chen, 2004; Chou i sar., 2001; Liu i sar., 2015; Yi i Chen, 2008; Martı´nez-Huitle i Brillas, 2009].

Anode zasnovane na dijamantu dopiranim borom (BDD) se zasnivaju na tankom filmu BDD deponovanim najčešće na Si, a može biti deponovan i na Nb, Ta i W, a u poslednje vreme se ispituje mogućnost deponovanja tankog filma BDD na Ti. BDD film se obrazuje na provodnom supstratu hemijskom depozicijom iz parne faze iz smeše CH_4 i H_2. BDD anode su inertne, odnosno, imaju najslabiju interakciju sa fizisorbovanim •HO radikalom od svih ispitanih anoda za EO organskih jedinjenja, pa su stoga i najbrže i najefikasnije u procesu uklanjanja boja, pošto su u slučaju BDD anoda nastali •HO radikali najdostupniji za reakciju sa organskim molekulom. BDD anode daju i veoma visok stepen mineralizacije. Međutim, praktični ih nije moguće primeniti u industrijskim uslovima, jer su Si/BDD anode mehanički nestabilne i imaju nisku električnu provodljivost, BDD dobijene na Nb, Ta i W su neopravdano skupe, a još uvek nije ustanovljen adekvatan postupak za dobijanje upotrebljivih BDD anoda na Ti supstratu [Chen i sar., 2003; Guenfoud i sar., 2014; Chen i sar., 2005; Da Silva i sar., 2011; Bensalah i sar., 2009; Martı´nez-Huitle i Brillas, 2009].

2.4.3.1. Metal-oksidne anode

Metal-oksidne anode se u osnovi sastoje od jednog ili više oksdia metala na površini metalnog supstrata u obliku tanke prevlake ili filma. Ovi oksidi moraju biti hemijski i elektrohemijski stabilni u uslovima EO. Sistem metalni supstrat-oksidna prevlaka mora posedovati i mehaničku stabilnost i hemijsku inertnost u uslovima reakcije, tako da se oksidnoj površini samo generiše •HO radikal pod dejstvom visokog potencijala.

PbO_2 anoda je jedna od najčešće korišćenih metal-oksidnih anoda. Može se dobiti anodizacijom Pb (Pb/PbO_2 anoda) ili nanošenjem tanke prevlake PbO_2 na Ti (Ti/PbO_2 anoda). PbO_2 anoda ima visoku prenapetost izdvajanja O_2 i gradi relativno slabu vezu sa fizisorbovanim •HO radikalom, tako da je veoma efikasna u razgradnji boja. Međutim, u nekim slučajenima nema dovoljnu elektrohemijsku stabilnost, a pored toga, Pb i oksidi Pb su visoko toksični, pa se nastoji da se nađe odgovarajuća alternativa [Quiroz i sar., 2014; Nava i sar., 2008; Zhou i He, 2007; Morsi i sar., 2001; Weng i sar., 2013; Aquino i sar., 2010].

Dimenziono stabilne anode (DSA) se sastoje od oksida Sn, Ru, Ir, Sb i/ili njihovih smeša nanetih na provodni supstrat u obliku tanke prevlake. Pored oksida navedenih metala, u sastav DSA mogu ući i oksidi retkih metala, kao što su Nb, Ta ili La. Oksidi mogu biti naneti u obliku smeša, ili kompozita ili dopirani drugim oksidom(ima) nekom od mnogobrojnih tehnika nanošenja tankih prevlaka. DSA poseduju razvijenu površinu i izuzetnu mehaničku i hemijksu stabilnost čak i u uslovima visokih gustina struja i u jako kiselim rastvorima, pa ih to čini atraktivnim anodnim materijalima u procesima EO boja.

Uloga supstrata je da dâ mehaničku potporu i stabilnost oksidnoj prevlaci i da obezbedi tok struje kroz granicu površina. Supstrat – nosač oksida stoga mora posedovati dobru električnu provodljivost, mehaničku stabilnost i elektrohemijsku inertnost ili sposobnost građenja zaštitnog filma na površini pasivizacijom, kako ne bi došlo do korozije materijala prevlake, a time i kontaminacije rastvora. Kao supstrat se zato najčešće koristi Ti, koji poseduje sve ove karakteristike, a pored toga je i lako dostupan, relativno jeftin i bezopsasan po sredinu.

Vremenom je razvijeno mnogo vrsta DSA, veoma različith po sastavu. DSA se međusobno razlikuju po aktivnosti i efikasnosti. Najčešće korišćena DSA je Ti/SnO_2 i dopirana Ti/SnO_2 anoda, koja spada u pasivne anode i uglavnom ispoljava visoku efikasnost u procesima EO boja. U literaturi se često nalazi i kompozitna Ti/SnO_2-Sb_2O_5 anoda, a dopiranje anode oksidom Bi i Sb je povećalo njenu efikasnost. Ti/RuO_2 je takođe relativno često korišćena anoda. Ova anoda je aktivna, to jest, jače vezuje •HO radikal za površinu, kao i većina DSA, što znači da se njihovom upotrebom postiže manja brzina i efikasnost degradacije i mineralizacije boja nego na BDD anodama. Ipak, mnoge DSA u odgovarajućim reakcionim uslovima postižu visoku efikasnost za uklanjanje velikog broja različitih boja EO procesima, tako da

mnogi istraživači rade na razvoju novih DSA, kako bi se njihova efikasnost dodatno povećala [Panizza, 2006; Chen i sar., 2005; Song i sar., 2010; Yunus i sar., 2009; Wang i sar., 2010; Raghu i sar., 2009; Ihos i sar., 2009; Carneiro i sar., 2003; Kavitha, 2012; Chaiyont i sar., 2013; Zhang, 2010; Zhang i sar., 2014; Nava i sar., 2008; Da Silva i sar. 2011; Raju i sar., 2009; Martı´nez-Huitle i Brillas, 2009; Muthukumar i sar., 2007]. Razvoj novih i poboljšavanje karakteristika postojećih DSA, kao i razvijanje novih postupaka sinteze DSA ostaje veoma živo i aktivno područje u oblasti razvoja novih materijala.

2.5. Bizmut i bizmut(III)-oksid

2.5.1. Fizičke i hemijske osobine bizmuta

Bizmut je prelazni metal koji je u prirodi slabo zastupljen, a najčešće se javlja u obliku sulfida, Bi_2S_3, selenida, Bi_2Se_3 i oksida, Bi_2O_3. Nešto bizmuta se nalazi i u elementarnom stanju, kao i u obliku mešovitih sulfida koje gradi sa Cu i Pb.

Čvrst Bi je crvenkasto-srebrno-beo sjajan i krt metal. U elementarnom stanju veza Bi—Bi ima delimično kovalentan karakter, tako da Bi nema potpuno metalni karakter. Neke osnovne karakeristike Bi date su u Tabeli 2.

Tabela 2 Osnovne karakteristike Bi i Bi_2O_3

karakteristika	Bi	Bi_2O_3
Hemijski simbol/formula	Bi	Bi_2O_3
Molarna masa (g mol^{-1})	208.98	465.96
Gustina (g cm^{-3})	9.78	8.90
Tačka topljenja (°C)	271.5	825
Tačka kjlučanja (°C)	1564	1890

Na sobnoj temperaturi Bi je stabilan na vazduhu. Kada se zagreje do crvenog usijanja (na približno 500°C), gori u kiseoniku plavim plamenom, pri čemu nastaje Bi_2O_3. Zagrevanjem direktno reaguje i sa halogenima, sumporom, selenom i telurom, gradeći

halogenide, sulfid, selenid i telurid, respektivno. Ne reaguje direktno sa N i P. Najstabilnije oksidaciono stanje Bi je +3, a ređe može graditi i jedinjenja sa oksidacionim brojem -3, +1 i +5.

Bi ima pozitivniji redoks potencijal od vodonika:

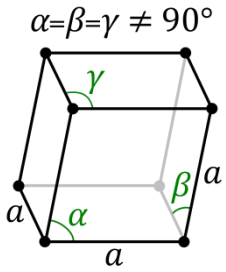
$$BiO^{+} + 2H^{+} + 3e^{-} \rightarrow Bi + H_2O, \quad E^{0} = 0.32\ V. \qquad (2.4\text{-}13)$$

pa ne reaguje sa vodom i neoksidujućim kiselinama. Rastvara se u kiselinama sa oksidacionim dejstvom (azotnom i vrućom koncentrovanom sumpornom), pri čemu nastaje Bi^{3+} jon.

U najvećem broju jedinjenja Bi ima oksidacioni broj +3. Ovde spadaju halogenidi, oksid, nitrat, sulfid i td.

Jedinjenja Bi sa oksidacionim brojevima -3, +1 i +5 su retka i nestabilna i nastaju pod posebnim uslovima. Primeri ovakvih jedinjenja su Na_3Bi, BiBr i BiF_5, respektivno.

Na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku bizmut ima kristalnu rešetku sa romboedarskom strukturom. [Norman, 1998; Wiberg I Wiberg, 2001; Filipović I Lipanović, 1991; Reppert, 2007; Zhou, 1993].



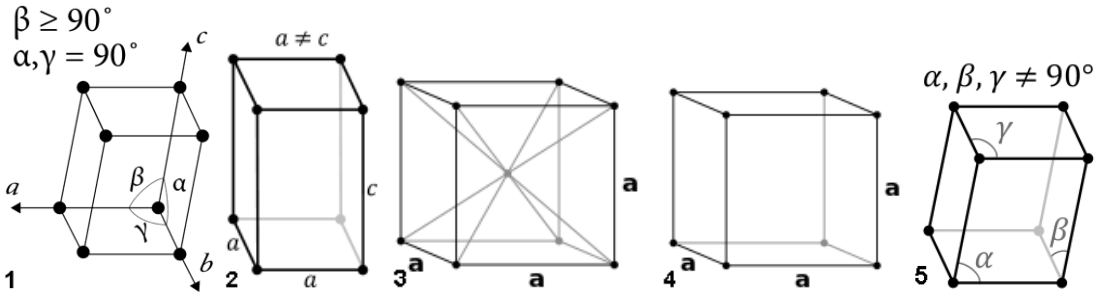
Slika 2.8. Romboedarska kristalna struktura Bi.

2.5.2. Bizmut(III)-oksid

Bizmut(III)-oksid (Bi_2O_3) je na sobnoj temperaturi bledo-žuti prah bez mirisa. Najznačajnije je jedinjenje Bi zbog mnogobrojnih primena. Nalazi se i u prirodi kao mineral *bizmit*. Neke fizičke osobine Bi_2O_3 date su Tabeli 2.

2.5.2.1. Kristalna struktura Bi_2O_3

Bi_2O_3 ispoljava polimorfizam. Može se javiti u vidu pet poznatih kristalnih struktura, od kojih je svaka zastupljena u određenom temperaturnom intervalu. Upravo je temperatura faktor koji najviše utiče na kristalnu strukturu Bi_2O_3. Na sobnoj temperaturi poseduje monokliničnu kristalnu strukturu, koja je ujedno i njegova najstabilnija kristalna modifikacija – α Bi_2O_3. Monoklinični α-Bi_2O_3 se zgrevanjem iznad 729°C transformiše u kubni ili δ-Bi_2O_3, koji je stabilan sve do temperature topljenja (825 °C). Hlađenjem δ-Bi_2O_3 mogu se pojaviti dve metastabilne faze, u zavisnosti od primenjenog termičkog tretmana: tetragonalna β-faza oko 650°C i prostorno-centrirana kubna γ-faza oko 640°C. Daljim hlađenjem se ove dve metastabilne faze najčešće transformišu u α-Bi_2O_3. Pod određenim uslovima se može pojaviti i triklinični ε-Bi_2O_3. Temperaturni intervali u kojima se mogu javiti metastabilne faze Bi_2O_3 nisu striktno određeni, zato što na njihovu pojavu ne utiče jednoznačno samo temnperatura, već celokupan režim termičkog tretmana, kao i drugih uslova sinteze Bi_2O_3, pa je moguće, pod određenim uslovima, dobiti metastabilne okside Bi i na sobnoj temperaturi, kao i na ostalim temperaturama nižim od 500°C. Moguće je i da hlađenjem δ-Bi_2O_3 ispod 729°C direktno pređe u α-Bi_2O_3, bez pojave metastabilnih faza. Takođe, moguće je, pod određenim uslovima, stabilizovati visokotemperaturni δ-Bi_2O_3 tako da poseduje tu kristalnu strukturu i na sobnoj temperaturi. Nedavno je otkriveno i postojanje ε (trikliničke) kristalne strukture Bi_2O_3 [Salazar-Pérez i sar., 2005; Zdujić i sar., 2009; Jayachandran, 1997; Tilley, 2006; Schröder i sar., 2010; Gujar i sar., 2006].



Slika 2.9. Kristalne strukture Bi_2O_3: 1) α (monoklinična), 2) β (tetragonalna), 3) γ (prostorno-centrirana kubna), 4) δ (kubna) i 5) ε (triklinična).

2.5.2.2. Hemijske osobine Bi_2O_3

Bi_2O_3 ima isključivo bazna svojstva, ali ne jako izražena, pa se ne rastvara u bazama, već samo u kiselinama. Rastvaranjem u jakim kiselinama daje Bi^{3+} jon:

$$Bi_2O_{3(s)} + 6H^+ \rightarrow 2Bi^{3+} + 3H_2O. \qquad (2.5\text{-}1)$$

Bi^{3+} jon ima izražena kisela svojstva, i jako je podložan hidrolizi. Egzistira u tom obliku samo u jako kiseloj sredini, kada je koncentracija H^+ jona veća od 0.4 M. Povećanjem pH hidrolizuje, vezuje OH^- jone i može egzistirati sa različitim stepenima hidratacije, kao akva kompleks $Bi(OH)^{2+}$ ili polinuklearni kompleks $Bi_6(OH)_{12}^{6+}$ Rastvara se u jakim kiselinama i kristalizacijom iz jako kiselih rastvora HCl, HNO_3 i H_2SO_4 kristališe kao $BiCl_3$, $Bi(NO_3)_3$ i $Bi_2(SO_4)_3$, respektivno. Za rastvaranje soli bizmuta, kao i Bi_2O_3, potrebna je jako kisela sredina, da bi se sprečila brza hidroliza Bi^{3+} jona. Zbog toga kiseline koje ne mogu obezbediti dovoljno kiselu sredinu ne rastvaraju Bi_2O_3 i soli bizmuta.

Bi_2O_3 rastvoren u dovoljno jakoj azotnoj kiselini kristališe kao trinitrat vezujući 5 molekula vode, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Ovo jedinjenje ima veliki praktični značaj, jer služi kao polazno jedinjenje u mnogim postupcima sinteze Bi_2O_3. Ako se rastvoru bizmut-nitrata dodaje voda ili baza, pri dovoljno visokoj pH vrednosti taloži se bizmut-hidroksinitrat ili bizmut-oksidnitrat:

$$Bi^{3+} + 3NO_3^- + 2H_2O \rightarrow Bi(OH)_2NO_{3(s)} + 2H^+ + 2NO_3^-. \quad (2.5\text{-}2)$$

ili:

$$Bi^{3+} + 3NO_3^- + H_2O \rightarrow BiONO_{3(s)} + 2H^+ + 2NO_3^- \quad (2.5\text{-}3)$$

Daljim dodatkom baze ili višestrukim ispiranjem vodom nastali oksinitrat i hidroksinitrat prelaze u beli bizmut(III)-hidroksid. To jedinjenje nastaje i dodatkom baze rastvoru B^{3+}-jona i ne rastvara se dodatkom viška hidroksida.

$$BiONO_{3(s)} + 2H_2O \rightarrow Bi(OH)_{3(s)} + H^+ + NO_3^- \quad (2.5\text{-}4)$$

$$Bi^{3+} + 3OH^- \rightarrow Bi(OH)_{3(s)} \quad (2.5\text{-}5)$$

Zagrevanjem gubi vodu i prelazi u bledo-žuti Bi_2O_3:

$$Bi(OH)_{3(s)} \rightarrow Bi_2O_3 + 3H_2O. \quad (2.5\text{-}6)$$

Smatra se da je $Bi(OH)_3$ nestabilno jedinjenje i da ne može da egzistira u tom obliku, već da ubrzo po nastanku prelazi u hidratisani bizmut(III)-oksid, koji vezuje tri molekula vode, $Bi_2O_3 \cdot 3H_2O$. Trihidrat zagrevanjem parcijalno gubi vodu, prelazeći di- i .monohidrat, dok na dovoljno visokoj temperaturi ne pređe u stabilan Bi_2O_3.

Bi_2O_3 se može oksidovati do jedinjenja u kojima ima oksidacioni broj +5. Jedan od načina da se to postigne je topljenje Bi_2O_3 sa alkalnim oksidima u prisustvu nekog jakog oksidansa, kao što je Na_2O_2. Smatra se da se na taj način dobija smeša $NaBiO_3$ i Bi_2O_5. Jedinjenja Bi(V) su nestabilna i vrlo jaka oksidaciona sredstva [Wiberg i Wiberg, 2001; Cotton i Wilkinson, 1988; Filipović i Lipanović, 1991; Frondel, 1943; Norman, 1998].

2.5.2.3. Primena i postupci dobijanja Bi_2O_3

Bi_2O_3 je veoma značajno jedinjenje zbog primene u mnogim oblastima, kao što su mikroelektronika, tehnologija senzora, optičke prevlake, proizvodnja optičkih stakala, a pokazao je i značajan potencijal za primenu u nanoelektronici i uređajima u optoelektronici [Ling i sar., 2010; Gujar i sar., 2006a; Ma i sar., 2010; Hwang i sar., 2009; Periasamy i sar., 2011; Wang i sar., 2009; Gotić i sar., 2006; Ismail, 2006; Killedar i sar., 1998; Irmawati i sar., 2009] Sve veći značaj dobija primena Bi_2O_3 u katalitičke i fotokatalitičke svrhe [Bartonickova i sar., 2007; Li i sar., 2012; Wu i sar., 2013]. Bi_2O_3 se sintetiše u obliku prevlaka i prahova, a u poslednje vreme sve više i u vidu nanočestica. Različite modifikacie Bi_2O_3 koje mogu biti stabilizovane na sobnoj temperaturi ispoljavaju različita svojstva, pa se mogu i primenjivati u različite svrhe. Bi_2O_3 je uspešno primenjivan kao fotokatalizator u procesima degradacije različith jedinjenja, kao što su NO i HCHO [Aia i sar., 2011], boje Rodamin b [Wang i sar., 2009], Acid orange 7 i Metil Oranž, kao i 4-hlorfenola [Chen i sar. 2010; Li i sar. 2011], ; Au-Bi_2O_3 nanočestice su primenjene kao katalizator u katalitičkoj ozonizaciji boje Acid Orange 10 [Pugazhenthirana i sar., 2011]. Pokazalo se da se film Bi_2O_3 deponovan na ugljenične elektrode može koristiti i u elektroanalitičke svrhe [Vladislavić i sar., 2014] a deponovan na Ti kao fotoelektrokatalizator. Mikrokristalni Bi_2O_3 može imati veoma razvijenu površinu, elektrohemijsku i mehaničku stabilnost i značajnu katalitičku aktivnost, pa je Bi_2O_3 deponovan na elektrodu od staklenog ugljenika uspešno primenjen kao elektrokatalizator u procesu elektrohemijske oksidacije askorbinske kiseline [Zidan i sar., 2011; Li i sar., 2011].

Bi_2O_3 se može dobiti na brz i jednostavan način, polazeći od relativno jeftinih prekursora. Izborom načina i parametara sinteze se može kontrolisati kristalna modifikacija, veličina i morfologija Bi_2O_3, kao i debljina filmova i prevlaka. Razvijeni su mnogobrojni postupci sinteze Bi_2O_3, u kojima se kao polazni materijal koriste metalni Bi, nitrat, karbonat, hlorid, oksalat, kao i organometalna jedinjenja Bi i najveći broj postupaka generalno obuhvata neku vrstu termičkog tretmana prekursora, gde dolazi do oksidacije u slučaju Bi ili dekompozicije u slučaju ostalih prekursora. Bi_2O_3 se tako može dobiti u vidu mikrokristtalnih prahova, nanočestica, tankih i ultratankih prevlaka i filmova zagrevanjem metalnog Bi na vazduhu, gde spada i termički tretman nanočestica Bi [Gujar i sar., 2008; Salazar-Pérez i sar., 2005; Patil i

sar., 2007; Ismail, 2006] precipitacijom hidroksidom iz rastvora bizmut(III)- nitrata [Vivier i sar., 2011; Chen i sar., 2010], sol-gel i modifikovanim sol-gel postupkom zasnovanim na reakciji esterifikacije i eventualnim potonjim termičkim tretmanom [Fruth i sar., 2005; Gotić i sar., 2007; hidrotermalnom sintezom iz odgovarajućih prekursora uz pomoć mikrotalasa [Ma i sar. 2010; Bartonickova i sar., 2007], konvencionalnom hemijskom depozicijom iz parne faze korišćenjem metaloorganskih jedinjenja Bi kao prekursora [Bedoya i sar., 2004; Kim i sar., 2007]., hemijskom depozicijom iz parne faze na atmosferskom pritisku [Shen i sar., 2007; Takeyama i sar., 2006], depozicijom atomskih slojeva (atomic layer deposition, ALD) [Shen i sar., 2012], pulsnim laserskim topljenjem (pulsed laser ablation (PLA)) čvrstog bizmuta u odgovarajućem medijumu [Gondal, 2012] i td. Elektrohemijsko dobijanje Bi_2O_3 u vidu praha ili tanke prevlake na provodnom supstratu ima mnoge prednosti, pa su razvijeni različiti elektrohemijski postupci sinteze Bi_2O_3, kojima se u velikoj meri odgovarajućim izborom parametara mogu kontrolisati karakteristike elektrosintetisanog Bi_2O_3.

2.6. Elektrodepozicija

Elektrodepozicija u najširem smislu reči predstavlja depoziciju rastvorene ili suspendovane supstance na elektrodu pod dejstvom električne struje koja protiče kroz rastvor u kojem je supstanca rastvorena ili suspendovana. Uobičajeno je, međutim, da se pod elektrodepozicijom podrazumeva katodno izdvajanje metala iz rastvora svog jona pod dejstvom spoljašnjeg izvora struje. Elektrodepozicija je efikasna, jednostavna, praktična i ekonomična tehnika dobijanja gustih, uniformnih i dobro adherovanih prevlaka, najčešće metala i legura, ali se na ovaj način mogu direktno dobiti i metal-oksidne prevlake. U praksi se koristi za dobijanje zaštitnih i dekorativnih metalnih i keramičkih prevlaka. Među brojnim prednostima elektrodepozicije najznačajnije su: mogućnost stroge kontrole debljine, uniformnosti i strukture prevlaka, kontrole brzine reakcije, niske cene opreme i polaznih materijala, mogućnosti dobijanja uniformnih prevlaka na supstratima komplikovanog oblika, impregnacije poroznih supstrata i depozicije na izabranim delovima površine supstrata. Proizvodi dobijeni elektrodepozicijom se naširoko koriste u mnogim

industrijskim granama, kao što su proizvodnja automobila, brodova, različitih mašina i delova mašina, elektronskih uređaja, nakita, ukrasnih predmeta, igračaka i td. [Schwartz, 1994; Lou i Huang, 2006; Siah i sar., 2002].

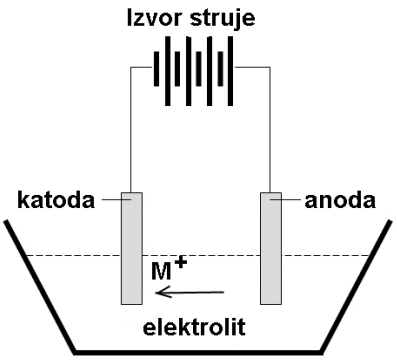
2.6.1. Osnovni procesi u elektrolitičkoj ćeliji

Elektrodepozicija se odvija u elektrolitičkoj ćeliji, koja se u osnovi sastoji od izvora električne struje/napona, anode i katode, i elektrolita u kome je rastvoren oksidovani oblik vrste koja se izdvaja elektrodepozicijom. Do elektrodepozicije dolazi kada struja određene gustine protiče kroz elektrolit.

Kada kroz elektrolit u koji su uronjene elektrode protiče električna struja iz spoljašnjeg izvora, odvijaju se hemijske reakcije na kontaktima elektroda/elektrolit. Taj proces se naziva ***elektroliza***. Pod dejstvom električne struje, pozitivno naelektrisani joni metala iz rastvora se kreću ka negativno naelektrisanoj katodi, koja na površini predaje elektrone pozitivno naelektrisanim jonima, što predstavlja reakciju redukcije. Dolazi do njihovg razelektrisanja i odvija se elektrodepozicija.

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M. \qquad (2.6\text{-}1)$$

Na anodi se istovremeno odvija odgovarajuća reakcija oksidacije.



Slika 2.10. Šema osnovne ćelije za elektrodepoziciju.

2.6.1.1. Ravnotežni elektrodni potencijal i nadnapon

Da bi došlo do redukcije metalnih katjona na katodi i izdvajanja metala, na površinu katode se mora dovesti dovoljno negativan električni potencijal, koji najviše zavisi od prirode i koncentracije metalnog jona, a može zavisiti i od prisustva drugih supstanci u elektrolitu, kao što su kompleksirajuća sredstva.

Elektrodni potencijal predstavlja razliku između potencijala date elektrode i potecijala referentne elektrode. Apsolutni potencijal elektrode nije direktno merljiv, već je relativna vrednost, koja se izražava u odnosu na neku od standardnih referentnih elektroda.

Kada je metal uronjen u rastvor svojih jona, uspostavlja se ravnoteža između tendencije metala da se rastvara (predaje elektrone) i jona da se deponuju na metalnoj površini (primaju elektrone). Potencijalna razlika koja se pritom uspostavlja između metala i rastvora jona naziva se ravnotežni potencijal. Praktično, to je potencijal između metalne elektrode i referentne elektrode kada kroz elektrolit ne protiče struja. Ranvotežni potencijal se može predstaviti Nernstovom jednačinom:

$$E = E^{0} + \frac{0.059}{n}\log a \qquad (2.6\text{-}2)$$

gde je E^0 standardni elektrodni potencijal, koji zavisi od prirode materijala elektrode, a n je promena valence, odnosno, broj razmenjenih elektrona.

Ova ravnoteža je dinamička jer se neprekidno odvijaju dva suprotna procesa: razelektrosanje metalnih jona i jonizovanje atoma metala. Ova dva procesa se međusobno poništavaju, pa je ukupno naelektrisanje jednako nuli. Da bi se ravnoteža pomerila ka nekoj od strana i da bi došlo do elektrodepozicije, ravnoteža mora biti narušena, a to se postiže dovođenjem potencijala dovoljnog iznosa da izazove reakciju u ćeliji. Razlika ravnotežnog potencijala i potencijala koji elektroda zauzima dok kroz ćeliju teče struja naziva se nadnapon. Nadnapon predstavlja dodatnu energiju potrebnu da bi se elektrodna reakcija odvijala željenom brzinom. Nadnapon potreban da bi se neka reakcija odvijala zavisi i od prirode same reakcije. Za spore reakcije, koje se odvijaju uz malu razmenu gustine struje, potrebni su veći iznosi nadnapona

nego za brze reakcije koje teku uz izmenu velikih gustina struje. Elektrodne reakcije se uvek odvijaju u više elementarnih koraka i svaki korak je povezan sa nadnaponom koji treba savladati. Nadnapon se odnosi na polarizaciju elektrode. Ukupna polarizacija obuhvata zbir polarizacija koje se odnose na svaki elementarni korak reakcije elektrodepozicije. Dva tipa polarizacije koja se javljaju su *koncentraciona polarizacija* i *aktivaciona polarizacija*. Koncentraciona polarizacija se javlja kada pod dejstvom električne struje dolazi do elektrodne reakcije i trošenja reaktanta, čija količina ne može dovoljno brzo da se nadoknadi difuzijom tog rektanta iz rastvora, pa se javlja promena potencijala u odnosu na ravnotežni usled promene koncentracije rektanta u prostoru oko elektrode u odnosu na koncentarciju tog rektanta u rastvoru. Aktivaciona polarizacija predstavlja sumu svih ostalih polarizacija koje se javljaju u sled raznih specifičnih koraka i reakcija koje su deo ukupne elektrodne reakcije i zahtevaju određenu energiju aktivacije [Schwartz, 1994; Brett i Brett, 1994; Bagotsky, 2006].

2.6.1.2. Faradejevi zakoni elektrolize

Osnovni princip na kome počivaju Faradejevi (Michael Faraday) zakoni je da je broj molekula reaktanata koji učestvuju u reakciji elektrolize stehiometrijski povezan sa brojem elektrona koji protiču kroz strujno kolo.

Prvi Faradejev zakon glasi: tokom elektrolize, količine supstanci koje učestvuju u hemijskoj promeni su proporcionalne količini elektriciteta koja prolazi kroz elektrolit.

Drugi Faradejev zakon glasi: mase različitih supstanci oslobođenih ili rastvorenih datom količinom elektriciteta su proporcionalne njihovim hemijskim ekvivalentima.

Faradejevi zakoni su primenljivi i veoma značajni u procesima elektrodepozicije. Sumarno se mogu predstaviti jednačinom:

$$m = \frac{Q}{F}\frac{M}{n} \tag{2.6-3}$$

Gde je *m* masa supstance oslobođene na elektrodi (g), Q ukupmo naelektrisanje koje prođe kroz supstncu (C), F je Faradejeva konstanta i predstavlja količinu

naelektrisanja koja odgovara konverziji jednog hemijskog ekvivalenta supstance i iznosi 96 485 Cmol-1, M je molarna masa supstance (g mol-1), a n valenca jona supstance (broj elektrona koji se razmeni po jonu).

U praksi, sva električna struja koja protiče kroz elektrodu ne troši se samo na željenu elektrodnu reakciju. Zbog toga je uvedena veličina efikasnost struje ili stepen iskorišćenja struje i jednaka je količniku mase izdvojene supstance i teorijske mase iste te supstance izračunate iz faradejevih zakona. Izražava se u procentima [Bagotsky, 2006; Schwartz, 1994].

$$\text{Efikasnost struje} = \frac{m_{izdvojeno}}{m_{teorijsko}} \times 100\% \qquad (2.6\text{-}4)$$

2.6.2. Praktični aspekti elektrodepozicije i parametri koji utiču na kvalitet prevlake

Elektrodepozicija se može vršiti i u dvoelektrodnoj i troelektrodnoj ćeliji, koja pored anode i katode, sadrži i referentnu elektrodu. Tada se elektrodepozicija vrši na radnoj elektrodi, koja ima ulogu katode dovođenjem željenog potencijala. U dvoelektrodnoj ćeliji se može vršiti dovođenjem konstantne struje ili konstantnog napona ćeliji. Predmet na koji treba deponovati prevlaku se vezuje kao katoda.

U praksi se koriste reaktori za elektrodepoziciju, u čijoj se osnovi nalazi najčešće dvoelektrodna ćelija, sa paralelnim elektrodama i ređe koncentričnim, u obliku cilindara. Veličina reaktora je dizajnirana prema specifičnoj potrebi. Elektroliza se može odvijati u stacionarnim ili protočnim uslovima, gde se na određen način u ćeliju – reaktor kontinualno dovode reaktanti i odvode proizvodi reakcije. Materijal ćelije mora biti otporan na sastav elektrolita [Schwartz, 1994; Lou i Huang, 2006; Bagotsky, 2006].

2.6.2.1. Prethodna obrada površine katode

Najvažniji zahtev u pogledu kvaliteta elektrodeponovanih prevlaka je dobra adhezija, koja zavisi od stanja površine supstrata, to jest, katode, koja je najčešće metalna, a može biti i od materijala na bazi ugljenika. Površina katode se pre početka elektrodepozicije mora obraditi na odgovarajući način, što znači da se sa površine moraju ukloniti masnoće, čestice prašine, oksida i eventualne prevlake drugih metala.

Uklanjanje masnoća i mehaničkih nečistoća se postiže pranjem vodom i deterdžentima ili organskim rastvaračima, kao što su etanol i aceton. Ovakav tretman se može primeniti na bilo koju vrstu metalnog supstrata.

Ostaci oksida i drugih metala se mogu uklonit mehaničkom obradom abrazivnim papirima ili hemijskom obradom tretiranjem alkalijama ili kiselinama (kiselo nagrizanje ili ecovanje). Često se primenjuje i elektrohemijsko ecovanje, koje podrazumeva anodno rastvaranje tankog sloja površine metala u kiselom elektrolitu. Primena određenog hemijskog tretmana površine zavisi od same vrste metala [Lou i Huang, 2006; Sangwal, 1992; Bagotsky, 2006].

2.6.2.2. Parametri koji utiču na kvalitet prevlake

Na kvalitet prevlaka dobijenih elektrodepozicijom najviše utiču gustina struje, vreme elektrodepozicije, temperatura elektrolita, koncentracija metalnog jona, pH i sastav elektrolita, gde spadaju i nečistoće i aditivi.

Gustina struje, kao što je pokazano Faradejevim zakonom, direktno utiče na masu deponovanog materijala, a time i na debljinu prevlake. Pored toga, gustina struje može uticati i na hemijski sastav prevlake, jer se pri određenim gustinama struje u prevlaci mogu dobiti i oksidi i hidroksidi metala, a ima uticaja i na morfologiju prevlake [Bagotsky, 2006; Siah i sar., 2002; Kim i sar., 2004; ; Schwartz, 1994; Chang S. i sar., 2002; Sadiku-Agboola i sar. 2011; Rajamani i sar., 2014; Tuaweri i sar., 2013; Protsenko i sar., 2011; Rao, 1986].

Vreme elektrodepozicije takođe utiče na masu, odnosno debljinu prevlake (Fraradejev zakon), a time i na mehaničku stabilnost prevlake, koje kada dostignu određenu debljinu mogu postati mehanički nestabilne [Bagotsky 2006; Schwartz 1994; Siah i

sar. 2002; Sadiku-Agboola i sar. 2011; Kumar i sar. 2015; Gujar i sar. 2006b; Murashova 2009].

Temperatura utiče na brzinu reakcije elektrodepozicije. Značajan je faktor naročito kod dobijanja dekorativnih prevlaka. Povišena temperatura povećava brzinu reakcije, omogućuje efikasnu depoziciju i iz razblaženih rastvora. U nekim istraživanjima je nađeno da povišena temperatura povećva i uniformnost prevlaka [Paunovic i Schlesinger, 2006; Sadiku-Agboola i sar., 2011; Tan i Lim, 2003; Siah i sar., 2002; Kumar i sar., 2015].

pH elektrolita ima veliki uticaj na kvalitet prevlake. To je veoma važan faktor koji se mora kontrolisati u toku depozicije, jer pri određenim potencijalima, u zavisnosti od sistema, može doći do kodepozicije H_2 i metalnog jona, zbog čega se dobijaju prevlake lošeg kvaliteta. Ako se H_2 izdvaja u toku depozicije na katodi u vidu mehurića, to ometa proces depozicije i elektrokristalizacije metala i dobijaju se neunifrmne, „mehuraste“ prevlake. Vrednost pH može uticati i na hemijski sastav prevlake, jer se u nedovoljno kiselim rastvorima na katodi izdvajaju OH^- joni, koji hemijski reaguju sa dolazećim jonima metala i grade hidrokside [Bagotsky, 2006; Kumar i sar., 2015; Siah i sar., 2002;

Sastav elektrolita obuhvata sve supstance koje su u tom elektrolitu rastvorene. Osnovna komponente su rastvarač i rastvorena so metalnog jona koji se katodno deponuje. Koncentracija osnovnog jona utiče na brzinu elektrodepozicije, a time i na morfologiju i unoformnost prevlake. Međutim, elektrolit može sadržati i druge supstance, kao što su nečistoće, kompleksirajuća sredstva i razni aditivi, koji se, kao i kompleksirajuća sredstva, dodaju da bi se postigao željeni kvalitet prevlake (na primer, veći sjaj). Nečistoće majčešće predstavljaju jone drugih metala koji se takođe katodno deponuju u oblasti potencijala kao i željeni jon, pa može doći do kodepozicije, što utiče na kvalitet prevlake, a naročitu smetnju predstavljaju nečistoće koje se deponuju na višim, odnosno, manje negativnim potencijalima nego željeni jon [Schwartz, 1994; Bagotsky, 2006; Prasad i sar., 2000; Luo i Huang, 2006; Siah i sar., 2002; Sadiku-Agboola i sar., 2011; Kim i sar., 2004].

2.7. Elektrodepozicija bizmuta i bizmut(III)-oksida

Elektrodepozicija je jednostavan, praktičan i ekonomičan način dobijanja Bi i njegovih oksidovanih oblika izdvajanjem na katodi. Podešavanjem parametara elektrodepozicije kao što su gustina struje, koncentracija, početni sastav elektrolita, pH, vreme depozicije i td., može se kontrolisati debljina, kvalitet, morfologija i hemijski sastav elektrokristalisalog depozita iz rastvora Bi(III), a moguće je dobiti i željenu kristalnu modifikaciju izdvojenog Bi_2O_3.

Bizmut se može izdvojiti elektrodepozicijom u metalnom obliku, kao i u obliku oksida ili hidratisanog oksida, što zavisi od početnih uslova depozicije. Elektrodepozicija Bi i B(III)- oksida se može vršiti u dvo- i troelektrodnim ćelijama, pri konstantnoj gustini struje [Li i sar., 2001; Rajamani i sar., 2014; Gujar, 2005; Bohannan, 2000; Laurent, 2008; Helfen, 2005], konstantnom potencijalu [Guzsvány i sar., 2006; Guzsvány i sar., 2011; Cao i sar., 2014; Lee i sar., 2014; Myung i sar., 2011; Rajamani i sar., 2014; Zhou i sar., 2012], ili tehnikom ciklične voltametrije, skeniranjem u određenoj oblasti potencijala [Valsiûnas i sar., 2005; Valsiûnas i sar., 2006]. Najčešći elektrolit koji se koristi je $Bi(NO_3)_3$, a može se dobiti i depozicijom iz rastvora $BiCl_3$ i td. Stabilne Bi i Bi_2O_3 prevlake su elektrodeponovane na različitim metalnim supstratima, kao što su nerđajući čelik, Cu, Au, Ag [Helfen, 2005; Laurent i sar., 2008; Bohannan i sar., 2000; Gujar i sar., 2006a; Gujar i sar., 2006b], Pt [Myunig i sar., 2001; Valsiûnas i sar., 2005; Valsiûnas i sar., 2006], Ti [Li i sar., 2011] i različiti materijali bazirani na ugljeniku [Guzsvány i sar., 2006; Guzsvány i sar., 2011; Zhou i sar., 2012]. Dendriti Bi_2O_3 su dobijeni elektrodepozicijom na Bi elektrodi [Cao i sar., 2014].

U jako kiselim rastvrorima Bi egzistira pretežno u obliku katjona Bi^{3+}, dok sa povećanjem pH hidrolizuje [Valsiûnas i sar., 2005; Wiberg i Wiberg, 2001; Filipović i Lipanović, 1991]. Bi ima viši standardni redoks potencijal od vodonika, tako da niska pH vrednost ne predstavlja smetnju katodnom izdvajanju. Iz jako kiselih rastvora se izdvaja u obliku metalnog Bi prema jednačini:

$$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi^0, \quad E^0 = 0.308 \text{ V}. \qquad (2.6\text{-}5)$$

Reakcija elektrodepozicije Bi iz kisele sredine je složena i odvija se u više koraka [Valsiûnas i sar., 2005; Valsiûnas i sar., 2006].

Ako je sredina manje kisela, Bi je u nekom od hidrolizovanih oblika, pa se može izdvajati i prema jednačini [Vanysek, 2000]:

$$BiO^{+} + 2H^{+} + 3e^{-} \rightarrow Bi + H_2O, \; E^{0} = 0.32 \text{ V}. \qquad (2.6\text{-}6)$$

U alkalnoj sredini Bi može egzistirati u rastvoru samo ako je kompleksiran nekim kompleksirajućim sredstvom, na primer, vinskom kiselinom [Gujar i sar., 2006; Zhou i sar., 2012; Bohannan i sar., 2000; Laurent i sar., 2008; Helfen i sar., 2004; Gujar i sar., 2006a; Gujar i sar., 2006b]. Iz takvih rastvora se može i direktno katodno izdvajati Bi_2O_3. U slučaju direktne katodne elektrodepozicije oksida metala iz rastvora, na katodi se u stvari odvija redukcija vode prema jednačini:

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2OH^{-} \qquad (2.6\text{-}7)$$

Katodno generisani OH^- joni vezuju metalne jone iz rastvora i na površini katode se grade odgovarajući hidroksidi i oksidi [Gujar i sar., 2006a; Gujar i sar., 2006b; Zhitomirsky, 2002]. Mehanizam elektrodepozicije Bi_2O_3 je takođe složen i zavisi od uslova reakcije. Prema mehanizmu koji su predložili Gujar i saradnici (2006b.), Bi^{3+} iz rastvora reaguje sa katodno izdvojenim OH^- jonima, i daje $Bi(OH)^{2+}$, koji dalje sa viškom OH^- jona gradi Bi_2O_3 prema jednačinama:

$$Bi^{3+} + 2OH^{-} \rightarrow Bi(OH)^{2+} \qquad (2.6\text{-}8)$$

$$2Bi(OH)^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Bi_2O_3 + 3H_2O. \qquad (2.6\text{-}9)$$

Bi_2O_3 prevlaka je sintetisana elektrohemijskim postupkom i katodnom depozicijom Bi iz rastvora i potonjom anodizacijom dobijene Bi prevlake do Bi_2O_3 [Gujar i sar., 2006a].

Elektrodepozicijom se dobijaju mehanički stabilne prevlake Bi_2O_3 na raznim vrstama supstrata. Pritom je moguće precizno kontrolisati debljinu, morfologiju, pa i kristalnu modifikaciju Bi_2O_3 izborom parametara elektrodepozicije, što ovu tehniku čini veoma pogodnom za sintezu Bi_2O_3 prevlaka željenih karakteristika.

3. Eksperimentalni deo

3.1. Predmet, ciljevi i metodologija istraživanja

Predmet rada doktorske disertacije obuhvata:

- razvoj i optimizaciju postupka za sintezu anoda zasnovanih na tankim prevlakama bizmut(III)-oksida na titanijumu i nerđajućem čeliku, primenom procesa elektrodepozicije i termičkog tretmana, kao i elektrohemijsko ispitivanje procesa dobijanja anoda,
- fizičku i hemijsku karakterizaciju površinskih prevlaka dobijenih anoda, radi utvrđivanja njihove debljine, morfoloških karakteristika, elementnog sastava, kristalne strukture, termohemijske stabilnosti i elektrohemijske stabilnosti,
- ispitivanje uticaja parametara procesa na razgradnju tekstilnih boja elektrohemijskom oksidativnom degradacijom na dobijenim anodama u vodenoj sredini u prisustvu vodonik peroksida: gustine struje, koncentracije vodonik peroksida, koncentracije natrijum sulfata, inicijalnog pH i inicijalne koncentracije boje.
- ispitivanje mehanizma elektrohemijske oksidativne degradacija boja.

Ciljevi doktorske disertacije su:

- dobijanje anoda na bazi tanke prevlake bizmut(III)-oksida na nerđajućem čeliku i titanijumu za elektrohemijsku oksidativnu razgradnju boja,
- definisanje optimalnih i reproduktivnih eksperimentalnih uslova dobijanja anoda maksimlne efikasnosti,
- definisanje relacija između karakteristika anoda (debljina oksidnog sloja, morfologija površine, elementni sastav, kristalna struktura, termohemijska i elektrohemijska stabilnost) i njihovih elektrokosidacionih sposobnosti,
- definisanje optimalnih parametara elektrohemijske oksidativne razgradnje boja.

Imajući u vidu predmet i ciljeve doktrorske disertacije, predviđen je sledeći **program i metodologija istraživanja**:

- fizičko-hemijska i elektrohemijska priprema supstrata od nerđajućeg čelika i titanijuma kao radnih elektroda za elektrodepoziciju,
- sinteza anoda elektrodepozicijom iz kiselih rastvora bizmut(III)-nitrata na konstantnim potencijalima ili konstantnim gustinama struje uz variranje parametara elektrodepozicije (gustina struje/visina potencijala radne elektrode, vreme elektrodepozicije, koncentracija bizmut(III) jona u rastvoru) na obe vrste supstrata i potonji termički tretman dobijenih anoda,
- karakterizacija materijala dobijenog elektrodepozicijom pre i posle tetmičkog tretmana i ispitivanje uticaja parametara elektrodepozicije i temperature termičkog tretmana na hemijski sastav i morfologiju sintetisanog materijala, mehaničku i elektrohemijsku stabilnost, kao i utvrđivanje kristalne modifikacije termički tretiranih materijala,
- ispitivanje i poređenje efikasnosti anoda dobijenih pri različitim uslovima sinteze za elektrohemijsku oksidativnu razgradnju boja: Crystal Violet (CV), Reactive Orange 4 (RO 4), Reactive Orange 16 (RO 16), Reactive Red 2 (RR 2), Reactive Blue 19 (RB 19) i Methylene Blue (MB) radi definisanja optimalnih parametara sinteze anoda,
- definisanje kinetičkog modela po kojem se odvija elektrohemijska oksidativna razgradnja boja.

