

odnosu na druge postupke nanošenja prevlaka (evaporacija, hemijska depozicija iz gasne faze, spaterovanje, itd.), od kojih su najznačajnije: kontrola debljine, uniformnosti i strukture prevlake, kontrola brzine reakcije, depozicija na izabranim delovima površine supstrata, mogućnost dobijanja prevlaka na supstratima komplikovanog oblika i mogućnost depozicije na velikom broju uzoraka. Zbog velike ekonomičnosti, i/ili jednostavnosti procesa, elektrodepozicija ima veliku primenu u automobilskoj i drugim ključnim industrijama (Hailing, 2003).

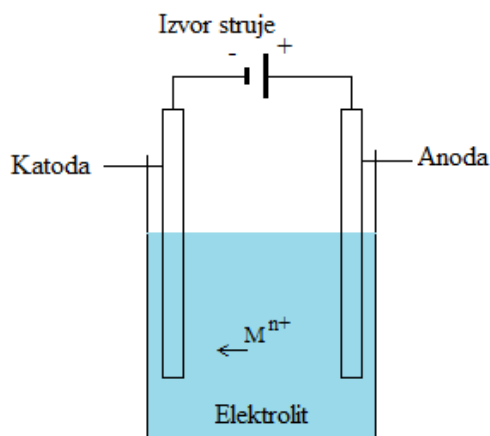
2.3.1 Teorijski osnovi procesa elektrodepozicije

Proces elektrodepozicije se zasniva na elektrohemijskim reakcijama i zakonima. Elektrodepozicija se odigrava u elektrolitičkoj ćeliji. Elektrolitička ćelija se u osnovi sastoji od izvora električne struje, elektroda (elektronskih provodnika), i rastvora elektrolita (obično rastvoreno jonsko jedinjenje) u kome su uronjene elektrode (slika 2.2). Kada kroz rastvor elektrolita u ovakvom sistemu protiče električna struja, odigravaju se elektrohemijske reakcije na granici faza elektroda/elektrolit. Elektroliza predstavlja proces razlaganja elektrolita na sastavne komponente pod uticajem električne struje. U pitanju je faradejski proces, tj. proces koji se odigrava u skladu sa Faradejevim zakonima elektrolize (Losey i Kelly, 2008; Munford, 2006).

Pod dejstvom električne struje, pozitivno naelektrisani joni migriraju ka negativno naelektrisanjoj elektrodi (katodi), na čijoj površini primaju elektrone, prelaze u niže oksidaciono stanje, ili se razelektrišu – redukuju se:



Istovremeno, negativno naelektrisani joni migriraju ka pozitivno naelektrisanjoj elektrodi (anodi) i predaju joj elektrone, pri čemu prelaze u više oksidaciono stanje – ovaj proces je poznat kao proces oksidacije (Petrović, 2015). U toku procesa elektrolize, izvor struje primenjuje jednosmerni napon između pozitivne i negativne elektrode, što ima za posledicu prolazak električne struje u spoljnom delu strujnog kola, koje je dopunjeno jonskom strujom koja prolazi kroz elektrolit. Dakle, u toku odigravanja elektrohemijskih reakcija, električna struja biva prenošena pomoću jona i elektrona. Jonska struja je zapravo posledica direktnog kretanja jona pod uticajem primenjenog električnog polja.



Slika 2.2. Šematski prikaz elektrolitičke ćelije.

Elektronska provodljivost se javlja kod metala, materijala od ugljenika (grafit, staklasti ugljenik, ugljenične nanotube, itd.), nekih neorganskih materijala (različiti oksidi, volfram-karbid, itd.) i brojnih organskih jedinjenja, i predstavlja kretanje elektrona usled primenjenog napona.