3.2. Dobijanje anoda

3.2.1. Priprema supstrata za elektrodepoziciju

Kao supstrat za elektrodepoziciju korišćene su pločice od titanijuma i nerđajućeg čelika, dimenzija 25 × 10 × 0.5 mm koje su dobijene sečenjem lima od titanijuma visoke čistoće oznake Gr 2 (Ami doo, Novi Sad, Srbija) i lima od kiselo otpornog nerđajućeg čelika („prokrona“) oznake ALSI 304/č4580, koji sadrži 0.07% C, 18.0% Cr i 11% Ni (Eurodeal, Niš, Srbija). Tako dobijene titanijumske i čelične pločice su zatim oprane toplom vodom i deterdžentom, radi uklanjanja makro nečistoća, kao što su čestice prašine, oksida i masnoće. Nakon sušenja, površine pločica su tretirane abrazivnim papirom, najpre grubim, da bi se odstranili eventualni tanki površinski slojevi oksida kojima se metali spontano pevlače na vazduhu, a zatim finijim, kako bi se njihova površina uglačala i mehanički ujednačila, što je uslov za dobijanje homogenih, uniformnih prevlaka. Nakon toga su pločice odmašćene suvim acetonom (Sigma Aldrich) u ultrazvučnoj kadi (dva puta po 20 minuta, u dve sveže porcije acetona), čime su uklonjene eventualne masnoće zaostale u podmikronskim porama površine metala.

Mehaničko homogenizovanje i odmašćivanje površine je dovoljno poboljšalo vezivanje elektrodeponovanog materijala za Ti površinu, omogućivši dobijaje mehanički stabilnih prevlaka, tako da dalji tretman nije bio neophodan, pa su tako pripremljene titanijumske pločice čuvane u suvom acetonu u zatvorenom sudu. Sušene su na vazduhu neposredno pred početak elektrohemijskih eksperimenata.

Čelične pločice su nakon odmašćivanja acetonom podvrgnute elektrohemijskom nagrizanju površine („ecovanju“) radi neophodnog dodatnog poboljšanja vezivanja elektrodeponovanog materijala za podlogu. Pločice su uranjane u 0.5 M vodeni rastvor oksalne kiseline, vezivane za anodni priključak izvora struje i tako 30 minuta tretirane strujom gustine 500 mA cm^{-2}, pri čemu je katoda bila Pt pločica dimenzija 20 × 10 × 0.5 mm. Po završetku procesa elektrohemijskog nagrizanja, pločice su ispirane demineralizovanom vodom (18.2 MΩ, Smart2Pure, Thermo Scientific, USA), pa

acetonom i sušene na vazduhu neposredno pred početak elektrohemijskih eksperimenata.

Titanijumske i čelične pločice su na identičan način pripremane i za snimanje cikličnih voltamograma.

3.2.2. Elektrohemijska ispitivanja

Kao izvor električne struje u svim elektrohemijskim eksperimentima, gde spadaju: elektrodepozicija, elektrohemijska priprema čeličnog supstrata za elektrodepoziciju, elektrohemijska ispitivanja i elektrohemijska oksidativna razgradnja boja, korišćen je potenciostat modela Amel 510 DC (Materials Mates, Milano, Italija). Rad potenciostata je u potpunosti regulisan softverom VoltaScope (Materials Mates) pomoću koga su podešavani parametri elektrohemijskih procesa: električni potenijali, jačina struje, vreme trajanja elektrohemijskih reakcija i oblasti i brzina skeniranja potencijala. Istim softverom vršena je i obrada podataka dobijenih elektrohemijskim ispitivanjima.

Pre nego što se pristupilo elektrodepoziciji, snimljeni su ciklični voltamogrami titanijumskih i čeličnih pločica – supstrata, u rastvorima identičnog sastava onima u kojima se vršila elektrodepozicija. Osnovni rastvor bizmuta je napravljen na sledeći način: tačno odmerna masa (±0,1 mg) $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Sigma Aldrich) je rastvorena u 1,00 dm^3 nitratne kiseline koncentracije 1,0 mol dm^{-3}. Dobijeni rastvor je sadržao po 0.10 mol dm^{-3} Bi(III). Radni rastvori nižih koncentracija (0,01, 0,03, 0,01 i 0,003 mol dm^{-3}), pripremani su sveži, odgovarajućim razblaživanjem početnog rastvora.

Ciklični voltamogrami su snimljeni u konvencionalnoj troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji sa jednim odeljkom. Pločica od titanijuma je vezivana kao radna elektroda, a kao referentna i kontra elektroda korišćene su zasićena kalomelova (Amel Instruments, Italija) i Pt elektroda (Pt pločica dimenzija 20 × 10 × 0.5 mm, čistoće 0.9998). Snimanje je vršeno u rastvorima Bi(III) koncentracija 0,10, 0,030, 0,010 i 0,0030 mol dm^{-3}, trougaonom promenom potencijala u katodnom smeru od 1.0 do 0,0 V brzinom od 50 mV s^{-1}. Pre svakog snimanja, elektrode su čišćene u 0,3 M HNO_3, da bi se uklonili metalni joni, potom ispirane demineralizovanom vodom, pa acetonom. Identičan postupak ponovljen je i sa čeličnim pločicama.

3.2.3. Elektrodepozicija

Elektrodepozicija je vršena na Ti i čeličnim pločicama na temperaturi od 20±0,2°C iz rastvora Bi(III) koncentracija 0,003, 0,01, 0,03, 0,1 i 0,3 mol dm^{-3} zapremine 20,0 cm^3.

Galvanostatska elektrodepozicija: vršena je na prvoj grupi supstrata tehnikom hronopotenciometrije u dvoelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji sa jednim odeljkom, gde su Ti i čelične pločice vezivane kao radna elektroda - katoda, a kao anoda je korišćena Pt elektroda. Elektrodepozicija je izvršena pri konstantnim gustinama struje (j) od 10,0, 30,0, 50,0 i 100,0 mA cm^{-2} u različitim vremenskim intervalima. Rastojanje između radne i kontra elektrode je iznosilo 15 mm.

Potenciostatska elektrodepozicija: vršena je na drugoj grupi supstrata tehnikom hronoamperometrije u troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji sa jednim odeljkom, gde su Ti i čelične pločice vezivane kao radna elektroda, kojoj je podešavan konstantan potencijal, a kao referentna i kontra elektroda korišćene su zasićena kalomelova i Pt elektroda. Elektrodepozicija je izvršena na konstantnim potencijalima (E) od 0,10, 0,30 i 0,60 V u različitim vremenskim intervalima. Rastojanje između radne i kontra elektrode je iznosilo 15 mm.

Po završetku elektrodepozicije, Ti i čelične pločice sa nanesenim prevlakama su ispirane demineralizovanom vodom i sušene 24 h na vazduhu na sobnoj temperaturi.

3.2.4. Termički tretman anoda

Termički tretman Ti i čeličnih pločica sa elektrodeponovanim površinskim prevlakama je vršen u pećnici na 600°C u vazdušnoj atmosferi u trajanju od 90 minuta. Brzina zagrevanja je iznosila 30°C/min. Nakon termičkog tretmana, pločice su hlađene na vazduhu na sobnoj temperaturi.

Na ovaj način su dobijene anode na bazi tankih prevlaka Bi_2O_3 na Ti i čeliku. Jedan deo sintetisanih anoda je odbačen zbog nepotpunih i veoma nehomogenih površinskih prevlaka, ili usled nedovoljne mehaničke stabilnosti prevlaka. Ostale anode su podvrgnute karakterizaciji i ispitivanju efikasnosti za elektrohemijsku oksidativnu degradaciju boja.

3.3. Karakterizaija

3.3.1. Određivanje debljine prevlaka na osnovu promene mase

Masa elektrodeponovanog materijala određivana je oduzimanjem izmerene vrednosti mase pločice pre elektrodepozicije od izmerene vrednosti mase pločice sa elektrodeponovanom prevlakom. Praćene su promene mase u toku vremena i u slučaju galvanostatski elektrodeponovanih prevlaka, poređene njihove vrednosti sa teorijskim vrednostima dobijenim na osnovu Faradejevih zakona elektrolize. Masa prevlake posle elektrodepozicije i tarmičkog tretmana određivana je oduzimanjem izmerene vrednosti mase pločice pre elektrodepozicije od izmerene vrednosti mase pločice sa elektrodeponovanom i termički tretitanom prevlakom. Debljine prevlaka su izračunate na osnovu dobijene razlike u masi i dimenzija prevlake [Schwartz, 1994; Gujar i sar., 2006b], pod pretpostavkom da je gustina elektrodeponovanog i termički tretiranog materijala jednaka gustini monolita čistog Bi_2O_3, prema jednačini:

$$r(\mu m) = \frac{V}{s} = \frac{\frac{m}{d}}{(2a(b+c)+bc)} \times 10000 \qquad (3.2\text{-}1)$$

Gde je: *V*: zapremina prevlake Bi_2O_3 (cm^3), *s*: spoljašnja površina prevlake Bi_2O_3 (cm^2), *m*: masa prevlake Bi_2O_3 (g), *d* = 9.17 g cm^{-3}, gustina Bi_2O_3, *a*, *b* i *c*: visina, širina i debljina prevučenog dela pločice – supstrata (cm).

3.3.2. Optička mikroskopija i merenje debljine prevlaka

Morfologija depozita na površini anoda dobijenih pri različitim početnim koncentracijama Bi(III) u rastvoru posmatrana je pod optičkim mikroskopom modela MZ16 A (Veclar, Nemačka) sa mikrometarskom skalom. Debljina Bi_2O_3 prevlaka je merena upotrebom istog mikroskopa tako što su anode najpre vertikalno zatopljene u akrilnu smolu i, nakon očvršćavanja, njihovi vrhovi odsečeni i polirani, tako da su

njihovi poprečni preseci mogli da se posmatraju pod mikroskopom sa mikrometarskom skalom pomoću koje je izvršeno merenje.

3.3.3. Skening elektronska mikroskopija (SEM) i energetska disperziona spektroskopska anliza (EDX)

Ispitivanje morfoloških karakteristika površine elektrodeponovanog materijala pre i posle kalcinacije skening elektronskom mikroskopijom je izvršeno sa uvećanjem od 150, 500, 1000 i 5000 puta. Uzorci su pričvršćeni za aluminijumske nosače upotrebom ugljeničnog cementa Leit-C i potom prekriveni ugljenikom u visoko-vakuumskom uparivaču Edwards 306 da bi se obezbedila provodljivost površine za EDX. Sekundarni elektronski snimci su napravljeni upotrebom nižeg detektora skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa elektronskim topom sa hladno-katodnim emisionim poljem (FEG-SEM) modela Hitachi SU8030.

Mikroanaliza energetskom disperzionom spektroskopijom X-zraka (Energy Dispersive Spectroscopy, EDX) je izvršena upotrebom sistema Thermo-Noran NSS 7 sa ultra suvim detektorom sa 2 proreza od 30 mm. Radno rastojanje je bilo fiksirano na 15 mm, a napon ubrzanja od 10 kV. Analiza je tri puta ponovljena unutar istog vidnog polja.

3.3.4. Difrakcija X-zraka

Kristalna struktura materijala je ispitana tehnikom difrakcije X – zraka (XRD). Korišćen je difraktometar D8 Advance X-ray (Bruker, Nemačka) u teta – teta geometriji u refleksionom modu, Cu Kα radijacija na 40 kV i 40 mA, primarno Göbel ogledalo za paralelni zrak i uklanjanje CuKβ radijacije, primarni prorez Soller od 4^o i izlazni prorez od 0.2 mm. Rotacija uzorka je iznosila 15 rpm (obrta u minuti). Poziciono – osetljiv detektor je bio podešen otvaranjem na 3^o. Snimanje je vršeno u oblasti 2θ od 2 do 77°, sa rezolucijom od 0.018° i vremenom brojanja od 0.5 sekundi po stepenu, što je, sa 176 aktivnih kanala u detektoru, ekvivalentno ukupnom vremenu brojanja od 88 sekundi po stepenu. Za obradu podataka korišćen je softver DIFFRAC Plus Commander 2.6.1 (Bruker), kvalitativna analiza je izvršena pomoću softvera

EVA 16 (Bruker) i baze podataka PDF-2 (ICDD, 2008). Indeksiranje XRD spektara je izvršeno pomoću softvera TOPAS 4.2 (Bruker).

3.3.5. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza materijala prevlaka je izvršena uz pomoć instrumenta TGA Q5000 (TA Instruments, SAD). Da bi se otklonili uticaji Ti i komponenata čelika, sa površine anoda su pažljivo ostrugani uzorci prevlaka mase 2.00 ± 0.50 mg. Uzorci su zagrevani u atmosferama vazduha i azota pri brzini protoka gasa od 25 mL min^{-1} počev od sobne temperature do 600°C na aluminijumskom tasu brzinom od 10 i 2 °C/min. Za obradu podataka korišćen je program TA Universal Analysis.

3.3.6. Ispitivanje elektrohemijske stabilnosti anoda

Elektrohemijska stabilnost anoda ispitana je u uslovima gustine struje *j* i koncentracija H_2O_2 i Na_2SO_4 koji su viši od vrednosti primenjivanih u eksperimentima degradacije boja. Ekspeimenti su izvršeni u dvoelektrodnoj ćeliji sa jednim odeljkom i Pt katodom propuštanjem struje gustine od 80 mA cm^{-2} u toku 4 h u rastvorima koji su sadržali 20 mmol dm^{-3} H_2O_2 i 20 mmol dm^{-3} Na_2SO_4. Eksperimenti su ponovljeni 10 puta. Detekcija eventualnog prisustva Bi u rastvorima nakon izlaganja struji izvršena je pomoću atomskog apsorpcionog spektrometra (AAS) modela Analyst 300 (Perkin Elmer, SAD).

3.4. Elektrohemijska oksidativna degradacija boja

Osnovni rastvori boja RO 4, RR 2 (Farbotex, Italija), RO 16, RB 19, CV i MB (Sigma Aldrich) koncentracije 1,6 mmol dm^{-3} pripremljeni su rastvaranjem odmerene mase praškaste boje u 1,0 dm^{-3} demineralizovane vode. Kao izvor •OH radikala korišćen je H_2O_2, a kao pomoćni elektrolit Na_2SO_4. Osnovni rastvor H_2O_2 koncentracije 0,1 mol dm^{-3} pripremljen je odgovarajućim razblaženjem odmerene zapremine 30% H_2O_2 (Sigma Aldrich) demineralizovanom vodom. Osnovni rastvori boja i H_2O_2 su čuvani u frižideru na +4 °C, dok su radni rastvori pripremani neposredno pre eksperimenata

mešanjem odgovaralućih zapremina osnovnih rastvora boja i H_2O_2 i potrebnim razblaženjem demineralizovanom vodom. Tako pripremljenim rastvorima je dodavana određena količina Na_2SO_4, koji je prethodno sušen 2h u sušnici (Raypa, Španija) na 120°C.

Svi eksperimenti degradacije boja izvedeni su u konvencionalnoj dvoelektrodnoj elektrolitičkoj ćeliji sa jednim odeljkom, gde su za anodni priključak vezivane sintetisane Bi_2O_3 anode, a za katodni priključak Pt elektroda. Oksidativna degradacija boja je vršena tehnikom hronopotenciometrije: elektrode su uranjane u radni rastvor boje koji je sadržao H_2O_2 i Na_2SO_4, strujno kolo zatvarano i kroz rastvor propuštana električna struja zadate konstantne gustine u toku zadatog vremena. Rastojanje između elektroda je iznosilo 15 mm. Tokom eksperimenata, rasrvori boja su mešani magnetnom mešalicom (IKA C-MAG HS 7, Sigma Aldrich) sa 200 min^{-1} na temperaturi od 20±0.5°C. Pre elektrolize, pH radnih rastvora je podešavan dodatkom veoma malih zpremina HNO_3 i NaOH koncentracije 0,1 ili 0,01 mol dm^{-3} pomoću pH-metra sa staklenom elektrodom (SensIon3, Hach, SAD). Pre početka elektrolize, rastvori su mešani i trenutak kada kroz strujno kolo počne da teče struja predstavlja početak elektrohemijskog tretmana boje. Eksperimenti su trajali 50 mniuta za CV, po 60 minuta za RO 4, RO 16 i RR 2, 150 minuta za RB 19 i 240 minuta za MB. Merenje koncentracije boje u rastvoru je vršeno nakon: 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 i 50 minuta elektrolize za CV; 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 i 60 minuta elektrolize za RO 4, RO 16 i RR 2; 0, 5, 10, 15, 25, 35, 50, 60, 80, 110, 130, 150 minuta elektrolize za RB 19; i 0, 5, 10, 15, 25, 35, 45, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210 i 240 minuta elektrolize za MB.

Pre početka elektrohemijskih eksperimenata, ispitan je uticaj samog H_2O_2 na stabilnost molekula boja tako što je praćena promena koncentracije rastvora boja početne koncentracije 0,08 mmol dm^{-3} u prisustvu 10 mmol dm^{-3} H_2O_2 na dnevnoj svetlosti i u mraku u toku 48 h.

Sorpcija boja na Bi_2O_3 anodama ispitana je tako što su mehanički stabilne anode uranjane u rastvor boja početne koncentracije 0.08 mmol dm^{-3} koji su 3 h mešani magnetnom mešalicom sa 200 min^{-1} na temperaturi od 20±0.2°C i praćena promena koncentracije boje.

Koncentracije boja su određivane korišćenjem spektrofotometra Shimadzu UV-1650 PC (Shimadzu, Japan). Apsorbance rastvora svake od boja su merene na talasnioj dužini maksimalne apsorpcije date boje (Λ_{max}). Vrednosti Λ_{max} svake od boja date su u Tabeli 3.1.

Efikasnost dekolorizacije ED (%) može se izraziti jednačinom 3.2:

$$ED(\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \qquad (3.3\text{-}1)$$

Gde je c_0 početna koncentracija boje, a c_t koncentracija boje u vremenu t.

3.4.1. Ispitivanje efikasnosti anoda

Ispitivanje efikasnosti mehanički stabilnih anoda vršeno je međusobnim poređenjem vremena potrebnog za potpuno uklanjanje boja elektrohemijskom oksidativnom degradacijom na tim anodama iz rastvora boja početne koncentracije 0,08 mmol dm^{-3} u prisustvu 10,0 mmol dm^{-3} H_2O_2 i 10,0 mmol dm^{-3} Na_2SO_4. Elektrohemijski tretman CV je vršen na 30 mA cm^{-2}, RO4, RO 16 i RR 2 i RB 19 na 40 mA cm^{-2} i MB na 50 mA cm^{-2}. Utvrđene su najefikasnije anode, tj. one na kojima je potpuno obezbojavanje postignuto u toku najkraćeg vremena tretmana. Među njima, izabrana je anoda sa mehanički najboljim svojstvima i najpovoljnijim uslovima sinteze, koji su usvojeni kao optimalni. Zatim se pristupilo eksperimentima optimizacije parametara elektrohemijske oksidativne degradacije boja korišćenjem ove anode. Ispitani su uticaj gustine struje, koncentracije H_2O_2, pH, koncentracije Na_2SO_4 i početne koncentracije boje na brzinu obezbojavanja na izabranoj optimalnoj anodi. Određena je kinetika reakcija degradacije boje.

Pre početka opisanih eksperimenata, ispitana je i sposobnost samog rastvarača da generiše •OH radikale tako što su elektrohemijski tretmani rastvora boja vršeni u identičnim uslovima kao i u eksperimentima ispitivanja efikasnosti anoda, samo bez prisustva H_2O_2.

Svi eksperimenti su rađeni u triplikatu, a prikazani rezultati predstavljaju srednju vrednost. Statistička analiza i obrada podataka su izvršeni upotrebom softvera OriginPro 9.0 (OriginLab Corporation, SAD).

3.4.2. Uticaj gustine struje na brzinu degradacije boja

Uticaj gustine struje *j* na brzinu degradacije boja ispitan je pri konstantnim gustinama struje *j*: 5,0, 10,0, 20,0, 30,0 i 40,0 mA cm^{-2} za CV, 10,0, 20,0, 30,0, 40,0 i 50,0 mA cm^{-2} za RO4, RO 16 i RR 2 i RB 19 i 20,0, 30,0, 40,0, 50,0 i 70,0 mA cm^{-2} za MB. Inicijalna koncentracija boja, H_2O_2 i Na_2SO_4 je bila 0,080, 10,0 i 10,0 mmol dm^{-3}, respektivno. Brzina mešanja rastvora u toku tretmana je iznosila 200 min^{-1}, pH 7, a temperatura 20±0.2°C.

3.4.3. Uticaj koncentracije H_2O_2 na brzinu degradacije boja

Uticaj inicijalne koncentracije H_2O_2 na brzinu degradacije boja ispitan je pri inicijalnim koncentracijama H_2O_2 od: 1,0, 2,0, 5,0, 10,0 i 20,0 mmol dm^{-3}, respektivno pri konstantnoj gustini struje od 30,0 mA cm^{-2} za CV, 40,0 mA cm^{-2} za RO4, RO 16 i RR 2 i RB 19 i 50.0 mA cm^{-2} za MB. Inicijalna koncentracija boja i Na_2SO_4 je bila 0,080 i 10,0 mmol dm^{-3}, repektivno. Brzina mešanja rastvora u toku tretmana je iznosila 200 min^{-1}, pH 7, a temperatura 20±0.2°C.

3.4.4. Uticaj pH

Uticaj pH na brzinu degradacije boja ispitan je na pH vrednostima: 4,0, 7,0 i 10,0. Gustina struje je iznosila 30,0 mA cm^{-2} za CV, 40,0 mA cm^{-2} za RO4, RO 16 i RR 2 i RB 19 i 50,0 mA cm^{-2} za MB. Inicijalna koncentracija boja, H_2O_2 i Na_2SO_4 je bila 0,080, 10,0 i 10,0 mmol dm^{-3}, respektivno. Brzina mešanja rastvora u toku tretmana je iznosila 200 min^{-1}, a temperatura 20±0.2°C.

3.4.5. Uticaj koncentracije Na_2SO_4 na brzinu degradacije boja

Uticaj inicijalne koncentracije Na_2SO_4 na brzinu degradacije boja ispitan je pri inicijalnim koncentracijama Na_2SO_4 od: 1,0, 5,0, 10,0 i 20,0 mmol dm^{-3}, respektivno pri konstantnoj gustini struje od 30,0 mA cm^{-2} za CV, 40,0 mA cm^{-2} za RO4, RO 16 i RR 2 i RB 19 i 50,0 mA cm^{-2} za MB. Inicijalna koncentracija boja i H_2O_2 je bila 0,080 i 10,0 mmol dm^{-3}, repektivno. Brzina mešanja rastvora u toku tretmana je iznosila 200 min^{-1}, pH 7, a temperatura 20±0.2°C.

4. Rezultati i diskusija

4.1. Ciklični voltamogrami supstrata u rastvorima za elektrodepoziciju

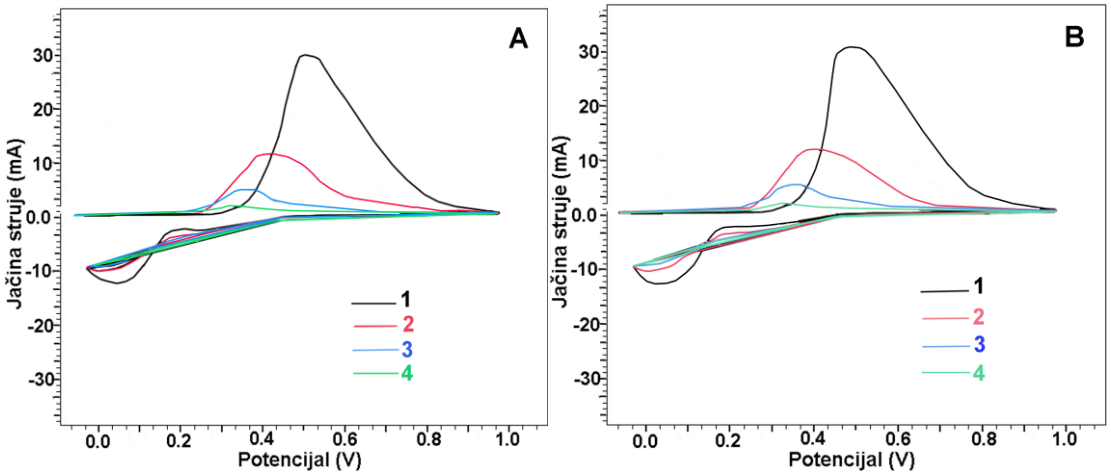
Ciklični voltamogrami Ti i čelične elektrode u kiselom nitratnom rastvoru Bi (III) imaju u osnovi veoma sličan obllik, pa se može zaključiti da sam metalni supstrat nema značajnog uticaja na elektrohemijske procese u ovom sistemu (slika 4.1). Odgovarajući pikovi se javljaju na približno jednakim potencijalima, a odgovarajuće jačine struje su neznatno veće na čeličnoj elektrodi, verovatno zbog nešto veće provodljivosti čelika u odnosu na Ti. Krive imaju složen oblik, na osnovu koga se vidi da se reakcija redukcije Bi^{3+} do Bi^0 ne odvija u jednom koraku, već je u pitanju složena reakcija, koja se odvija u nekoliko etapa.

Pri najvišoj koncentraciji Bi^{3+} se može uočiti intenzivan, relativno širok katodni pik na 530 mV koji se može pripisati redukciji Bi^{3+} iz rastvora. Dva široka, nedovoljno dobro definisana oksidaciona pika: intenzivniji, sa maksimalnom anodnom strujom I_a na 70 mV i pik veoma slabog intenziteta u datom opsegu struje koji se može jasno registrovati samo kod najviše koncentracije Bi^{3+} u rastvoru na približno 0,25 V. Katodni pik se može pripisati reakciji:

$$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi^0 \qquad (4.1\text{-}1)$$

dok se intenzivniji anodni pik na 70 mV može pripisati povratnoj reakciji, tj. oksidaciji elektrodeponovanog Bi. Jačina maksimalne katodne struje (I_c) je upadljivo veća od jačine maksimalne anodne struje (I_a), što ukazuje da elektrohemijska reakcija redoks para Bi^{3+}/Bi nije reverzibilna, ali ni potpuno ireverzibilna. Za reverzibilnu reakciju, razlika potencijala maksimalne anodne i katodne struje, $E_{p,a} - E_{p,c}$, treba da iznosi 57,0/n mV, gde je n broj razmenjenih elektrona [Brett i Brett, 1994], a količnik apsolutnih iznosa $Ip,_a$ i $Ip,_c$ treba da bude jednak 1. Za ovaj sistem je n = 3, a vrednost $E_{p,a} - E_{p,c}$ izračunata na osnovu karakterističnih vrednosti snimljenih voltamograma iznosi 250, 310, 355, 460 mV za 0,003, 0,01, 0,03 i 0,1 mol dm^{-3} Bi^{3+}, što je znatno veće od 57/3 = 19 mV, koliko bi ta razlika trebalo da iznosi u slučaju reverzibilne

elektrohemijske reakcije. Apsolutni iznos količnika $Ip,_a$ /$Ip,_c$ je kod svih ispitanih koncentracija manji od 1, što sve potvrđuje da reakcija nije reverzibilna. Odnosi visine odgovarajućih pikova struje, odnosno, njihovih jačina srazmerni su koncentracijama Bi^{3+} u rastvorima u kojima su voltamogrami snimani.



Slika 4.1. Ciklični voltamogrami elektrode od A) Ti i B) nerđajućeg čelika u rastvoru Bi(III) koncentracija 1) 0,1, 2) 0,03, 3) 0,01 i 4) 0,003 mol dm^{-3} (c (HNO_3) = 1 mol dm^{-3}, brzina skeniranja 50 mVs^{-1}).

Ciklični voltamogrami Bi^{3+} u 1 M HNO_3 se donekle razlikuju od cikličnih voltamograma Bi^{3+} snimljenih u $HClO_4$ [Valsiûnas i sar., 2005; Valsiûnas i sar., 2006], a značajnije se razlikuju od voltamograma snimljenih u H_2SO_4 [Li i sar., 2006]. što je najverovatnije posledica uticaja razlilitog anjona na elektrohemijske reakcije redoks para Bi^{3+}/Bi.

Rezultati dobijeni na osnovu oblika cikličnih voltamograma i karakterističnih vrednosti jačina struje i potencijala su u skladu sa rezultatima do kijih su došli I. Valsiûnas i saradnici (2005) ispitujući elektrohemiju Bi^{3+} u rastvoru $HClO_4$ i prema kojima redukcija Bi^{3+} do Bi^0 nije reverzibilna, a ni potpuno ireverzibilna reakcija. Prema ovim autorima, prenos naelektrisanja u sistemu Bi^{3+}/Bi je kompleksan proces koji uključuje nekoliko zasebnih koraka hemijskih i površinskih redoks reakcija.

4.2. Parameti elektrodepozicije i karakteristike Bi_2O_3 prevlaka

4.2.1. Optimizacija koncentracije bizmut nitrata u rastvoru za elektrodepoziciju

Optimalna koncentracija bizmut nitrata pri kojoj se dobijaju mehanički stabilne i uniformne prevlake utvrđena je elektrodepozicijom na Ti i čeličnim pločicama iz kiselih rastvora bizmut nitrata u opsegu koncentracija od 0,003 do 0,3 mol dm^{-3}. Rastvori za elektrodepoziciju su sadržali 1M HNO_3 da bi se obezbedilo prisustvo jona Bi^{3+}, a udeo hidrolizovanih Bi(III) vrsta sveo na minimum [Valsiûnas i sar., 2005].

Pri koncentraciji Bi(III) od 0,003 mol dm^{-3} tokom elektrolize ne dolazi do detektabilnog izdvajanja bilo kakvog depozita ni na Ti, ni na nerđajućem čeliku na bilo kom primenjenom potencijalu i gustini struje u toku vremena trajanja elektrodepozicije, koje je u ovom slučaju iznosilo maksimalno10 h.

Pri koncentraciji Bi(III) od 0,01 mol dm^{-3} depozit se izdvaja samo na potencijalima ne višim od 0,60 V i gustinama struje ne nižim od 30 mA cm^{-2} na obe vrste supstrata. Površinska struktura prevlake dobijene elektrodepozicijom i kalcinacijom na Ti pri konstantnoj *j* (slika 4.2.1) je u osnovi slična onoj dobijenoj na nerđajućem čeliku pri konstantnoj *j* (slika 4.2.5), a obe su veoma slične strukturama prevlaka dobijenih na konstantnim *E* na oba metalna supstrata (slika 4.3.1 i 4.3.5). Sve četiri prevlake su nepotpune i sastoje se od mestimično formiranih agregata različitog, nepravilnog i nedefinisanog oblika, nepravilno raspoređenih na površini supstrata. Veličina agregata takođe varira i mahom se kreće oko ili preko 10 μm, što ih čini relativno krupnim. Stepen pokrivenosti površine supstrata je relativno nizak. Prevlake su mehaničiki veoma nestabilne, tj. relativno lako se uklanjaju sa površine, bez obzira na vrstu supstrata i uslove dobijanja (*E, j, t*).

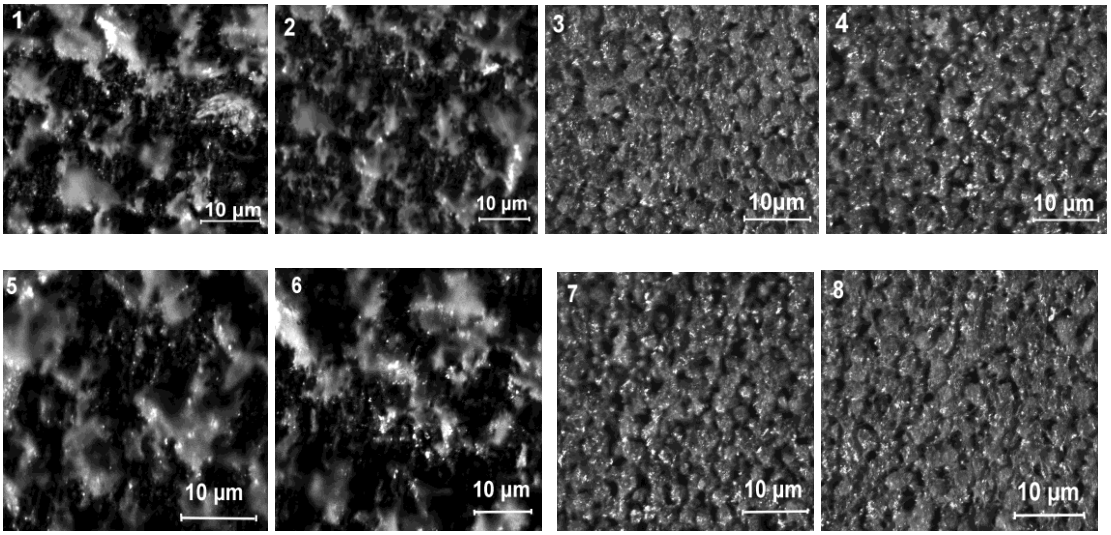
Pri koncentraciji Bi(III) od 0,03 mol dm^{-3} depozit je moguće izdvojiti pri bilo kojoj primenjenoj vrednosti *E* i *j* na obe vrste supstrata. Površinka struktura prevlake dobijene elektrodepozicijom i kalcinacijom na Ti pri konstantnoj *j* (slika 4.2.2) je u osnovi slična onoj dobijenoj na nerđajućem čeliku pri konstantnoj *j* (slika 4.2.6), a obe su veoma slične strukturama prevlaka dobijenih pri koncentraciji Bi(III) od 0,01 mol dm^{-3}. Prevlake dobijene na oba supstrata na konstantnom *E* iz 0,03M Bi (III) (slike

4.3.2 i 4.3.6) se po strukturi značajno razlikuju od prethodnih. One imaju međusobno sličnu strukturu i sastoje se mahom od krupnih, duguljastih poliedara, haotično raspoređenih na površini supstrata. Dužina poliedara uglavnom ne prelazi 10 μm, a izgleda da su mnogi od njih međusobno sinterovani. Pokrivenost površine je velika, međutim poliedri ne prijanjaju čvrsto za površinu supstrata i grade veoma nekompaktnu strukturu, pa su i površinske prevlake koje oni obrazuju mehanički nestabilne.

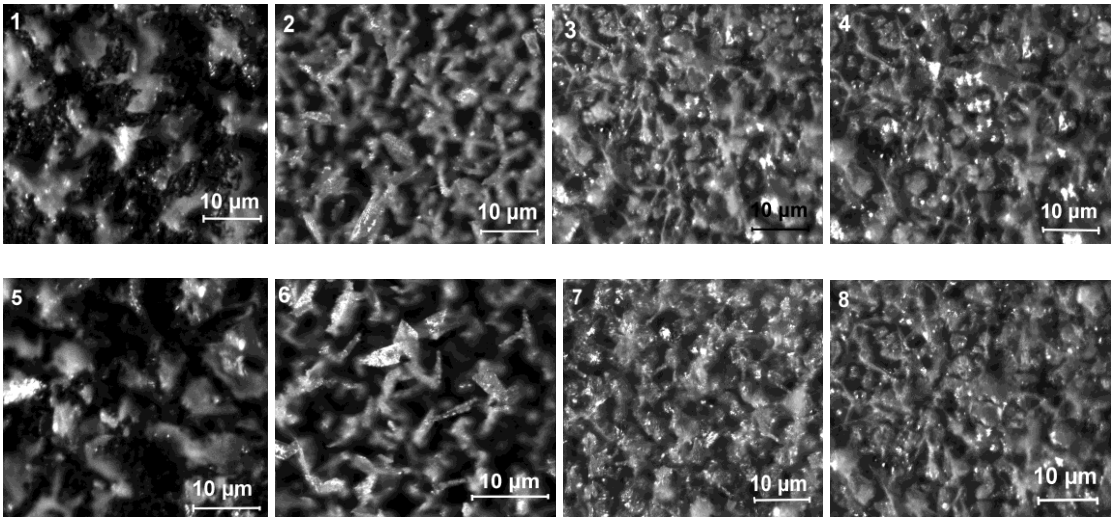
Pri koncentraciji Bi(III) od 0,1 mol dm^{-3} depozit je moguće izdvojiti pri bilo kojoj primenjenoj vrednosti *j* i *E* na obe vrste supstrata i to je minimalna koncentracija Bi(III) u ispitanom opsegu iz koje je moguće dobiti mehanički stabilne prevlake pri određenim vrednostima *j* i *E*. Površinska struktura mehanički stabilnih prevlaka dobijenih na konstantnoj *j* na Ti (slika 4.2.3) i nerđajućem čeliku (slika 4.2.7) su međusobno veoma slične, ali se znatno razlikuju od onih nestabilnih, dobijenih pri nižim koncentracijama Bi(III). Površina supstrata je praktično potpuno prekrivena, a prevlake sačinjavaju gusto pakovani i međusobno u velikoj meri sinterovsni agregati Bi_2O_3, prosečne veličine 2–3 μm. Agregati su nepravilnog oblika, međutim, međusobno su relativno slični po obliku i veličini, što je i omogućilo da izgrade relativno kompaktan sloj na površini metalnog supstrata, koji dobro prijanja za metalnu površinu, čineći prevlake mehanički stabilnim. Mehanički stabilne prevlake dobijene iz 0,1 mol dm^{-3} rastvora Bi(III) na konstantnom potencijalu na Ti (slika 4.3.3) i nerđajućem čeliku (slika 4.3.7) su morfološki međusobno veoma slične, ali se donekle razlikuju od prevlaka dobijenih pri konstantnom *j*. Ove prevlake su takođe potpune, međutim, sačinjene su og agregata koji su međusobno manje slični po veličini i obliku, te su i prevlake koje ti agregati formiraju manje kompaktne. Veličina agregata u proseku varira između 3 i 7 μm. Agregati su nepravilnog oblika i međusobno sinterovani na metalnoj površini, a mestimično se između pojedinih, mahom ovalnih agregata mogu uočiti „igličaste“ strukture. Manja uniformnost u morfologiji prevlaka dobijenih na konstantnom potencijalu se može objasniti blagim varijacijama gustine struje u toku elektrodepozicije [Drews i sar., 2005].

Pri koncentraciji Bi(III) od 0,3 mol dm^{-3} depozit je moguće izdvojiti pri bilo kojoj primenjenoj vrednosti *j* i *E* na obe vrste supstrata. Površinske strukture mehanički stabilnih prevlaka dobijenih na konstantnoj *j* na Ti (slika 4.3.4) i nerđajućem čeliku (slika 4.3.8) su veoma slične, kako međusobno, tako i prevlakama dobijenim iz 0,1

mol dm^{-3} rastvora Bi(III). Površinske strukture mehanički stabilnih prevlaka dobijenih iz 0,1 mol dm^{-3} Bi(III) na konstantnom potencijalu na Ti (slika 4.4.4) i nerđajućem čeliku (slika 4.4.8) su takođe morfološki veoma slične međusobno, kao i prevlakama dobijenim iz 0,1 mol dm^{-3} rastvora Bi(III).



Slika 4.2. Površine Bi_2O_3 anoda dobijenih elektrodepozicijom na Ti iz 0,01, 0,03, 0,1 i 0,3 mol dm^{-3} Bi(III) (1-4, respektivno) i nerđajućem čeliku pri istim koncentracijama, respektivno (5-8) pri konstantnoj struji j=30 mA cm^{-2} i vremenu t = 10 min (tamna površina predstavlja metalnu podlogu, a svetla depozit).



Slika 4.3. Površine Bi_2O_3 anoda dobijenih elektrodepozicijom na titanijumu iz 0,01, 0,03, 0,1 i 0,3 mol dm^{-3} Bi(III) (1-4, respektivno) i nerđajućem čeliku pri istim koncentracijama, respektivno (5-8) pri konstantnom potencijalu E = 0,6 V i vremenu t = 5 min.

Sa slika 4.2 i 4.3 se vidi da koncentracija Bi(III) u rastvoru za elektrodepoziciju ima veliki uticaj na površinsku građu i strukturu prevlaka Bi_2O_3. Iz rastvora niskih koncentracija Bi(III) se dobijaju nepotpune i nekompaktne prevlake, koje sačinjavaju krupni, nepravilni i haotično orijentisani agregati, te su stoga ovakve prevlake i mehanički nestabilne. Porastom koncentracije Bi(III) u rastvoru, prevlake postaju homogenije i kompaktnije, a agregati koji ih sačinjavaju sitniji i međusobno povezaniji, što sve čini prevlake mehanički stabilnijim. Koncentracija metalnog jona u rastvoru za elektrodepoziciju utiče na vezu između raspodele struje u elektrolitu i uniformnosti debljine prevlake - „throwing power“ [Schwartz, 1994]. Ova veličina zavisi od geometrijskih faktora i elektrohemijskih karakteristika elektrolita, pre svega provodljivosti, katodne polarizacije i katodne efikasnosti. Može se predstaviti i kao mera sposobnosti elektrolita da proizvede prevlake koje bi bile uniformnije od onih proizvedenih u odsustvu efekata katodne polarizacije. Povećanje koncentracije metalnog jona u rastvoru povećava tu sposobnost elektrolita („throwing power“), tj. daje uniformnije prevlake [Sadiku-Agboola i sar. 2011; Prasad i sar., 2000]. Visoka koncentracija metalnih jona u rastvoru smanjuje koncentracionu polarizaciju na katodi, što favorizuje obrazovanje više metalnih nukleusa. Ukupno naelektrisanje će tada biti distribuirano na veliki broj nukleusa i neće doći do značajnijeg rasta

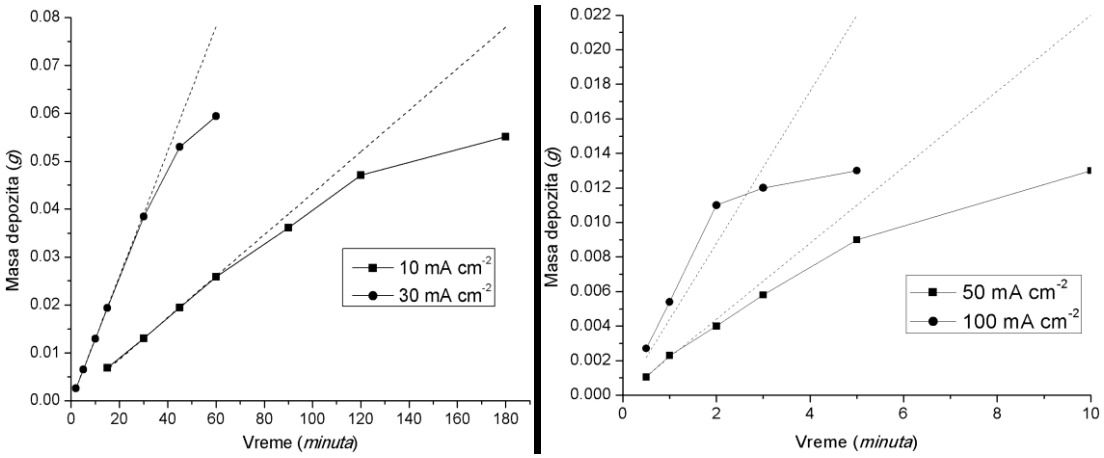
pojedinačnih nukleusa, šo dalje vodi formiranju sitnozrnih, kompaktnih prevlaka [Bagotsky, 2006]. Najniža koncentracija Bi(III) sa kojom se mogu dobiti potpune, relativno kompaktne i mehanički stabilne prevlake iznosi 0,1 mol dm^{-3}. Povećanje koncentracije Bi(III) na 0,3 mol dm^{-3} nije donelo uočljivu promenu strukture i građe prevlaka, kao ni povećanje mehaničke stabilnosti, pa je koncentracija 0,1 mol dm^{-3} utvrđena kao optimalna koncentracija Bi(III). Slike pokazuju i da vrsta metalnog supstrata nema većeg uticaja na površinsku strukturu i morfologiju depozita, što ukazuje na dobru mehaničku, odn. elektrohemijsku (u slučaju nerđajućeg čelika) obrađenost i veliku uniformnost površine, koja nema značajnijih nehomogenosti koje bi se odrazile na površinsko stanje elektrodeponovanog materijala. Svi dalji eksperimenti elektrodepozicije su rađeni iz 0,1 mol dm^{-3} rastvora Bi(III).

4.2.2. Masa i mehanička stabilnost prevlaka

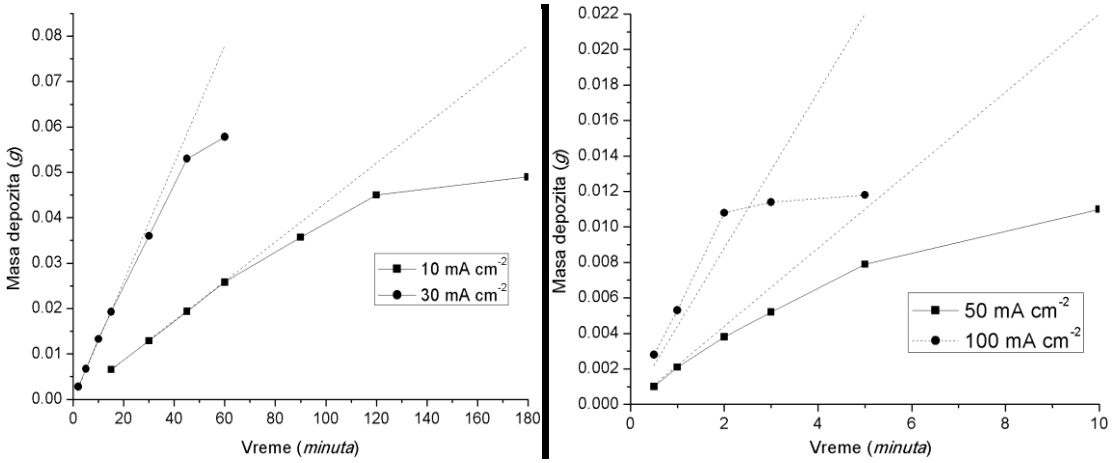
4.2.2.1. Galvanostatska elektrodepozicija - uticaj gustine struje i vremena na masu i stabilnost prevlaka i efikasnost elektrodepozicije

Optimalna gustina struje elektrodepozicije za ovaj proces je ona pri kojoj se dobijaju mehanički stabilne i uniformne prevlake, sa maksimalnom elektrohemijskom aktivnošću nakon kalcinacije, uz maksimalnu efikasnost iskorišćenja struje, minimalno vreme elektrodepozicije i minimalno opterećenje aparature. Uticaj gustine struje elektrodepozicije na mehaničku stabilnost, hemijski sastav, morfologiju i kristalnu strukturu prevlaka pre i nakon kalcinacije, kao i stepen iskorišćenja struje ispitani su galvanostatskom elektrodepozicijom iz kiselog 0,1M rastvora Bi(III) pri gustinama struje u opsegu od 10 do 100 mA cm^{-2}. Gustina struje od 10 mA cm^{-2} je najniža gustina struje sa kojom u primenjenim eksperimentalnim uslovima dolazi do katodnog izdvajanja depozita.

Porast mase galvanostatski elektrodeponovanog materijala na različitim gustinama struje i za različita vremena prikazan je na slikama 4.4 i 4.5. Isprekidane linije prikazuju teorijski porast mase koji bi sledio iz prvog Faradejevog zakona elektrolize za metalni bizmut (M = 208.98 $gmol^{-1}$, z = 3). Opseg vremena elektrodepozicije za različite gustine struje je izabran počev od minimalnog vremena potrebnog da se formira prevlaka pa do najdužeg vremena za koje se dobija prevlaka mehanički još uvek dovoljno stabilna da se njena masa može izmeriti.



Slika 4.4. Porast mase galvanostatski elektrodeponovanog materijala na različitim gustinama struje na titanijumu.



Slika 4.5. Porast mase galvanostatski elektrodeponovanog materijala na različitim gustinama struje na nerđajućem čeliku.

Brzina izdvajanja depozita, odn. porasta mase depozita raste sa porastom gustine struje, što je i očekivano na osnovu prvog Faradejevog zakona. Pri gustini struje od 10 mA cm^{-2} depozit merljive mase počinje da se izdvaja nakon 15 minuta elektrodepozicije. Masa elektrodeponovanog materijala raste u skladu sa Faradejevim zakonima elektrolize približno do 60. minuta elektrodepozicije za obe vrste supstrata (slika 4.4. i 4.5.). Nakon tog vremena porast mase blago opada u odnosu na teorijsku vrednost približno do 120. minuta, da bi nakon tog vremena porast mase značajno

opao i masa ostala gotovo konstantna. Vrlo sličan trend je uočen za obe vrste supstrata. Prevlake dobijene u toku vremena dužih 90 minuta postaju mehanički netabilne i daljim vremenom elektrodepozicije nestabilnost postaje sve izraženija.

Pri gustini struje od 30 mA cm^{-2} depozit merljive mase počinje da se izdvaja nakon 2 minuta elektrodepozicije. Masa elektrodeponovanog materijala raste u skladu sa prvim Faradejevim zakonom elektrolize približno do 30. minuta elektrodepozicije za obe vrste supstrata, a nakon tog vremena taj porast blago opada u odnosu na teorijski. Nakon 45. minuta, porast mase postaje izraženiji. Prevlake na titanijumu dobijene nakon 30. minuta postaju mehanički nestabilne, dok prevlake na nerđajućem čeliku postaju mehanički nestabilne nakon 15. minuta elektrodepozicije. Daljim produžetkom vremena elektrodepozicije nestabilnost se povećava.

Pri gustini struje od 50 mA cm^{-2} depozit merljive mase počinje da se izdvaja nakon 0,5 minuta elektrodepozicije. Masa elektrodeponovanog materijala raste u skladu sa prvim Faradejevim zakonom elektrolize u toku prvog minuta elektrodepozicije. Porast mase blago opada u odnosu na teorijski približno do isteka drugog minuta, nakon čega opadanje brzine porasta mase postaje izraženije. Mehanički stabilne prevlake se na 50 mA cm^{-2} mogu dobiti samo u toku prvog minuta elektrodepozicije na titanijumu, dok na nerđajućem čeliku nisu dobijene stabilne prevlake pri ovoj gustini struje. Nakon toga postaju vrlo nestabilne, sa vidljivo nehomogenom i nekompaktnom površinom.

Pri gustini struje od 100 mA cm^{-2} depozit merljive mase počinje da se izdvaja nakon 0,5 minuta elektrodepozicije. Odstupanje porasta mase prevlake od teorijskog se javlja već u početku elektrodepozicije i produženjem vremena postaje sve izraženije. U toku prvih 2,5 minuta depozicije masa prevlake je značajno veća od teorijske vrednosti za bizmut, što ukazuje da materijal deponovan na 100 mA cm^{-2} nije čist bizmut, već ima i značajne količine oksidovanih oblika bizmuta. Po isteku 3. minuta depozicije, masa deponovanog materijala postaje značajno manja od teorijske za bizmut i gotovo da nema daljeg porasta. Sve prevlake dobijene na 100 mA cm^{-2} su mehanički veoma nestabilne i jako nehomogene, po obliku, boji i površinskoj morfologiji depozita. Prevlake dobijene na različitim gustinama struje se vizuelno razlikuju po boji i strukturi površine (slika 4.5.). prevlake dobijene na 30 i 50 mA cm^{-2} su homogene po boji i površinskoj strukturi, mada se kod prevlake dobijene na 10 mA cm^{-2} uočava blaga „zrnasta“ struktura, o čemu će biti više reči u narednim

poglavljima. Prevlaka dobijena na 50 mA cm^{-2} se sastoji mahom od krupnih ljuspastih struktura, koje nisu pravilno orijentisane na podlozi, već haotično raspoređene, pa zbog refleksije svetlosti deluje kao da materijal „svetluca“. Boja prevlake je ujednačena. Prevlaka dobijena na 100 mA cm^{-2} je vrlo heterogena i po boji i po strukturi. Uočava se mestimično sunđerasta struktura, što ukazuje na činjenicu da se u toku depozicije bizmuta paralelno odvijala i redukcija H^+ jona do gasovitog vodonika, što se manifestovalo u vidu pojave mehurova, koji su dalje uticali na strukturu Bi prevlake [Bagotsky, 2006; Siah i sar., 2002]. Mestimično prisustvo bele boje ukazuje na neku oksidovanu vrstu bizmuta, o čemu će biti više reči u narednim poglavljima.

Slika 4.6. Površine prevlaka dobijenih galvanostatskom katodnom elektrodepozicijom iz kiselog rastvora Bi(III) pri (s leva na desno): 10, 30, 50 i 100 mA cm^{-2}.

Trend porasta mase depozita sa porastom vremena elektrodepozicije pri različitim gustinama struje je vrlo sličan za obe podloge.

Prinos, odnosno efikasnost struje pri svim primenjenim gustinama struje opada sa porastom vremena elektrodepozicije. Na 10 mA cm^{-2} efikasnost struje iznosi približno 100% na obe vrste supstrata u toku prvih 60 minuta depozicije. Nakon toga se smanjuje na 92,56, 90,70 i 70,64% za titanijum i na 91,54, 86,54 i 62,82% za nerđajući čelik, u toku 90, 120 i 180 minuta depozicije, respektivno.

Efikasnost struje na 30 mA cm^{-2} iznosi približno 100% na obe vrste supstrata u toku prvih 15 minuta depozicije. Nakon toga se smanjuje na 98,46, 90,6 i 76,15% za titanijum i na 93,46, 85,76 i 74,1% za nerđajući čelik, u toku 30, 45 i 60 minuta elektrodepozicije, respektivno.

Efikasnost struje na 50 mA cm^{-2} iznosi preko 95% u toku prvog minuta za obe vrste supstrata i 87,88, 81,82 i 59,1% za titanijum i 86,36, 71,82 i 51% za nerđajući čelik, u toku 2, 5 i 10 minuta elektrodepozicije, respektivno.

Efikasnost struje na 100 mA cm^{-2} nije mogla biti određena, jer se u ovom slučaju ne može tačno odrediti koje supstance nastaju elelektrodepozicijom i u kojim odnosima, pa se ne mogu ni primeniti Faradejevi zakoni elektrolize.

Na svim ispitanim gustinama struje efikasnost struje opada sa produžetkom vremena depozicije, to jest, masa dobijenih depozita je manja od teorijski dobijene primenom prvog Faradejevog zakona. To znači da se struja propuštena kroz elektrolit nakon izvesnog vremena ne troši samo na katodnu redukciju Bi(III) do Bi^0, već se najverovatnije paralelno odvijaju i neke druge reakcije u kojima se troše elektroni generisani na katodi. Jedna od tih reakcija bi mogla biti redukcija H^+ jona na katodi uz izdvajanje vodonika, koja je olakšana formiranjem potpunog sloja Bi na površini Ti i nerđajućeg čelika, imajući u vidu da je nadnapon izdvajanja vodonka na ovim materijalima relativno nizak (to jest, ima visoko negativnu vrednost), a prisustvo Bi ga pomera ka višim, manje negativnim potencijalima [Ezaki i sar., 1993; Ezaki i sar., 1994; Jayalakshmi i sar., 2008; Wu i sar., 2005; Gomez i sar., 1997; Zhong i sar., 1997; Zang, 2011]. Elektroni, to jest struja se može trošiti i na redukciju nečistoća, uglavnom u vidu katjona koji se redukuju na potencijalima pozitivnijim od onog na kome se redukuje Bi(III) pod datim uslovima (npr. Cu^{2+} do Cu ili Fe^{3+} do Fe^{2+}) [Schwartz, 1994; Lu i sar., 2014]. Međutim, smanjenje mase Bi prevlaka može biti uzrokovano i pojavom zateznog napona koji izaziva delaminaciju materijala sa površine kada se dostigne neka ktritična debljina prevlake, što otežava dalju depoziciju, a može dovesti i do hemijskog rastvaranja metala [Gujar i sar., 2006b; Murashova, 2009]. Smanjenje efikasnosti struje je izraženije kod većih gustina struje. Na 10 mA cm^{-2} ona ostaje gotovo 100% u toku prvih 60 minuta, na 30 mA cm^{-2} ostaje blizu 100% za prvih 30 mniuta, dok se na 50 mA cm^{-2} ne može postići 100%-na efikasnost ni za jedno ispitano vreme depozicije, iako je u toku prvog minuta visoka i iznosi više od 95% (slika 4.5.). Zavisnost efikasnosti struje od gustine struje nije jednoznačna i zavisi od materijala koji se izdvaja, elektrolita, opsega gustine struje i drugih faktora. Tuaweri i saradnici (2013) su takođe našli da efikasnost struje opada sa porastom gustine struje elektrodepozicije Zn [Tuaweri i sar., 2013], dok su Protsenko i saradnici (2011) našli da efikasnost raste sa porastom *j* elektrodepozicije

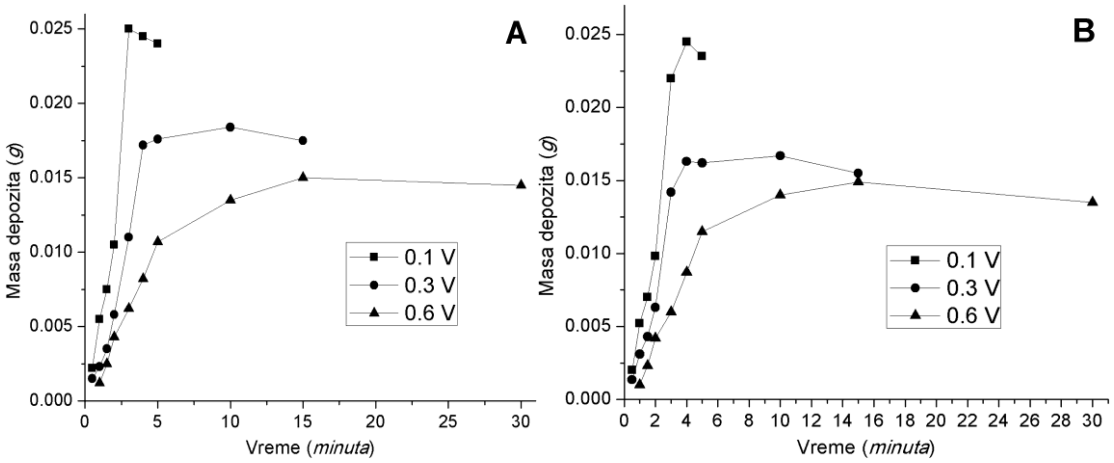
hroma [Protsenko i sar., 2011]. U radu Raoa i saradnika (1986) gustina struje elektrodepozicije Mg u jednom opsegu raste, a daljim povećanjem *j* efikasnost najpre stagnira, a na još višim *j* počinje da opada [Rao, 1986].

4.2.2.2. Potenciostatska elektrodepozicija - uticaj katodnog potencijala i vremena na masu i stabilnost prevlaka

Optimalni katodni potencijal za potenciostatsku elektrodepoziciju je potencijal na kome se dobijaju mehanički stabilne i uniformne prevlake, sa maksimalnom elektrohemijskom aktivnošću nakon kalcinacije, minimalno vreme elektrodepozicije i minimalno opterećenje aparature. Uticaj katodnog potencijala elektrodepozicije bizmuta iz kiselog 0,1 M rastvora Bi(III) na mehaničku stabilnost, hemijski sastav, morfologiju i kristalnu strukturu prevlaka pre i nakon kalcinacije ispitani su pri katodnim potencijalima u opsegu od 0,1 do 0,6 V. Potencijal od 0,6 V je najviši potencijal na kome u primenjenim eksperimentalnim uslovima dolazi do katodnog izdvajanja depozita.

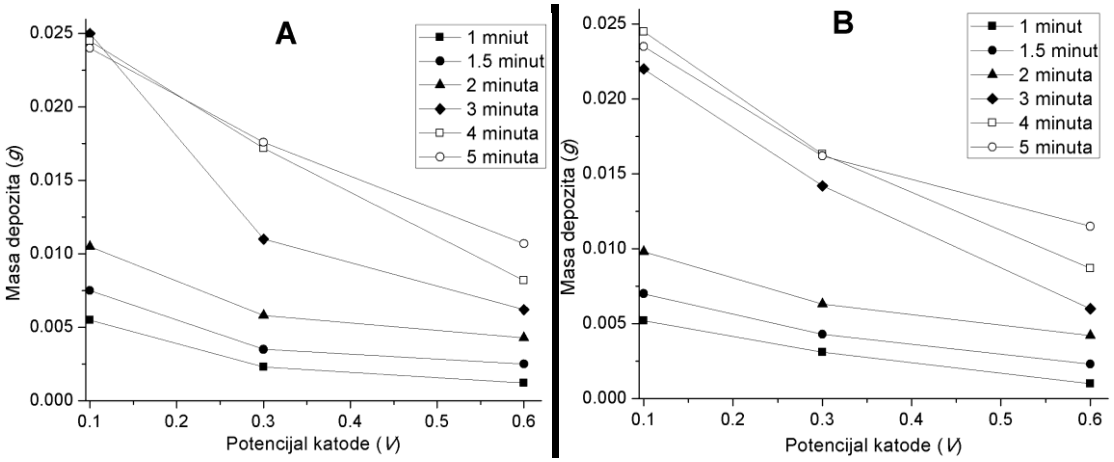
Masa elektrodeponovanog materijala u početku raste sa porastom vremena elektrodepozicije na svim primenjenim katodnim potencijalima, a potom stagnira i počinje da opada (slika 4.7.). Promena mase prevlaka nema istu zavisnost od vremena depozicije na svim potencijalima. Na potencijalu od 0,1 V porast mase je veoma brz u toku prva 3 minuta depozicije, a potom počinje da stagnira i opada. Sve prevlake dobijene na ovom potencijalu su mehanički nestabilne. Po isteku 5 minuta, depoziti postaju veoma nestabilni i praktično ih je nemoguće izdvojiti na katodi. Efekat je izraženiji na narđajućem čeliku. Na potencijalu od 0,3 V porast mase je sporiji i manje izražen nego na 0,1 V, dostiže maksimum nakon 4 minuta depozicije, a potom stagnira i počinje da opada. Prevlake dobijene na 0,3 V nisu mehanički dovoljno stabilne da bi se uptrebili kao anode, međutim, stabilnije su od prevlaka dobijenih na 0,1 V. Na potencijalu od 0,6 V porast mase u toku vremena je najsporiji i najmanje izražen. Masa prevlaka raste relativno brzo u toku prvih 5 minuta depozicije, zatim sporije do 15. minuta, a potom stagnira i blago opada. Prevlake dobijene u toku prvih 15 minuta su mehanički stabilne. Krive promene mase u zavisnosti od vremena elektrodepozicije su slične na Ti i nerđajućem čeliku. Smanjenje mase prevlaka sa produžetkom vremena depozicije je verovstno uzrokovano pojavom zateznog napona koji izaziva delaminaciju materijala sa površine kada se dostigne neka ktritična

debljina odnosno, masa prevlake, što otežava dalju depoziciju, a može dovesti i do hemijskog rastvaranja metala. Takođe, moguće je i trošenje katodno generisanih elektrona na neki drugo proces, na primer, redukciju nečistoća u rastovru. Mase izdvojenog depozita na Ti su generalno nešto veće nego one izdvojene na nerđajućem čeliku, što je verovstno uzrokovano prirodom samog metala i sposobnošću površine da rasporedi i veže materijal prevlake.



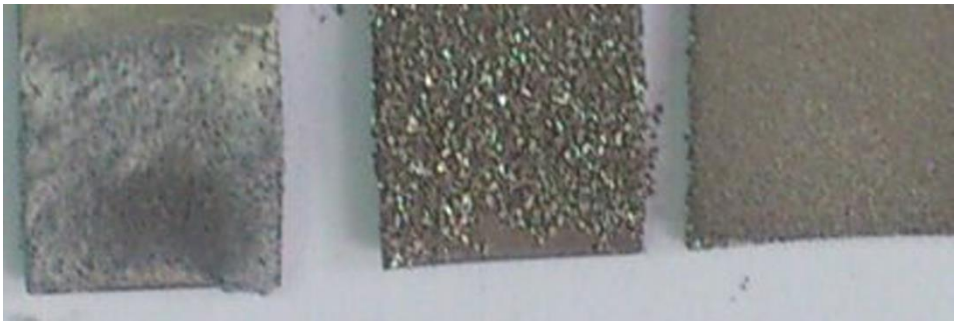
Slika 4.7. Promena mase potenciostatski elektrodeponovanog materijala na različitim potencijalima katode na A) Ti i B) nerđajućem čeliku.

Masa elektrodeponovanih prevlaka opada sa porastom katodnog potencijala (slika 4.8.) u toku prvih 5 minuta depozicije. Ovakav pad je očekivan, imajući u vidu da je katodni potencijal pokretačka sila procesa elektrohemijske redukcije; što je taj potencijal niži, transport mase, koji se odvija putem difuzije je brži, što znači da i gustina difuzione katodne struje opada sa porastom katodnog potencijala [Brett i Brett, 1994]. Zavisnost mase depozita od potencijala katode je slična za Ti i nerđajući čelik.



Slika 4.8. Zavisnost promene mase potenciostatski elektrodeponovanog materijala od primenjenog potencijala katode na A) Ti i B) nerđajućem čeliku.

Elekrodepozicija na 0,1 V se odvija velikom brzinom, pa su dobijene prevlake jako nehomogene i mehanički nestabilne. Porastom katodnog potencijala, brzina katodne reakcije se smanjuje, a raste homogenost i mehanička stabilnost dobijenih prevlaka (slika 4.9.). Depozit dobijen na potencijalu od 0,1 V (prva pločica sleva) je nehomogen i po boji i po strukturi. Mestimično je prisutna sunđerasta struktura, što ukazuje na činjenicu da se u toku depozicije bizmuta paralelno odvijala i redukcija H^+ jona do gasovitog vodonika, što se manifestovalo u vidu pojave mehurova, koji su dalje uticali na strukturu Bi prevlake. Mestimično prisustvo bele boje na površini ukazuje na neku oksidovanu vrstu bizmuta, o čemu će biti više reči u narednim poglavljima. Prevlaka je vizuelno slična prevlaci dobijenoj na 100 mA cm^{-2}, ali je sunđerasta struktura još izraženija. Depozit dobijen na potencijalu od 0,3 V (pločica u sredini na slici 4.9) se sastoji mahom od krupnih ljuspastih struktura, koje nisu pravilno orijentisane na podlozi, već haotično raspoređene, pa zbog refleksije svetlosti deluje kao da materijal „svetluca“. Struktura je slična prevlaci dobijenoj na konstantnoj j od 50 mA cm^{-2}, ali su „ljuspice“ još izraženije. Boja depozita je relativno ujednačena. Depozit dobijen na potencijalu od 0,6 V je ujednačen po boji i strukturi i formira mehanički stabilnu prevlaku. O uticaju potencijala katode na površinsku strukturu, morfologiju i hemijski sastav prevlaka će biti više reči u narednim poglavljima.



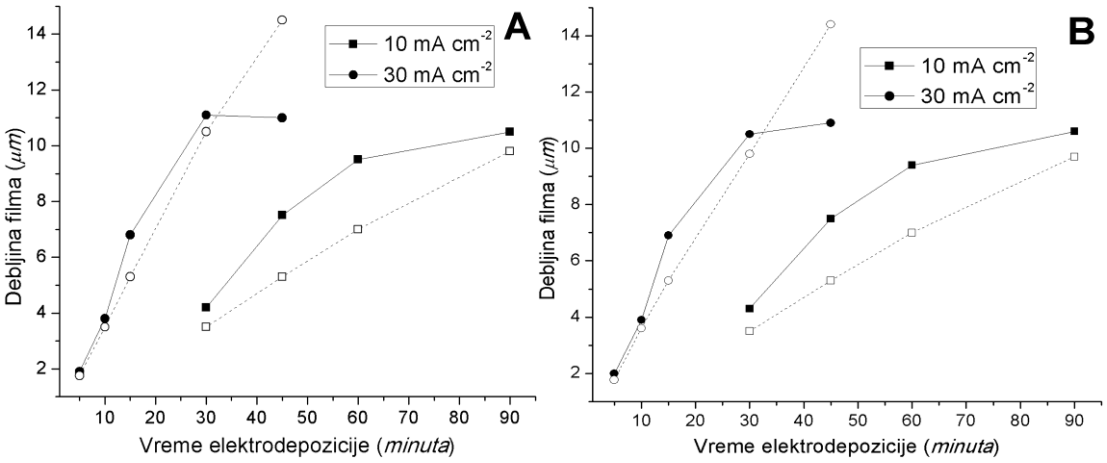
Slika 4.9. Površine prevlaka dobijenih potenciostatskom katodnom elektrodepozicijom iz kiselog rastvora Bi(III) na (s leva na desno): 0,1, 0,3 i 0,6 V.

4.2.3. Debljina bizmut oksidnih prevlaka

4.2.3.1. Prevlake dobijene pri konstantnoj gustini struje

Metalne pločice sa elektrodeponovanim prevlakama su termički tretirane na 600°C, pri čemu je povećanje mase prevlaka približno iznosilo između 10 i 11%, što odgovara povećanju mase za oksidaciju Bi do Bi_2O_3. U slučaju prevlaka dobijenih na 0,1 V i 100 mA cm^{-2} došlo je do smanjenja mase nakon kalcinacije za oko 8 i 1%, respektivno. Ovo ukazuje da je značajan udeo Bi na katodi bio u oksidovanom obliku i pre termičkog tretmana.

Izmerena je debljina prevlaka Bi_2O_3 dobijenih na Ti i nerđajućem čeliku dobijenih elektrodepozicijom na 10 mA cm^{-2} u toku 30, 45, 60 i 90 minuta i prevlaka dobijenih na 30 mA cm^{-2} u toku 5, 10, 15, 30 i 45 minuta i potonjim termičkim tretmanom. Ostale prevlake su bile ili nepotpune ili mehanički nedovoljno stabilne da bi bile izmerene na način opisan u poglavlju *3.2.1*.



Slika 4.10. Uticaj vremena elektrodepozicije na izmerenu debljinu Bi_2O_3 prevlaka pri različitim gustinama struje na A) Ti i B) nerđajućem čeliku (isprekidane linije predstavljaju izračunate debljine).

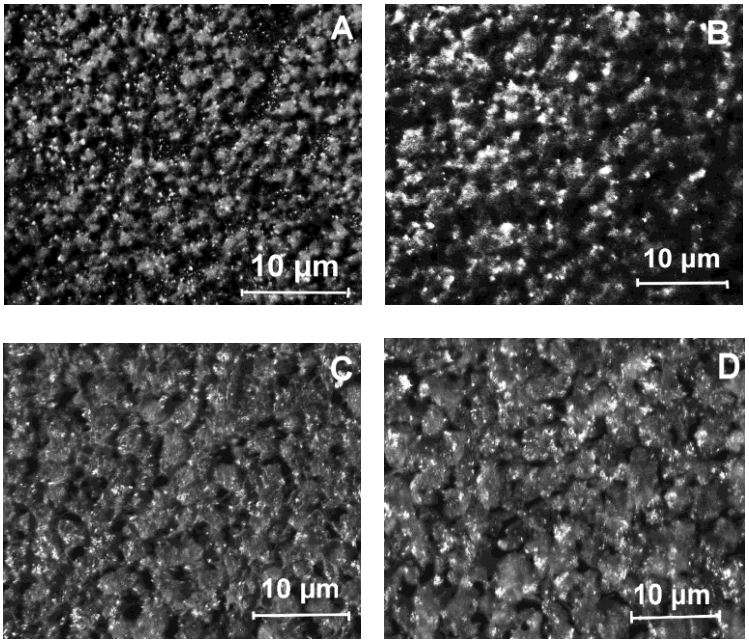
Izmerene vrednosti debljina Bi_2O_3 prevlaka rastu sa produžetkom vremena elektrodepozicije, ali taj porast je ograničen (slika 4.10.). Pri gustini struje od 10 mA cm^{-2} potpuna prevlaka se formira nakon 30 minuta elektrodepozicije i njena prosečna izmerena debljina iznosi 4,2 μm za Ti i 4,3 μm za nerđajući čelik. Debljina prevlake raste u toku narednih 30 minuta skoro linearno i iznosi 7,5 i 9,5 μm za Ti i 7,5 i 9,4 μm za nerđajući čelik. Nakon 60. minuta, porast debljine prevlake se usporava i u 90. minutu elektrodepozicije debljina prevlake iznosi 10,5 i 10,6 μm za Ti i nerđajući čelik, respektivno, tj. između 60. i 90. minuta debljine prevlaka su se povećale samo za oko 1 μm. Prevlake od oko 10,5 μm su najdeblje stabilne prevlake koje je moguće postići pri ovoj gustini struje u datim uslovima elektrodepozicije. Pri dužim vremenima elektrodepozicije prevlake postaju mehanički nestabilne i njihovu debljinu je nemoće izmeriti bez mehaničkih oštećenja prevlaka na obe vrste metalnih supstrata.

Pri gustini struje od 30 mA cm^{-2} potpuna prevlaka se formira nakon 5 minuta elektrodepozicije i njena prosečna izmerena debljina iznosi 1,9 μm za Ti i 2,0 μm za nerđajući čelik. U toku narednih 10 minuta debljina prevlaka brzo raste i nakon 15 minuta iznosi 6,8 i 6,9 μm za Ti i nerđajući čelik, respektivno. Između 15. i 30. minuta brzina porasta debljine prevlake se blago smanjuje, a nakon 30. minuta debljina prevlake je čak blago opala na Ti i vrlo malo se povećala na nerđajućem čeliku: u 30. i 45. minutu izmerene debljine prevlaka iznose 11,1 i 11,0 μm i 10,5 i

10,9 μm za Ti i nerđajući čelik, respektivno i to su najdeblje stabilne prevlake koje je moguće postići pri ovoj gustini struje u datim uslovima elektrodepozicije. Pri dužim vremenima elektrodepozicije prevlake postaju mehanički nestabilne i njihovu debljinu je nemoće izmeriti bez mehaničkih oštećenja prevlaka na obe vrste metalnih supstrata. Veoma slične debljine prevlaka na Ti i nerđajućem ćeliku ukazuju na to da vrsta metalnog supstrata nema značajnog uticaja na debljine elektrodeponovanih i termički tretiranih Bi_2O_3 prevlaka.

Vrednosti debljina prevlaka izračunatih prema jednačini 3.1. na osnovu mase prevlaka (isprekidane linije na slici 4.10.) se razlikuju od izmerenih.

Pri gustini struje od 30 mA cm^{-2} u toku prvih 30 minuta izmerene debljine prevlaka su veće od izračunatih za 8,0, 9,2, 28,3 i 5,71% za 5, 10, 15 i 30 minuta depozicije, respektivno za Ti i 13,0, 8,3, 30,2 i 7,14% za 5, 10, 15 i 30 minuta depozicije, respektivno za nerđajući čelik. U toku prvih 30 minuta elektrodepozicije masa deponovanih prevlaka raste u skladu s Faradejevim zakonima (odeljak *4.2.2*), pa bi se očekivalo da i izmerena debljina prevlaka raste sa produžetkom vremena elektrodepozicije u skladu sa jednačinom 3.1. Međutim, u toku prvih 10 minuta izmerena debljina prevlaka je značajno veća od teorijski očekivane, a nakon 15 minuta ta razlika je još veća. Ovo ukazuje da elektrodeponovane i termički tretirane prevlake nisu kompaktne i potpuno adherovane za metalnu površinu, čineći neprekidnu i monolitnu strukturu, već su nehomogene, sastavljene od agregata Bi_2O_3 koji su sinterovani na metalnoj površini, kao i međusobno, tako da između pojedinih delova agregata postoji „prazan prostor“ (slika 4.11.). Ovako grupisani, agregati formiraju poroznu, ne potpuno kompaktnu i uniformnu, „sunđerastu“ prevlaku, koja je stoga i voluminoznija, te je i njena debljina veća od teorijske, koja je izračunata pod pretpostavkom da je gustina prevlake jednaka gustini monolitnog kristala Bi_2O_3.



Slika 4.11. Struktura površine Bi_2O_3 prevlaka dobijenih galvanostatkom elektrodepozicijom na Ti u toku A) 2 minuta, B) 5 minuta, C) 30 i D) 60 minuta i termičkim tretmanom (j = 30 mA cm^{-2}).

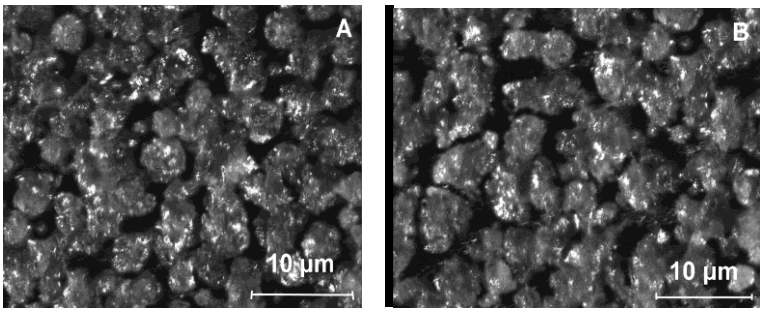
Debljina prevlake Bi_2O_3 dobijene za 45 minuta depozicije je manja od izračunate na osnovu izmerene mase za 31,82% za Ti i 32,11% za nerđajući čelik, respektivno, što ukazuje da je najverovatnije ipak došlo do mehaničkog oštećenja prevlaka prilikom pripreme za merenje i da maksimalna debljina stabilnih Bi_2O_3 prevlaka koje se mogu dobiti uz ovu gustinu struje iznosi oko 11 μm.

Slika 4.11. pokazuje promenu strukture površine prevlake sa povećanjem vremena elektrodepozicije pri gustini struje od 30 mA cm^{-2}. U toku prva dva minuta depozicije formiraju se sitniji agregati depozita, prosečne veličine oko 1 μm, koji se relativno homogeno raspoređuju na metalnoj površini. Nakon 2 minuta elektrodepozicije, prevlaka još uvek nije potpuno formirana, to jest, značajni deo površine metala je još uvek nepokriven. Nakon 5 minuta depozicije, dolazi do potpunog prekrivanja površine depozitom, a izgleda da se veličina prvobitno deponovanih agregata uvećala, da su gušće pakovani na površini i blago sinterovani, tako da je prevlaka znatno kompaktnija. U narednih 5 minuta depozicije nastavlja se rast veličine agregata i prevlaka nastala u toku 10 minuta depozicije se sastoji od krupnijih, gusto pakovanih i međusobno delimično sinterovsnih agregata prosečne veličine 2 – 2,5 μm. Daljm produžetkom vremena elektrodepozicije na 10, 30 i 60 minuta (slike 4.2.3., 4.11. C) i

4.11. D)) ne dolazi do značajne promene izgleda površine prevlaka, već samo do formiranja novih agregata koji se „pakuju“ na već formirane slojeve prevlake, formirajući nove slojeve i tako povećavajući njenu debljinu. To dajle ukazuje da je veličina do koje mogu rasti agregati depozita pri ovim uslovima ograničena i da se njihov porast odvija u toku prvih 10 minuta elektrodepozicije, a najintenzivniji je između 5. i 10. minuta depozicije.

Pri gustini struje od 10 mA cm^{-2} potpuna prevlaka se formira nakon 30 minuta elektrodepozicije i njena prosečna izmerena debljina iznosi 4.2 μm na Ti i 4.3 μm na nerđajućem čeliku. U toku narednih 30 minuta debljina prevlaka raste relativno brzo i gotovo pravolinijski i iznosi 7,5 i 9,5 μm u 45. i 60. minutu respektivno, na Ti i 7,5 i 9,4 μm, respektivno, na nerđajućem čeliku. U toku narednih 30 minuta, brzina porasta debljine prevlake opada i u 90. minutu depozicije iznosi 10,5 μm na Ti i 10,6 μm na nerđajućem čeliku. Daljim produžetkom veremena elektrodepozicije nastaju mehanički nestabilne prevlake, čiju je debljinu nemoguće izmeriti na opisani način (poglavlje *3.2.1.*).

I pri gustini struje od 10 mA cm^{-2} izmerene debljine prevlaka su veće od izračunatih i to u čitavom opsegu vremena u kojima se dobijaju potpune i stabilne prevlake. Izmerene debljine su veće od izračunatih za 20,0, 41,51, 35,71 i 7,14% za 30, 45, 60 i 90 minuta depozicije, respektivno za Ti i 22,86, 41,51, 34,28 i 9,28% % za 30, 45, 60 i 90 minuta depozicije, respektivno za nerđajući čelik. Ovo ukazuje da je i kod prevlaka dobijenih na 10 mA cm^{-2} gustina prevlake značajno manja od gustine monolita Bi_2O_3, tj. da ni ova prevlaka nije potpuno kompaktna i da između pijedinih agregata koji je formiraju postoji „prazan prostor“, slično onima dobijenim na 30 mA cm^{-2}. Do 60. minuta depozicije, kada masa prevlaka raste u skladu s Faradejevim zakonima, razlika između izmerene i izračunate debljine je veća nego kod prevlaka dobijenih na 30 mA cm^{-2} na obe vrste metalne podloge, što implicira da je gustina prevlake u celini manja kada je ona dobijena na 10 mA cm^{-2}, nego na 30 mA cm^{-2}. Slike 4.11. i 4.12. pokazuju da je prevlaka dobijena na 10 mA cm^{-2} sastavljena od krupnijih agregata Bi_2O_3, čija inividualnost na površini je jasnije izražena nego kod prevlaka dobijenih na 30 mA cm^{-2}. Prosečna veličina ovih agregata iznosi 4 – 4,5 μm, oni su međusobno povezani manjom dodirnom površinom, te između agregata ostaje više „praznog prostora“, odnosno, celokupna gustina prevlake je manja, što je čini voluminoznijom od prevlake dobijene na 30 mA cm^{-2}.



Slika 4.12. Struktura površine Bi_2O_3 prevlaka dobijenih galvanostatkom elektrodepozicijom na 10 mA cm^{-2} na A) Ti i B) nerđajućem čeliku u trenutku dostizanja maksimalne veličine agregata Bi_2O_3 (t = 30 minuta).

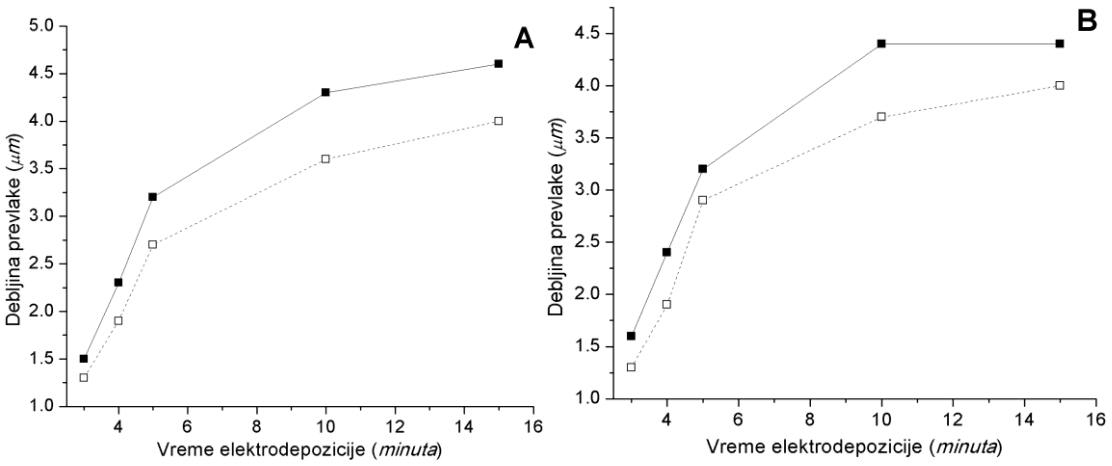
Veće gustine struje i s njima povezana veća polarizacija elektrode favorizuju formiranje kompaktnijih prevlaka, koje se sastoje od sitnijih kristala i „finijih" zrna, što je detaljno opisano u odeljku 4.2.1. Formiranje kompaktnijih prevlaka pri većim *j* je opisano i od strane drugih istraživača [Kim i sar., 2004].

4.2.3.2. Prevlake dobijene na konstantnom katodnom potencijalu

Od svih vrednosti primenjenog konstantnog potencijala, izdvajanje stabilnih i potpunih Bi_2O_3 prevlaka je bilo moguće samo na 0,6 V. Najkraće vreme formiranja potpune prevlake je iznosilo 3 minuta. Prevlake dobijene u toku vremena dužih od 15 minuta nisu bile dovoljno mehanički stabilne da bi njihove debljine bile izmerene na način opisan u poglavlju 3.2.2. Trend promene debljine prevlaka sa porastom vremena depozicije je sličan za Ti i nerđajući čelik, što znači da metalni supstrat nema značajnijeg uticaja na debljinu formiranih prevlaka. Izmerene debljine prevlaka dobijenih elektrodepozicijom na konstantnom potencijalu od 0,6 V i kalcinacijom u toku prvih 5 minuta depozicije rastu brzo i gotovo linearno i iznose: 1,5, 2,3 i 3,2 µm na Ti i 1,6, 2,4 i 3,2 µm na nerđajućem čeliku u toku 3, 4 i 5 minuta, respektivno. Produžetkom vremena elektrodepozicije na 10 minuta, brzina porasta debljina prevlaka se smanjuje i one iznose 4,3 i 4,4 µm na Ti i nerđajućem čeliku, respektivno. Nakon 10. minuta, brzina porasta debljine je jako mala u odnosu na početnu, dok na nerđajućem čeliku potpuno stagnira i u 15. minutu depozicije vrednosti debljine iznose 4,6 i 4,4 µm na Ti i nerđajućem čeliku, respektivno. Izmerene debljine

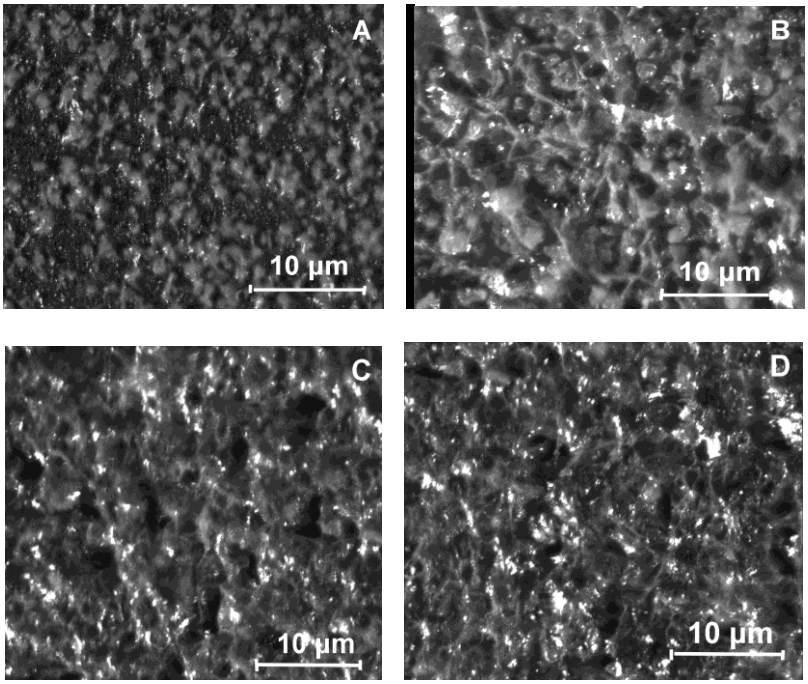
prevlaka dobijenih na 0,6 V se menjaju približno u skladu sa promenom mase elektrodeponovanog materijala, što ukazuje da nije došlo do mehaničkih oštećenja prevlaka u toku merenja debljine.

Izmerene debljine prevlaka dobijenih za 3, 4, 5, 10 i 15 minuta su veće od izračunatih za 15,38, 21,05, 18,52, 19,44 i 15,0 % za Ti i za 23,08, 26,32, 10,34, 18,92 i 10,0 % za nerđajući čelik, respektivno. Ove razlike ukazuju da su prevlake dobijene na konstantnom potencijalu takođe manje kompaktne i da postoji „prazan prostor“ unutar prevlaka, slično kao i u slučaju konstantnih gustina struje.



Slika 4.13. Uticaj vremena elektrodepozicije na izmerenu debljinu Bi_2O_3 prevlaka na konstantnom potencijalu E = 0,6 V na A) Ti i B) nerđajućem čeliku (isprekidane linije predstavljaju izračunate debljine).

Na slici 4.14. predstavljena je promena strukture kalcinisane površinske prevlake Bi_2O_3 sa promenom vremena elektrodepozicije na konstantnom potencijalu.



Slika 4.14. Struktura površine Bi_2O_3 prevlaka dobijenih potenciostatskom elektrodepozicijom na Ti u toku A) 2 minuta, B) 3 minuta, C) 10 i D) 15 minuta i kalcinacijom (E = 0.6 V).

U toku prva 2 minuta depozicije na površini se obrazuju sitniji agregati nepravilnog oblika, od kojih su najsitniji manji od 1 µm (slika 4.14. A)). Mnogi od ovih agregata su međusobno sinterovani, obrazujuči veće agregate. Veliki deo metalne površine je nepokriven. U toku narednog minuta metalna površina se gotovo potpuno prekriva depozitom (slika 4.14. B)), gradeći rustičnu, poroznu i veoma nehomogenu prevlaku, koju formiraju sinterovani agregati nepravilnih oblika i različitih veličina. Mogu se uočiti formacije veličina između 1 i skoro 10 µm, kao i igličaste strukture mestimično. U toku naredna 2 minuta depozicije, ne dolazi do bitnije vizuelne promene stanja površine, mada se igličaste strukture manje uočljive (slika 4.3.3.). Nakon 10 minuta depozicije, agregati su jako sinterovani, tako da je teško uočiti pojedinačne agregate (slika 4.14. C)). Na površini se obrazuje kompaktnija struktura, koja ipak deluje „sunđerasto“ i porozno. Nakon 15 minuta depozicije, u strukturi površine prevlake se ne uočavaju bitne razlike u odnosu na prevlaku dobijenu u toku 10 minuta (slika 4.14. D)). Može se zaključiti da se u toku prva 3 minuta depozicije na metalnoj površini formira potpuna prevlaka i teče intenzivan rast agregata. Do 5. minuta samo raste debljina prevlake, dok se između 5. i 10. minuta odvija i rast agregata, kao i njihovo

međusobno sinterovanje. Nakon toga, nema bitnije vizuelne promene stanja površine, kao ni rasta debljine prevlake.

Maksimalna debljina stabilne prevlake dobijena na konstantnoj gustini struje i konstantnom katodnom potencijalu praktično je ista za Ti i nerđajući čelik i iznosi oko 11 μm i oko 4,5 μm, respektivno, što je znatno više od maksimalne debljine Bi_2O_3 prevlake dobijene na bakru, koja iznosi 0,74 μm [Gujar i sar., 2006b]. Ipak, prema literaturnim izvorima, na hemijski ecovanom Ti moguće je dobiti i Bi_2O_3 prevlaku debljine 80 μm [Li i sar., 2011]. Prevlake dobijene na konstantnom potencijalu su vizuelno manje uređene i homogene od prevlaka dobijenih na konstantnoj struji, što je i očekivano usled varijacija gustine struje tokom depozicije na konstantnmom potencijalu u toku vremena, koje su posledica promene otpornosti rastvora elektrolita.