Potencijal elektrode koja je u ravnoteži sa svojim jonima u rastvoru elektrolita, određene koncentracije (kada kroz sistem ne prolazi struja), naziva se *ravnotežnim elektrodnim potencijalom*, i može se predstaviti preko Nernst-ove jednačine:

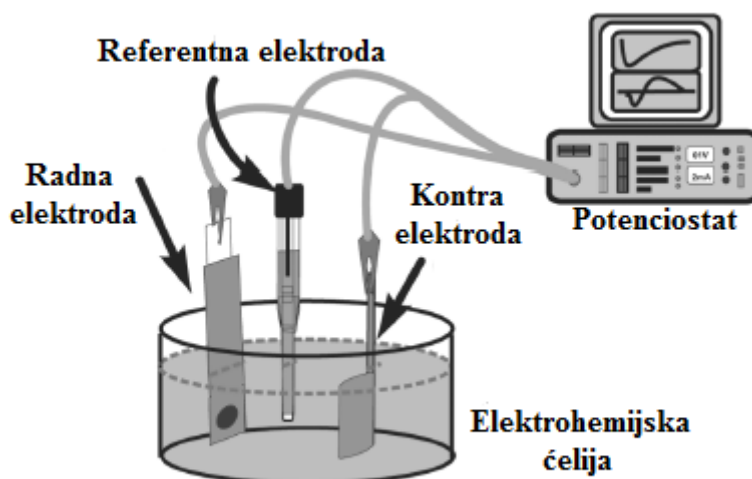
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log a \quad (2.3-2)$$

gde je E^0 standardni elektrodni potencijal, a aktivitet jona, a n broj razmenjenih elektrona. Kada se elektrodni potencijal učini negativnijim, odnosno pozitivnijim od ravnotežnog (što se postiže dovođenjem potrebnog potencijala), ravnoteža se narušava, i odigravaju se odgovarajuće reakcije na elektrodama. Razlika ravnotežnog elektrodnog potencijala i potencijala elektrode pri prolasku struje kroz sistem, naziva se *nadnapon*. On predstavlja višak energije koja je potrebna da bi se odigrala odgovarajuća elektroдна reakcija. Postupak pomeranja potencijala elektrode od ravnotežnog potencijala zove se *polarizacija*. Dakle, za elektrodu čiji se potencijal razlikuje od ravnotežnog potencijala kažemo da je polarizovana. Kako su elektrodni procesi višestepeni, ukupna polarizacija biće zbir polarizacija koje se odnose na svaki elementarni korak reakcije elektrodepozicije. Najčešći tipovi polarizacije koji se javljaju su *koncentraciona* i *aktivaciona polarizacija*. Koncentraciona polarizacija se javlja kada pod dejstvom električne struje dolazi do elektroдне reakcije i trošenja reaktanta, čija količina ne može dovoljno brzo da se nadoknadi difuzijom tog reaktanta iz rastvora, pa se javlja promena potencijala u odnosu na ravnotežni usled promene koncentracije reaktanta u prostoru oko elektrode u odnosu na koncentraciju tog reaktanta u rastvoru. Aktivaciona polarizacija predstavlja sumu svih ostalih polarizacija koje se

javljaju usled raznih specifičnih koraka i reakcija koje su deo ukupne elektrodne reakcije i zahtevaju određenu energiju aktivacije (Hailing, 2003).