4.2.4. Morfologija i elementni sastav površine anoda – SEM i EDX

4.2.4.1. Uticaj gustine struje i katodnog potencijala na morfologiju materijala dobijenog elektrodepozicijom

Način i uslovi elektrohemijskog izdvajanja Bi i Bi_2O_3 imaju veliki uticaj na morfologiju dobijenog materijala. U različitim postupcima sinteze anoda, variraju se brojni parametri, kao što su: pH [Bartonickova i sar., 2007], koncentracija Bi i prisustvo i koncentracija ostalih supstanci u sistemu [Gotić i sar., 2007; Pugazhenthiran i sar., 2011; Wu i sar. 2013; Irmawati i sar., 2004; Cheng i sar., 2010], temperatura [Ling i sar., 2010; Wang i sar., 2009; Salazar-Pérez i sar., 2005; Kim i sar., 2007; Gotić i sar., 2007] ili vreme odgovarajuće procesa [Cao i sar., 2014; He i sar., 2014]. U zavisnosti od postupka i parametara sinteze anoda, Bi i oksidovane Bi vrste mogu imati veoma raznoliku morfologiju i veličinu zrna. Kontrolisanjem parametara sinteze, autori su dobijali Bi_2O_3 u vidu pločica, štapića, iglica, traka, „žica“ i ređe sferičnih oblika [Bartonickova i sar., 2007; Pugazhenthiran i sar., 2011; Wu i sar., 2013; Irmawati i sar., 2004; Cheng i sar., 2010; Ling i sar., 2010; Wang i sar., 2009; Salazar-Pérez i sar., 2005]. Elektrodepozicijom na konstantnom potencijalu dobijen je i dendritičan Bi_2O_3 [Cao i sar., 2014].

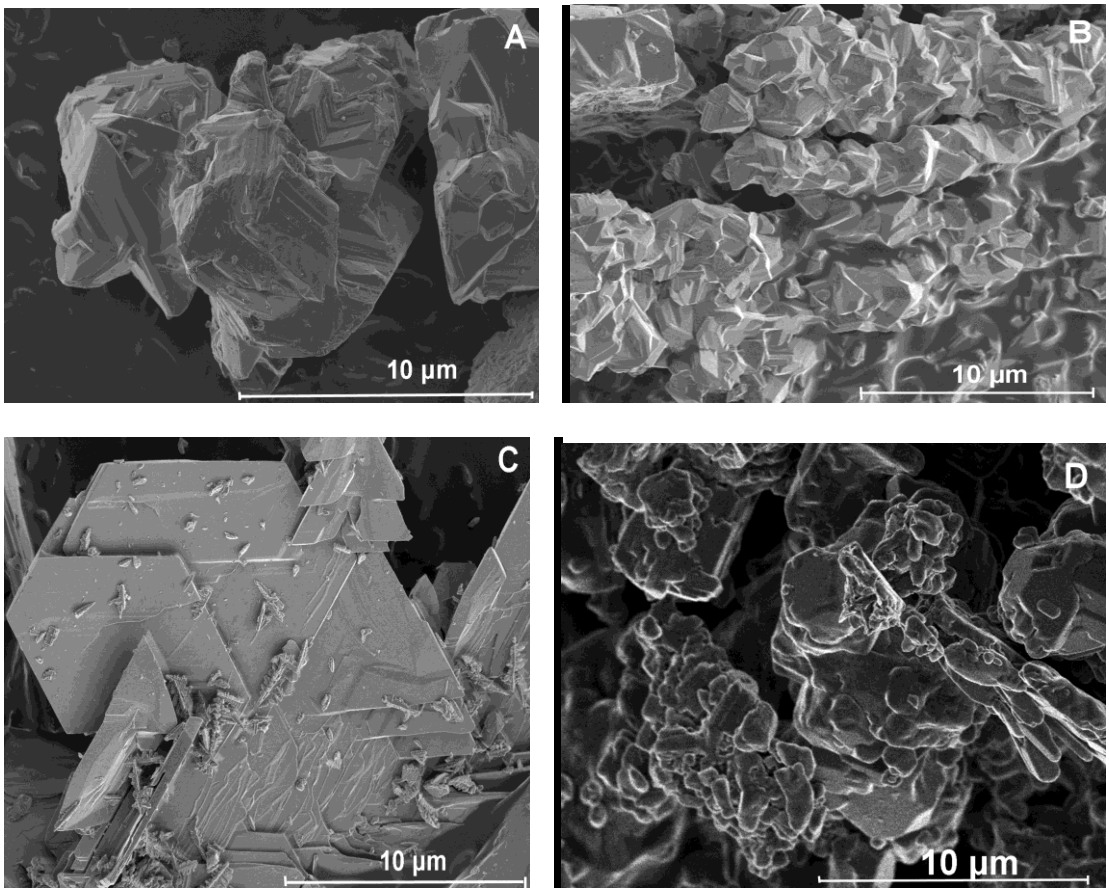
Elektrodepozicija pruža mogućnost uticaja na veličinu, morfologiju i orijentaciju dobijenog materijala – čestica površine. Primenjenim elektrodnim potencijslom ili gustinom struje se direktno utiče na polarizaciju elektrode, a time i na veličinu i

morfologiju kristala [Bagotsky, 2006; Stefanov i sar., 2000; Jović i Jović, 2004]. F. Zheng i saradnici su utvrdili da je gustina struje imala uticaj na morfologiju elektrohemijski sintetisaih Bi_2O_3 nanočestica [Zheng i sar., 2000].

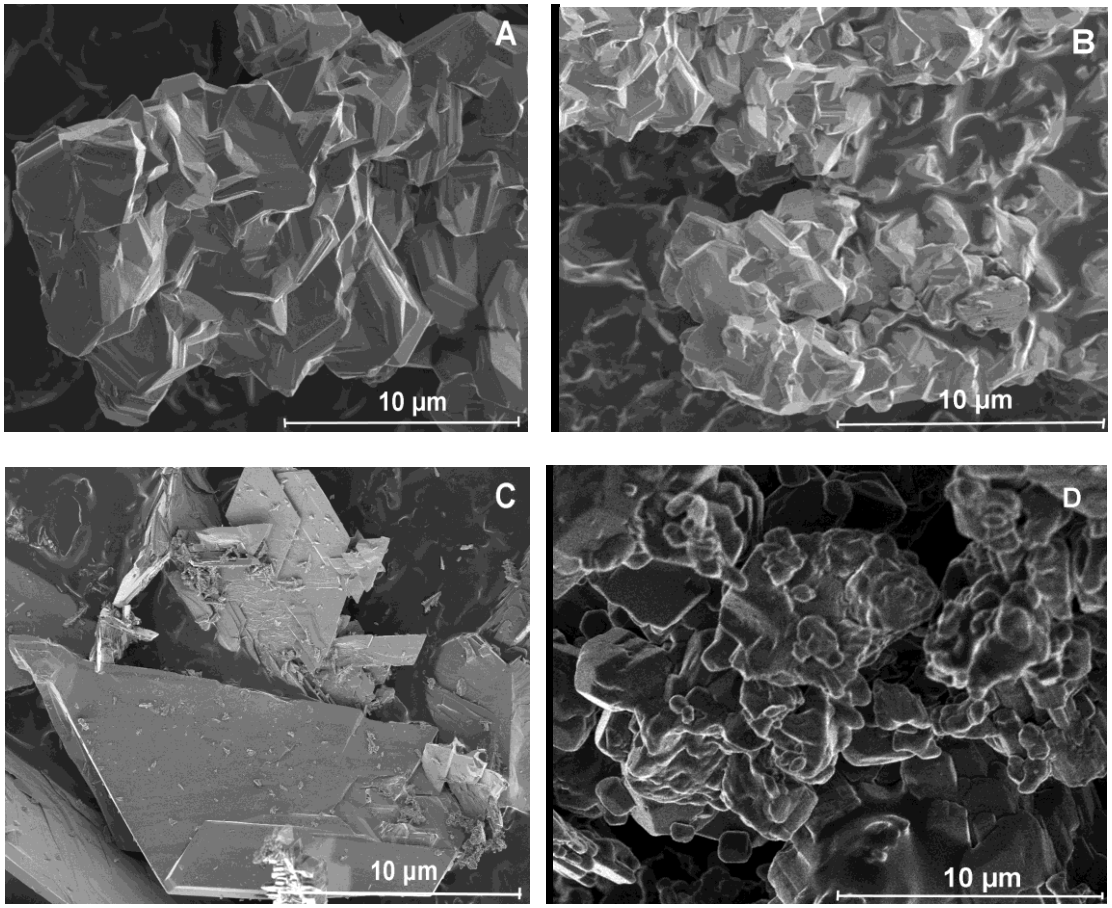
Gustina katodne struje je imala veliki uticaj i na građu i veličinu kristala Bi i Bi_2O_3 sintetisanih u ovom radu na obe vrste metalnog supstrata (slike 4.15. i 4.16.). Veoma različite strukture po građi i veličini dobijene su pri različitim *j*. Strukture dobijene na istim *j*, a različitim metalnim supstratima su veoma slične, što znači da metalna podloga nije imala značajan uticaj na konačnu morfologiju depozita.

Pri gustini struje od 10 mA cm^{-2} dobijeni su krupni poliedri nepravilnih oblika i sličnih dimenzija u svim pravcima (slike 4.15. A) i 4.16. A)). Poliedri izgledaju kao da su nastali spajanjem manjih poliedara u krupnije agregate, čija veličina može preći i 10 μm. Pri gustini struje od 30 mA cm^{-2} depozit je takođe sačinjen od poliedara nepravilnog oblika međusobno sraslih u krupnije agregate, ali su pri ovoj *j* osnovni poliedri sitniji (slike 4.15 B) i 4.16 B)) i dok izgleda da su na 10 mA cm^{-2} krupni agregati rasli približno jednako u svim pravcima, na 30 mA cm^{-2} dominira srastanje sitnijih poliedra u jednom pravcu, to jest ravni, tako da se dobijaju "naborane" strukture veće površine, a manje debljine nego na nižoj *j*. Teško je odrediti tačne dimenzije pojedinačnih poliedara, ali se može grubo proceniti da je prosečna veličina pojedinih, osnovnih poliedara oko 2,5 μm. Na 50 mA cm^{-2} dobija se depozit koji se značajno razlikuje od depozita na nižim *j*, a sastoji se mahom od ploča koje izgledaju kao da ih sačinjavaju međusobno srasli heksagoni i rombovi (slike 4.15. C) i 4.16. C)). Ploče se razlikuju po dužini, koja u proseku iznosi oko 10 μm. Teško je tačno odrediti debljinu ploča, ali se na osnovu merenja procenjuje da iznosi manje od 1 μm. Mestimično se mogu uočiti i sitnije strukture mahom igličastog oblika veličine od oko 1 do 10 μm. Na 100 mA cm^{-2} dobija se depozit koji se takođe značajno razlikuje od depozita na nižim *j*. Depozit je u vidu formacija nepravilnih i neodređenih oblika, koje su nastale spajanjem manjih pojedinačnih čestica različith oblika i veličine. Manje čestice uglavnom imaju oblik nepravilnih poliedara, valjkova i štapića i veličine su od oko 1 do blizu 5 μm, dok su krupnije formacije veličine do 10 μm. Bi nanočestice sa dominantnom strukturom ploča i poliedara dobijene su i elektrohemijskom redukcijom Bi_2O_3 (G.H. Hwang i sar., 2009]. Depozit dobijen na 100 mA cm^{-2} se razlikuje od ostalih po velikoj nepravilnosti i raznovrsnosti oblika formacija koje ga čine, kao i po velikom udelu ovalnih struktura, koje izostaju kod depozita dobijenih na

nižim *j* (slike 4.15. D) i 4.16. D) Takođe, pojedinačne čestice od kojih su sastavljeni krupniji agregati su generalno manjih dimenzija nego na nižim *j*, a u celosti morfologija ovog depozita odaje vizuelni utisak manje kristalnosti, tj. veće amorfnosti nego na nižim *j*. Prethodna ispitivanja promene mase u toku elektrodepozicije i nakon i termičkog tretmana su ukazala da se materijal dobijen na 10 mA cm^{-2} razlikuje od ostalih i po hemijskom sastavu (odeljak 4.2.2.). Morfološki donekle slične formacije dobijene su sintezom Bi_2O_3 modifikovanim sol-gel postupkom i potonjim zagrevanjem [Gotić i sar., 2007; Shen i sar., 2007].



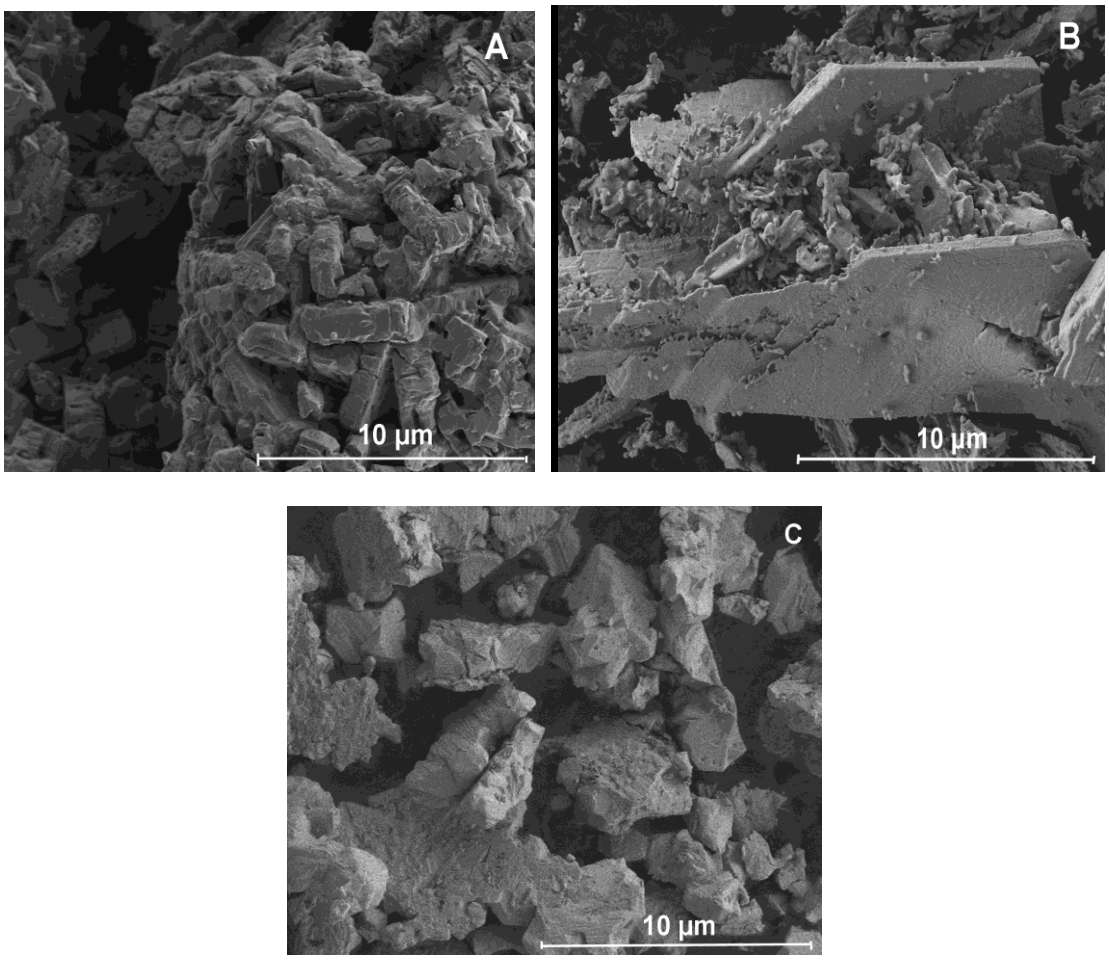
Slika 4.15. SEM mikrografije površine materijala prevlaka dobijenih elektrodepozicijom na Ti na konstantnoj *j* od A) 10, B) 30, C) 50 i D) 100 mA cm^{-2}.



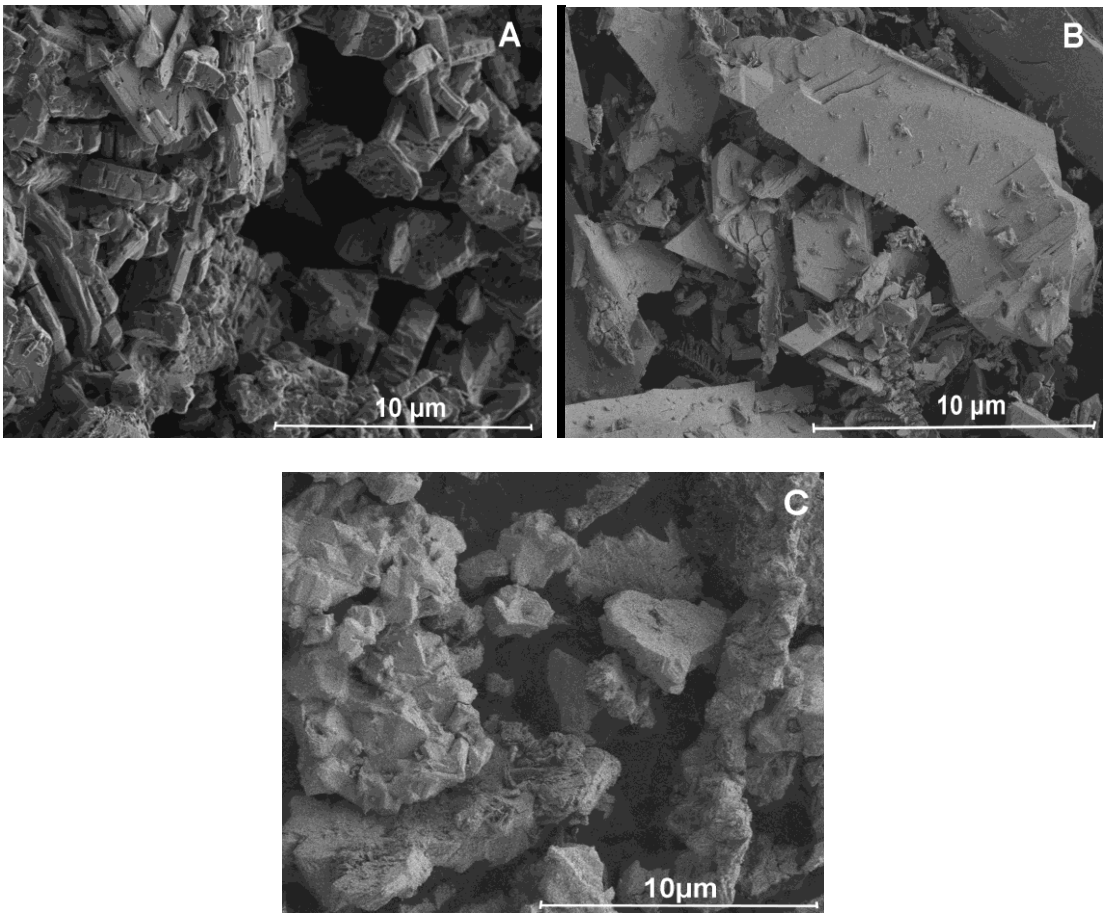
Slika 4.16. SEM mikrografije površine materijala prevlaka dobijenih elektrodepozicijom na nerđajućem čeliku na konstantnoj *j* od A) 10, B) 30, C) 50 i D) 100 mA cm^{-2}.

Značajne morfološke razlike uočene su i kod depozita dobijenog elektrodepozicijom na različitim katodnim potecijalima. Strukture dobijene na istim *E*, a različitim metalnim supstratima su veoma slične (slike 4.17. i 4.18.), što znači da potencijal elektrodepozicije ima veliki uticaj, a da metalna podloga nema značajan uticaj na konačnu morfologiju depozita. Elektrodepozicijom na 0,1 V dobijen je depozit koji se sastoji mahom od spljoštenih poliedara nepravilnih oblika i neravnih ivica, koji se mogu posmatrati i kao deblje ploče (slike 4.17. A) i 4.18. A)). Pojedinačni poliedri se razlikuju po veličini, a u proseku nisu veći od 4 – 5 µm. Poliedri uglavnom ne deluju međusobno sinterovano kao u slučaju konstantnih *j*. Elektrodepozicijom na 0,3 V dobijen je depozit koji se mahom sastoji od ploča oštrih ivica, od kojih su pojedine duže od 10 µm, dok im je debljina manja od 1 µm. Depozit je u osnovi sličan depozitu koji se dobija na konstantnoj *j* od 50 mA cm^{-2}, ali se čini da je manje zastupljena pravilnost i uniformnost u građi depozita dobijenog na 0,3 V. U ovom slučaju postojii

značajan udeo sitnijih kristala, manjih od 1 μm, među kojima se mogu mestimično uočiti i formacije slične dendritima, koji nastaju kada je na neki način narušena stabilnost ravnog fronta rasta čestica novoformirane metalne faze elektrokristalizacijom i dolazi do „grananja“ [Murashova, 2009; Cao i sar., 2014]. Elektrodepozicijom na 0,6 V dobijeni su mahom poliedri neodređenih i nepravilnih oblika, međusobno veoma raznovrsni po oblikui veličini (slike 4.17. C) i 4.18. C)). Uočavaju se i krupnije formacije, koje izgleda da su nastale srastanjem manjih poliedara. Površina nastalih većih formacija je znatno veća od njihove debljine, pa se može govoriti i o debljim „naboranim“ pločama, slično kao u slučaju depozita dobijenoh na konstantnoj *j* od 30 mA cm^{-2}. Mestimično se na površini poliedara uočavaju i znatno sitnije igličaste formacije, veličine do 2 μm.



Slika 4.17. SEM mikrografije površine materijala prevlaka dobijenih elektrodepozicijom na Ti na konstantnom katodnom *E* od A) 0,1, B) 0,3 i C) 0,6 V.

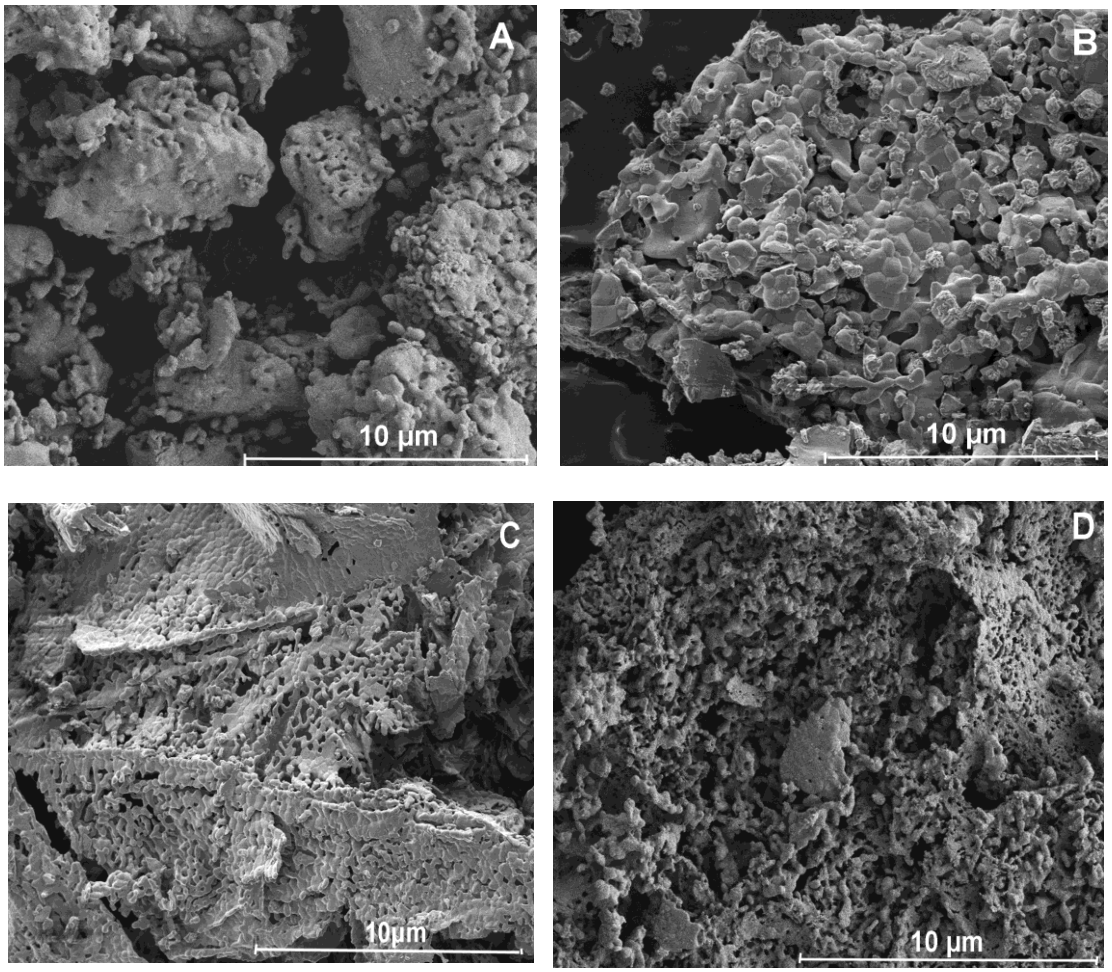


Slika 4.18. SEM mikrografije površine materijala prevlaka dobijenih elektrodepozicijom na nerđajućem čeliku na konstantnom katodnom *E* od A) 0,1, B) 0,3 i C) 0,6 V.

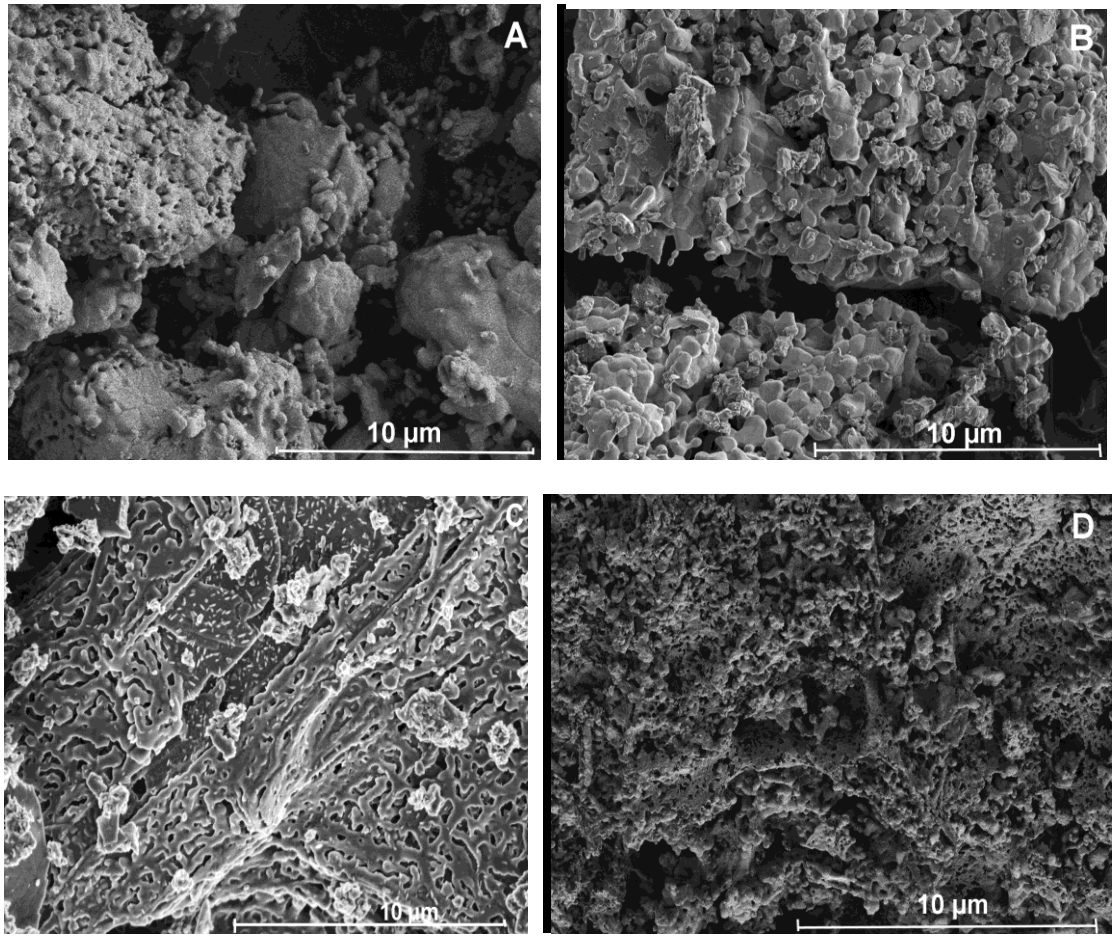
Nakon i termičkog tretmana na 600 °C morfgologija površine depozita dobijenog i u galvanostatskim i u potenciostatskim uslovima se, prema očekivanju, značajno promenila (slike 4.19. – 4.22.). Generalno, poliedarska i pločasta struktura oštrih i jasnih ivica se izgubila i u građi termički tretiranog materijala dominira nepravilna, ovalna i porozna struktura. Morfologija površine materijala dobijenog pri istim uslovima, samo na drugačijem metalnom supstratu je i nakon termičkog tretmana u osnovi je ista i pri konstantoj *j* i pri konstantnom *E*, pa se može zakjlučiti da priroda metalnog supstrata nije uticala na morfologiju materijala ni nakon termičkog tretmana. Uočavaju se jasne razlike u morfologiji materijala dobijenog na različitim *j* i različitm *E*, ali one nisu tako velike kao pre termičkog tretmana.

Depozit dobijen na konstantnoj *j* od 10 mA cm^{-2} se mahom sastoji od formacija nepravilnih i neodređenih oblika, različitih po veličini koja se kreće do oko 10 μm. (slike 4.19. A) i 4.20. A)). Termički tretman je doveo do značajne promene površine pojedinačnih krupnijih agregata sačinjenih od sitnijih, međusobno sraslih poliedara dobijenih elektrodepozicijom. Oštre ivice poliedara su nakon termičkog tretmana nestale i površina je prekrivena sitnim, međusobno sraslim ovalnim strukturama, od kojih su mnoge manje od 1 μm. Izvestan deo površine je i dalje ostao relativno gladak. Na 30 mA cm^{-2} takođe je nakon termičkog tretmana potpuno nestala poliedarska struktura i ovaj materijal se sada sastoji mahom od ovalnih, međusobno sraslih sitnijh čestica, prosečne veličine do 2 μm, koje su međusobno sinterovane, čineći znatno krupnije formacije μm (slike 4.19. B) i 4.20. B)). Zadržano je dominantno prostiranje, odnosno rast krupnijih agregata u jednoj ravni. Izgleda da je celokupna površina zadobila ovalni oblik, kao i da su pojedinačni ovali, iako ih je teško vizuelno izdvojiti, krupniji od onih koji su dobijeni depozicijom na 10 mA cm^{-2} i kalcinacijom. Mestimično se uočavaju i čestice koje nisu ovalnih oblika, kao i „duguljaste“ strukture. Ovakva struktura čini materijal mnogo manje kompaktnim i poroznijim nego pre termičkog tretmana. Sličnu ovalnu i duguljastu strukturu imao je hidroternalno sintetisani Bi_2O_3 iz $(BiO)_2CO_3$ prekursora nakon kalcinacije na 500°C [Aia i sar., 2011], kao i Bi_2O_3 dobijen hemijskom redukcijom i kalcinacijom na 600°C [Salazar-Pérez i sar., 2005], pa se može pretpostaviti da je ovakva morfologija povezana sa temperaturom tretmana. Kod depozita dobijenog na 50 mA cm^{-2} se nakon termičkog tretmana još uvek može uočiti pločasta struktura, tj. formacije koje su pretežno rasle u ravni, a od kojih su neke veće i od 10 μm (slike 4.19. C) i 4.20. C)). Međutim, „ploče“ su sada veoma porozne, nemaju jasno izražene ivice, već su više u vidu slojeva sa relatino velikim brojem pora i šupljina različitih oblika, od kojih su mnoge manje od 1 μm, pa u celini ove formacije podsećaju na čipku. Donekle slične formacije, označene kao „nanoploče“ su dobijene termalnom dekompozicijom prekursora Bi_2O_3 dobijenog uz pomoć mikrotalasa i njegovim termalnim tretmanom na 400°C [Ma i sar., 2010]. Morfologija depozita dobijenog na 100 mA cm^{-2} je termičkim tretmanom takođe znatno promenjena i donekle podseća na morfologiju depozita dobijenog na 50 mA cm^{-2}, s tim što je još manje uređena (slike 4.19. D) i 4.20. D)). Depozit čini jedinstvenu, veoma poroznu strukturu, sa šupljinama koje su uglavnom nešto sitnije nego kod depozita dobijenog na 50 mA cm^{-2}. Struktura se prostire u svim pravcima i zbog relativno velike porpoznosti deluje kao da je nastala

sinterovanjem velikog broja sitnijih čestica među kojima postoji znatan udeo „praznog prostora“, što materijalu daje „penastu“ strukturu. Mestimično se mogu uočiti i krupnije monolitne čestice, bez ili sa malim brojem vidljivih pora. Verovatno je ovako velika poroznost strukture razlog slabije adhezije materijala na metalnoj površini.

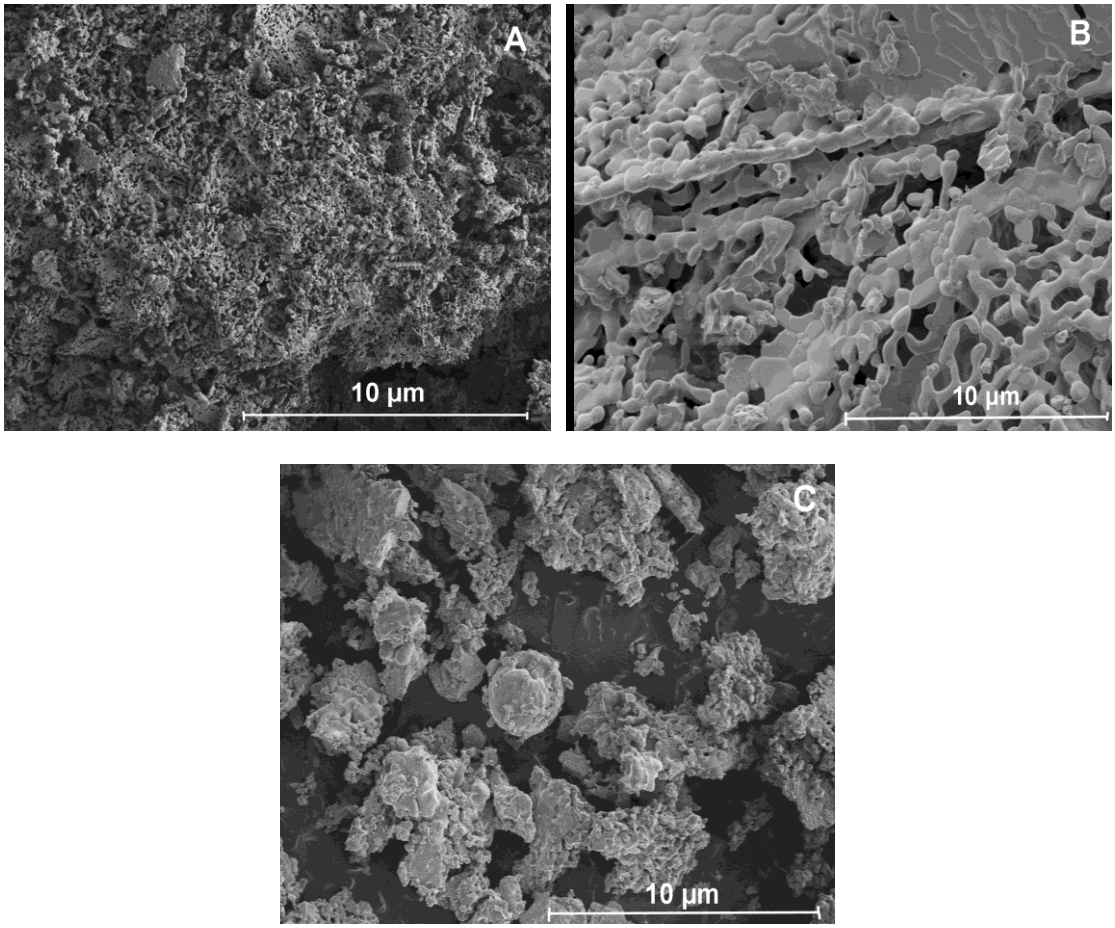


Slika 4.19. SEM mikrografije površine materijala prevlaka dobijenih elektrodepozicijom na Ti na konstantnoj *j* od A) 10, B) 30, C) 50 i D) 100 mA cm^{-2} nakon termičkog tretmana na 600°C.

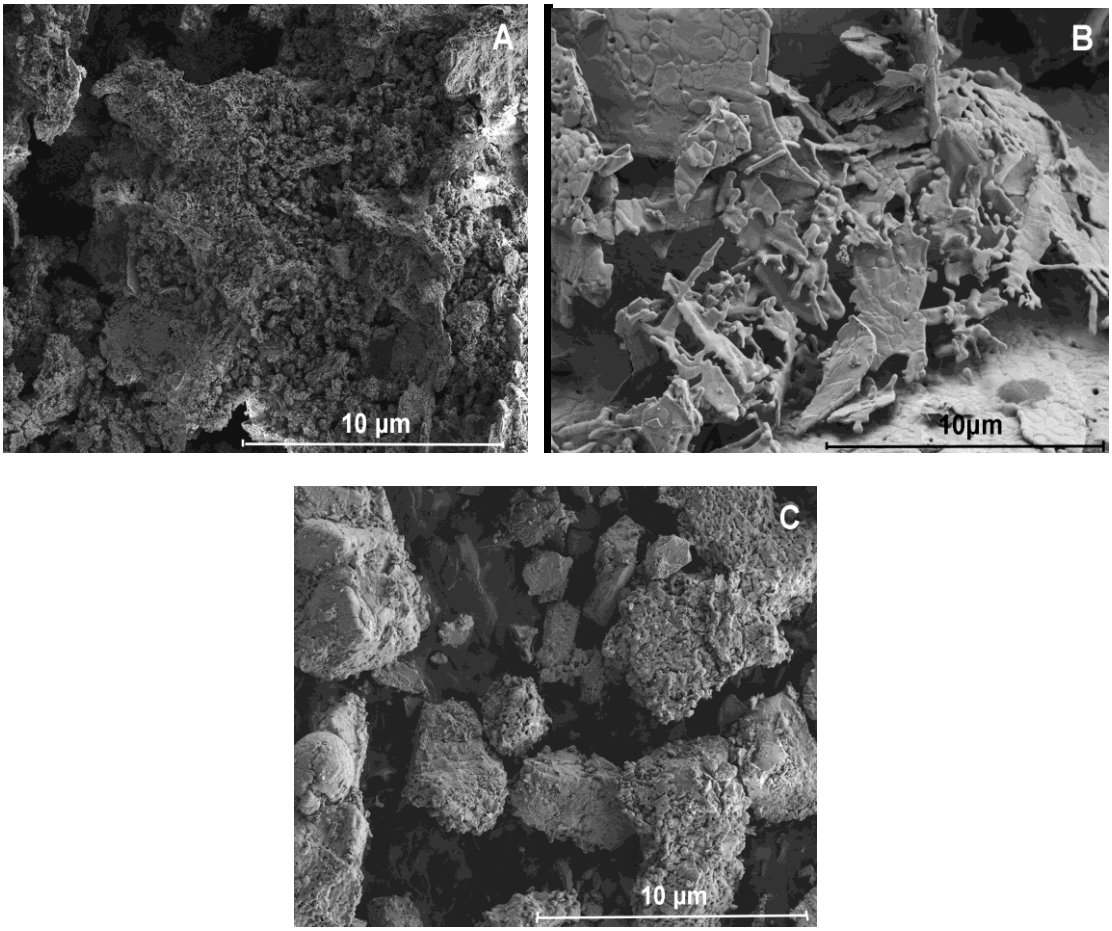


Slika 4.20. SEM mikrografije površine materijala prevlaka dobijenih elektrodepozicijom na nerđajućem čeliku na konstantnoj *j* od A) 10, B) 30, C) 50 i D) 100 mA cm^{-2} nakon termičkog tretmana na 600°C.

Struktura depozita dobijenog na konstantnom *E* od 0,1 V nakon termičkog tretmana na 600 C° je u osnovi ista kao i struktura dobijena na konstantnoj *j* od 100 mA cm^{-2} (slike 4.21. A) i 4.22. A)). Struktura depozita dobijenog na 0,3 V nakon termičkog tretmana je slična strukturi depozita dobijenog na 50 mA cm^{-2} (slike 4.21. B) i 4.22. B)), s tim što su u ovom slučaju ploče manje porozne, kompaktnije su, a šupljine su krupnije i u značajnoj meri su zastupljeni „duguljasti“ oblici. Mestimično se mogu uočiti i dendritična grananja. Struktura depozita dobijenog na 0,6 V nakon termičkog tretmana je u osnovi ista kao i struktura dobijena na 10 mA cm^{-2} (slike 4.21. C) i 4.22. C)).



Slika 4.21. SEM mikrografije površine materijala prevlaka dobijenih elektrodepozicijom na Ti na konstantnom katodnom *E* od A) 0,1, B) 0,3 i C) 0,6 V nakon termičkog tretmana na 600°C.

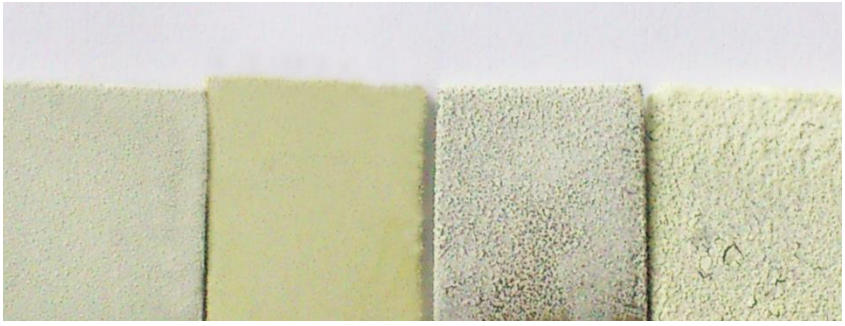


Slika 4.22. SEM mikrografije površine materijala prevlaka dobijenih elektrodepozicijom na nerđajućem čeliku na konstantnom katodnom *E* od A) 0,1, B) 0,3 i C) 0,6 V nakon termičkog tretmana na 600°C.

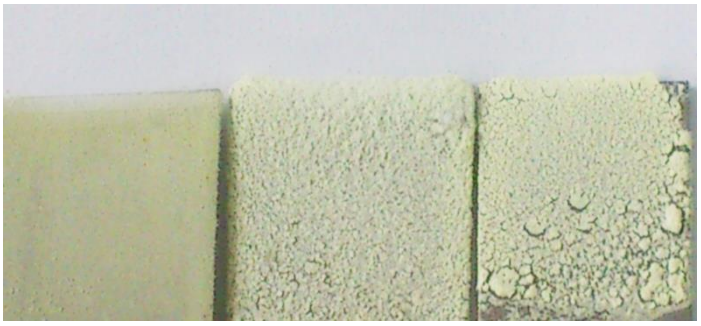
Morfološke karakteristike površine depozita na mikro nivou se odražavaju i na makronivou: površine prevlaka dobijenih elektrodepozicijom na 10 i 30 mA cm^{-2} su vizuelno glatke (slika 4.6.), što je posledica prilično kompaktnih poliedarskih struktura koje obrazuje Bi dobijen pri ovim uslovima. Ipak, prevlaka dobijena na 10 mA cm^{-2} ima blago hrapavu površinu, verovatno zato što su odgovarajući poliedri krupniji i formiraju manje kompaktne agregate nego oni dobijeni na 30 mA cm^{-2} (slika 4.15. A i B) i 4.16.. A) i B)). Nakon termičkog tretmana na 600°C površina ove tri prevlake ostaje vizuelno glatka (opet se kod površine prevlake dobijene na 10 mA cm-2 uočava blaga hrapavost) (slika 4.23. i 4.24.), što je takođe posledica odgovarajućih formacija da se relativno gusto pakuju (slika 4.19. A) i B) i 4.20. A) i B)). Vrlo sličnu strukturu pre i nakon termičkog tretmana ima i prevlaka dobijena na 0,6 V (slika 4.9.). Prevlake dobijene na konstantnoj *j* od 50 mA cm^{-2} i konstantnom *E*

od 0,3 V imaju površinu u vidu ljuspica ili „krljušti“ (slika 4.6. i 4.9.), što je posledica pločaste strukture na mikro nivou (slika 4.15. C), 4.16. C), 4.17. B) i 4.18. B). Ploče su relativno velikih površina i haotično su formirane u katodnom prostoru, tako da ne grade jedinstvenu homogenu celinu, već su raspoređene na površini bez reda, pod raznim uglovima. Zbog toga su ove prevlake mehanički nestabilne. Nakon termičkog tretmana ove prevlake dobijaju „zrnastu“ i mestimično „penastu“ strukturu (slika 4.23. i 4.24.), što je posledica pojava velikog broja pora i šupljina u strukturi ploča (slika 4.19. C), 4.20. C), 4.21. B) i 4.22. B)). Prevlake dobijene na 100 mA cm^{-2} i 0,1 V imaju vrlo hrapavu i „penastu“ strukturu na makro nivou (slika 4.6. i 4.9.), koja potiče od veoma nepravilnih, različitih i geometrijski neodređenih formacija na mikro nivou (slika 4.15. D), 4.16. D), 4.17. C) i 4.18. C). Uočavaju se i mehurovi na povšini koji u posledica istovremenog izdvajanja vodonika (slika 4.6. i 4.9.). Nakon termičkog tretmana ove prevlake imaju izrazito hrapavu, nehomogenu i „penastu“ površinu. Mestimično se javljaju i pukotine, a deo depozita je mestimično otpao sa površine prilikom snimnja (slika 4.23. i 4.24.). Ovakva struktura je posledica poroznih formacija sa velikim brojem šupljina (slika 4.19. D), 4.20. D), 4.21. C) i 4.22. C)). Ove formacije su brzo formirane u katodnom prostoru, loše su adherovane na površini metalnog supstrata, pa su ove prevlake mehanički nestabilne.

Prevlake dobijene elektrodepozicijom su sive, a nakon termičkog tretmana na 600°C bledo-žute boje, što takođe ukazuje da je elektrodepozicijom nastao Bi, koji je termičkim tretmanom na vazduhu oksidovao do Bi_2O_3. Razlike u nijansama sive, odnosno žute boje pojedinih prevlaka su posledica različitih optičkih apsorpcionih osobina površina sa različitom morfologijom [Wu i sar., 2013].



Slika 4.23. Površine prevlaka dobijenih galvanostatskom katodnom elektrodepozicijom na (s leva na desno): 10, 30, 50 i 100 mA cm^{-2} nakon termičkog tretmana u vazduhu na 600°C.



Slika 4.24. Površine prevlaka dobijenih potenciostatskom katodnom elektrodepozicijom na (s leva na desno): 0,1, 0,3 i 0,6 V nakon termičkog tretmana u vazduhu na 600°C .

4.2.4.2. Uticaj gustine struje i katodnog potencijala na elementni sastav materijala dobijenog elektrodepozicijom

EDX analizom elementnog sastava površina prevlaka pre i posle termičkog tretmana u vazduhu na 600°C je potvrđeno da se i galvanostatskom i potenciostatskom elektrodepozicijom na površini supstrata pretežno izdvaja metalni Bi, koji termičkim tretmanom na 600°C u vazdušnoj atmosferi oksiduje do Bi_2O_3 (tabela 3 i 4, slike 4.25.-4.28.). Izuzetak su prevlake dobijene na 100 mA cm^{-2} i 0,1 V.

Tabela 3 Elementni sastav površine prevlaka dobijenih galvanostatskom elektrodepozicijom pre i posle termičkog tretmana u vazduhu na 600ºC

Metalni supstrat	*j* (mA cm^{-2})	%B i + %O + %N pre kalcinacije	%Bi + %O nakon kalcinacije
Ti	10	99,79 + 0,21	89,87 + 10,13
Ti	30	99,68 + 0,32	90,17 + 9,93
Ti	50	99,41 + 0,59	90,81 + 9,19
Ti	100	65,29 + 21,72 + 12,99	90,72 + 9,28
Nerđajući čelik	10	99,83 + 0,17	89,98 + 9,02
Nerđajući čelik	30	99,71 + 0,29	90,26 + 9,74
Nerđajući čelik	50	99,52 + 0,48	90,89 + 9,11
Nerđajući čelik	100	67,02 + 20,76 + 12,22	91,02 + 8,98

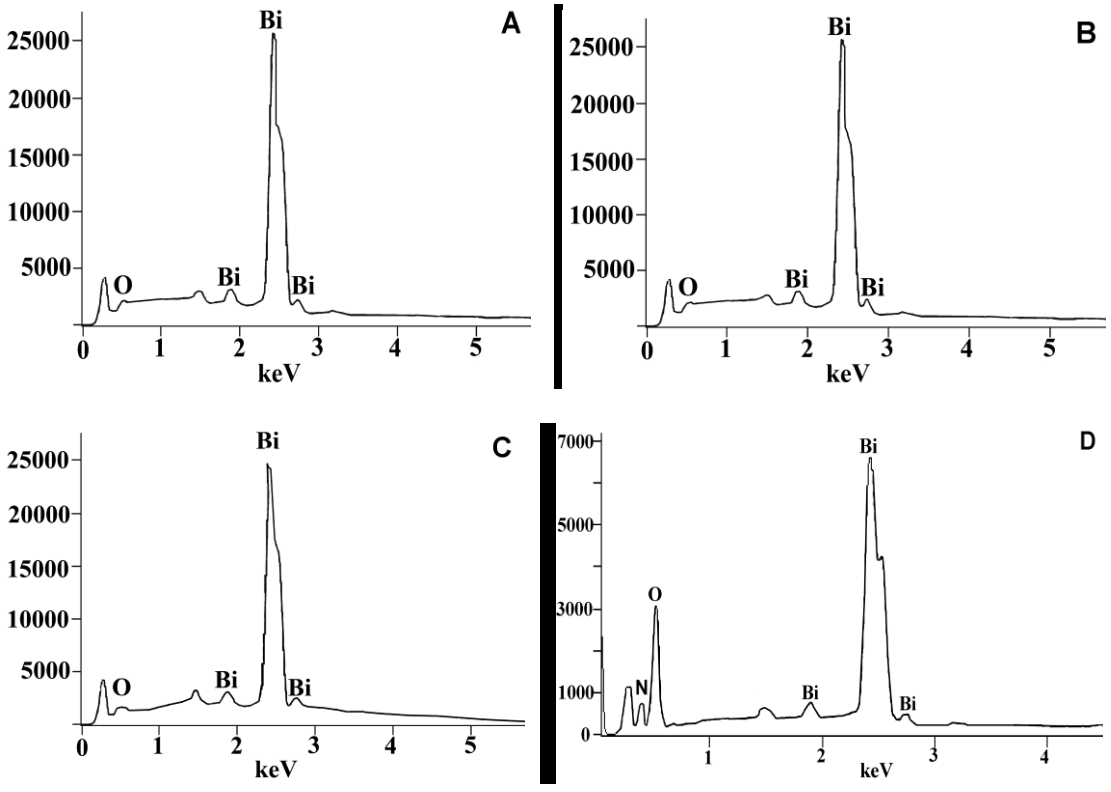
Tabela 4 Elementni sastav površine prevlaka dobijenih potenciostatskom elektrodepozicijom pre i posle kalcinacije na 600ºC

Metalni supstrat	E (V)	%B i + %O + %N pre kalcinacije	%Bi + %O nakon kalcinacije
Ti	0,1	58,35 + 27,49 + 14,16	90,79 + 9,21
Ti	0,3	98,91+1,09	90,51 + 9,49
Ti	0,6	99,1 + 0,9	88,3 + 11,7
Nerđajući čelik	0,1	60,29 + 26,33 + 13,38	91,00 + 9,0
Nerđajući čelik	0,3	99,18+0,82	90,66 + 9,34
Nerđajući čelik	0,6	99,39 + 0,61	88,05 + 11,95

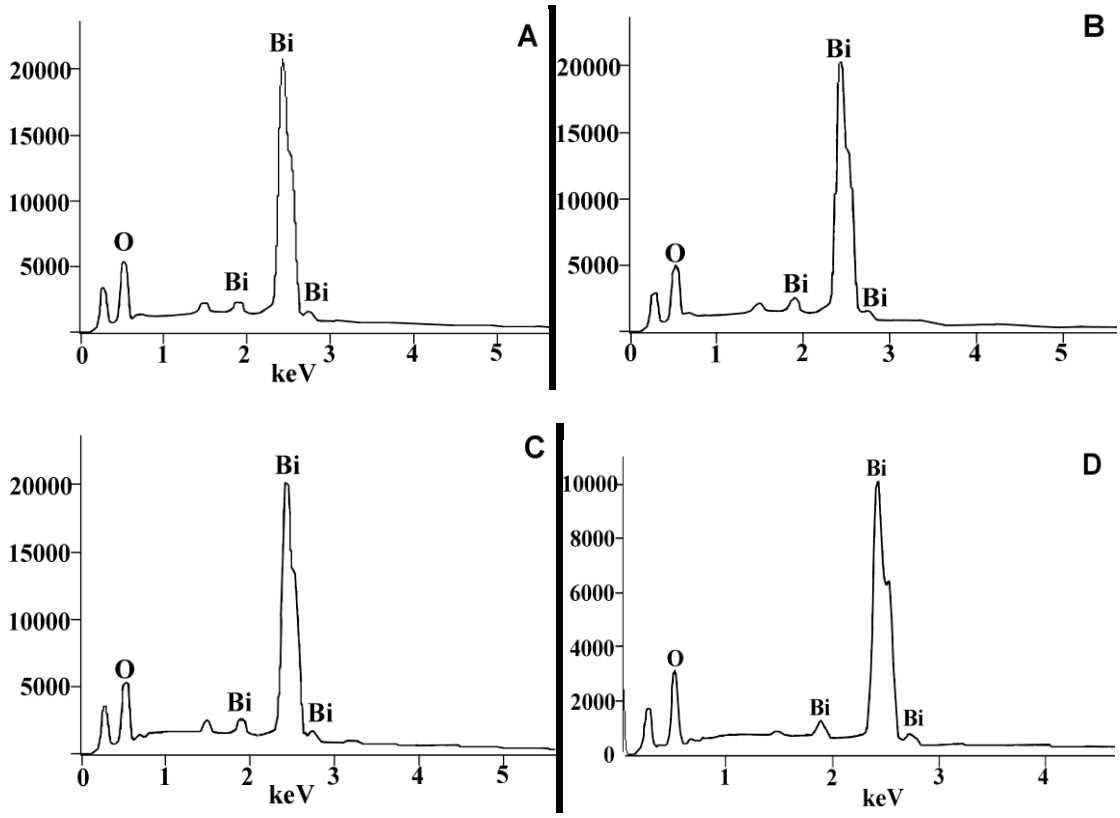
Prevlake dobijene na konstantnoj *j* od 10, 30 i 50 mA cm^{-2} na obe vrste metalnog supstrata sadrže preko 99% Bi (tabela 3, slika 4.25. A-C). Na površinama je detektovan i izvestan % O, međutim, nije moguće utvrditi da li taj O potiče od male količine oksidovanih oblika Bi (hidroksida, oksida,...) ili je nekog drugog porekla (fizički ili hemijski adsorbovan na površini metala, vlaga i tako dalje). Uočava se da % Bi blago opada sa porastom gustine struje na obe vrste metalnog supstrata. Ipak, razlike u % Bi na različitim *j* su neznatne, naročito između 10 i 30 mA cm^{-2}, te se na osnovu broja analiziranih uzoraka ne može pouzdano potvrditi kao pravilo. Ipak, moguće je da je pri višim *j* došlo do hemijske oksidacije izvesne količine Bi i njegove reakcije sa katodno izdvojenim OH^- jonima.

Elementni sastav površine prevlaka dobijenih pri 100 mA cm^{-2} na obe vrste metalnog supstrata se značajno razlikuje od prethodnih. Ovaj depozit sadrži visok udeo O, kao i značajnu količinu N. % O je viši od teorijskog za Bi_2O_3, 89,69% (tabela 3, slika 4.25. D). Nije moguće utvrditi tačan hemijski sastav ovih površina, ali se pretpostavlja da pored metalnog Bi sadrži i visok % oksidovanih oblika Bi u vidu hidroksida, oksida, nitrata i/ili baznih nitrata. Uzrok ovako visokog % oksidovanih oblika Bi je najverovatnije istovremena redukcija H^+ jona uporedo sa jonima Bi(III) na katodi, pri čemu se lokalni pH u katodnom prostoru znatno povećava i odvija se hidroliza neredukovanih jona Bi(III) uz nastanak pomenutih kiseoničnih jedinjenja [Bagotsky, 2006; Zhitomirsky, 2002].

Nakon termičkog tretmana na 600°C elementni sastav površina prevlaka dobijenih na svim *j*, na obe vrste metalnog supstrata procentualno odgovara masenom odnosu Bi i O u Bi_2O_3 (teorijski odnos iznosi: Bi:O = 89.69:10.31). Ni u jednom uzorku nije detektovan N, što znači da je na svim površinama, bez obzira na početni sastav, termičkim tretmanom na 600°C u atmosferi vazduha formiran Bi_2O_3 (tabela 3, slika 4.26.) Maseni odnos Bi i O je nešto bliži teorijskom kod oksida dobijenog na nižim *j*, dok se sa porastom *j* povećava sadržaj Bi u odnosu na teorijski. Uzrok ove pojave nije sasvim jasan. Inače, Bi_2O_3 dobijen na svim *j* i obe vrste metalnog supstrata sadrži veći % Bi od teorijskog, što znači da je O-deficitaran. Ovo se slaže sa podacima iz literature prema kojima je Bi_2O_3 dobijen na temperaturi višoj od 400°C O-deficitaran [Salazar-Pérez i sar., 2005]. Procentni sastav pojedinih elemenata na odgovarajućim *j* je veoma sličan na obe vrste metalnog supstrata, što znači da vrsta metalnog supstrata nije imala uticaj na elementni sastav površina prevlaka.



Slika 4.25. EDX spektri površina prevlaka dobijenih na Ti galvanostatskom katodnom elelktrodepozicijom na: A) 10, B) 30, C) 50 i D) 100 mA cm^{-2}.



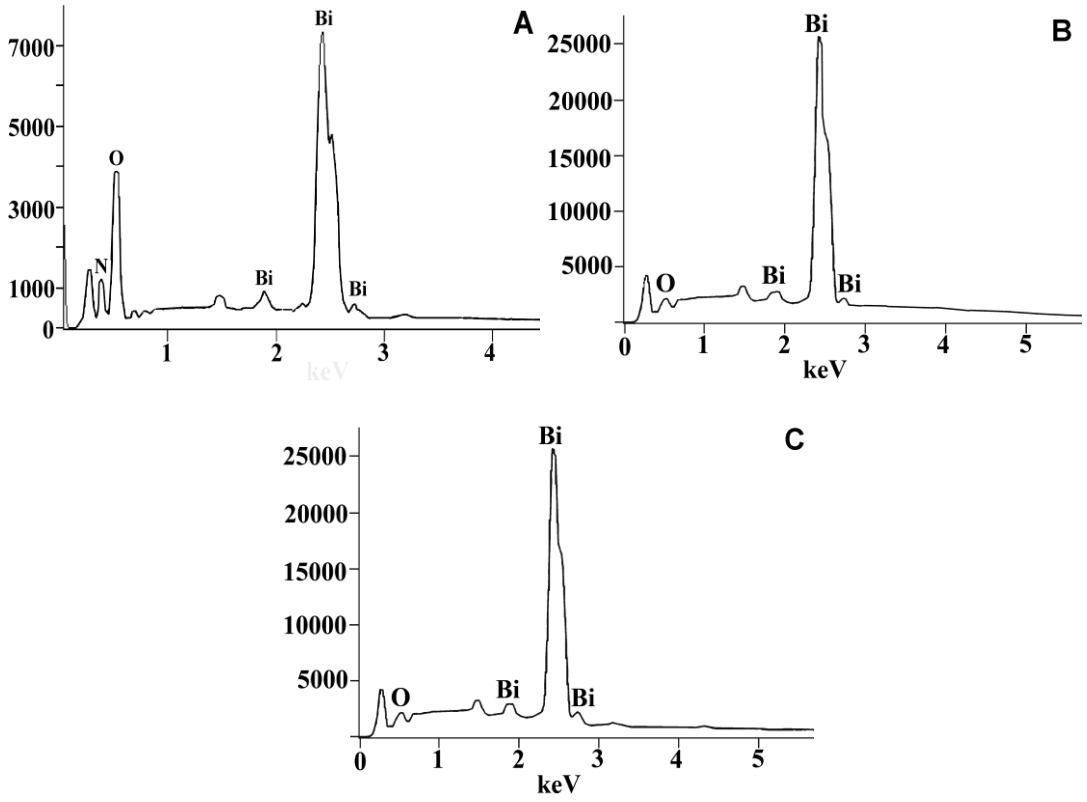
Slika 4.26. EDX spektri površina prevlaka dobijenih na Ti galvanostatskom katodnom elelktrodepozicijom na: A) 10, B) 30, C) 50 i D) 100 mA cm^{-2} nakon termičkog tretmana na 600°C.

Površine prevlaka dobijenih na konstantnom potencijalu od 0,1 V sadrže visok % O i N (tabela 4, slika 4.27. A), što znači da je veliki udeo Bi i na ovim površinama u nekom oksidovanom obliku (hidroksid, oksid, nitrat, bazni nitrat). Elementni sastav ovih površina je sličan sastavu površina dobijenih na 100 mA cm^{-2}, mada prevlake dobijene na 0,1 V sadrže još manji % Bi. I u ovom slučaju nije moguće odrediti tačan hemijski sastav površine, a najverovatniji uzrok visokog stepena oksidovanih oblika Bi je isti kao i u slučaju površina prevlaka dobijenih na 100 mA cm^{-2}. Površine prevlaka dobijenih na višim ispitanim potencijalima na obe vrste metalnog supstrata sadrže nešto više od 99% Bi, sem prevlake dobijene na Ti na 0,3 V, koja sadrži nešto manje od 99% Bi (tabela 4, slika 4.27. A i B). Prevlake dobijene na 0,6 V sadrže neznatno viši % Bi od onih dobijenih na 0,3 V, ali te razlike nisu značajne u tolikoj meri da bi se mogle smatrati pravilom. Visok % Bi na površinama ukazuje da se elektrodepozicijom i na konstantnim *E* mahom izdvaja metalni Bi, sem u slučaju

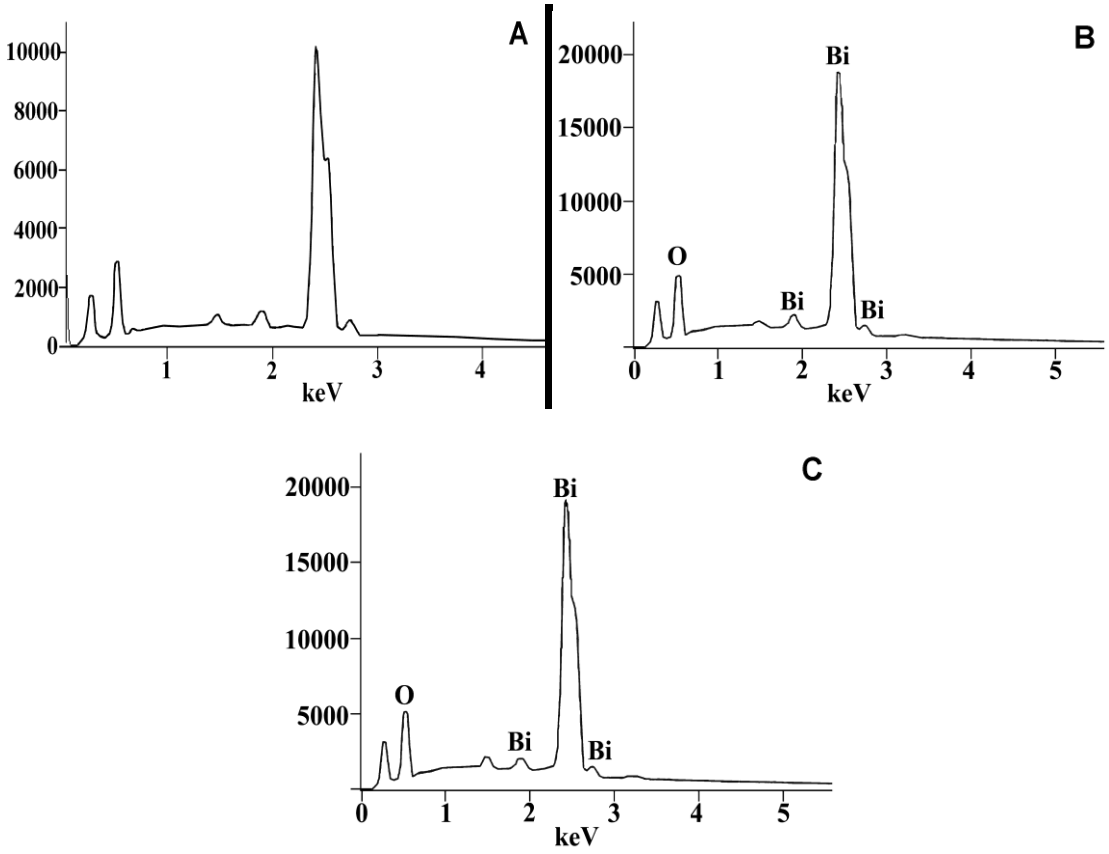
potencijala od 0,1 V. Ne može se pouzdano utvrditi da li izvestan % O na površinama sa dominantnim prisustvom Bi potiče od izvesne količine oksidovanog Bi, ili je O na neki drugi način vezan na površinama prevlaka.

Nakon termičkog tretmana na 600°C maseni odnos Bi i O na svim površinama približno odgovara teorijskom odnosu u molekulu Bi_2O_3, što ukazuje da je termičkim tretmanom u vazdušnoj atmosferi elektrodeponovani Bi oksidovan do Bi_2O_3, a u slučaju prevlaka dobijenih na 0,1 V došlo je i do razlaganja eventualno prisutnog hidroksida i/ili baznih nitrata Bi (tabela 4, slika 4.28.). Bi_2O_3 nastao termičkim tretmanom prevlaka dobijenih na 0,1 i 0,3 V je O-deficitaran, obzirom da sadrži nešto viši % Bi od teorijskog. Bi_2O_3 dobijen na 0,3 V sadrži nešto više O nego Bi_2O_3 dobijen na 0,1 V, ali razlika u procentima nije dovoljno izražena da bi se ova pojava mogla pouzdano smatrati pravilom. Bi_2O_3 dobijen na 0,6 V sadrži nešto viši % O od teorijskog u molekulu Bi_2O_3. Uzrok ove pojave nije sasvim jasan, kao ni to da li je rešetka ovog Bi_2O_3 Bi-deficitarna, ili je O vezan za površinu prevlake na neki drugi način.

Generalno, elelktrodepozicijom iz kiselog rastvora Bi(III) u primenjenim eksperimentalnim uslovima nastaje mahom metalni Bi, koji termičkim tretmanom u vazdušnoj atmosferi oksiduje do O-deficitarnog Bi_2O_3. Jedino na najvišoj primenjenoj *j* i najnižem primenjenom *E* nastaje značajan % oksidovanih oblika Bi, najverovatnije usled istovremene redukcije H^+ jona i povećanja lokalnog pH u prostoru oko same katode, što dalje izaziva hidrolizu pristiglih neoksidovanih Bi(III) jona i nastanak oksida, hidroksida i baznih nitrata. Termičkim tretmanom na 600°C ova jedinjenja se raspadaju i takođe nastaje Bi_2O_3.



Slika 4.27. EDX spektri površina prevlaka dobijenih na Ti potenciostatskom elelktrodepozicijom na: A) 0,1, B) 0,3 i C) 0,6 V.



Slika 4.28. EDX spektri površina prevlaka dobijenih na Ti potenciostatskom elelktrodepozicijom na: A) 0,1, B) 0,3 i C) 0,6 V nakon termičkog tretmana na 600°C.

4.2.5. Promene mase i hemijskog sastava elektrosintetisanog materijala zagrevanjem na vazduhu – TG analiza

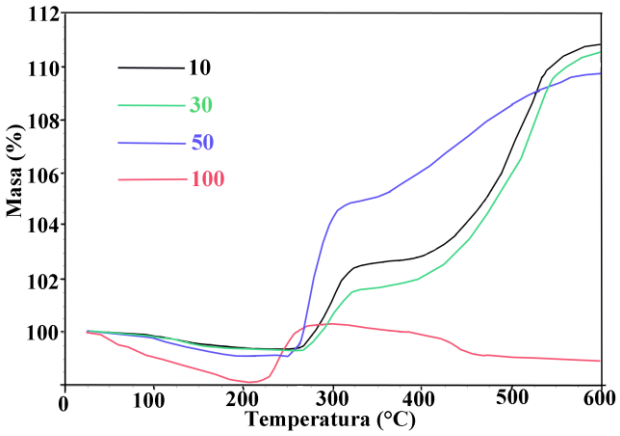
Zagrevanje elektrohemijski dobijenih depozita na 600ºC uzrokovalo je značajne promene njihove početne mase, što znači da je u toku termičkog tretmana došlo do hemijskih reakcija i nastanka novih jedinjenja kao krajnjeg ishoda zasgrevanja (slika 4.29. i 4.30.). Masa depozita dobijenog na konstantnoj j od 10, 30 i 50 mA cm^{-2}, i konstantnom E od 0,3 i 0,6 V je u toku zagrevanja porasla za: 11,02, 10,88, 9,91, 9,75 i 10,85% za Ti, respektivno i za 10,83, 10,72, 9,68, 9,79 i 10,65% za nerđajući čelik, respektivno. Ove vrednosti približno odgovaraju teorijskom procentu za koji bi porasla masa čistog Bi kada bi sva količina oksidovala do Bi_2O_3 i koji iznosi 11,48%. EDX analizom je potvrđeno da se pomenuti materijali praktično sastoje od čistog Bi, pa nagli porast mase u oblasti temperature između 260 i 300ºC, koja odgovara početku termičke oksidacije Bi vazdušnim kiseonikom, znači da je u ovoj oblasti

počela oksidacija elektrohemijski dobijenog Bi uz intentzivno vezivanje O iz vazduha i nastanka Bi_2O_3. Masa prestaje da raste približno između 500 i 550 ºC i daljim zagrevanjem do 600ºC ostasje konstanta. Ovo ukazuje da je hemijska oksidacija Bi do Bi_2O_3 završena. TG krive svih navedenih uzoraka imaju sličan oblik, što znači da elektrodeponovani Bi zagrevanjem u osnovi prolazi kroz iste procese, bez obzira na elektrohemijske parametre sinteze. Male razlike u obliku pojedinačnih TG krivih, to jest razlike u temperaturi početka i završetka brzog porasta mase se mogu pripisati različitoj morfologiji i veličini pojedinačnih čestica depozita: oksidacija Bi kiseonikom iz vazduha se odvija na površini metalnih kristala, a dostupnost kiseonika unutrašnjim, neoksidovanim delovima površine metala, zavisi i od građe pojedinačnih kristala. Uočljivo je da oksidacija depozita dobijenog na 50 mA cm^{-2} počinje i završava se na nešto nižim temperatutrama nego oksidacija depozita dobijenog na 10 i 30 mA cm^{-2}, što bi moglo da se pripiše njegovoj pločastoj i „listastoj" strukturi, što znači veću metalnu površinu izloženu kiseoniku, i istovremeno manju debljinu, što olakšava površinsku reakciju. Može se uočiti da je porast mase depozita kod svih uzoraka manji od teorijskog. To bi moglo da znači da sav Bi nije oksidovao do Bi_2O_3, međutim, treba imati u vidu da je EDX analizom utvrđeno da je nastali Bi_2O_3 O-deficitaran, te da su ovi rezulatati u skladu sa tim nalazom. Takođe, primećuje se da se porast mase Bi dobijenog na konstantnoj *j* smanjuje sa povećanjem *j*, a na konstatnom *E* raste sa povećanjem *E*, što je takođe u skladu sa podacima o sadržaju O u Bi_2O_3 dobijenih EDX analizom (odeljak 4.2.4.).

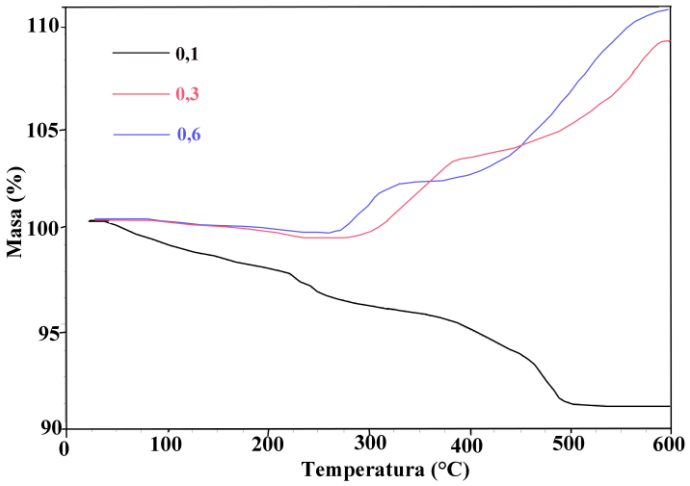
Promena mase depozita dobijenog na konstantnoj *j* od 100 mA cm^{-2} se tokom zagrevanja na vazduhu do 600ºC odvijala znatno drugačije nego kod materijala dobijenih na nižim *j*, što znači da su i hemijske promene koje se odvijaju u ovom slučaju drugačije prirode nego kod prethodno opisanih (slika 4.29.). Velike razlike u hemijskim promenama pod uticajem temperature između ovih depozita potiču od njihove različite prirode: dok se depozit dobijen na nižim *j* sastoji od metalnog Bi, depozit dobijen na 100 mA cm^{-2} sadrži značajan udeo oksidovanih jedinjenja Bi, kao što su bazni nitrati, hidroksidi i slično, a verovatno je i prisustvo izvesne količine metalnog Bi. Očigledno je da ovaj depozit predstavlja smešu više različitih supstanci, te se njegova TG kriva, to jest hemijske promene u toku zagrevanja tako moraju i posmatrati. Masa depozita opada blago i kontinualno za 1,95% do približno 200ºC, zatim naglo raste do 260 ºC za 2,55%, potom neznatno opada do 475ºC, i daljim

porastom temperature do 600ºC praktično ostaje konstantna. Ukupno smanjenje mase iznosi 1,10%. Ove promene mase su rezultat svih hemijskih reakcija koje se istovremeno odvijaju u svakom trenutku zagrevanja uzorka, a koje najverovatnije obuhvataju termičku dekompoziciju hidroksida i baznih nitrata Bi i oksidaciju metalnog Bi.

Promena mase depozita dobijenog na konstantnoj *j* od 0,1 V se tokom zagrevanja na vazduhu do 600ºC odvijala znatno drugačije nego kod ostalih materijala, što takođe znači da su hemijske promene koje se odvijaju i u ovom slučaju drugačije prirode nego kod prethodno opisanih (slika 4.30.). TG kriva ovog depozita se naročito razlikuje od krivih depozita dobijenih na višim potencijalima, za koje je utvrđeno da sadrže samo metalni Bi. Masa depozita dobijenog na 0,1 V opada sve vreme u toku zagrevanja do postizanja temperature od 500ºC, kada postaje konstantna. Ukupno smanjenje mase tokom zagrevanja na vazduhu iznosi 8,27%. I u ovom slučaju se u toku zagrevanja evidentno istovremeno odvija niz hemijskih reakcija, koje obuhvataju termalnu dekompoziciju baznih nitrata i/ili hidroksida Bi, kao i oksidacija metalnog Bi. Nije moguće tačno utvrditi koja su jedinjenja u pitanju, niti precizno odrediti koje se hemijske reakcije i na kojim temperaturama odvijaju samo na osnovu tg krivih. Ipak, uočava se da, nakon što temperatura dostigne 500ºC, masa ostaje konstantna, pa se može zaključiti da približno na toj temperaturi nastaje Bi_2O_3 kao krajnji proizvod svih reakcija koje se odvijaju u toku zagrevanja depozita na vazduhu.

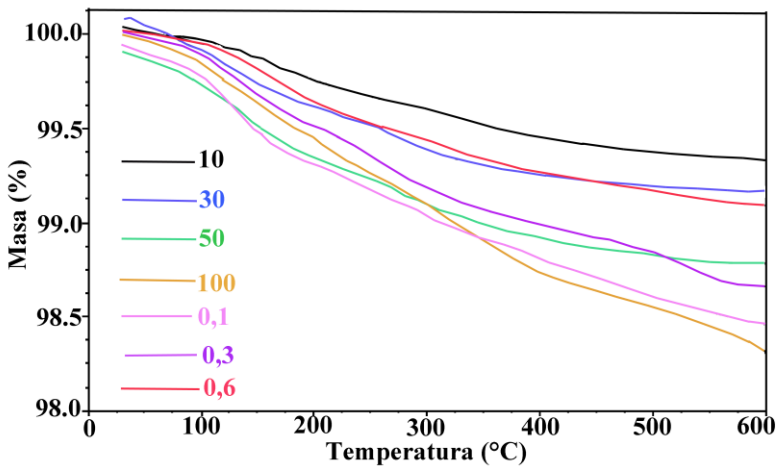


Slika 4.29. TG krive depozita dobijenog elektrodepozicijom na konstantnoj *j* od 10, 30, 50 i 100 mA cm^{-2} (brojevi označavaju *j* na kojoj je depozit dobijen).



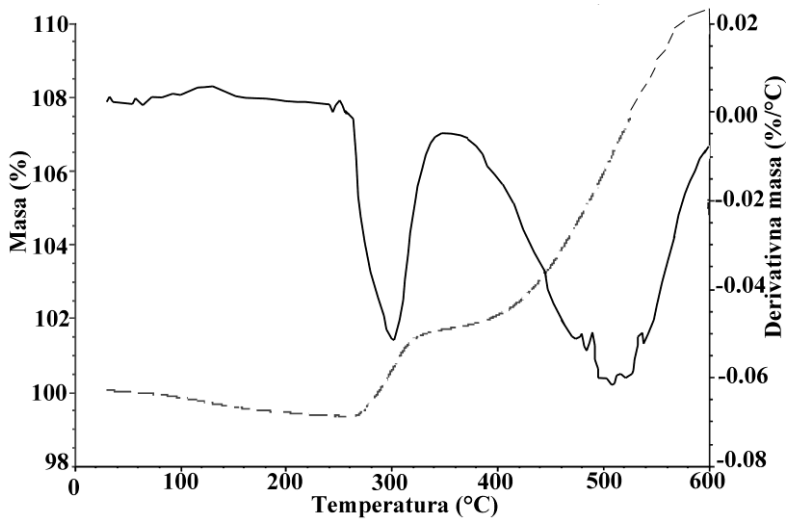
Slika 4.30. TG krive depozita dobijenog elektrodepozicijom na konstantnom *E* od 0,1, 0,3 i 0,6 V (brojevi označavaju *E* na kojem je depozit dobijen).

TG krive depozita dobijenih na svim primenjenim vrednostima *j* i *E* i termički tretiranih na 600ºC imaju u osnovi isti oblik prilikom zagrevanja od 20 do 600ºC, što je i očekivano, imajući u vidu da je ranijim ispitivanjima utvrđeno da je svaki od njih po sastavu Bi_2O_3 (slika 4.31.). U čitavom temperaturnom opsegu nema značajnih promena mase ni jednog od ispitanih uzoraka, što ukazuje na termičku i hemijsku stabilnost, odnosno, na odsustvo hemijskih reakcija termički tretiranog materijala u datom temperaturnom opsegu. Uočeni su mali, uglavnom kontinualni gubici mase, od koji se najmanji javlja kod depozita dobijenog na 10 mA cm^{-2} na Ti i iznosi 0,69%, a najveći kod depozita dobijenog na 100 mA cm^{-2} na nerđajućem čeliku i iznosi 1,98%. Gubitak mase se neznatno povećava sa porastom *j* i smanjenjem *E*. Ovi mali gubici mase su verovatno posledica gubitka O iz rešetke Bi_2O_3 u toku zagrevanja. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima dobijenim EDX analizom, koji su pokazali da je dobijeni Bi_2O_3 O-deficitaran i da se % O smanjuje sa porastom *j* i smanjenjem *E* na kojima su dobijeni njegovi prekursori. Gubitak mase kod većine uzoraka prestaje na oko 500ºC.



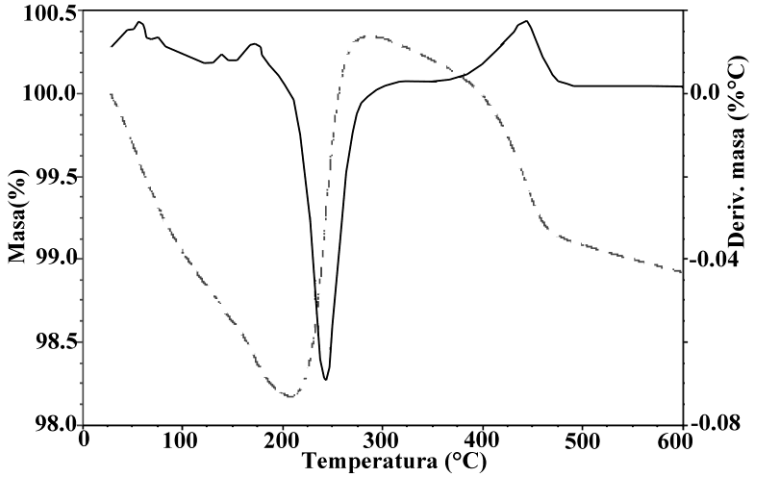
Slika 4.31. Tg krive depozita dobijenih elektrodepozicijom na konstantnoj *j* od 10, 30, 50 i 100 mA cm^{-2} i *E* od 0,1, 0,3 i 0,6 V i potonjim termičkim tretmanom na 600ºC (brojevi označavaju *j*, odnosno *E* na kojim je depozit dobijen pre termičkog tretmana).

Da bi se preciznije odredile oblasti najveće promene mase, korišćena je i derivativna TG analiza (DTA). DTG kriva metalnog Bi zagrevanjem do približno 256ºC ne pokazuje nikakve značajnije promene u masi, da bi na toj temperaturi masa počela naglo da se menja sa porastom temperature (slika 4.32.). Najveća promena je uočena na 300,5 ºC, gde se javlja relativno dobro definisan pik. Brzina promene mase daljim zagrevanjem počinje da opada, dostiže minimum na oko 355ºC, da bi potom nastavila da raste i dostigla novi maksimum u intervalu između 497 i 526ºC. Daljim porastom temperature do 600 ºC brzina promene mase po stepenu temperature zagrevanja naglo opada i na 600ºC dostiže novi minimum. Ovakav oblik krive ukazuje da primetna oksidacija Bi do Bi_2O_3 počinje tek iznad 250ºC. Između 250 i 300ºC teče intenzivna oksidacija, uz nagli porast mase uzorka. U relativno uskom intervalu između približno 340 i 370ºC se najverovatnije odvijaju fazne transfromacije, odnosno promene u kristalnoj strukturi Bi_2O_3, u toku kojih se narušava romboedarska struktura Bi preko neke metastabilne strukture, do najstabilnije, monoklinične, koja je karakteristična za temperature više od 500ºC. O ovim promenama će biti više reči u narednom poglavlju. Na osnovu oblika krive uočljivo je da je na temperaturi između 300 i 550ºC još uvek prisutna velika količina neoksidovanog Bi. Iznad približno 570ºC praktično je sav prisutan Bi oksidovan do Bi_2O_3.



Slika 4.32. Derivativna TG kriva depozita dobijenog elektrodepozicijom na konstantnoj *j* od 30 mA cm^{-2} (puna linija).

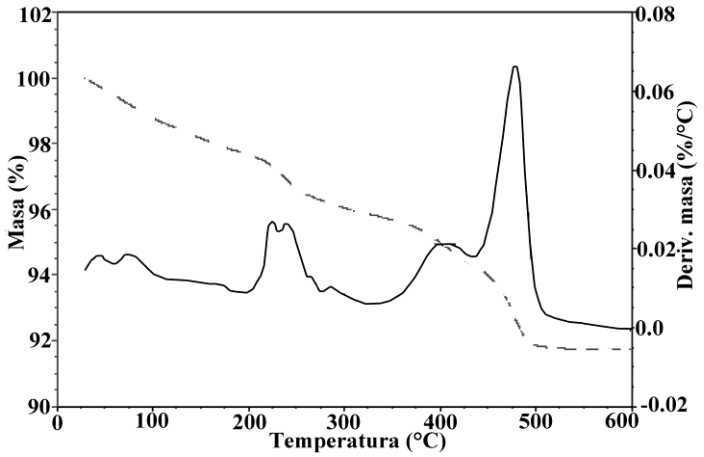
DTG kriva depozita dobijenog na 100 mA cm^{-2} pokazuje relativno oštar pik sa maksimumom na 243,11ºC (slika 4.33.) Brzina promene mase po ºC je konstantna približno do oko 205ºC, a zatim naglo raste u oblasti 205 - 278ºC da bi se nakon toga menjala blago i kontinualno, a onda ponovo raste između 407 i 479ºC, uz dostizanje maksimuma na 438 - 449ºC. Nakon toga masa praktično ostaje konstantna do 600ºC.Brze promene mase po ºC koje postaju uočljive iznad 220ºC se i ovde mogu pripisati početku oksidacije značajnije količine Bi, koja se može odvijati praktično u celom opsegu od 220 – 500 ili više ºC,. Međutim, u intervalu između 301 i 380ºC počinje i dekompozicija baznih nitrata i oksinitrata Bi, koja se odvija u više etapa i protiče uz gubitak određenog procenta hemijski vezane vode i NO_3 grupa u vidu NO_2 [Abdullah i sar., 2012]. Verovatno je da se istovremeno u širokom opsegu temperature odvijaju oksidacija Bi do Bi_2O_3 što rezultira porastom mase i dekompozicija baznih nitrata Bi do jednostavnijih jedinjenja, koja protiče uz smanjenje mase, a krajnji produkt te dekompozicije je takođe Bi_2O_3. Na osnovu oblika DTG krive, može se zaključiti da je sav Bi (u metalnom i oksidovanom obliku) prešao u Bi_2O_3 već na oko 470ºC.



Slika 4.33. Derivativna TG kriva depozita dobijenog elektrodepozicijom na konstantnoj *j* od 100 mA cm^{-2} (puna linija).

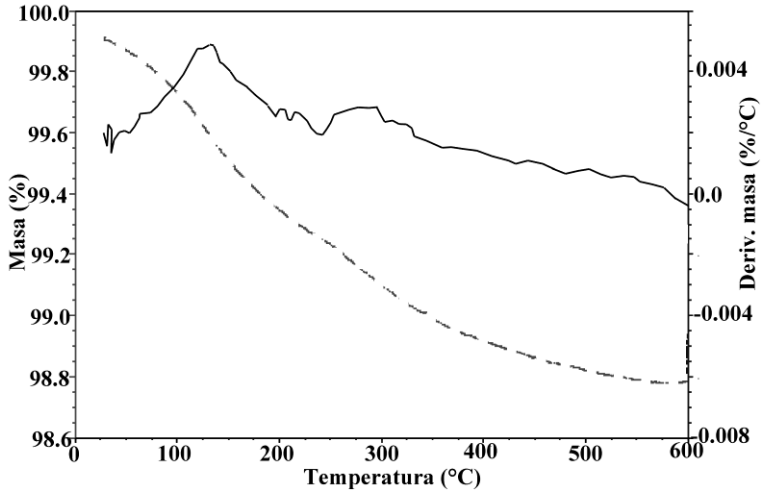
DTG kriva depozita dobijenog na 0,1 V ima nešto drugačiji oblik od krive depozita dobijenog na 100 mA cm^{-2}, iako se glavne promene brzine promene mase po ºC u osnovi javljaju u istim temperaturnim intervalima (slika 4.34.). Mađutim, u ovom slučaju masa depozita opada u čitavom intervalu tokom zagrevanja. Poreklo dva manja, gotovo spojena pika u intervalu 222 - 245ºC se ne može sa sigurnošću utvrditi, ali je najverovatnije da potiče od gubitka kristalne vode nekog od prisutnih hidrata i prelaska istog u niži hidrat. U čitavom intervalu do oko 500ºC se najverovatnije odvija više procesa istovremeno, u osnovi sličnih kao i prethodnog opisanog depozita, a razlika je u odnosu prisutnih količina Bi i oksidovanih vrsta Bi, kao i tačnog hemijskog sastava tih oksidovanih oblika. O sastavu depozita će biti više reči u narednom poglavlju. Uočava se veliki porast brzine promene mase po ºC u intervalu 445 - 503 ºC, a kako se masa smanjuje, najverovatnije je da u ovoj oblasti dominira dekompozicija nekog od baznih nitrata Bi do Bi_2O_3. Na temperaturama višim od 500ºC masa ostaje konstantna, što znači da je sav materijal prešao u stabilan Bi_2O_3 i to putem više različith reakcija, kao i prethodno opisani materijal. Valsiûnas i saradnici (2006) su, ispitujući elektrodepoziciju Bi iz kiselog rastvora cikličnom voltametrijom i TG analizom, došli do zaključka da elektrodepoziciju Bi u određenim uslovima karakteriše istovremeno razelektrisanje Bi^{3+} jona i Bi(III) vrsta koje sadrže O, najverovatnije adsorbovbanih na površini elektrode, što se dešava u ranim fazama formiranja slojeva Bi [Valsiûnas i sar., 2006].

Svi hemijski procesi koji se odvijaju tokom zagrevanja do 600ºC rezultiraju formiranjem Bi_2O_3, bez obzira na početni sastav. U uzorcima koji sadrže elektrodeponovane oksidovane oblike Bi sav marerijal pređe u Bi_2O_3 na nižoj temperaturi nego metalni Bi. Uzrok može biti sama priroda hemijskih reakcija koje se odvijaju u toku zagrevanja na vazduhu, ali i „rastresita", porozna struktura materijala koji sadrže oksidovane oblike Bi, a koja omogućava lakši prodor O do unutrašnjih slojeva, a time i bržu oksidaciju.



Slika 4.34. Derivativna TG kriva depozita dobijenog elektrodepozicijom na konstantnom *E* od 0,1 V (puna linija).

DTG kriva termički tretiranog Bi_2O_3 pokazuje blagi porast promene mase po ºC u oblasti 95 – 160ºC i ovo neznatno smanjenje mase najverovatnij potiče od gubitka adsorbovane vode (slika 4.35.). Nakon toga, praktično nema značajnih, oštrih promena u obliku krive, što ukazuje da nema hemijskih procesa koji bi izazvali značajne promene mase. Masa zagrevanog uzorka blago i gotovo konstantno opada u toku zagrevanja, što, kako je već izloženo, najverovatnije potiče od gubitka O iz rešetke Bi_2O_3. Nakon dostizanja približno 540ºC, prestaje smanjenje mase.



Slika 4.35. Derivativna TG kriva depozita dobijenog elektrodepozicijom na konstantnoj *j* od 30 mA cm^{-2} i termičkim tretmanom na 600ºC (puna linija).