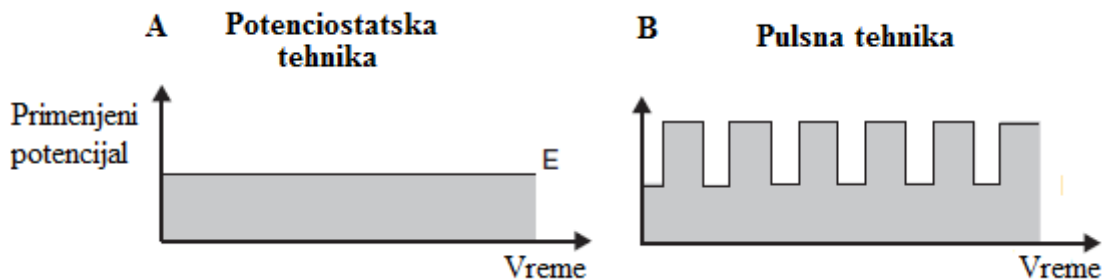
2.3.2 Tehnike elektrodepozicije

Tehnika elektrodepozicije, opisana u prethodnom poglavlju, predstavlja jedan od najjednostavnijih i relativno ekonomičnih načina za dobijanje depozita, a drugačije je poznata kao *galvanostatska elektrodepozicija*, jer se struja koja se javlja između elektroda kontroliše (održava konstantnom). Još jedna bitna tehnika elektrodepozicije je *potenciostatska elektrodepozicija*. U ovoj tehnici se potencijal radne elektrode održava konstantnim u toku odvijanja procesa. Za razliku od galvanostatske, potenciostatska elektrodepozicija se izvodi u troelektrodnoj ćeliji. Troelektrodni sistemi sastavljeni su od radne, referentne i kontra elektrode, i potenciostata (slika 2.3). Potenciostat je aparat koji omogućava održavanje razlike potencijala između radne i referentne elektrode, tako što kontroliše razliku potencijala između radne i kontra elektrode.



Slika 2.3. Troelektrodni elektrohemijski sistem

Osim navedenih, primenjuju se i *pulsne tehnike elektrodepozicije*. Kod ovih tehnika, potenciostat menja vrednost potencijala elektrode između dve vrednosti, da bi promena potencijala imala oblik „kvadratnog talasa“. Zavisnost primenjenog potencijala od vremena procesa za potenciostatsku i pulsne tehnike elektrodepozicije date su na slici 2.4. Troelektrodni sistemi sa potenciostatom se takođe mogu iskoristiti u svrhe elektrohemijskih ispitivanja, jer dozvoljavaju primenu metoda kao što je voltometrija (Pasa i Munford, 2006).



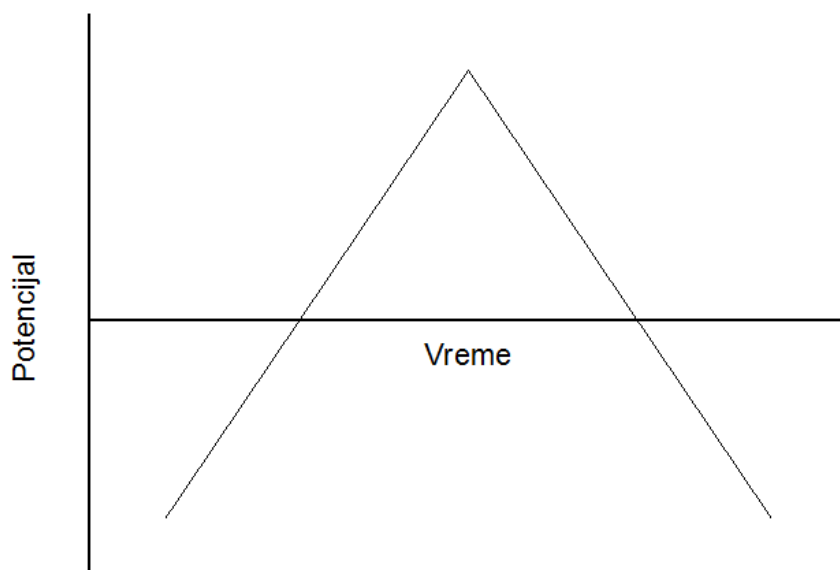
Slika 2.4. Ilustracija zavisnosti primenjenog potencijala od vremena za A) potenciostatsku i B) pulsnu tehniku elektrodepozicije

Neke od voltametrijskih tehnika, kao što je ciklična voltametrija, se takođe mogu primenjivati u svrhe elektrodepozicije (Valsiūnas i sar., 2005).