4.2.6. Kristalna struktura elektrosintetisanog materijala – XRD analiza

XRD analizom je utvrđeno da elektrodepozicijom na konstantnoj *j* od 10, 30 i 50 mA cm^{-2} i konstantnom *E* od 0,3 i 0,6 V nastaje čist, monokristalni Bi sa romboedarskom rešetkom. Slika 4.36. A predstavlja tipičan spektar kristalnog metalnog Bi koji se dobija pri navedenim elektrohemijskim parametrima. Dobro definisani, oštri i uski pikovi, od kojih se najintenzivniji javljaju na 27,18°, 37,95°, 39,61° i 48,70° 2θ ukazuju da je dobijeni metal u potpuno kristalnom stanju, odnosno, nije detektovana amorfma faza. Odgovarajuće konstante rešetke elektrodeponovanog Bi iznose: *a* = 5,85 Å, *b* = 8,16 Å i *c* = 7,51 Å, a β ugao 112,977° (ICDD PDF2 01-071-0465). Činjenica da XRD analizom nije detektovana ni jedna oksidovana Bi vrsta, ukazuje da su tragovi O detektovani EDX analizom verovatno fizički vezani za površinu Bi.

XRD spektar depozita dobijenog na konstantnoj *j* od 100 mA cm^{-2} pokazuje da je na ovoj *j* dobijena složena smeša više supstanci (slika 4.36.B). Kristalna faza dominira, ali depozit sadrži i značajan udeo amorfne faze, pa je nemoguće tačno odrediti procentualne udele pojedinih faza, već samo konstatovati da su tri dominantno zastupljene faze metalni Bi (najzastupljeniji) i bazni nitrari, odnosno njihovi dihidrati, formula: $Bi_6(NO_3)_4(OH)_2O_6 \cdot 2H_2O$ ((ICDD PDF2 00-028-0654) i $B_6O_5(OH)_3(NO_3)_5 \cdot 2H_2O$ (ICDD PDF2 00-054-0627). Kristalna struktura

$Bi_6(NO_3)_4(OH)_2O_6 \cdot 2H_2O$ je nepoznata, mada je u literaturi nađeno da jedinjenje ovog i sličnih sastava kristališe monoklinično, sa parametrima rešetke *a*=15,850(3) Å, *b*=14,986(3) Å, *c*=18,230(4) Å, *β*=107,329(17)° [Abdullah i sar., 2012; Henry i sar., 2003]. $B_6O_5(OH)_3(NO_3)_5 \cdot 2H_2O$ ima romboedarsku rešetku. Detektovane su i male količine faza koje bi mogle biti bazni bizmut oksinitrat trihidrat, formule: $Bi_6O_5(OH)_3(NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ ((ICDD PDF2 00-048-0575) i ortorombični Bi_2O_3 ((ICDD PDF2 00-058-0356) (Slika 4.36.C). Ovi nalazi potvrđuju prethodne rezultate dobijene EDX i TG analizom, kao i merenjem mase dobijenog depozita i poređenjem sa teorijskom. Ovime se dalje potvrđuje da se na 100 mA cm^{-2}, uporedo sa redukcijom Bi(III) na katodi redukovao i H^+, što je najverovatnije dovelo do hidrolize Bi(III) usled lokalnog povećanja pH i nastanka baznih nitrata, o čemu je već bilo reči u odeljku 4.2.4. Na katodno izdvajanje gasa H_2 ukazuje i mestimična „mehurasta" struktura ovog depozita. Verovatnije je da su se bazni hidroksi nitrati taložili i fizički vezivali za površinu katode, nego što su sa njom gradili hemijsku vezu, te je ovaj depozit generalno mehanički nestabilan i lako se uklanja sa površine metalnog supstrata.

XRD analiza pokazuje da depozit dobijen na konstantnom *E* od 0,1 V ima sličan sastav kao i depozit dobijen na 100 mA cm^{-2} (slika 4.36.C): detektovane su iste supstance u oba depozita, s tim što je metalni Bi proporcionalno nešto manje zastupljen u depozitu dobijenom na 0,1 V, na šta ukazuju i prethodni rezultati dobijeni EDX analizom (odeljak 4.2.4.). Ovaj depozit takođe sadrži i nešto više $B_6O_5(OH)_3(NO_3)_5 \cdot 2H_2O$. Generalno, u depozitu dominira kristalna struktura, ali i ovde postoji značajna količina amorfne faze i to malo izraženija nego kod depozita dobijenog na 100 mA cm^{-2}, pa je zbog njenog prisustva i u ovom slučaju nemoguće odrediti tačan procentualni sastav svake supstance u depozitu. Uzrok nastanka oksidovanih oblika Bi je najverovatnije isti kao i u prethodno opisanom slučaju.

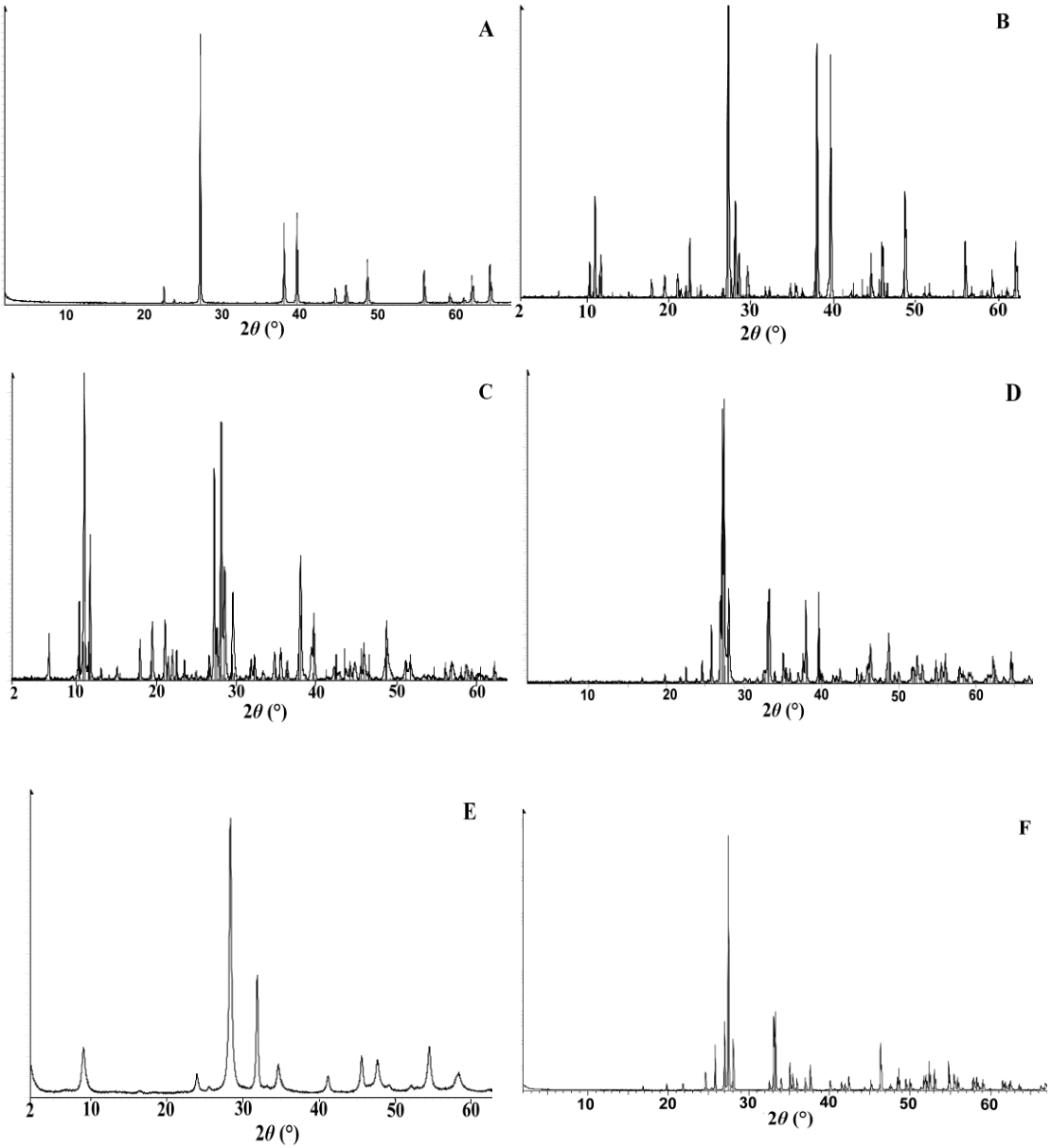
Depozit dobijen na 10, 30 i 50 mA cm^{-2} i konstantnom *E* od 0,3 i 0,6 V nakon termičkog tretmana na 350ºC predstavlja smešu metalnog Bi i Bi_2O_3 različitih kristalnih struktura. Svi ovi XRD spektri su visoko kristalni, sa oštrim, dobro definisanim pikovima. Sastav ovih depozita je u osnovi veom sličan, a na slici 4.35.D je prikazan XRD spektar depozita dobijenog na 30 mA cm^{-2} nakon termičkog tretmana na 350ºC. Serija oštrih, intenzivnih pikova koncentrisanih na 2θ = 27,44° (najintenzivniji pik u spektru), 33,29° i 46,32 ° odgovara monokliničnom ili α-Bi_2O_3

sa konstantama rešetke: a = 5,85 Å, b = 8,16 Å, c = 7,51 Å i uglovima α = 90,0°, β =112,977° i γ = 90,0° (ICDD PDF2 01-071-0465). Monoklinični Bi_2O_3 je dominantna faza u ovom depozitu i zastupljen je sa oko 64%. Značajan je i udeo kristalnog, romoboedarskog Bi, koji je zastupljen sa oko 27%. Pikovi slabijeg intenziteta skoncentrisani na 28,01°, 32,76° and 45,90° potiču od tetragonalnog ili β-Bi_2O_3 sa konstantama rešetke: a = b = 7,74 Å, c = 5,63 Å i uglovima α = 90,0° = β = γ = 90,0° (ICDD PDF2 01-078-1793). Tetragonalni Bi_2O_3 je zastupljen sa oko 8%. Pored ove tri faze, u ovom XRD spektru se javlja i serija pikova veoma slabog intenziteta koji bi se mogli pripisati tragovima tricliničnog ili ω-Bi_2O_3 sa konstantama rešetke: a = 7,27 Å, b = 8,64 Å, c = 11,97 Å, i α, β and γ uglovima: 87,71°, 93,23° i 86,65°, respektivno (ICDD PDF2-00-050-1088). Još nekoliko veoma slabih pikova nije moglo biti identifikovano. Rezultati dobijeni XRD analizom spektara depozita dobijenih u navedenim uslovima i termički tretiranih na 350ºC potvrđuju i dopunjuju rezultate dobijene TG analizom, a to je da se u oblasti između 300 i 500ºC odvija oksidacija elektrodeponovanog metalnog Bi kiseonikom iz vazduha. Na 350ºC već je najveći deo početne količine Bi oksidovan do Bi_2O_3, ali još uvek postoji značajan udeo neoksidovanog Bi.

XRD analiza pokazuje da depoziti dobijeni na 100 mA cm^{-2} i 0,1 V nakon termičkog tretmana na 350ºC imaju veoma sličan sastav. Na slici 4.36.E prikazan je XRD spektar depozita dobijenog na 100 mA cm^{-2}. Ovaj depozit ima relativno mali udeo kristaliničnosti, odnosno, veći udeo amorfne faze, na šta ukazuju široki, slabo defonisani pikovi, koji bi se mogl okarakterisati i kao trake. Pikovi su približno centrirani na vrednostima uglova 2θ na kojima bi mogli da se jave pikovi određenih kristalnih faza Bi_2O_3, ali je teško tačno odrediti sastav i kristalnu strukturu ovog depozita, kao ni njen tačan udeo. Rafinacija ukazuje da bi LVol-IB vrednost za veličinu kristala mogla biti oko 16 nm. Pikovi se nisu podudrili ni sa jednim XRD spektrom iz baze podataka PDF2-2008. Indeksiranje spektra sugeriše da bi materijal mogao imati tetragonalnu kristalnu strukturu sa zapreminom ćelije od 164 $Å^3$ i parametrima a = 3,984 i c = 10,387, mada je neophodno dalje ispitivanje strukture da bi se ovo potvrdilo.

XRD spektri depozita dobijenih na svakoj od ispitanih vrednosti konstantne j i konstantnog E i termički tretiranih na 600ºC su u osnovi identični i sastoje se od uskih, oštrih i vrlo dobro definisanih pikova velikog intenziteta koji potiču od α-

Bi_2O_3, a tipičan XRD spektar je prikazan na slici 4.36.F. Nakon termičkog tretmanana 600ºC dobija se praktično potpuno kristalni α-Bi_2O_3, bez obzira na početni sastav depozita i to je jedina faza detektovana u materijalu tretiranom na 600ºC. Rezultati su mahom u skladu sa podacima iz literature, prema kojima se termičkim tretmanom u opsegu 500 - 600 ºC, bez obzira na prekursore i prethodni postupak sinteze, takođe dobija α-Bi_2O_3 [Salazar-Pérez i sar., 2005; Gotić i sar., 2007; Wu i sar., 2013]; α-Bi_2O_3 se često dobija i tretmanom i na nižim temperaturama [Ma i sar., 2010; Monnerau i sar., 2003]. Ipak, prema nekim podacima, i u temperaturnom opsegu između 500 i 600ºC se može dobiti β-Bi_2O_3 ili smeša α-Bi_2O_3 i β-Bi_2O_3 [Wang i sar., 2009; Ismail, 2006].



Slika 4.36. XRD spektri depozita dobijenih elektrodepozicijom na: konstantnoj *j* od A) 30 mA cm^{-2}; B) 100 mA cm^{-2} i C) konstantnom *E* od 0,1 V; konstantnoj *j* od D) 30 mA cm^{-2} i E) 100 mA cm^{-2} nakon kalcinacije na 350 ºC i F) konstantnoj *j* od 30 mA cm^{-2} nakon kalcinacije na 600 ºC.

Generalno, u uslovima nižih gustina struje i viših katodnih potencijala, kada se elektrohemijske reakcije odvijaju sporije, na katodi se izdavajaju monokristali Bi sa romboedarskom rešetkom. Na višim gustinama struje i nižim potencijalima, kada su uslovi sinteze manje kontrolisani, pored elektrokristalizacije Bi, dolazi i do hemijske sinteze baznih Bi nitrata različitih hemijskih struktura i stepena hidratacije i nešto

Bi_2O_3, najverovatnije hidrolizom iz ranije navedenih razloga, sa značajnim udelom amorfne faze. Zagrevanjem u struji vazduha, kristali Bi oksiduju do Bi_2O_3 uglavnom između 300 i 500ºC, kada dolazi do narušavanja i „otvaranja" romboedarske rešetke i prelaska u stabilnu monokliničnu strukturu, verovatno preko metastabilne tetragonalne, kao prelaznog stanja, koja se u ovom sistemu evidentno kratko zadržava, na šta ukazuju XRD spektri depozita termički tretiranog na 350 i 600 ºC. Nakon tretmana na 600ºC sav materijal trajno zadržava monokliničnu strukturu. Materijal u celom temperaturnom opsegu zadržava kristalnu strukturu. Kod depozita koji sadrži metalni Bi i bazne hidroksi nitrate Bi dolazi do oksidacije Bi kiseonikom iz vazduha i termičkog razlaganja baznih nitrata do oksida, verovatno uz oslobađanje oksida N. Ne može se tačno reći u kom temperaturnom opsegu započinje nastanak Bi_2O_3, jer se ovde radi o više različith reakcija koje vode ka nastanku istog proizvoda, koji u krajnjem slučaju takođe predstavlja monoklinični Bi_2O_3. Kristali α-Bi_2O_3 nastaju preko prelaznog stanja koje je verovatno tetragonalni Bi_2O_3, ali sadrži i visok % amorfne faze.

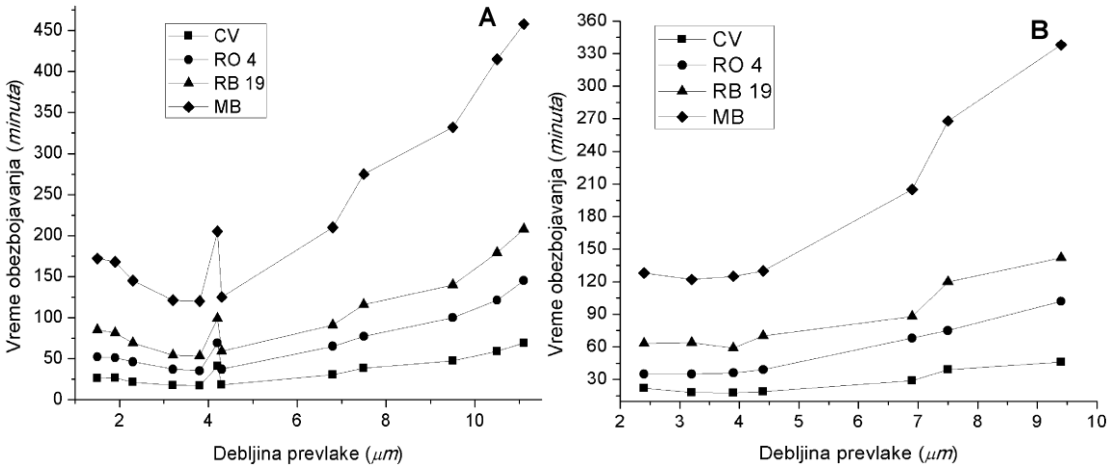
4.3. Primena Bi_2O_3 anode za elektrohemijsku oksidativnu razgradnju boja

4.3.1. Efikasnost anoda sa Bi_2O_3 prevlakama za uklanjanje boja iz vode i izbor optimalne Bi_2O_3 anode

Ispitana je elektrohemijska stabilnost anoda koje su u prethodnim ispitivanjima ispoljile dovoljnu mehaničku stabilnost. To su anode dobijene elektrodepoziciojm na Ti na konstantnoj *j* od 10 mA cm^{-2} u toku 30, 45, 60 i 90 minuta i od 30 mA cm^{-2} u toku 5, 10, 15 i 30 minuta i na konstantnom *E* od 0,6 V u toku 3, 4, 5 i 10 minuta. Na nerđajućem čeliku mehanički stabilne su bile anode dobijene elektrodepoziciojm na Ti na konstantnoj *j* od 10 mA cm^{-2} u toku 30, 45 i 60 minuta i od 30 mA cm^{-2} u toku 5, 10 i 15 minuta i na konstantnom *E* od 0,6 V u toku 3, 4, 5 i 10 minuta. Nakon 4 h elektrohemijskog tretmana opisanog u odeljku 3.2.6. u rastvoru u kojem su bile uronjene anode dobijene elektrodepozicijom na nerđajućem čeliku na: 10 mA cm^{-2} u

toku 30 minuta, 30 mA cm^{-2} u toku 5 minuta i 0,6 V u toku 3 minuta, detektovani su tragovi Fe, a nakon još 4 h istog tretmana pored Fe, detektovan je i Bi, nakon što su posle prekida dovoda struje vađenja elektroda rastvori zakiseljeni do pH 2. Uzrok pojave katjona Fe, a potom i Bi u rastvorima je najverovatnije suviše visoka poroznost pomenutih prevlaka nakon termičkog tretmanana, zbog čega je H_2O_2 došao u kontakt sa nepokrivenim delovima čelika i oksidovao Fe iz legure pod dejstvom anodne struje relativno vikoke gustine. Kada je površina legure jednom narušena, to je uzrokovalo i nestabilnost Bi_2O_3 prevlake u neposrednoj okolini tih oštećenja, pa je nešto Bi_2O_3 „otpalo“ sa površine i fizičkim putem dospelo u rastvor. Dodatkom kiseline, taj Bi_2O_3 se rastvorio i detektovan je u pomenutim rastvorima. Iako su koncentracije Fe i Bi bile veoma niske, ove anode su odbačene kao elektrohemijski nestabilne i na njima nisu vršena ispitivanja primene. U rastvorima u kojima su bile uronjene ostale mehanički stabilne anode nisu detektovani sastavni elementi površina tih anoda (Fe, Ti, Bi) nakon više ponovljenih eksperimenata ispitivanja elektrohemijske stabilnosti. Ovo ukazuje da nije došlo do anodnog rastvaranja ili bilo kakvog drugog oštećenja anoda, odnosno, da su anode ispoljile zadovoljavajuću elektrohemijsku stabilnost u uslovima oksidacije boja. Na ovim, mehanički i elektrohemijski stabilnim anodama vršena su ispitivanja primene u elektrohemijskoj oksidativnoj razgradnji boja.

Početna koncentracija boja RO4, RO 16, RR 2, RB 19 i MB se nije promenila u prisustvu 10 mmol dm^{-3} H_2O_2 na dnevnoj svetlosti i u mraku u toku 48 h. CV sporo reaguje sa H_2O_2 na svetlosti i nakon 15 h u prisustvu H_2O_2 njen vodeni rastvor je bio gotovo obezbojen. I pored ove reakcije, eksperimenti generalno potvrđuju veliku stabilnost sintetičkih organskih boja u prisustvu oksidanasa kao što je H_2O_2. Pokazalo se da H_2O_2 ne može da oksiduje navedene boje, sem u slučaju CV.



Slika 4.37. Zavisnost vremena obezbojavanja od debljine anoda baziranih na prevlakama Bi_2O_3 na A) Ti i B) nerđajućem čeliku ((C_{0b} = 0,08 mmol dm^{-3}, j =40 mA cm^{-2} (CV, RO 4, RB 19) i 50 mA cm^{-2} (MB), C_0 (H_2O_2) = C_0 (Na_2SO_4) = 10 mmol dm^{-3}, pH 7.0 ± 0,1, T = 20 ± 0,2°C).

Vreme elektrohemijskog obezbojavanja rastvora boja u prisustvu peroksida na ispitanim Bi_2O_3 anodama uglavnom opada sa porastom debljine Bi_2O_3 prevlake, na sličan način za obe vrste metalnog supstrata (slika 4.37.) Najverovatniji uzrok ove pojave je smanjenje provodljivosti, tj. porast električne otpornosti usled porasta sloja Bi_2O_3 koji ima manju provodljivost od metalnih supstrata. Najkraća vremena obezbojavanja, tj. najveća efiksnost je registrovana na anodama debljine do približno 4,5 μm. Izuzetak je anoda dobijena elektrodepozicijom na Ti na 10 mA cm^{-2} u toku 30 minuta, čija debljina iznosi 4,2 μm, a čije vreme obezbojavanja je znatno veće nego kod ostalih anoda slične debljine prevlake. Razlog bi mogao biti sama struktura ove anode, tj. nedovoljno kompaktno pakovanje agregata Bi_2O_3 nakon termičkog tretmanana, koje ostavlja izvestan nepokriveni deo površine Ti (slika 4.12.). Tokom elektrolize ovaj nepokriveni deo površine Ti dolazi u kontakt sa rastvorom i odvija se njegova anodna oksidacija do TiO_2. Pošto nema električne provodljivosti kroz ovaj sloj TiO_2, smanjuje se i aktivnost ove anode. Slična pojava je uočena i kod anoda dobijenih na Ti debljina manjih od 2 μm, a uzrok je verovatno isti kao i kod opisane anode. Na anodama dobijenim na nerđajućem čeliku nije uočena pojava smanjenje aktivnosti kod anoda sa tanjom prevlakom, ali su u ovom slučaju anode kod kojih je utvrđena nedovoljna pokrivenost površine na osnovu prisustva Fe i Bi nakon

ispitivanja elektrohemijske stabilnosti odbačene pre eksperimenata sa obezbojavanjem.

U oblasti debljina prevlaka do oko 7 μm vremena obezbojavanja počinju blago da rastu, a daljim porastom debljina prevlaka porast vremena obezbojavanja je sve izraženiji. Uočava se da je trend smanjenja efikasnosti anoda, tj. porasta vremena obezbojavanja sličan za sve četiri ispitane boje: trifenilmetansku CV, reaktivnu azo RO 4, antrahinonsku RB i fenotiazinsku MB. Ovo ukazuje da se na anodama ne odvija neka specifična reakcija sa pojedinačnim bojama, već da sve boje oksiduju istim mehanizmom, što će biti detaljnije ispitano. Porast vremena obezbojavanja sa porastom debljine prevlaka je nešto izraženiji kod MB nego kod ostalih boja, pa nije isključeno da je tokom vremena tretmana dužih od 3 h ipak došlo i do izvesne sorpcije boje na površini anode koja je prekrila aktivna mesta i time dodadtno usporila elektrohemijsku reakciju. Vremena obezbojvanja su veoma slična za obe vste metalnog supstrata, što znači da sama vrsta supstrata ne utiče ni na efikasnost anoda. Vremena obezbojavanja rastu u nizu: CV < RO 4 < RB 19 < MB, što je posledica različite molekulske strukture boja, koja uslovljava i različitu stabilnost molekula pojedinačnih boja [Zollinger, 2003].

Na osnovu rezultata ispitivanja efikasnosti sintetisanih Bi_2O_3 anoda, imajući u vidu i kriterijume kao što su: mehanička i elektrohemijska stabilnost i jednostavnost i brzina pripreme anode, izvršen je izbor najbolje anode. Među mehanički i elektrohemijski stabilnim anodama koje su ispoljile i najveću efikasnost uklanjanja boja, kao najkraće vreme obezbojavanja, izbor je sužen na anode dobijene na Ti, jer Ti generalno ima veću mehaničku i elektrohemijsku stabilnost od nerđajućeg čelika. Pored toga, same Bi_2O_3 anode dobijene na Ti supstratu ispoljile su u celini veću mehaničku i elektrohemijsku stabilnost u uslovima elektrohemijske oksidativne degradacije boja (dobijeno je više mehanički i elektrohemijski stabilnih anoda na Ti nego na čeliku). Među najefikasnijim Ti anodama, izabrana je anoda čija je sinteza bila najbrža i najjednostavnija. To je anoda dobijena elektrodepozicijom na konstantnoj *j* od 30 mA cm^{-2} u trajanju od 10 minuta i termičkim tretmanom na 600°C u trajanju od 90 miunta. Ova anoda je mehanički i elektrohemijski stabilna u uslovima oksidacije boja i pripada grupi sa najvećom efikasnošću. Pored toga, priprema se elektrodepozicijom na konstantnoj *j*, u jednostavnom, dvoelektrodnom sistemu, koji omogućuje i

upotrebu jednostavne i jeftine aparature. Elektrodepozicija traje relativno kratko. Sve navedeno čini ovaj postupak pripreme obećavajućim i moguće primenljivim i na većem, industrijskom nivou.

Anoda dobijena elektrodepozicijom na konstantnoj *j* od 30 mA cm^{-2} u trajanju od 10 minuta i termičkim tretmanom na 600°C u trajanju od 90 miunta je usvojena kao najbolja za primenu opisanu u ovoj disertaciji i eksperimenti optimizacije parametara elektrohemijske oksidativne degradacije boja su rađeni upotrebom ove anode.

4.3.2. Optimizacija parametara elektrohemijske oksidativne degradacije boja na Bi_2O_3 anodi

Elektrohemijska degradacija boja na Bi_2O_3 anodi bez prisustva H_2O_2 se odvijala veoma sporo. Nakon 2 h elektrolize vodenih rastvora boja koncentracija 0,08 mmol dm^{-3} na j = 40 mA cm^{-2} uklonjeno je svega 10, 11, 9, 8, 5 i 1% početne konceltracije boja CV, RO 4, RO 16, RR 2, RB 19 i MB. Moguće je da se ova reakcija odvijala putem direktne oksidacije boja na anodi pod dejstvom visokog potencijala. Ova reakcija je veoma spora zbog velike stabilnosti molekula boja [Martı´nez-Huitle, 2009]. Druga mogućnost je da su boje oksidovane indirektno, putem „aktivnog O“, kao što je hidroksi radikal •OH, koji je u ovom slučaju elektrogenerisan oksidacijom vode na anodi. I ova reakcija je spora, zato što je koncentracija •OH radikala koja se generiše iz vode mahom niska, pa je potrebno ili dugo vreme oksidacije ili visoke gustine struje da bi se postiglo zadovoljavajuće uklanjanje boje [Zhang i sar., 2010; Brillas i sar., 1998; Socha i sar., 2006]. U prisustvu 10 mmol dm^{-3} vodeni rastvori boja CV, RO 4, RO 16, RR 2, RB 19 i MB su pri istim uslovima obezbojeni za oko 17, 30, 35, 35, 53 i 125 minuta, respektivno, što ukazije da su boje oksidovane indirektno, dejstvom •OH radikala elektrogenerisanog iz H_2O_2. Moguće je da je i ovom slučaju došlo do izvesne direktne oksidacije boja na anodi, ali zbog veoma male brzine te reakcije u odnosu na indirektnu oksidaciju •OH radikalom, uticaj eventualne direktne oksidacije je za ovaj sistem u celini zanemarljiv.

4.3.2.1. Uticaj gustine struje na vreme elektrohemijske oksidativne degradacije boja

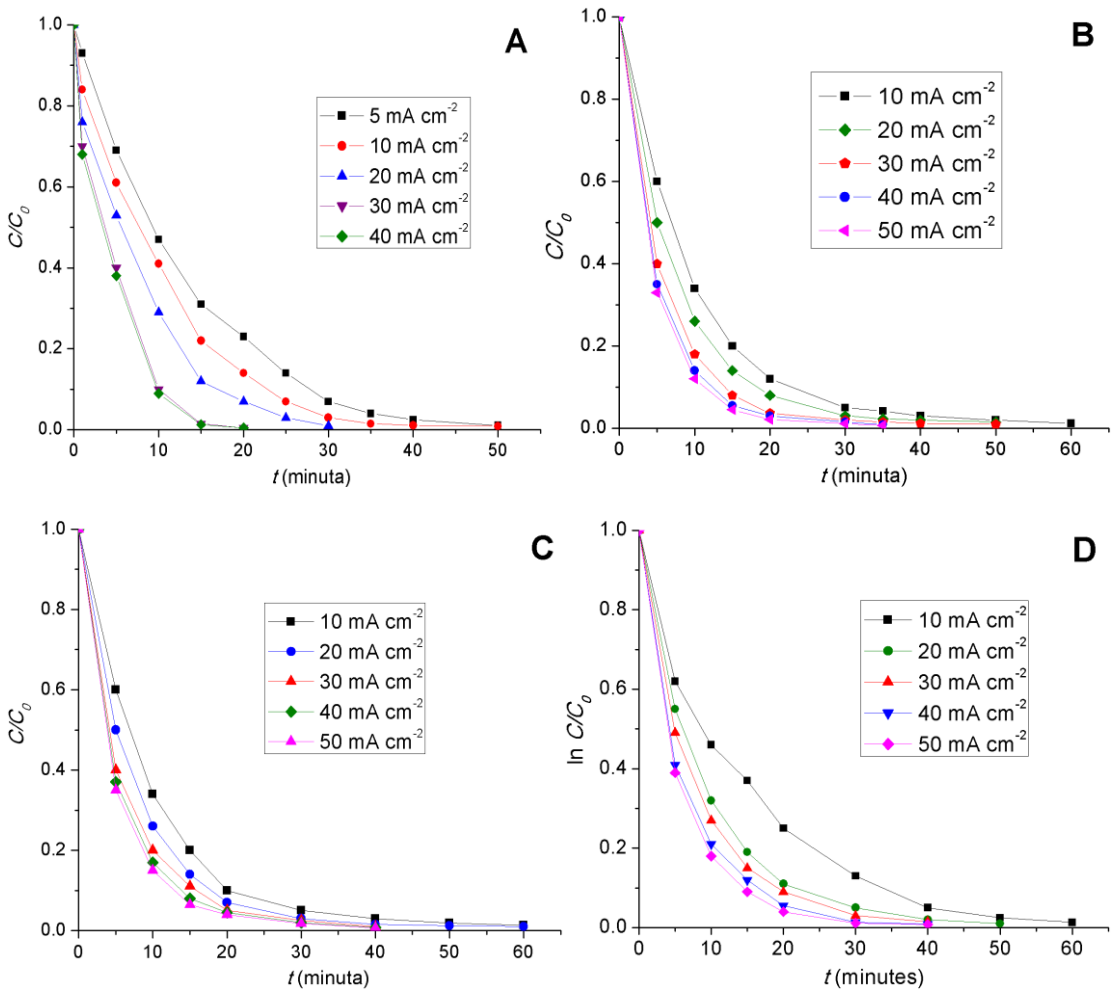
Gustina struje *j* ima veliki uticaj na brzinu elektrohemijske oksidativne degradacije boja, budući da se pod dejstvom električne struje u rastvoru oksiduje H_2O_2 uz

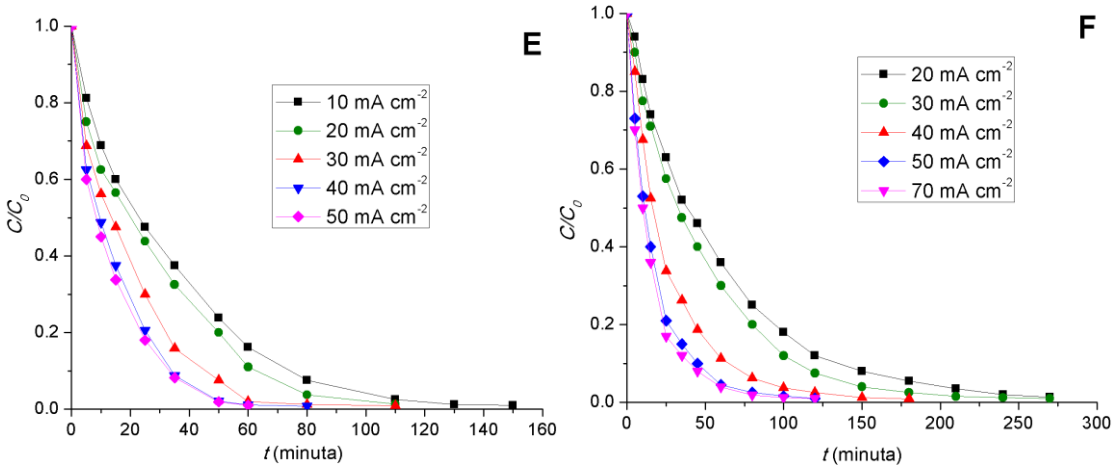
nastanak •OH radikala, čijim dejstvom se dalje oksiduje molekul boje. Pri višim vrednostima j treba očekivati intenzivnije razlganje peroksida uz nastanak •OH radikala, odnosno veću koncentraciju •OH radikala, pa time i bržu razgradnju boje.

Potpuno obezbojavanje svake od ispitanih boja je postignuto pod dejstvom svake od primenjenih *j*, ali tokom različith vremena (slika 4.38.). Porastom *j* smanjuje se vreme obezbojavanja, tj. povećava se efikasnost procesa, ali samo do određene vrednosti *j*, kada se približno postiže maksimalna brzina elektrohemijske reakcije i dalji porast *j* nema uticaja na brzinu reakcije. Ta granična vrednost primenjene *j* zavisi od same molekulske strukture boje, tj. stabilnosti određene hromofore prema oksidaciji. U slučaju CV, relativno brzo potpuno obezbojavanje se može postići već na 5 mA cm^{-2} i vreme tog obezbojavanja iznosi oko 50 mnuta. (slika 4.38. A). Daljim porastom *j* na 10 i 20 mA cm^{-2} brzina obezbojavanja značajno raste, tj. vreme obezbojavanja opada i to približno ravnomerno, da bi na 30 mA cm^{-2} dostiglo svoj minimum od oko 17 minuta. Daljim porastom *j* na 40 mA cm^{-2} ne postiže se značajno smanjenje vremena obezbojavanja, pa je *j* od 30 mA cm^{-2} uzeta kao optimalna *j* za elektrohemijsku oksidaciju CV u opisanom sistemu. U slučaju boja koje poseduju azo grupu kao hromoforu (RO 4, RO 16 i RR 2), vreme obezbojavanja takođe opada sa porastom j (slika 4.38. B, C i D). Kod ovih boja, značajnija oksidacija počinje tek na 10 mA cm^{-2} i za potpuno obezbojavanje je potrebno oko 60 minuta. Sa porastom j do 40 mA cm^{-2} brzina obezbojavanja značajno raste i na toj *j* iznosi između 30 i 35 minuta. Daljim porastom *j* na 50 mA cm^{-2} nema značajnijeg smanjenja vremena obezbojavanja, pa je optimalna *j* za ovaj proces za ove tri boje 40 mA cm^{-2}. Sve tri azo boje se na datim *j* obezbojavaju za približno isto vreme. Uticaj *j* na tok oksidacije ima veoma sličan uticaj za RO 4 i RO 16, dok kod RR 2 postoji značajna razlika u procentu postignutog obezbojenja u toku datog vremena na 10 i 20 mA cm^{-2}. Ipak, vremena potpunog obezbojenja su slična kao i kod ostale dve boje. Oksidacija boje RB 19 je na 10 mA cm^{-2} prilično spora i za potpuno obezbojavanja je potrebno oko 150 minuta (slika 4.38. E). Na 20 mA cm^{-2} obezbojavanje se odvija brže nego na 10 mA cm^{-2}, ali je i ta reakcija relativno spora. Boja RB 19 se teže oksiduje od prethodnih i gustine struje do 20 mA cm^{-2} su niske da bi došlo do značajno brže oksidacije. Tek na 30 mA cm^{-2} dolazi do značajnijeg porasta brzine obezbojavanja, koja na toj *j* iznosi oko 90 minuta. Daljim povećanjem na 40 mA cm^{-2}, potpuno obezbojavanje se postiže za oko 53 minuta. Daljim povećanjem *j* na 50 mA cm^{-2} praktično nema daljeg smanjenja

vremena obezbojavanja, pa optimalna *j* i za oksidaciju RB 19 iznosi 40 mA cm^{-2}. Oksidacija MB u opisanom sistemu se odvija najsporije i značajnije kratko vreme obezbojavanja se postiže tek na 20 mA cm^{-2} i znosi oko 270 minuta, što je prilično dugo za elektrohemijsku oksidaciju •OH radikalom (slika 4.38. F). Porastom *j* na 30 mA cm^{-2}, vreme obezbojavanja se skraćuje, ali se značajnije skraćenje vremena obezbojavanja uočava tek na 40 mA cm^{-2} kada to vreme iznosi oko 170 minuta. Povećanjem *j* na 50 mA cm^{-2} postiže se minimalno vreme obezbojavanja koje iznosi oko 125 minuta. Daljim povećanjem *j* na 70 mA cm^{-2} praktično nema daljeg smanjenja vremena obezbojavanja, pa optimalna *j* i za oksidaciju RB 19 iznosi 50 mA cm^{-2}.

Iz datih rezultata se vidi da za CV *j* ima najveći uticaj u oblasti od 5 do 30 mA cm^{-2}, za RO 4, RO 16, RR 2 i RB 19 od 20 do 40 mA cm^{-2}, a za MB od 30 do 50 mA cm^{-2}, što je odraz različite stabilnosti hromofora ispitivanih boja.





Slika 4.38. Uticaj gustine struje *j* na vreme degradacije boja A) CV, B) RO 4, C) RO 16, D) RR 2, E) RB 19 i F) MB (C_{0b} = 0,08 mmol dm^{-3}, C_0 (H_2O_2) = C_0 (Na_2SO_4) = 10 mmol dm^{-3}, pH 7.0 ± 0.1, T = 20 ± 0,2°C).

4.3.2.2. Uticaj koncentracije H_2O_2 na vreme elektrohemijske oksidativne degradacije boja

Koncentracija H_2O_2 je veoma važan faktor u procesu elektrohemijske oksidativne degradacije boja, budući da je elektrohemijska oksidacija H_2O_2 izvor •OH radikala, koji oksiduju molekul boje.

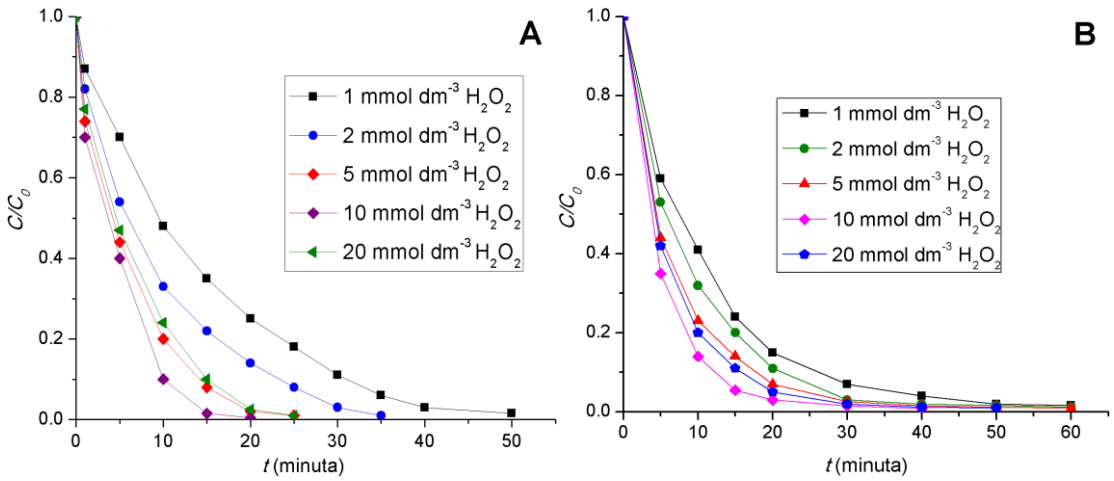
Brzina obezbojavanja svih boja raste sa porastom koncentracije H_2O_2 u koncentracionom opsegu od 1 do 10 mmol dm^{-3} H_2O_2, zbog srazmernog porasta koncentracije •OH radikala koji reaguje sa molekulom boje (slika 4.39.). Koncentracija H_2O_2 ima nešto veći uticaj na oksidaciju CV u odnosu na ostale boje, a mogući razlog je što CV do izvesne mere reaguje i sa samim H_2O_2. Ipak, oksidacija H_2O_2 je veoma spora u odnosu na oksidaciju elektrogenerisanim •OH radikalom, pa se u suštini odvija kao i kod ostalih boja, kod kojih je trend smanjenja vremena obezbojavanja sa porastom koncentracije H_2O_2 u osnovi isti. U prisustvu 1 mmol dm^{-3} H_2O_2 vremena obezbojavanja za CV, RO 4, RO 16, RR 2, RB 19 i MB iznose približno 55, 60, 60, 65, 160 i 270 minuta, respektivno. Porastom koncentracije perokisda vremena se smanjuju približno ravnomerno kod svih boja i u prisustvu 10 mmol dm^{-3} H_2O_2 dostižu minimalne vrednosti, koje su jednake vrednostima datim u odeljku 4.3.2.1. Porastom koncentracije peroksida na 20 mmol dm^{-3}, dolazi do blagog porasta vremena obezbojavanja u odnosu na vrednosti u prisustvu 10 mmol dm^{-3}

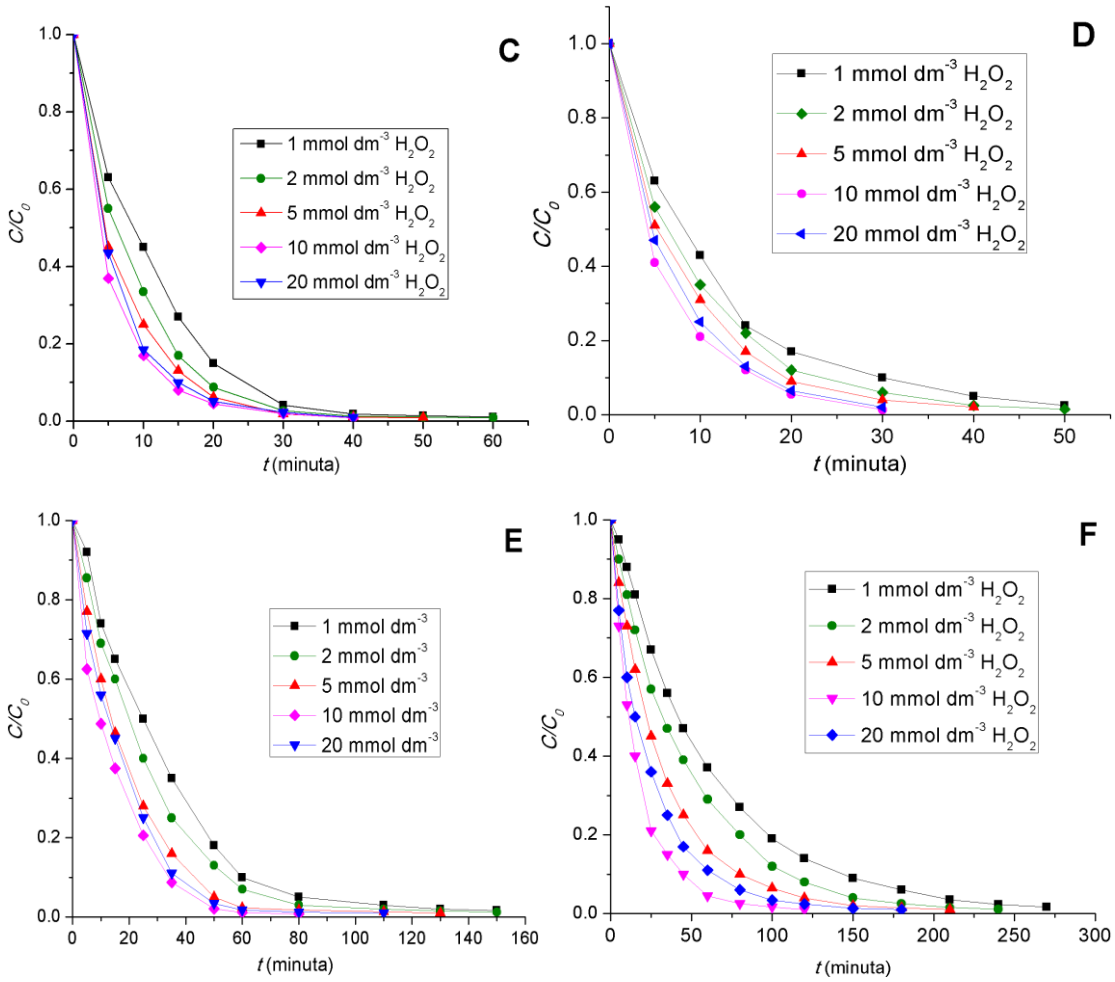
H_2O_2, što u slučaju peroksida znači da je došlo do smanjenja koncentracije •OH radikala u sistemu. Do tog smanjenja dolazi kada je koncentracija H_2O_2 u rastvoru relativno visoka, pa nastali •OH radikali počinju da reaguju sa viškom H_2O_2 uz nastanak hidroperoksil radikala, HO_2• prema jednačini:

$$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow H_2O + HO_2\bullet \qquad (4.3\text{-}1)$$

Hidroperoksil radikal HO_2• je mnogo manje reaktivan od •OH radikala, što rezultira smanjenjem brzine oksidacije boje, odnosno, povećanjem vremena obezbojavanja, jer se smanjuje raspoloživa količina •OH radikala koja bi reagovala s molekulom boje, a nastali radikal HO_2• najverovatnije nije dovoljno jak oksidans da bi oksidovao stabilne hromofore u molekulu boja. Ova pojava je detektovana i u drugim reakcijama u kojima učestvuje •OH radikal generisan iz H_2O_2 [Mitrović i sar., 2012] i u ovom slučaju predstavlja još jednu potvrdu da se oksidacija boja odvija indirektno, putem elektrogenerisanog •OH radikala.

Optimalna koncentracija H_2O_2 za proces elektrohemijske oksidativne degradacije boja iznosi 10 mmol dm^{-3}.





Slika 4.39. Uticaj koncentracije H_2O_2 na vreme degradacije boja A) CV, B) RO 4, C) RO 16, D) RR 2, E) RB 19 i F) MB (C_{0b} = 0,08 mmol dm^{-3}, j = 30 mA cm^{-2} (CV), 40 mA cm^{-2} (RO 4, RO 16, RR 2 i RB 19) i 50 mA cm^{-2} (MB), C_0 (Na_2SO_4) = 10 mmol dm^{-3}, pH 7.0 ± 0,1, T = 20 ± 0,2°C).

4.3.2.3. Uticaj koncentracije pomoćnog elektrolita na vreme elektrohemijske oksidativne degradacije boja

Pomoćni elektrolit Na_2SO_4 u reakcijama elektrohemijske oksidativne degradacije boja na Bi_2O_3 anodi u prusustvu peroksida služi samo da obezbedi dovoljnu električnu provodljivost rastvora, pošto je izvor •OH radikala peroksid. Međutim, verovatno je da u ovom sistemu tokom elektrolize nastaje i izvesna količina •OH radikala putem anodne oksidacije Na_2SO_4, ali je na osnovu rezultata ispitivanja brzine elektrohemijskih reakcija obezbojavanja bez prisusutva peroksida jasno je da je ta količina •OH radikala veoma mala i zanemarljiva u odnosu na količinu koja se generiše iz peroksida. Ipak, koncentracija Na_2SO_4 ima uticaj na brzinu, to jest vreme

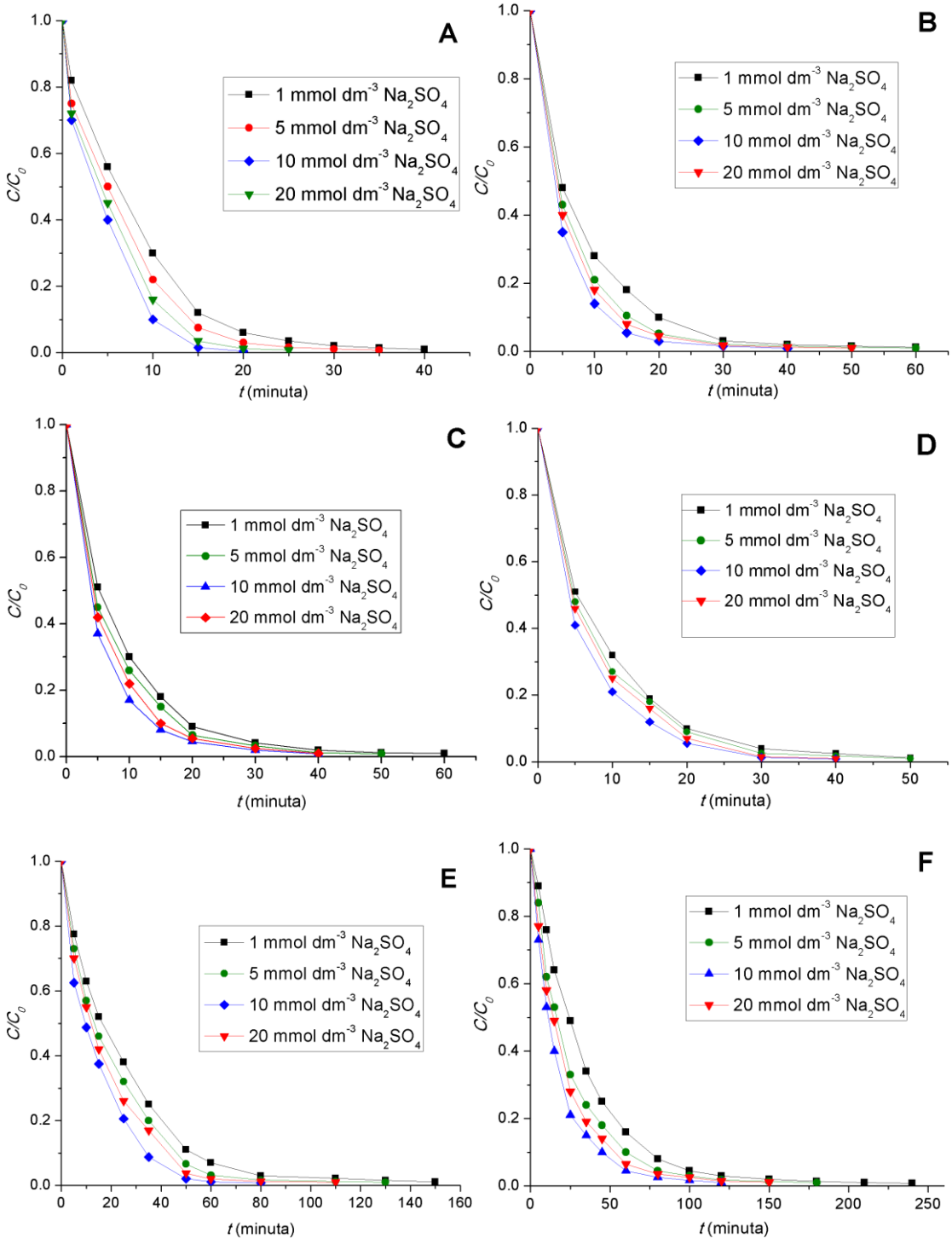
obezbojavanja u elektrohemijskim reakcijama (slika 4.40.). Minimalna koncentracija Na_2SO_4 pri kojoj se značajnije ubrzava obezbojavanje iznosi 1 mmol dm^{-3}. Ova koncentracija osetno povećava provodljivost rastvora, čime se olakšava transport naelektrisanja.

U prisustvu 1 mmol dm^{-3} Na_2SO_4 vreme obezbojavanja za CV, RO 4, RO 16, RR 2, RB 19 i MB iznosi približno 40, 65, 60, 60, 150 i 220 minuta, respektivno. Porastom koncentracije Na_2SO_4 vreme obezbojavanja se šrilično ravnomerno smanjuje na sličan način kod svih boja i dostiže minimalnu vrednost kada koncentracija Na_2SO_4 iznosi 10 mmol dm^{-3} (minimalna vremena obezbojavanja koja se dobijaju sa ovom koncentracijom Na_2SO_4 su data u odeljku 4.3.2.1.). Daljim porastom koncentracije Na_2SO_4 na 20 mmol dm^{-3} dolazi do blagog porasta vremena obezbojavanja, tj. do smanjenja brzine procesa. Do ovog smanjenja brzine obezbojavanja najverovatnije dolazi zbog toga što i joni SO_4^{2-} mogu reagovati sa •OH radikalom, pri čemu nastaje neorganski radikal $SO_4^{\bullet-}$, prema jednačini:

$$SO_4^{2-} + \bullet OH \rightarrow SO_4^{\bullet-} + OH^- \qquad (4.3\text{-}2)$$

Neorganski radikali su generalno mnogo manje reaktivni od •OH radikala praktično ne učestvuju u oksidaciji boje [Fadaei i sar., 2009]. Štaviše, na ovaj način dolazi do kompeticije između SO_4^{2-} i molekula boje, odnosno smanjuje se količina raspoloživih •OH radikala za oksidaciju boje, pa se time i brzina reakcije usporava, odnosno raste vreme obezbojavanja.

Kod svih ispitanih boja minimalno vreme obezbojavanja je postignuto u prisustvu 10 mmol dm^{-3} Na_2SO_4. Uočava se da Na_2SO_4 generalno ima nešto manji uticaj na vreme obezbojavanja nego što to imaju gustina struje i koncentracija peroksida.



Slika 4.40. Uticaj koncentracije Na_2SO_4 na vreme degradacije boja A) CV, B) RO 4, C) RO 16, D) RR 2, E) RB 19 i F) MB (C_{0b} = 0,08 mmol dm^{-3} , j = 30 mA cm^{-2} (CV), 40 mA cm^{-2} (RO 4, RO 16, RR 2 i RB 19) i 50 mA cm^{-2} (MB), C_0 (H_2O_2) = 10 mmol dm^{-3}, pH 7.0 ± 0,1, T = 20 ± 0,2°C).

4.3.2.4. Uticaj pH na vreme elektrohemijske oksidativne degradacije boja

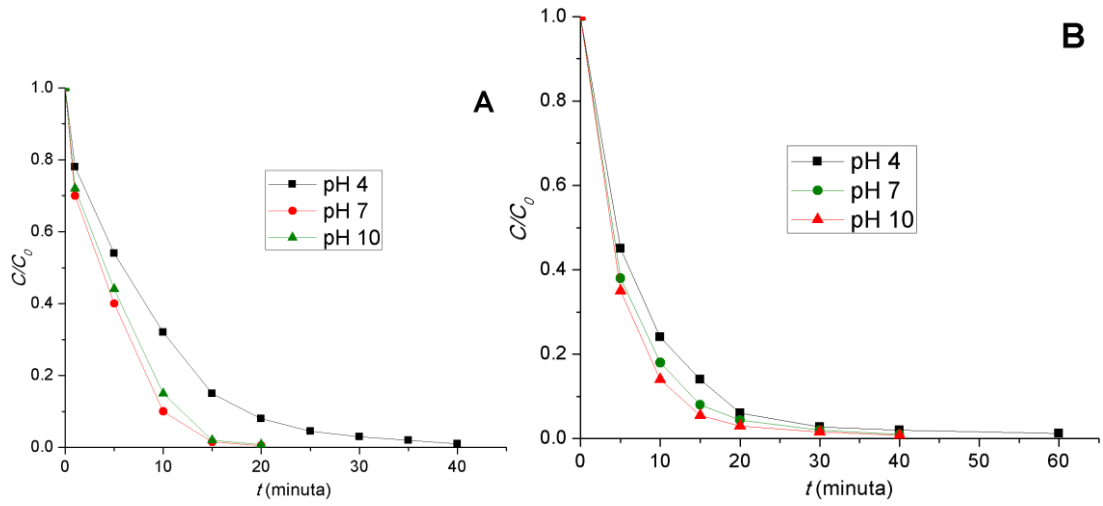
Opseg pH u kome je ispitivana brzina, odnosno vreme degradacije boja, izabran je tako da obuhvata pH vrednosti na kojima se u industriji vrši bojenje [Aspland 1997]. Uticaj pH se donekle razlikuje kod pojedinačnih ispitanih boja (slika 4.41.), ali postoji i dosta sličnosti kod određenih boja. Za boju CV najduže vreme obezbojavanja je registrovano u slabo kiseloj sredini i iznosi približno 43 minuta (slika 4.41. A). Znatno kraće vreme obezbojavanja je postignuto na pH 7 i iznosi približno 17 minuta i daljim porastom pH do 10 vreme obezbojavanja se više nije menjalo. U slučaju boja RO 4, RO 16, RR 2 i RB 19 pH ima nešto manji uticaj na vreme obezbojavanja (slika 4.41. B - E). U osnovi, brzina obezbojavanja se menja na sličan način sa promenom pH, s tim što su odgovarajuća vremena obezbojavanja kod navedenih boja neznatno kraća na pH 10 nego na pH 7. Najduže vreme obezbojavanja RO 4, RO 16, RR 2 i RB 19 je registrovano na pH 4 i iznosi približno 60, 63, 60 i 150 minuta, respektivno. Na pH 7 su ta vremena znatno kraća i iznose približno 30, 30, 35 i 53 minuta, respektivno, dok se daljim porastom pH na 10 samo neznatno skraćuju na približno 28, 29, 30 i 140 minuta, respektivno. Uticaj pH na vreme obezbojavanja MB se neznatno razlikuje od uticaja na vreme obezbojavanja ostalih boja. Najduže vreme obezbojavanja registrovano je takođe na pH 4 i iznosi približno 240 minuta (slika 4.41 F). Pomeranjem pH ka neutralnoj oblasti vreme obezbojavanja se značajno skraćuje i iznosi približno 125 i 130 minuta na pH 7 i 10, respektivno, što znači da je brzina obezbojavanja samo neznatno povećana na pH 10. Dobijeni rezultati su uglavnom u saglasnosti sa rezultatima koje su dobili drugi autori ispitujući uticaj pH na brzinu degradacije pomenutih boja u kojoj učestvuje •OH radikal [Zhang i sar., 2010; Mitrović i sar., 2010; Salih i sar., 2014; Radović i sar., 2012].

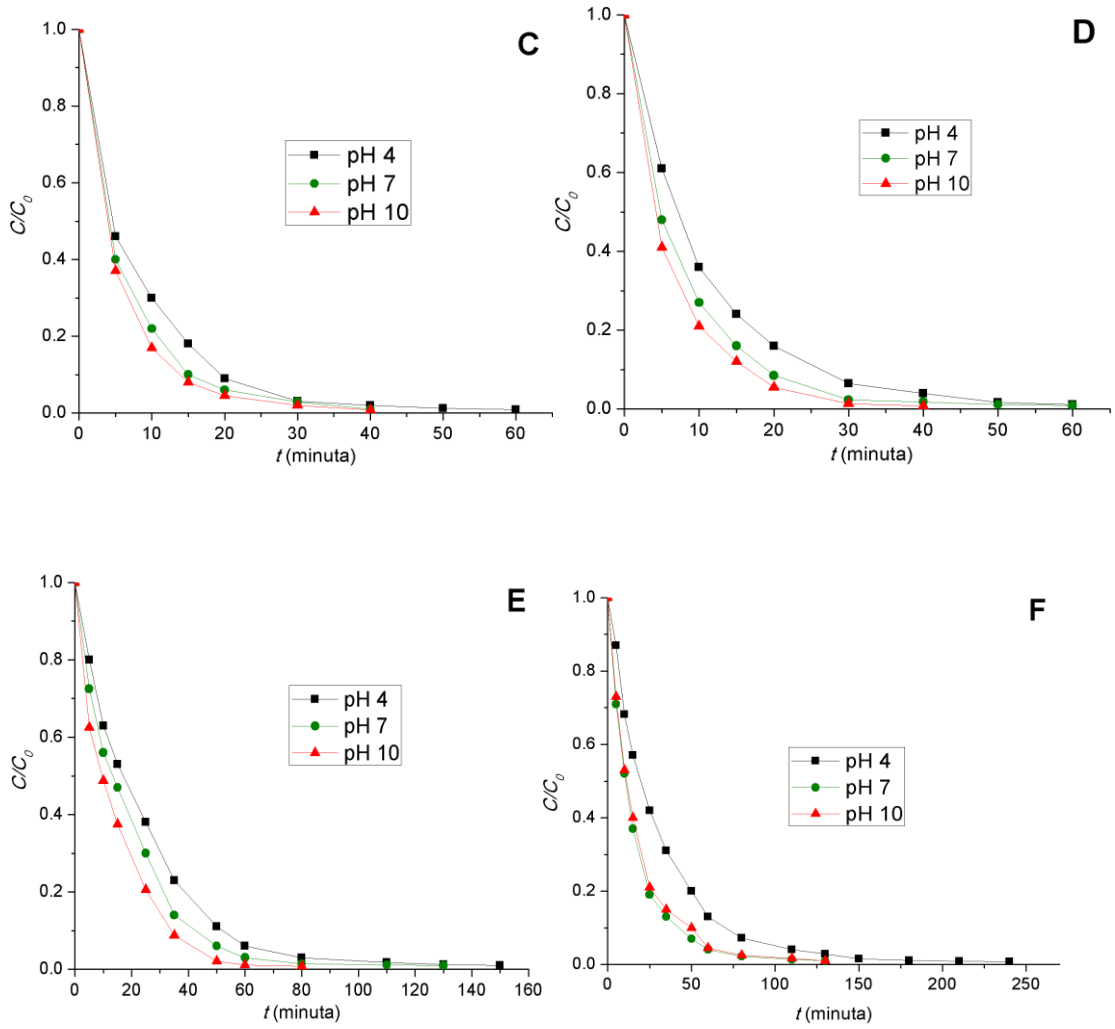
Vrednost pH ima nešto veći uticaj na brzinu degradacije CV i MB, dok je kod azo i antrahinonske boje taj uticaj manji. U svakom slučaju, najznačajniji efekat pH koji je ispoljen u opisanim eksperimentima jeste smanjenje vremena, odnosno povećanje brzine obezbojavanja sa porastom pH i prelaska iz neutralne u alkalnu sredinu, između kojih nije ispoljena značajna razlika u brzini obezbojavanja. Kod svih boja je uočeno najduže vreme obezbojavanja na pH 4. Najverovatniji uzrok ove pojave je stvaranje neorganskog $NO^{3\bullet}$ radikala koji nastaje reakcijom NO_3^- jona sa •OH radikalom, prema jednačini:

$HNO_3 + \bullet OH \rightarrow NO^{3\bullet} + H_2O$ (4.3-3)

NO_3^- joni u rastvorima boja potiču od HNO_3 koja je korišćena za podešavanje pH rastvora. Na pH 4 je zbog povećane koncentracije kiseline, i koncentracija NO_3^- jona mnogo veća nego na pH i 10, pa je i reakcija sa •OH radikalom intenzivnija. Slično kao i u slučaju veće koncentracije SO_4^{2-} jona dolazi do kompeticije između molekula boje i NO_3^- jona, pri čemu se •OH radikal troši na reakciju sa NO_3^- jonom i manja koncentracija •OH je raspoloživa za reakciju sa bojom. $NO^{3\bullet}$ radikal je takođe mnogo slabiji oksidans od •OH radikala i ne može da oksiduje boju, pa iz navedenih razloga dolazi do povećanja vremena, odnosno smanjenja brzine obezbojavanja [Mitrović i sar., 2012]. Sve navedene činjenice potvrđuju da se elektrohemijska oksidativna degradacija boja na Bi_2O_3 anodi odvija posredstvom •OH radikala, koji se generiše iz peroksida dejstvom električne struje i oksiduje molekul boje.

Pošto ni kod jedne boje nije uočena značajna razlika u dužini vremena obezbojavanja između pH 7 i 10, kao optimalna vrednost pH procesa usvojena je pH 7, jer neznatno povećanje brzine obezbojavanja koje se javilo kod većine boja ne opravdava relativno veliki dodatak baze.





Slika 4.41. Uticaj pH na vreme degradacije boja A) CV, B) RO 4, C) RO 16, D) RR 2, E) RB 19 i F) MB (C_{0b} = 0,08 mmol dm^{-3}, j = 30 mA cm^{-2} (CV), 40 mA cm^{-2} (RO 4, RO 16, RR 2 i RB 19) i 50 mA cm^{-2} (MB), C_0 (H_2O_2) = C_0 (Na_2SO_4) = 10 mmol dm^{-3}, T = 20 ± 0,2°C).

Četiri ispitana parametra su se preliminarnim ispitivanjima pokazala kao najznačajnija za proces elektrohemijske oksidativne degradacije boja na Bi_2O_3 anodi. Među njima su naročito značajna gustina struje i koncentracija H_2O_2, kao pokretačka sila, odnosno izvor energije procesa i izvor •OH radikala koji napadaju i oksiduju molekul boje. Optimalni paramentri su oni pri kojima je postignuto najbrže obezbojavanje. Optimalna j za oksidaciju boja iznosi: 30 mA cm^{-2} za CV, po 40 mA cm^{-2} za RO 4, RO 16, RR 2 i RB 19 i 50 30 mA cm^{-2} za MB. Optimalna koncentracija peroksida jednaka je optimalnoj koncentraciji Na_2SO_4 i iznosi 10 mmol dm^{-3}. Optimalna pH procesa je 7. Pri optimalnim uslovima, btzina degradacije boja opada u nizu CV > RO

4 ≈ RO 16 ≈ RR 2 > RB 19 > MB, a razlike su se javile zbog razlika u molekulskoj strukturi i stabilnosti samih boja. Najkraća postignuta vremena obezbojavanja za za CV, RO 4, RO 16, RR 2, RB 19 i MB iznose približno 17, 30, 30, 35, 53 i 125 minuta, respektivno.

4.3.3. Uticaj početne koncentracije boje i kinetika elektrohemijske oksidativne degradacije boja na Bi_2O_3 anodi

Reakcija boje (b) sa •OH radikalom se može predstaviti jednačinom:

•OH + b → intermedijarni proizvodi → degradacioni proizvodi (4.3-4)

Brzina degradacije boje se može predstaviti jednačinom:

$$-\frac{dc_b}{dt} = k_2 c_{OH} c_b \quad (4.3\text{-}5)$$

Gde je C_b početna koncentracija boje, C_{OH} koncentracija •OH radikala, k_2 konstanta brzine drugog reda i t vreme reakcije.

Koncentracija •OH radikala direktno zavisi od koncentracije H_2O_2. Pod pretpostavkom da je brzina formiranja •OH radikala jednaka brzini njegovog utroška i da je H_2O_2 u rastvoru prisutan u velikom višku, tako da promena njegove koncentracije nema značaja, integracjiom se dolazi do sledeće logaritamske zavisnosti:

$$\ln(c/c_0) = -kt \quad (4.3\text{-}6)$$

gde je C koncentracija boje ankon vremena reakcije t, C_0 početna koncentracija boje i k (min^{-1}). konstanta brzine pseudo-prvog reda [Radović i sar., 2012]. Ako se reakcija

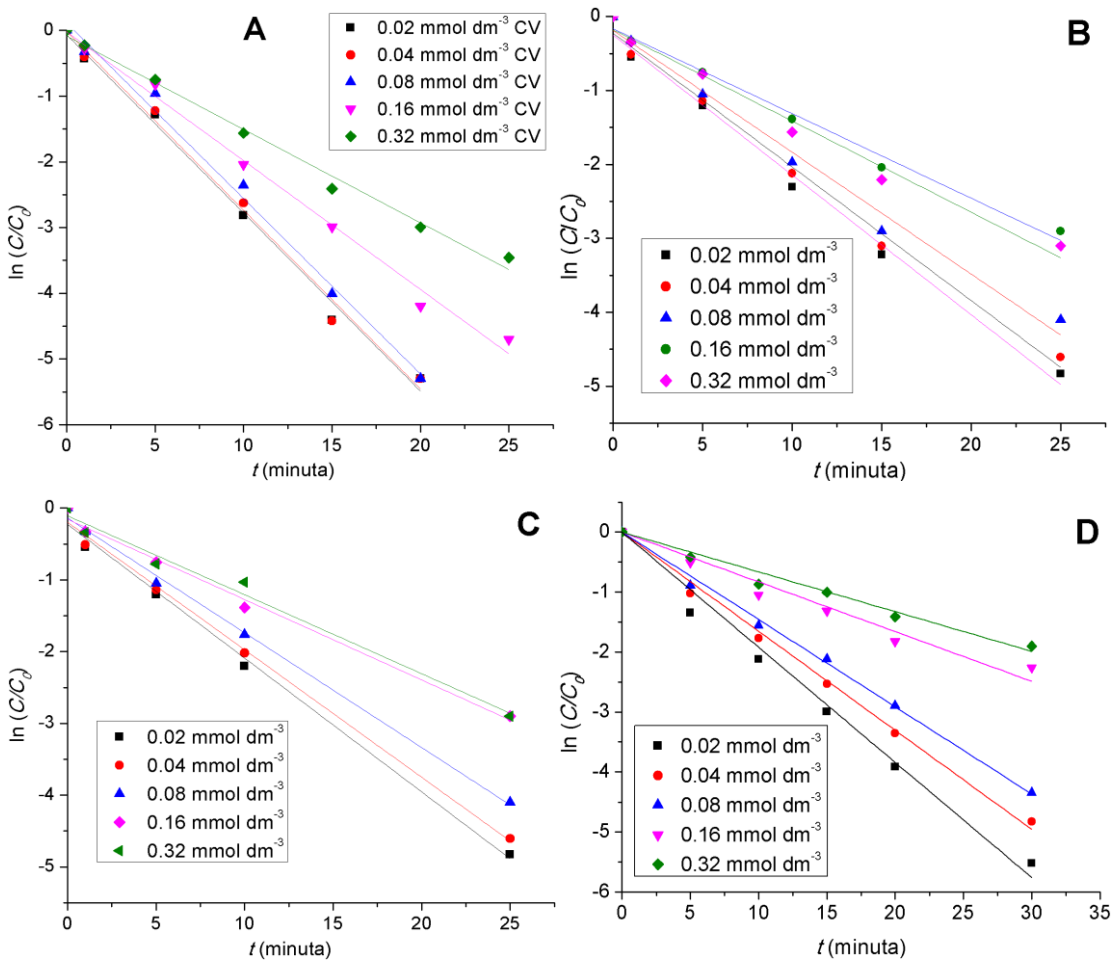
odvija prema kinetičkom modelu pseudo-prvog reda, zavisnost vrednosti $\ln(c/c_0)$ od reakcionog vremena t predstavlja pravu liniju, pri čemu je nagib prave jednak konstanti brzine reakcije k.

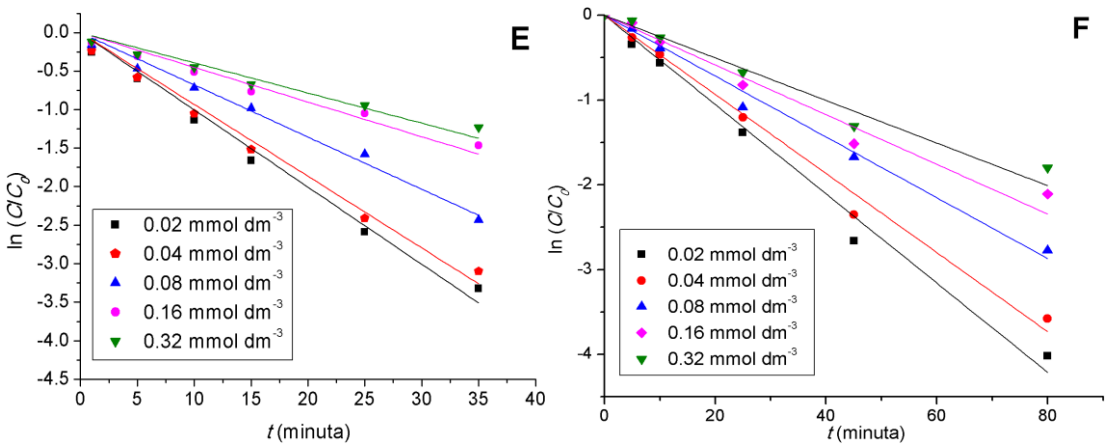
Za sve reakcije elektrohemijske oksidativne degradacije boja u prisustvu H_2O_2 ispitane u ovom radu, $\ln(c/c_0)$ približno linearno opada sa porastom t (slika 4.42.), a odgovarajuće vrednosti R^2 u većini slučajeva veće od 0,99 (tabela 3). Na osnovu toga se može zaključiti da model pseudo-prvog reda najbolje opisuje kinetiku navedenih reakcija, to jest da elektrohemijska oksidativna degradacija boja u prisustvu H_2O_2 približno sledi kinetiku pseudo-prvog reda. Ovaj rezultat je u skladu sa podacima iz literature, prema kojima se reakcije degradacije organskih jedinjenja u kojima učestvuje •OH radikal takođe odvijaju sledeći kinetiku pseudo-prvog reda [Del Río i sar., 2009; Li i sar., 2011; Mitrović i sar., 2012; Rodriguez i sar., 2009; Ashtoukhy i Amin**,** 2010; Siddique i sar., 2011; Rezaee i sar., 2008; Banat i sar., 2005], što potvrđuje da se ekektrohemijska oksidativna degradacija boja na Bi_2O_3 anodi odvija indirektno, dejstvom elektrogenerisanog •OH radikala na molekul boje.

Početna koncentracioja ima veliki uticaj na konstantu brzine reakcija degradacije boja k. Kod svih ispitanih boja k opada sa porastom C_0. Ovaj trend je u osnovi isti, ali se mogu uočiti i male razlike u uticaju C_0 na k kod pojedinačnih boja. Najviše vrednosti k u celom ispitanom opsegu C_b uočene su kod CV. Više vrednosti k imaju reakcije degradacije azo boja i one su međusoblo slične u celom opsegu C_0 i menjaju se na približno isti način sa porastom C_0. RB 19 ima značajno niže vrednosti k za sve vrednosti C_0, dok je k obezbojavanja MB gotovo dvostruko niža nego kod RB 19, četvorostruko niža nego kod azo boja i više nego petostruko niža nego kod CV za sve C_0 u ispitanom opsegu (tabela 3). Ovi podaci u skladu sa prethodno dobijenim rezultatima.

Kod svih boja pri nižim C_0 (0,02 i 0,04 mmol dm^{-3}) nema velike razlike u vrednosti k pri različitim C_0, jer su obe koncentracije suviše niske, to jest, koncentracija •OH radikala u svakom slučaju mnogo viša, tako da koncentracija boje nema velikog uticaja, pa je i reakcija degradacije suviše brza da bi se uočila primetna razlika. Kod CV i azo boja smanjenje vrednosti k nije značajno veliko ni kada se C_0 poveća na 0,08 mmol dm^{-3}: Porastom C_0 sa 0,04 mmol dm^{-3} na 0,08 mmol dm^{-3}, k se smanji za svega 1,57, 10,62, 13,85, i 13,0% za CV, RO 4, RO 16 i RR 2, respektivno. Kod RB 19 i

MB je smanjenje *k* degradacije prilikom porasta C_0 sa 0,04 mmol dm^{-3} na 0,08 mmol dm^{-3} mnogo značajnije i odgovarajuće *k* su za C_0 = 0,08 mmol dm^{-3} manje za 37,32 i 64,08% za RB 19 i MB, respektivno, od odgovarajzćih vrednosti na 0,04 mmol dm^{-3}. Daljim porastom C_0 na 0,16 mmol dm^{-3}, kod svih boja dolazi do značajnog pada k u odnosu na vrednosti za C_0 = 0,08 mmol dm^{-3}. Efekat je naročito upadljiv kod CV i azo boja, kod RB 19 je nešto manje izražen, a najmanje kod MB. Na ovoj koncentraciji kod svih boja već dolazi do značajnog usporenja reakcije degradacije, što znači da C_0 ima veći uticaj na brzinu degradacije za C_0 > 0,08 mmol dm^{-3}. Daljim porastom C_0 vrednost *k* nastavlja da opada.





Slika 4.42. Kinetika elektrohemijske oksidativne degradacije boja A) CV, B) RO 4, C) RO 16, D) RR 2, E) RB 19 i F) MB (j = 30 mA cm^{-2} (CV), 40 mA cm^{-2} (RO 4, RO 16, RR 2 i RB 19) i 50 mA cm^{-2} (MB), C_0 (H_2O_2) = C_0 (Na_2SO_4) = 10 mmol dm^{-3}, pH 7.0 ± 0,1, T = 20 ± 0,2°C).

Vrednosti determinacionog koeficijenta R^2 su kod svih boja, sa svim početnim koncentracijama više od 0,98 (tabela 5). Za degradaciju boje CV, pri svim ispitanim vrednostima C_0, vrednosti R^2 su više od 0,99. Kod ostalih boja, R^2 je viši od 0,99 za početne koncentracije od 0,02, 0,04 i 0,08 mmol dm^{-3}, dok za C_0 = 0,16 i 0,32 mmol dm^{-3} R^2 pada ispod 0,99, ali i pored toga ostaje relativno visok. Ovakav trend promene R^2 sa porastom C_0 bi mogao da ukazuje na neznatno odstupanje od kinetike pseudo-prvog reda pri višim početnim koncentracijama. Do usporenja reakcija pri višim početnim koncentracijama boje verovatno dolazi zato što porastom koncentracije boje pri istoj koncetraciji peroksida odnos koncentracija nastalih •OH radikala i boje postaje sve manji, a to znači i manje povoljan za brzinu oksidacije boja. Količina •OH radikala postaje sve manja u odosu na količinu molekula boje, pa to otežava i usporava reakciju oksidacije boje, te tako produžava i vreme reakcije. Moguće je da pri dovoljno smanjenoj brzini reakcije boje sa •OH radikalom počinje da dolazi do izražaja i neki drugi proces u sistemu, kao što je na primer, direktna oksidacija boje na anodi i drugo, pa otuda i smanjenje vrednosti R^2 i nešto manje slaganje sa kinetikom pseudo-prvog reda pri višim početnim koncentracijama boje.

Tabela 5 Vrednosti konstanti brzine *k* i determinacionog koeficijenta R^2 za reakcije elektrohemijske oksidativne dekolorizacije.

Boja	Koncentracija (mmol dm^{-3})	*k* (min^{-1})	R^2
CV	0.02	0.2719	0.9923
	0.04	0.2711	0.9912
	0.08	0.2669	0.9907
	0.16	0.1960	0.9905
	0.32	0.1421	0.9908
RO 4	0.02	0.2035	0.9906
	0.04	0.1937	0.9916
	0.08	0.1751	0.9901
	0.16	0.1337	0.9861
	0.32	0.1241	0.9878
RO 16	0.02	0.1864	0.9936
	0.04	0.1776	0.9920
	0.08	0.1560	0.9957
	0.16	0.1120	0.9886
	0.32	0.110	0.9805
RR 2	0.02	0.1911	0.9950
	0.04	0.1652	0.9985
	0.08	0.1462	0.998
	0.16	0.0931	0.9870
	0.32	0.0863	0.9855
RB 19	0.02	0.1002	0.9938
	0.04	0.0931	0.9944
	0.08	0.0678	0.9947
	0.16	0.04340	0.9888
	0.32	0.0376	0.9843
MB	0.02	0.0526	0.9937
	0.04	0.0466	0.9945
	0.08	0.0466	0.9949
	0.16	0.0284	0.9835
	0.32	0.0242	0.9826

5. Zaključak

U ovoj doktorskoj disertaciji izvršena je optimizacija parametara procesa dobijanja anoda na bazi tankih prevlaka Bi_2O_3 na Ti i nerđajćem čeliku elektrohemijskom depozicijom iz kiselih rastvora Bi(III) na konstatnoj gustini struje i konstantnom potencijalu i potonjim termičkim tretmanom, karakterizacija dobijenih prevlaka, ispitivanje aktivnosti anoda za uklanjanje boja elektrohemijskom oksidativnom degradacijom i optimizacija parametara procesa elektrohemijske oksidativne degradacije boja na izabranoj anodi. Na osnovu dobijenih rezultata i njihove analize, izvedeni su sledeći zaključci:

- Parametri elektrodepozicije: koncentracija Bi jona u rastvoru, gustina katodne struje, vrednost potencijala radne elektode i vreme trajanja elektrodepozicije imaju uticaja na mehaničku stabilnost Bi_2O_3 prevlaka i način pakovanja agregata dobijenog depozita na površini.
- Koncentracija Bi(III) jona u rastvoru utiče na makrostrukturu, uniformnost, način i gustinu pakovanja elektrodeponovanih agregata Bi_2O_3 na površini metalnog supstrata. Minimalna koncentracija Bi(III) potrebna za dobijanje uniformnih, gusto pakovanih i mehanički stabilnih prevlaka iznosi 0.1 mol dm^{-3}.
- Gustina katodne struje i potencijal radne elektrode, kao najvažniji parametri elektrohemijske reakcije, imaju uticaj na mehaničku stabilnost, debljinu i površinsku morfologiju prevlaka pre i nakon termičkog tretmana. Navedeni parametri imaju uticaj i na hemijski sastav prevlaka pre termičkog tretmana, a nemaju uticaj na hemijski sastav i kristalnu strukturu prevlaka nakon termičkog tretmana.
- Elektrodepozicijom pri konstantnoj gustini struje od 10, 30 i 50 mA cm^{-2} i konstantnom potencijalu od 0,3 i 0,6 V dobijaju se prevlake monokristala romboedarskog metalnog Bi. Prevlake imaju različitu morfologiju. Elektrodepozicijom pri konstantnoj gustini struje od 100 mA cm^{-2} i konstantnom potencijalu od 0,1 V dobijaju se prevlake koje, pored metalnog Bi, imaju i visok sadržaj oksidovanih Bi(III) vrsta, mahom baznih nitrata i oksinitrata bizmuta različitog hemijskog sastava i stepena kristalizacije. Ove prevlake imaju međusobno sličnu morfologiju i značajan udeo amorfne faze.

- Termičkim tretmanom na 600°C u vazdušnoj atmosferi prevlake metalnog Bi se oksiduju vazdušnim kiseonikom do Bi_2O_3. Prevlake koje sadrže i bazne nitrate i hidroksinitrate prelaze u Bi_2O_3 oksidacijom metalnog Bi i termalnom dekompozicijom baznih nitrata i oksinitrata. Sve prevlake nakon kalcinacije prelaze u čist, praktično potpuno kristalni, monoklinični Bi_2O_3.

- Priroda korišćenog metalnog supstrata praktično nema uticaj na hemijski sastav, morfologiju, debljinu i kristalnu strukturu prevlaka, ali ima izvestan uticaj na mehaničku i elektrohemijsku stabilnost prevlaka. Generalno, na Ti je moguće dobiti mehanički i elektrohemijski stabilne prevlake u nešto širem opsegu vremena elektrodepozicije.

- Mehanički stabilne prevlake se mogu dobiti pri gustini struje od 10 i 30 mA cm^{-2} i potencijalu od 0,6 V na obe vrste metalnog supstrata. Porastom vremena elektrodepozicije raste debljina prevlaka, ali samo do određene vrednosti. Maksimalna debljina stabilne prevlake iznosi približno 10,5 μm. Kada vreme elektrodepozicije premaši određenu vrednost, karakterističnu za određenu gustinu struje, prevlake postaju mehanički nestabilne. Elektrodepozicijom pri konstantnoj gustini struje od 50 i 100 mA cm^{-2} i konstantnom potencijalu od 0,1 i 0,3 V nije bilo moguće dobiti prevlake zadovoljavajuće mehaničke stabilnosti.

- Merenjem vremena obezbojavanja rastvora boja u prisustvu anoda koje poseduju mehaničku i elektrohemijsku stabilnost u uslovima elektrohemijskog obezbojavanja, utvrđeno je da parametri sinteze anoda utiču na vreme, odnosno brzinu obezbojavanja.

- Kriterijumi za izbor optimalne anode su bili: mehanička i elektrohemijska stabilnost u uslovima degradacije boja, maksimalna efilasnost, to jest, najkraće vreme obezbojavanja i jednostavnost i vreme potrebno za dobijanje anode. Na osnovu ovih kriterijuma, kao optimalni parametri elektrohemijskog dobijanja anode za elektrohemijsku oksidativnu degradaciju boja usvojeni su: Ti supstrat, konstantna gustina struje od 30 ma cm^{-2}, koncentracija Bi^{3+} od 0,1 mol dm^{-3} i vreme elektrodepozicije od 10 minuta. Elektrohemijsku sintezu sledi termički tretman na 600°C u vazdušnoj atmosferi.

- Sve boje su elektrohemijski potpuno razgrađene u prisustvu Bi_2O_3 anode, ali su minimalna vremena potrebna za potpuno obezbojavanje bila različita za pojedine boje. Vremena obezbojavanja rastu u nizu: CV < RO 4 ≈ RO 16 ≈ RR 2 < RB 19 < MB.
- Elektrohemijska oksidativna degradacija boja u prisustvu Bi_2O_3 anode se odvija indirekno, putem reakcije hidroksil radikala, •OH, koji se elektrohemijski generiše u prisustvu H_2O_2. Opisana reakcija razgradnje sledi kinetiku pseudo-prvog reda za sve ispitivane boje.
- Na brzinu, odnosno vreme elektrohemijske oksidativne degradacije boja utiču gustina struje, koncentracija H_2O_2 i Na_2SO_4 i pH sredine. Optimalni parametri procesa razgradnje boja su: gustina struje 30 mA cm^{-2} za CV, 40 mA cm^{-2} za RO 4, RO 16, RR 2 i RB 19 i 50 mA cm^{-2} za MB, koncentracija H_2O_2 i Na_2SO_4 po 10 mmol dm^{-3} i pH 7.

Anoda na bazi tanke prevlake Bi_2O_3 se pokazala efikasnom za proces elektrohemijske oksidativne degradacije organskih sintetičkih boja različitih molekulskih struktura, u prisustvu H_2O_2. Postupak dobijanja anode je jednostavan i brz, prekursori su jeftini i pristupačni, a aparatura jednostavna za rukovanje i održavanje, relativno jeftina i lako dostupna. Materijal anode je bezopasan po okolinu. Sve navedene činjenice zajedno otvaraju mogućnost za primenu opisane anode u većim postrojenjima za uklanjanje sintetičkih boja i drugih organskih polutanata iz vode.

6. Literatura

Abdullah E.A., Abdullah A.H., Zainal Z., Hussein M.Z., Ban T.K., Bismuth basic nitrate as a novel adsorbent for azo dye removal. E-j-Chem., 2012, 9, 1885-1896.

Adams E. Q., Rosenstein L., The color and ionization of crystal-violet, J. Amer. Chem. Soc**.,** 1914, 36, 1452–1473.

Aia Z., Huang Y., Lee S., Zhang L., Monoclinic α-Bi_2O_3 photocatalyst for the efficient removal of gaseous No and HCHO under visible light irradiation, J. Alloys Compd., 2011, 509, 2044-2049.

Ajjam S., Ghanim A.N., Electrocoagulation of Textile Wastewater with Fe Sacrificial Anode, The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering, 2012, 12, 192 – 201.

Akar, S. T., Özcan, A. S., Akar, T., Özcan, A., Kaynak, Z., Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. Desalination, 2009, 249, 757–761.

Aksu Z, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, Process Biochem., 2005, 40, 997–1026.

Aksu Z., Isoglu I.A., Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution, J. Hazard. Mater., 2006, B137, 418–430.

Ali Y., Ameta A, Degradation and decolouration of amaranth dye by photo-fenton and fenton reagents: a comparativ estudy, Int. J. Chem. Sci., 2013, 1277-1285.

Al-Kdasi A., Idris A., Saed K., Guan C.T., Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes - a review, Global Nest: the Int. J., 2004, 6, 222-230.

Aquino J.M., Rocha-Filho R.C., Bocchi N., Biaggio S.R., Electrochemical Degradation of the Reactive Red 141 Dye on a β-PbO_2 Anode Assessed by the Response Surface Methodology**,** J. Braz. Chem. Soc., 2010, 21, 324-330.

Ashtoukhy E.S.Y**.,** Amin N.K**.,** Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation—A comparative study, J. Hazard. Mater., 2010, 179, 113-119.

Aspland J.R., Textile dyeing and coloration, American Association of Textile Chemists and Colorists, Research Triangle Park, NC, USA, 1997.

Bagotsky W.S., Fundamentals of electrochemistry, 2nd. ed., Wiley-Interscience, NJ, USA, 2006.

Banat F., Al-Asheh S., Al-Rawashedeh M., Nusair M., Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H_20_2 and UV/acetone oxidation processes Desalination 2005, 81, 225-232.

Barka, N., Ouzaouit , K., Abdennouri , M., Makhfouk, M. E., Dried prickly pear cactus (Opuntia ficus indica) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2013, 44, 52–60.

Bartonickova E., Cihlar J., Castkova K., Microwave-assisted synthesis of bismuth oxide, Processing and Application of Ceramics, 2007, 1, 29–33.

Bedoya C., Condorelli G.G., Anastasi G., Baeri A., Scerra F., Fraga I.L., MOCVD of bismuth oxides: Transport properties and deposition mechanisms of the $Bi(C_6H_5)_3$ precursor, Chem. Mater., 2004, 16, 3176–3183.

Beidilli, M., Pavlostathis, I., Tincher, S. G., Biological Decolorisation of Azo Dye reactive Red 2 Under various Oxidation-Reduction Conditions. Water Environ Res., 2000, 72, 698 – 705.

Bensalah N., Alfaro M.A.Q., Martı´nez-Huitle C.A., Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing Alphazurine A dye, Chem. Eng. J., 2009, 149, 348-352.

Bohannan E.W., Jaynes C.C., M.G. Shumsky, Barton J.K., Switzer J.A., Solid State Ionics, 2000, 131, 97-107.

Brett C.M.A., Brett A.M.O., Electrochemistry: principles, methods and applications, Oxford University Press, Oxford, UK, 1994.

Brillas E., Electro-Fenton, UVA Photoelectro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton Treatments of Organics in Waters Using a Boron-Doped Diamond Anode: A Review, J. Mex. Chem. Soc. 2014, 58, 239-255.

Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sànchez L., Peral J., Domènech X., Aniline mineralization by AOPs: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, Appl. Catal. B—Environ., 1998, 16, 31–42.

Butler E., Hung Y., Y. R.Y., Suleiman Al Ahmad M., Electrocoagulation in Wastewater Treatment, Water, 2011, 3, 495-525.

Cao L., Lu X., Pu F., Yin X., Xia Y., Huang W., Li Z., Facile fabrication of superhydrophobic Bi/Bi_2O_3 surfaces with hierarchical micro-nanostructures by electroless deposition or electrodeposition, Appl. Surf. Sci., 2014, 288, 558–563.

Cardoso, N. F., Lima, E. C., Calvete, T., Pinto, I. S., Amavisca, C. V., Fernandes T. H. M., Pinto, R. B., Alencar, W. C., Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dyes Reactive Black 5 and Reactive Orange 16 from aqueous solution. J.Chem. Eng. Data., 2011, 56, 1857–1868.

Carneiro P.A., Fugivara C.S., Nogueira R.F.P., Boralle N., Zanoni M.V.B, A Comparative Study on Chemical and Electrochemical Degradation of Reactive Blue 4 Dye, Portugaliae Elchem. Acta. 2003, 21, 49-67.

Carvalho D.A., Bezerra Rocha J.H., Fernandes N.S., Da Silva D.R., Martínez-Huitle C.A., Application of electrochemical oxidation as alternative for removing methyl green dye from aqueous solutions, Lat. Am. appl. res., 2011, 127 – 133.

Chaiyont R., Badoe C., Ponce de León C., Nava J.L., Recio F.J., Sires I., Herrasti P., Walsh F.C., Decolorization of Methyl Orange Dye at IrO_2-SnO_2-Sb_2O_5 Coated Titanium Anodes, Chem. Eng. Technol., 2013, 36, 123 – 129.

Chang S., Shien J., Dai B-T., Feng M-S., Li Y-H., The Effect of Plating Current Densities on Self-Annealing Behaviors of Electroplated Copper Films, J. Elchem. Soc., 2002, 149, 535-538.

Chatzisymeon E., Xekoukoulotakis N.P., Coy A., Kalogerakis N., Mantzavinos D., Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents, J. Hazard Matter., 2006, 137, 998-1007.

Chen G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, Sep. Purif. Technol., 2004, 38, 11–41.

Chen X., Chen G., Gao F., Yue P.L., High-Performance Ti/BDD Electrodes for Pollutant Oxidation**,** Environ. Sci. Technol., 2003, 37**,** 5021-5026.

Chen X., Gao F., Chen G., Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO_2–Sb_2O_5 electrodes for pollutant oxidation, J. Appl. Electrochem., 2005, 35, 185–191.

Cheng H., Huang B., Lu J., Wang Z., Xu B., Qin X., Zhang X., Dai Y., Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi_2O_3 polymorphs, Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 10, 15468-15475.

Cho I., Zoh K., Photocatalytic degradation of azo dye *Reactive Red 120* in TiO_2/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design, Dyes Pigm., 2007, 75, 533–543.

Chou W. Wang C., Chang C., Comparison of removal of Acid Orange 7 by electrooxidation using various anode materials, Desalination, 2001, 266, 201-207.

Christie, R.M., Environmental aspects of textile dyeing, Cambridge: Woodhead; Boca Raton, Fla. : CRC Press, England, UK, 2007.

Comninellis C., Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, Electrochim. Acta, 1994, 39, 1857–1862.

Cotton F.A., Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry, 5th edition, John Wiley & sons, NY, USA, 1988.

Crathorne B., Rees, Y.J., France S. In: Chemical Pollution of The Aquatic Environment by Prioroty Pollutants and its Control, in: Pollution: Causes, effects, and control, Edited by R. M. Harrison, 4th Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001.

Crini, G., Badot, P., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Prog. Polym. Sci., 2008, 33, 399–447.

Da Silva R.G., Neto S.A., De Andrade A.R., Electrochemical Degradation of Reactive Dyes at Different DSA® Compositions, J. Braz. Chem. Soc., 2011, 22, 126-133.

Daneshvar N., Oladegaragoze A., Djafarzadeh N., Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters, J. Hazard. Mater. B1, 2006, 29, 116 – 122.

Das Saha P., Chakraborty S., Chowdhury S., Batch and continuous fixed-bed column biosorption of crystal violet by Artocarpus heterophyllus (jackfruit) leaf powder, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, 92, 262– 270.

Del Río A.I., Molina J., Bonastre J., Cases F., Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions, Chemosphere, 2009, 75, 1329–1337.

Dogan D., Turkdemir H., Electrochemical oxidation of textile dye Indigo, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2005, 80, 916–923.

Drews T.O, Krishnan S., Alameda, Jr. J.C., Gannon D., Braatz R.D., Alkire R.C., Multiscale simulations of copper electrodeposition onto a resistive substrate, J. Res. & Dev., 2005, 49, 49-62.

Eccleston C.H., *NEPA and Environmental Planning: Tools, Techniques, and Approaches for Practitioners*, CRC Press, USA, 2008.

Ezaki H., Morinaga M., Watanabe S., Hydrogen overpotentials for transition metals and alloys, and its interpretation using an electronic model, Electrochim. Acta, 1993, 38, 557-564.

Ezaki H., Morinaga M., Watanabe S., Saito J., Hydrogen overpotential for intermetallic compounds, TiAl, FeAl, and NiAl, containing 3d transition metals, Electrochim. Acta, 1994, 39, 1769-1773.

Fadaei A.M., Dehghani M.H., Mahvi A.H., Nasseri S., Rastkari N., Shayeghi M., Degradation of organophosphorous in water during UV/H_2O_2 treatment: role of sulphate and bicarbonate ions, E-journal of chemistry, 2012, 9, 2015-2022.

Fan L., Zhou Y., Yang W., Chen G., Yang F., Electrochemical Treatment of C.I. Reactive Black 5 Solutions on Stabilized Doped Ti/SnO_2 Electrodes, J. Hazard. Mater. B, 2006, 137, 1182–1188.

FaridaYunus R., Zheng Y., Nanayakkara K.G.N., Chen J.P., Electrochemical Removal of Rhodamine 6G by Using RuO_2 Coated Ti DSA, Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 48, 7466–7473.

Filipović I., Lipanović S., Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1991.

Frondel C., Mineralogy of the oxides and carbonates of bismuth, Am. Mineral., 1943, 28, 521 – 535.

Fruth V., Popa M., Berger D., Ramer R., Gartner M., Ciulei A., Zaharescu M., Deposition and characterization of bismuth oxide thin films, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005, *25*, 2171 – 2174.

Glusker J. P., Lewis M., Rossi M., Crystal structure analysis for chemists and biologists, Wiley, NY, USA, 1994.

Gomez R, Feliu J. M., Aldaz A., Effects of irreversibly adsorbed bismuth on hydrogen adsorption and evolution on Pt(ll1), Electrochim. Acta, 42, 1997, 1675-1683.

Gondal M.A., Optical Properties of Bismuth Oxide Nanoparticles Synthesized by Pulsed Laser Ablation in Liquids, Sci. Adv. Mater., 2012, 4, 507-510.

Gotić M., Popović S., Musić S., Influence of synthesis procedure on the morphology of bismuth oxide particles, Mater. Lett., 2007, 61, 709–714.

Guenfoud F., Mokhtari M., Akrout H., Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters, Diam. Relat. Mater., 2014, 46, 8-14.

Gujar T.P., Shinde V.R., Lokhande ,C.D. Han S., Electrosynthesis of Bi_2O_3 thin films and their use in electrochemical supercapacitors, J. Power. Sour., 2006, 161, 1479-1485.

Gujar T.P., Shinde V.R., Lokhande, Mane R.S., Han S., Formation of highly textured (1 1 1) Bi_2O_3 thin films by anodization of electrodeposited bismuth films, Appl. Surf. Sci., 2006, 252, 2747 – 2751.

Gujar T.P., Shinde, V.R., Lokhande C.D., The influence of oxidation temperature on structural, optical and electrical properties of thermally oxidized bismuth oxide films, 2008, 13, 4186–4190.

Gupta A., Industrial Safety and Environment, New Delhi: Laxmi Publications (P) LTD, New Delhi, India, 2006.

Gupta V.K., Jain R., Varshney S., Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents, J. Colloid Interface Sci., 2007, 312, 292-296.

Guzsvány V, Papp Z., Zbiljić J., Vajdle O., Rodić M., Bismuth Modified Carbon-Based Electrodes for the Determination of Selected Neonicotinoid Insecticides, Molecules, 2011, 16, 4451-4466.

Guzsvány V., Kádár M., Gaál F., Bjelica L., Tóth K., Bismuth Film Electrode for the Cathodic Electrochemical Determination of Thiamethoxam, Electroanalysis, 2006, 18, 1363–1371.

He Y., Zhang Y., Huang H., Tian N., Luo Y., Direct hydrolysis preparation for novel bi-based oxysalts photocatalyst $Bi_6O_5(OH)_3(NO_3)_5{\cdot}3H_2O$ with high photocatalytic activity, Inorg. Chem. Commun., 2014, 40, 55–58.

Helfen A., Merkourakis S., Wang G.**,** Walls M.G., Roy E., Yu-Zhang K.**,** Leprince-Wang Y., Structure and stability studies of electrodepositied δ-Bi_2O_3, Solid State Ionics, 2005, 176, 629-63.

Henry N., Evain M., Deniard P., Jobic S., Mentré O., Abraham F., $[Bi_6O_{4.5}(OH)_{3.5}]_2(NO_3)_{11}$: a new anhydrous bismuth basic nitrate. Synthesis and structure determination from twinned crystals, Solid State Chem., 2003, 176, 127-136.

Hunger K., Industrial dyes: chemistry, properties, applications, John Wiley and sons, Weinheim: Wiley-VCH, Frankfurt, Germany, 2003.

Hwang G.H., Han W.K., Kim S.J., Hong S.J., Park J.S., Park H.J., Kang S.G., An electrochemical preparation of bismuth nanoparticles by reduction of bismuth oxide nanoparticles and their application as an environmental sensor, J. Ceram. Process. Res., 2009, 10, 190-194.

Ihos M., Manea F., Iovi A., Electrochemical Degradation of Aromatic Compounds at Modified SnO_2 Anodes, Chem. Bull. "POLITEHNICA", 2009, 54, 46 – 49.

Irmawati M.N., Noorfarizan N., Taufiq-Yap Y.H., Abdul Hamid S.B., Characterization of bismuth oxide catalysts prepared from bismuth trinitrate pentahydrate: influence of bismuth concentration, Catal. Today, 2004, 93–95, 701–709.

Ismail R.A., Characteristics of Bismuth trioxide film prepared by rapid thermal oxidation, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 2006, 4, 563-565.

Jain. R., Sharma N., Radhapyari K., Removal of hazardous azo dze metanil yellow from industrial wastewater using electrochemical technique, European water, 2009, 27/28, 43 – 52.

Jayachandran K., Electrical, Optical and Structural Studies in Bismuth, Antimony, Bismuth Oxide and Antimony Oxide Thin Films, Ph.D. Thesis, Mahatma Gandhi University, Kerala, India, 1997.

Jayalakshmi M., Puspitasari I., Jung K., Joo O., Effect of Different Substrates on the Electrochemical Behavior of Ni-Mo-Fe-Co-S Composite Film in Alkali Solutions Int. J. Electrochem. Sci., 2008, 3, 787 – 796.

Jović B.M., Jović V.D., Electrochemical formation and characterization of Ag_2O, J.Serb.Chem.Soc., 2004, 69, 153–166.

Kaewprasit C., Hequet E., Abidi N., Gourlot P., Application of Methylene Blue Adsorptionto Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology, J. Cotton Sci., 1998, 2, 164-173.

Kanawade S.M., .Gaikwad R.W., Removal of Methylene Blue from Effluent by Using Activated Carbon and Water Hyacinth as Adsorbent, Int. J. Chem. Eng. Appl., 2011, 2, 317-319.

Kariyajjanavar P., Narayana J., Nayaka Y.A., Electrochemical Degradation of C.I. Vat Orange 2 Dye on Carbon Electrode, Water and Environment, 2013, 3, 106 – 112.

Kavitha E., Electrochemical Oxidation of Textile Industry Wastewater Using DSA® In Tubular Reactor, Int. J. Eng. Res. Appl., 2012, 2, 444-451.

Khan H., Ahmad N., Yasar A., Shahid R., Advanced Oxidative Decolorization of Red Cl-5B: Effects of Dye Concentration, Process Optimization and Reaction Kinetics, Polish J. of Environ. Stud., 2010, 19, 83-92.

Killedar, V.V., Bhosale C.H., Characterization of Spray Deposited Bismuth Oxide Thin Films from Non-Aqueous Medium, Tr. J. of Physics, 1998, 22, 825 - 830.

Kim H., Lee J.W., Lee C., Temperature-Controlled Fabrication of Crystalline β – Bi 2O3 Nanowires through an MOCVD Process, J. Korean. Phys. Soc, 2007, 50, 1308-1311.

Kim J.Y., Yu J., Lee J.H., The Effects of Electroplating Parameters on the Composition and Morphology of Sn-Ag Solder, J. Electron. Mater. 2004, 33, 1459-1464.

Kuehni R.G., Color Vision and Technology, American Association of textile Chemsts and Colorists, USA, 2008.

Kumar A., Choudhury R., Textile preparation and dyeing, Science Publishers, Enfield, NH, 2006.

Kumar K.V., Kumaran A., Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, Biochem. Eng. J., 2005, 27, 83–93.

Kumar S. Pande S., Verma P., Factor Effecting Electro-Deposition Process, International Journal of Current Engineering and Technology, 2015, 5, 2347 – 5161.

Lacasse K., Baumann W., Textile chemicals: environmental data and facts, Springer, berlin, Germany, 2004.

Laurent K., Wang G.Y., Tusseau-Nenez S., Leprince-Wang Y, Structure and conductivity studies of electrodepositied δ-Bi_2O_3, Solid State Ionics, 2008, 178, 1735-1739.

Lee C., Jeong S., Myung N., Rajeshwar K., Preparation of Au-Bi_2O_3 Nanocomposite by Anodic Electrodeposition Combined with Galvanic Replacement, J. Elchem. Soc., 2014, 161, 499-503.

Li R., Chen W., Kobayashi K., Ma C., Platinum-nanoparticle-loaded bismuth oxide: an efficient plasmonic photocatalyst active under visible light, Green Chem., 2010,12, 212-215.

Li W.S., Long X.M., Yan J.H., Nan J.M., Chen H.Y., Wu Y.M., Electrochemical behaviour of bismuth in sulfuric acid solution, J. Power Sources, 2006, 158, 1096–1101 Li. G., Yip, H.Y., Hu C., Won P.K., Preparation of grape-like Bi_2O_3 photo anode and its visible light activity. Mater Res Bull 2011; 46, 153-157.

Lima E.C., Royer B., Vaghetti J.C.P., Simon N.M., da Cunha B.M., Pavan F.A., Benvenutti E.V., Catalu˜na-Veses R., Airoldi C., Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study, J. Hazard. Mater., 2008, 155 536–550.

Ling B., Sun X., Zhao J.L., Shen Y.Q., Dong Z. L., Sun L. D., Li S.F., Zhang S., One-Dimensional Single-Crystalline Bismuth Oxide Micro/Nanoribbons: Morphology-Controlled Synthesis and Luminescent Properties, J. Nanosci. Nanotechnol., 2010, 10, 8322–8327.

Liu S., Song H., Wei S., Liu Q., Li X., Quian X., Effect of direct electrical stimulation on decolorization and degradation of azo dye reactive brilliant red X-3B in biofilm-electrode reactors, Biochem. Eng. J., 2015, 93, 294–302.

Lopes A, Martins S., Morao A., Magrinho M., Goncalves I., Electrodegradation of azo dyes using the oxide $BaPbO_{0.9}Sb_{0.1}O_3^{\delta}$ as anode material, Port. Electrochim. Acta, 2004, 22, 279–294.

Lou H.H., Huang Y., Electroplating, in: Encyclopedia of Chemical Processing, Edited by Lee S., Taylor & Francis, NY, USA, 2006, pp. 839-848.

Lu J., Dreisinger D.,Glück T., Manganese electrodeposition—A literature review, Hydrometallurgy, 2014, 141, 105–116.

Ma M., Zhu J., Sun R., Zhu Y., Microwave-assisted synthesis of hierarchical Bi2O3 spheres assembled from nanosheets with pore structure, Mater. Lett., 2010, 64, 1524–1527.

Martı´nez-Huitle C.A., Brillas E., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. Appl. Catal. B, 2009, 87, 105–145.

Mass R., Chaudhari S., Adsorption and biological decolourization of azo dye Reactive Red 2 in semicontinuous anaerobic reactors, Process Biochem., 2005, 40, 699–705.

McMullan T., Marchant G., Nigam R., Remediation P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Biores. Technol., 2001, 77, 247–255.

Mehta B., Mehta M., Organic chemistry, New Delhi Prentice Hall of India, New Delhi, India, 2005.

Miclescu A., Wiklund L., Methylene blue, an old drug with new indications?, J. Rom. Anest. Terap. Int., 2010, 17, 35-41.

Mitrović J., Radović M., Bojić D., Anđelković T., Purenović M., Bojić A., Decoloriyation of the textile azo dye Reactive Orange 16 by the UV/H_2O_2 process, J. Serb. Chem. Soc., 2012, 77, 465-481.

Monnereau O., Tortet L., Llewellyn P., Rouquerol F., Vacquier G., Synthesis of Bi2O3 by controlled transformation rate thermal analysis: a new route for this oxide?, Solid State Ionics, 2003, 157, 163 – 169.

Morsi M.S., Al-Sarawy A.A., Shehab El-Dein W.A., Electrochemical degradation of some organic dyes by electrochemical oxidation on a Pb/PbO2 electrode, Desalin. Water. Treat., 2001, 26, 301–308.

Murashova I.B., Electrochemical methods of metal powder production, in: Handbook of non-ferrous metal powders, editrd by: O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, G. Dowson, Elsevier, 2009, Oxford, UK, pp 188-191.

Muthukumar M., Karuppiah M.T., Raju G.B., Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions, Sep. Purif. Technol., 55, 2007, 198-205.

Myung N., Ham S., Choi S., Chae Y., Kim W., Jeon Y.J., Paeng K., Chanmanee W.,De Tacconi N.R., Rajeshwar K., Tailoring Interfaces for Electrochemical

Synthesis of Semiconductor Films: $BiVO_4$, Bi_2O_3, or Composites, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 7793–7800.

National Institute of Industrial Research (India). Board of Consultants & Engineers, The Complete book on natural dyes & pigments, Asia Pacific Business Press, New Delhi, India, 2006.

Nava J. L., Quiroz M. A., Martínez-Huitle C.A., Electrochemical Treatment of Synthetic Wastewaters Containing Alphazurine A Dye: Role of Electrode Material in the Colour and COD Removal, J. Mex. Chem. Soc., 2008, 52, 249-255.

Norman N.C., Chemistry of arsenic, antimony and bismuth, Blackie Acad. & Professional, London, 1998.

Ozcan A., Oturan M.A., Oturan N., Sahin Y., Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent, J. Hazard Mater., 2009, 163, 1213–1220.

Panizza M., Barbucci A., Ricotti R., Cerisola G., Electrochemical degradation of methylene blue, Sep. Purif. Technol., 2006, 54, 382-387.

Patil R.B., Yadav J.B., Puri R.K., Puri V., Optical properties and adhesion of air oxidized vacuum evaporated bismuth thin films, J. Phzs. Chem. Solid., 2007, 68, 665–669.

Paunovic M., Schlesinger M., Fundamentals of Elechochemical Deposition, 2nd edition, Wiley-Interscience, NY, USA, 2006.

Periasamy A.P., Yang S., Chen S., Preparation and characterization of bismuth oxide nanoparticles-multiwalled carbon nanotube composite for the development of horseradish peroxidase based H_2O_2 biosensor, Talanta, 2011, 87, 15 – 23.

Prasad S., Marinho F.A., Santana F.S.M., Control and optimization of baths for electrodeposition of Co-Mo-B amorphous alloys, Braz. J. Chem. Eng., 2000, 17, 423-432.

Protsenko V.S., Gordienko V.O., Danilov F.I., Kwon S.C., Preparation and Characterization of Nanocrystalline Hard Chromium Coatings Using Eco-Friendly Trivalent Chromium Bath, E-journal of chemistry, 2011, 8, 1925-1929.

Pugazhenthirana N., Sathishkumar P, Murugesan S., Anandan S., Effective degradation of Acid Orange 10 by catalytic ozonation in the presence of Au-Bi_2O_3 nanoparticles, Chem. Eng. J., 2011, 168, 1227-1233.

Quiroz M.A., J.L., Sánchez-Salas, Reyna S., Bandala E.R., Peralta-Hernández J.M., Martínez-Huitle C.A., Degradation of 1-hydroxy-2,4-dinitrobenzene from aqueous solutions by electrochemical oxidation: Role of anodic material, J. Hazadr. Mater., 2014, 268, 6–13.

Radović M., Mitrović J., Bojić D., Kostić M., Ljupković R., Anđelković T., Bojić A., Uticaj parametara procesa UV zračenje/vodonik-peroksid na dekolorizaciju antrahinonske tekstilne boje, Hem. Ind., 2012, 66, 479–486.

Raghu S., Ahmed B.C., Chemical or electrochemical techniques, foolowed by ion exchange for recycle of textile dye wastewater, J. Hazard. Mater., 2007, 149, 324–330.

Raghu S., Lee C.W., Chellammal S., Palanichamy S., Basha C.A., Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents—A comparative approach, J. Hazard. Mater., 2009, 171, 748–754.

Rajamani A.R., Ragula U.B.R., Kothurkar N., Rangarajan M., Nano- and micro-hexagons of bismuth on polycrystalline copper: electrodeposition and heavy metal sensing, Cryst. Eng. Comm., 2014, 16, 2032-2038.

Raju G.B., Karuppiah M.T., Latha S.S., Latha P.D., Parvathy S., Prabhakar S., Electrochemical pretreatment of textile effluents and effect of electrode materials on the removal of organics, Desalination, 2009, 249, 167-174.

Rao G.M., Electrolytic production of magnesium: effect of current density, J. Appl. Electrochem., 1986, 16, 775-780.

Reife A., Freeman H.S. (Eds)., Environmantal chemistry of dyes and pigments, Johm Wiley and Sons, NY, USA, 1996.

Reppert J.B., Laser-assisted Synthesis and Optical Properties of Bismuth Nanorods, Clemson University, SC, USA, 2007.

Rezaee A., Ghaneian M.T., Hashemian S., Moussavi G., Khavanin A., Ghanizadeh G., Decolorization of Reactive Blue 19 dye from textile wastewater by the UV/H_2O_2 process, J. Appl. Sci. 2008, 8, 1108-1112.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant , R., Nigam , P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Biores. Technol., 2001, 77, 247–255.

Rodríguez De León N., Cruz-González K., Torres-López O., A. Hernandez Ramírez, J. Guzmán-Mar, C. Martínez-Huitle and J. Manuel Peralta-Hernández, Decolorization of Synthetic Azo Dyes by Electrochemically Generated •OH Radicals in Acidic Medium using Boron Doped Diamond (BDD) Electrodes, ECS Trans., 2009, 20, 283-290.

Sabnis, R.W., Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Applications, John Wiley and sons, Hoboken, NJ, USA, 2010.

Sadiku A., Sadiku E., Ojo O.I., Akanji O.L., Biotidara O.F., Influence of Operation Parameters on Metal Deposition in Bright Nickel-plating Process, Portugaliae Electrochimica Acta, 2011, 29, 91-100.

Saez C., Panizza M., Rodrigo M.A., Cerisola G., Electrochemical incineration of dyes using a boron-doped diamond anode J. Chem. Technol. Biotechnol., 2007, 82, 575–581.

Salazar-Pérez, M.A. Camacho-López, R.A. Morales-Luckie, V Sánchez-Mendieta, F. Ureña-Núñez, J. Arenas-Alatorre, Structural evolution of Bi_2O_3 prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particles. Superficies y Vacío 2005, 18, 4-8.

Salih A., Hadi S., Jawad A., Sadoon A., Fahim Y., Photocatalytic decolorization of methylene blue dye by zinc oxide powder, Pure Appl. Sci., 2014, 22, 2508 – 2515.

Sangwal K., Chemical etching: principles and applications, in: Semiconductors and electronics, processes and devices, Edited by McHardy J. and Ludwig F., Noyes Publications, NJ, USA, 1992, pp. 53 – 119;

Sanroman M.A., Pazos M., Ricart M.T., Cameselle C., Electrochemical decolourisation of structurally different dyes, Chemosphere, 2004, 57, 233-239.

Schröder F., Bagdassarov N., Ritter F., Bayarjargal L., Temperature dependence of Bi_2O_3 structural parameters close to the α- δ phase transition, Phase Transit., 2010, 85, 311–325.

Schwartz M., Deposition from Aqueous Solutions: An Overview, in: Deposition technologies for films and coatings, edited by R.F. Bunshah, 2nd ed., Noyes, NJ, USA , 1994 pp. 480-590.

Shen K., Wu S., Zhao H., Liu Q., Synthesis of single-crystalline Bi_2O_3 nanowires by atmospheric pressure chemical vapor deposition approach, Phys. E, 2007, 39, 133–136.

Shen Y.D., Li Y.W., Li W.M., Zhang J.Z., Hu Z.G., Chu J.H., Growth of Bi2O3 Ultrathin Films by Atomic Layer Deposition, J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 3449–3456.

Shepherd G., Keyes D.C., Methylene Blue, in: Medical Toxicology, Ed. Dart R.C., Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, USA, 2004, 220 – 223.

Shore J. (Ed.), Cellulosic Dyeing, Society of Dyers and Colourists, Bradfor, 1995.

Shree N. Singh S.N., Tripathi R.D., (editors), Enviromental Bioremediation Technologies, Springer, New York, USA, 2007, 446 – 463.

Siah C.H., Aziz N., Samad Z. Idris M.N., Miskam M.A., A Review Of The Fundamentatls Studies For The Electroplating Process. Project Report. Universiti Sains Malaysia., 2002, pp. 887 – 892.

Siddique M., Farooq R., Khan Z.M., Khan Z., Shaukat S.F., Enhanced decomposition of reactive blue 19 dye in ultrasound assisted electrochemical reactor, Ultrason. Sonochem., 2011, 18, 190-196.

Singanan M., Studies On The Color Removal of Industrial Wastewater By Using Biomaterials-A New Method, in: V.P. Singh, R.N. Yadavo (Eds.), Water and Environment: Wastewater treatment and Waste Management, Allied Publishers, New Delhi, 2003, pp. 45-49.

Socha A., Sochocka E., Podsiadly R., Sokolowska J., Electrochemical and photoelectrochemical degradation of direct dyes, Color. Technol., 2006, 122, 207–212.

Soloman P.A., Basha C.A., Ramamurthi V., Koteeswaran,K., Balasubramanian N., Electrochemical Degradation of Remazol Black B Dye Effluent. Clean – Soil, Air, Water, 2009, 37, 889-900.

Song S., Fan J., He Z., Zhan L., Liu Z., Chen J., Xu X., Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO_2–Sb/PbO_2 electrodes, Electrochim. Acta, 2010, 55, 3606-3613.

Stefanov P., Stoychev D., Stoycheva M., Ikonomov J., Marinova Ts., XPS and SEM characterization of zirconia thin films prepared by electrochemical deposition, Surf. Interf. Anal., 2000, 30, 628–631.

Sun D., Zhang Z., Wang M., Wu Y., Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon Developed from Enteromorpha prolifera, Am. J. Anal. Chem., 2013, 4, 17-26.

Takeyama T., Takahashi N., Nakamura T., Itoh S., Heteroepitaxial growth of delta Bi_2O_3 thin films on CaF_2 (111) by chemical vapour deposition under atmospheric pressure, Mater. Res. Bull., 41, 2006, 1690-1694.

Tan Y-J., Lim K. Y. Understanding and improving the uniformity of electrodeposition, Surf. Coat. Tech., 2003, 167, 255-262.

Tilley R., Crystals and crystal structures, John Wiley & sons, West Sussex, England, 2006, 23-39.

Tortet L., Llewellyn P., Rouquerol F., Vacquier G., Synthesis of Bi_2O_3 by controlled transformation rate thermal analysis: a new route for this oxide?. Solid State Ionics, 2003, 157, 163– 169.

Tuaweri T. J., Adigio E. M., Jombo P. P., A Study of Process Parameters for Zinc Electrodeposition from a Sulphate Bath, Int. j. eng. sci. Invention, 2, 2013, 17-24.

Valsiûnas I., Gudavièiûtë L., Steponavièius A., Bi electrodeposition on Pt in acidic medium 1. A cyclic voltammetry study, Chemija, 2005, 16, 21-28.

Valsiûnas I., Miečinskas P., Gudavièiûtë L., Steponavièius A., Bi electrodeposition on Pt in acidic medium 3. V oltammetric and gravimetric responses, Chemija, 2006, 17, 35–39.

Vanysek P., Electrochemical Series, CRC Press LLC, USA, 2000.

Venkataraman K., The Chemistry of Synthetic Dyes – The Reactive Dyes, Vol. VI, Academic Press, New York, USA, 1972.

Vivier V., Re´gis A., Sagon G., Nedelec J., Yu L.T., Vivier C.C., Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi_2O_3 powder, Electrochim. Acta, 2001, 46, 907 – 914.

Vladislavić N., Brinić S., Grubač Z., Buzuk M.,Study of Bi film Formation on Different Carbon Based Electrodes for Possible Applicability in Electroanalytical Determination of Cysteine, Int. J. Electrochem. Sci., 2014, 9, 6020 – 6032.

W.S. Li, X.M. Long, J.H. Yan, J.M. Nan, H.Y. Chen, Y.M. Wu, Electrochemical behaviour of bismuth in sulfuric acid solution, J. Power Sources., 2006, 158, 1096–1101.

Wang C., Shao C., Wang L., Zhang L., Li X., Liu Y., Electrospinning preparation, characterization and catalytic properties of Bi_2O_3 nanofibers, J. Colloid Interface Sci., 2009, 333, 242-248.

Wang K., Wei M., Peng T., Li H., Chao S., Hsu T., Lee H., Chang S., Treatment and toxicity evaluation of methylene blue using electrochemical oxidation, fly ash adsorption and combined electrochemical oxidation-fly ash adsorption, J. Environ. Menage., 2010, 91, 1778-1784.

Weng M., Zhou Z., Zhang Q., Electrochemical Degradation of Typical Dyeing Wastewater in Aqueous Solution: Performance and Mechanism, Int. J. Electrochem. Sci., 2013, 8, 290 – 296.

Wiberg E., Wiberg N., Inorganic chemistry, Academic Press, London, UK, 2001.

Wu X., Yang X., Wu D., Fu R., Feasibility study of using carbon aerogel as particle electrodes for decoloration of RBRX dye solution in a three-dimensional electrode reactor, Chem. Eng. J., 2008, 138, 47-54.

Wu Y., Chaing Y., Huang C., Wang S., Yang H., Morphology controllable Bi_2O_3 crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performances. Dyes Pigm., 2013, 98, 25-30.

Wu Y.M., Li W.S., Long X.M., Wu F.H., Chen H.Y., Yan J.H., Zhang C.R., Effect of bismuth on hydrogen evolution reaction on lead in sulfuric acid solution, J. Power Sources, 2005, 144, 338–345;

Yi F., Chen S., Electrochemical treatment of alizarin red S dye wastewater using an activated carbon fiber as anode material, J. Porous Mat., 2008, 15, 565-569.

Yunus R.F., Zheng Y., Nanayakkara K.G.N., Chen J.P., Electrochemical Removal of Rhodamine 6G by Using RuO2 Coated Ti DSA, Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 48, 7466–7473.

Zang M., Fern-shaped bismuth dendrites at hydrogen evolution potentials, J. Mater. Chem., 2011, 21, 3119-3124.

Zdujić M., Poleti D., Jovalekić Č., Karanović Lj., Mechanochemical synthesis and electrical conductivity of nanocrystalline δ-Bi_2O_3 stabilized by HfO2 and ZrO_2, J. Serb. Chem. Soc., 2009, 74, 1401–1411.

Zhang F., Feng C., Li W., Cui J., Indirect Electrochemical Oxidation of Dye Wastewater Containing Acid Orange 7 Using Ti/RuO_2-Pt Electrode, Int. J. Electrochem. Sci., 2014, 9, 943 – 954.

Zhang H., Wu J., Wang Z., Zhang D., Electrochemical oxidation of Crystal Violet in the presence of hydrogen peroxide, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2010, 85, 1436–1444.

Zheng F., Li G., Ou Y., Wang Z., Su C., Tong Y., Synthesis of Hierarchical Rippled Bi_2O_3 Nanobelts for Supercapacitor Applications, Chem. Commun, 2010, 46, 5021-5023.

Zhitomirsky I., Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects, Adv. Colloid Interface. Sci., 2002, 97, 279-317.

Zhong S., Wang J., Liu H.K., Dou S.X., Skyllas-Kazacos M., Influence of bismuth on hydrogen and oxygen evolution on lead+zalcium-tin-aluminium grid alloys, J. Power Sources, 1997, 66, 159-164.

Zhou G., Fundamentals of structural chemistry, World scientific publishing, Salem, MA, USA, 1993.

Zhou L., Dai Y., Zhang H., Jia Y., Zhang J., Li C., Nucleation and Growth of Bismuth Electrodeposition from Alkaline Electrolyte, Bull. Korean Chem. Soc., 2012, 33, 1541-1546.

Zhou. M., He J., Degradation of azo dye by three clea advanced oxidation processes: wet oxidation, electrochemical oxidation and wet electrochemical oxidation – a comparative study, Electrochim. Acta, 2007, 53, 1902 – 1910.

Zidan M., Tee T.W., Abdullah A.l H., Zainal Z., Kheng G. J., Electrochemical Oxidation of Ascorbic Acid Mediated by Bi_2O_3 Microparticles Modified Glassy Carbon Electrode, Int. J. Electrochem. Sci., 2011, 6, 289 – 300.

Zodi S., Merzouk B., Potier O., Lapicque F., Leclerc J., Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor, Sep. Purif. Technol., 2013, 108, 215–222.

Zollinger H., Color Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications of Organic dyes and Pigments, Wiley – VCH, Zùrich, Switzerland, 2003.

7. Biografija sa bibliografijom

BIOGRAFIJA

Kandidat Milica Petrović je završila osnovnu školu i gimnaziju u Boru. Studije hemije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu upisala je 2003. godine. Diplomirala je 2008. godine sa prosečnom ocenom 9.52, odbranivši diplomski rad pod nazivom „Ispitivanje sposobnosti mikrolegiranog kvarcnog peska za uklanjanje jona: Fe^{3+}, Cu^{2+} i Mn^{2+} iz vode“ na katedri za Primenjenu i industrijsku hemiju i stekla zvanje diplomirani hemičar. Doktorske studije hemije upisala je školske 2008/09. godine na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu, i položila sve planom i programom predviđene ispite sa prosečnom ocenom 9.75. Od februara 2009. do februara 2012. bila je stipendista-doktorand na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj TR 19031 pod nazivom: „Razvoj elektrohemijski aktivnih mikrolegiranih i strukturno modifikovanih kompozitnih materijala“ (NIO realizator PMF Niš, rukovodilac prof. dr Milovan Purenović).

Od februara 2012. do februara 2015. bila je angažovana je kao istraživač na projektu Ministarstva prosvete i nauke TR34008, podnazivom „Razvoj i karakterizacija novog biosorbenta za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda“ (NIO realizator PMF Niš, rukovodilac prof. dr Aleksandar Bojić).

Od školske 2012/13. godine angažovana je za izvođenje praktične nastave na predmetima Katedre za Primenjenu i industrijsku hemiju, na Departmanu za hemiju.

BIBLIOGRAFIJA

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M_{21})

Milica M. Petrović, Jelena Z. Mitrović, Milan D. Antonijević, Branko Matović, Danijela V. Bojić, Aleksandar Lj. Bojić (2015) Synthesis and characterization of new Ti-Bi_2O_3 anode and its use for reactive dye degradation, Materials Chemistry and Physics, 158, 31-37.

Milica M. Petrović, Ian J. Slipper, Milan D. Antonijević, Goran S. Nikolić, Jelena Z. Mitrović, Danijela V. Bojić, Aleksandar Lj. Bojić (2014) Characterization of a Bi_2O_3 coat based anode prepared by galvanostatic electrodeposition and its use for the electrochemical degradation of Reactive Orange 4, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, DOI: 10.1016/j.jtice.2014.12.010.

Rad u međunarodnom časopisu (M_{22})

Miloš Kostić, Miljana Radović, Jelena Mitrović, Milan Antonijević, Danijela Bojić, **Milica Petrović**, Aleksandar Bojić (2013) Using xanthated Lagenaria vulgaris shell biosorbent for removal of Pb(II) ions from wastewater, Journal of the Iranian Chemical Society, 11, 565–578.

Rad u međunarodnom časopisu (M_{23})

Milica M. Petrović, Miljana D. Radović, Miloš M. Kostić, Jelena Z. Mitrović, Danijela V. Bojić, Aleksandra R. Zarubica, Aleksandar Lj. Bojić (2014) A Novel Biosorbent Lagenaria vulgaris Shell - ZrO_2, Water Environment Research, DOI: 10.2175/WERD1400068.1

Miljana D. Radović, Jelena Z. Mitrović, Miloš M. Kostić, Danijela V. Bojić, **Milica M. Petrović**, Slobodan M. Najdanović, Aleksandar Lj. Bojić (2014)

Comparison of ultraviolet radiation/hydrogen peroxide, fenton and photo-fenton processes for the decolorization of reactive dyes, Hemijska industrija, DOI:10.2298/HEMIND140905088R

Milica M. Petrović, Jelena Z. Mitrović, Miljana D. Radović, Miloš M. Kostić, Aleksandar Lj. Bojić (2014) Preparation and Characterization of a New Stainless Steel/Bi_2O_3 Anode and Its Dyes Degradation Ability, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 92 (6) 1000–1007.

Milica M. Petrović, Jelena Z. Mitrović, Miljana D. Radović, Danijela V. Bojić, Miloš M. Kostić, Radomir B. Ljupković, Aleksandar Lj. Bojić (2013) Synthesis of Bismuth (III) oxide films based anodes for electrochemical degradation of Reactive Blue 19 and Crystal Violet, Hemijska industrija, 68(5), 585–595.

Milena Miljković, Milovan Purenović, Miodrag Stamenković, **Milica Petrović** (2012) Određivanje koncentracije dve reaktivne boje u bojenom pamučnom materijalu, Hemijska industrija, 66, 243-251.

Milena N. Miljković, Milovan M. Purenović, Dragan M. Đorđević, **Milica M. Petrović** (2011) Uticaj upotrebe različitih kiselina za podešavanje pH vrednosti flote za bojenje na obojenje poliestarske pletenine bojom Disperse Yellow 3, Hemijska industrija, 23 (65) 257-261.

Rad u časopisu nacionalnog značaja (M_{52})

Milica Petrović, Milena Miljković, Aleksandar Bojić, Dragan Đorđević, Jovan Stepanović, Miodrag Stamenković (2013) The influence of the background electrolyte concentration on the removal of Crystal Violet by electrochemical oxidation on the platinum anode, Advanced Technologies, 2, 41-44.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M_{33})

Miljana Radović, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, **Milica Petrović**, Maja Stanković, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Decolorization of reactive orange 4 using UV/H_2O_2 oxidation technology, *International Science Conference Reporting for Sustainability*, 7-10. Maj, Bečići, Montenegro, Conference proceeding, p 365-367.

Milica Petrović, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Danijela Bojić, Radomir Ljupković, Aleksandar Bojić (2012) Electrochemical degradation of Crystal Violet on Bi_2O_3 anodes, *Physical Chemistry*, Belgrade, Serbia, 24.09.-28.09., Proceedings, 315-317.

M. Miljković, M. Purenović, M. Stamenković, **M. Petrović** (2011) Optimisation of the Dyebath pH Value for Reducing the Acidity of the Wastewater in the Process of Dyeing the Polyester Fabric with Disperse Dyes, *11th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2011, SGEM,* Albena, Bulgaria, June 20-25, Conference Proceedings, Vol. 3, 517-522.

Milena Miljković, Milovan Purenović, **Milica Petrović** (2011) Influence of Applying the Different Acids for Adjusting the Dyebath pH in the Process of Dyeing the Plyester Knitwear with Disperse Yellow 3, *2nd International Congress „Engineering, Ecology and Materials in the Processing Industry*", Jahorina, Republika Srpska 09.03.-11.03. Proceedings I-14, 207-214.

Milena Miljković, Milovan Purenović, Jelena Vasić, **Milica Petrović** (2009) Influence of additives-NaCl, Na_2CO_3 and wetting agent "Precolor super" on spectroscopic characteristics of Russian reactive boje Bright Yellow 5 ZX**,** *First International Congress "Engineering, Materials and Management in the processing Industry*, Jahorina, Republika Srpska, 14-16. oktobar, Proceedings 180-181.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M_{34})

Milica Petrović, Branko Matović, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Electrochemical decolorization of reactive orange 16 dye at Ti/Bi_2O_3 anode, *4th Regional symposium on electrochemistry: South east Europe (RSE-SEE)*, 26-30. Maj, Ljubljana, Slovenia, Book of Abstracts, p.37.

Milica Petrović, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Effect of current density and H_2O_2 concentration on electrochemical decolorization of dye crystal violet at Ti/Bi_2O_3 anode, *6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem*, Vršac, Srbija, 21-24. maj, 356-357.

Miljana Radović, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, **Milica Petrović**, Aleksandar Bojić (2013) A comparative study on degradation textile reactive dye by advanced oxidation processes, *6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem*, Vršac, Srbija, 21-24. maj, 332-333.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M_{63})

Nena Velinov, **Milica Petrović,** Slobodan Najdanović, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2014) Removal of Cr(VI) from water by Lagenaria vulgaris shell-ZrO_2 biosorbent, *51st Meeting of Serbian Chemical Society, Niš, Serbia*, 5–7 Jun, Proceedings, 63–66.

Miljana Radović, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, **Milica Petrović**, Tatjana Anđelković, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2014) Effect of system parameters on decolorization of Reactive Orange 4 dye: comparison of Fenton and photo-Fentom processes, *51st Meeting of Serbian Chemical Society*, Niš, Serbia, 5–7 Jun, Proceedings, 20–23.

Milica Petrović, Jelena Mitrović, Miljana Radović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Effect of current density and H_2O_2 concentration on

electrochemical decolorization of dye crystal violet at Ti/Bi_2O_3 anode, *6. simpozijum Hemija i zaštita životne sredine EnviroChem 2013*, Vršac, Srbija, 21-24. maj, *Book of Abstracts*, p 356-357.

Miljana Radović, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, **Milica Petrović**, Aleksandar Bojić (2013) A comparative study on degradation textile reactive dye by advanced oxidation processes, *6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem*, Vršac, Srbija, 21-24. maj, 332-333.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M_{64})

J. Mitrović, M. Radović, D. Bojić, **M. Petrović**, D. Milenković, T.Anđelković, A. Bojić (2012) Metamizole degradation in aqueous solution by UV/H_2O_2 process, *50th Serbian Chemical Society Meeting*, Beograd, Serbia, 14–15 Jun, Book of Abstracts, 93.

Milena Miljkovic, Jovan Stepanovic, Dragan Djordjevic, **Petrovic Milica**, Bojic Aleksandar (2013) Influence of the background electrolyte concentration on the removal of crystal violet by electrochemical oxidation on the platinum anode, *10th Symposium "Novel technologies and economic development*", Leskovac, Srbija, 22.10.-23-10., 172.

Универзитет у Нишу

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

Синтеза и карактеризација анода на бази танких слојева бизмут-оксида и њихова примена за електрохемијску оксидативну деградацију синтетичких боја у води

која је одбрањена на Природно-математичком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао/ла на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 29.06.2015.

Аутор дисертације: Милица Петровић

Потпис аутора дисертације:

Милица Петровић

Универзитет у Нишу

ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНОГ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОБЛИКА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Име и презиме аутора: Милица Петровић

Наслов дисертације: Синтеза и карактеризација анода на бази танких слојева бизмут-оксида и њихова примена за електрохемијску оксидативну деградацију синтетичких боја у води

Ментор: Проф. др Александар Бојић

Изјављујем да је штампани облик моје докторске дисертације истоветан електронском облику, који сам предао/ла за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу.**

У Нишу, 29.05.2015.

Потпис аутора дисертације:

Милица Петровић

Универзитет у Нишу

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да, у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

Синтеза и карактеризација анода на бази танких слојева бизмут-оксида и њихова примена за електрохемијску оксидативну деградацију синтетичких боја у води

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство **(CC BY)**

2. Ауторство – некомерцијално **(CC BY-NC)**

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде **(CC BY-NC-ND)**

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима **(CC BY-NC-SA)**

5. Ауторство – без прераде **(CC BY-ND)**

6. Ауторство – делити под истим условима **(CC BY-SA)**

(Молимо да подвучете само једну од шест понуђених лиценци; опис лиценци дат је у Упутству).

У Нишу, 29.06.2015.

Аутор дисертације: Милица Петровић

Потпис аутора дисертације:

Милица Петровић