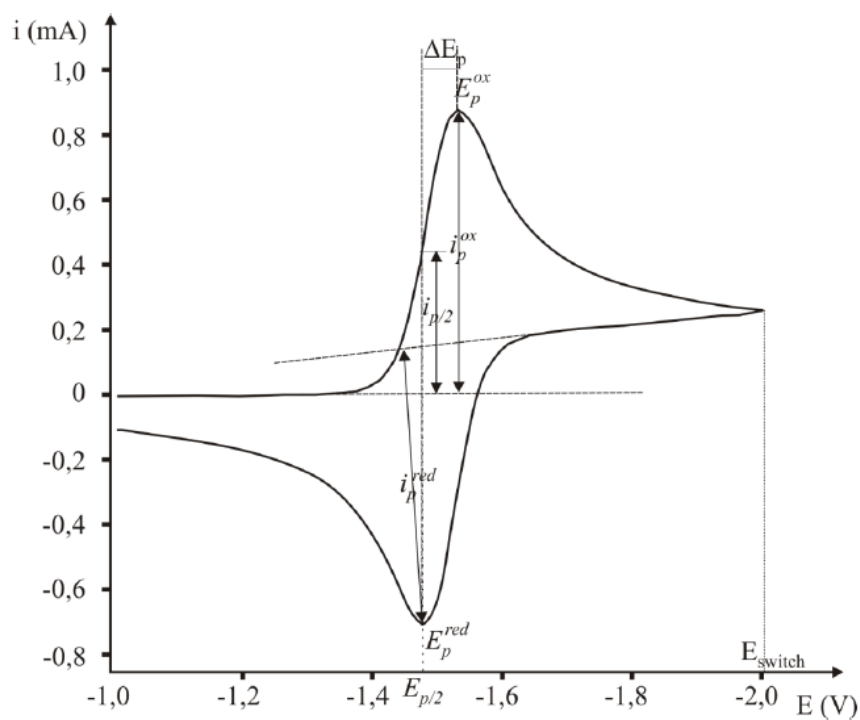
2.4 Ciklična voltametrija

Ciklična voltametrija (CV) je jedna od najznačajnijih *kvalitativnih* elektroanalitičkih tehnika koja se primenjuje za ispitivanje elektrohemijskih sistema. Retko se koristi za kvantitativnu analizu, ali se široko primenjuje za proučavanje redoks procesa, određivanje reakcionih intermedijera i razumevanje mehanizma njihove transformacije u produkte reakcije. Osim toga, pomoću ciklične voltametrije mogu se vrlo brzo dobiti informacije o termodinamici redoks procesa, kinetici heterogenih reakcija transfera elektrona. Ciklična voltametrija je najčešće prvi korak u elektrohemijskim istraživanjima, s obzirom na to da se vrlo brzo mogu odrediti redoks potencijali elektroaktivnih vrsta, kao i uticaj medijuma na sam redoks proces.

Ova metoda se zasniva na promeni potencijala stacionarne radne elektrode sa vremenom i merenju odgovarajuće struje koja je posledica odigravanja elektrohemijske reakcije. U cikličnoj voltametriji se primenjuje trougaoni pobudni signal (slika 2.5). U ovom slučaju je promena potencijala reversna - kreće se od neke vrednosti E_1 do vrednosti E_2 , nakon čega se ponovo menja do vrednosti E_1 , odgovarajućom brzinom. Brzina promene potencijala radne elektrode se često naziva *brzinom skeniranja* (dE/dt). Nanošenjem vrednosti struje na ordinatu, a potencijala na apscisu, dobija se ciklični voltamogram (slika 2.6).



Slika 2.5. Promena potencijala u cikličnoj voltametriji.



Slika 2.6. Ciklični voltamogram reverzibilnog elektrohemijskog procesa.

Bitni parametri koji se mogu uočiti sa cikličnog voltamograma su: potencijal anodnog pika E_p^{ox} , potencijal katodnog pika E_p^{red} , struja anodnog pika i_p^{ox} , struja katodnog pika i_p^{red} i potencijal promene polarizacije E_{switch} . Potencijal katodnog pika može se predstaviti izrazom:

$$E_p^{\text{red}} = E_{1/2} - \frac{1,109RT}{nF} \quad (2.4-1)$$

gde je $E_{1/2}$ polutalasi potencijal polarografskog talasa istog elektrohemijskog procesa. Za potencijal anodnog pika važe isti izrazi, uz promenu predznaka ispred drugog člana jednačine. Ukoliko se proces transfera elektrona odigrava brzo u odnosu na ostale procese (npr. difuzija), reč je o elektrohemijski reverzibilnim procesima. Kod takvih procesa, razlika između potencijala anodnog i katodnog pika (poluširina pika) iznosi oko 60 mV po jednom elektronu, ili:

$$\Delta E_p = |E_p^{\text{ox}} - E_p^{\text{red}}| = \frac{0,0592}{n} V \quad (2.4-2)$$

gde je n broj broja elektrona koji se razmenjuju. Ukoliko je proces ireverzibilan (što je posledica sporog transfera elektrona), mogu se očekivati veće vrednosti ΔE_p . Proces koji se nalaze između reverzibilnih i ireverzibilnih su kvazireverzibilni procesi. Drugačije vrednosti poluširine pika se takođe mogu očekivati ukoliko dolazi do adsorpcije bilo reaktanata, bilo produkata ili ukoliko je redoks proces kuplovan sa hemijskom reakcijom.

Struja pika reverzibilnog procesa data je Randles-Ševčikovom jednačinom:

$$i_p = 2,686 \cdot 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.4-3)$$

Gde je i_p struja pika (A), A je površina elektrode (cm^2), D je difuzioni koeficijent (cm^2s^{-1}), c koncentracija (mol dm^{-3}) a ν brzina skeniranja (Vs^{-1}). Dakle, pomoću ciklične voltometrije se može odrediti difuzioni koeficijent, ukoliko su koncentracija, površina elektrode i brzina skeniranja poznate.

Struja pika ireverzibilnog procesa iznosi:

$$i_p = 2,99 \cdot 10^5 (\alpha n)^{1/2} A (D\nu)^{1/2} c \quad (2.4-4)$$

Česti pokazatelj ireverzibilnosti procesa je odsustvo reverzibilnog pika. Međutim, može se desiti da se reverzibilni pik ne pojavljuje zbog odigravanja neke naknadne i brze hemijske reakcije, pa se ne pripisuje ireverzibilnosti procesa bez daljih ispitivanja. Takođe, proces transfera elektrona može delovati reverzibilno pri nižim vrednostima brzine skeniranja, ali ako se sa njenim povećanjem povećava i vrednost poluširine pika, to je siguran pokazatelj ireverzibilnosti procesa. Zbog toga se poluširina pika određuje za različite vrednosti brzine skeniranja.

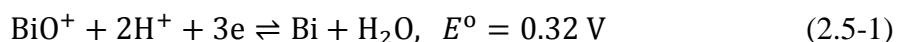
Još jedan bitan parametar koji treba odrediti jeste odnos intenziteta pikova stuje $i_p^{\text{ox}}/i_p^{\text{red}}$. Za reverzibilni sistem, odnos intenziteta pikova struje biće 1, i neće zavisiti od koeficijenta difuzije

i od brzine polarizacije. Ako se produkt reakcije troši nekom spregnutom reakcijom, vrednost reversne struje biće niža, pa je iz procenta smanjenja moguće proceniti brzinu te reakcije.

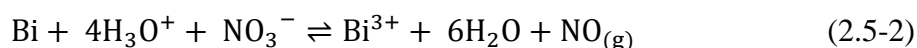
Na osnovu izgleda cikličnog voltamograma može se zaključiti da li se elektrodna reakcija odvija preko višestepene izmene elektrona. U tom slučaju pojaviće se odgovarajući broj zasebnih strujnih maksimuma. Pri tome je odnos visina katodnih maksimuma u skladu sa odnosom broja elektrona koji učestvuju u odgovarajućim uzastopnim stupnjevima (Damljanović, 2012).

2.5 Bizmut i bizmut(III)-oksid

Bizmut je prelazni metal koji pripada 15. grupi periodnog sistema elemenata. U prirodi se najčešće može naći u obliku ruda kao što su bizmutinit (Bi_2S_3) i bizmit (Bi_2O_3). Osim toga, može se naći i u elementarnom stanju, u obliku selenida, kao i u mešovitim rudama sa Pb, Cu, Ag i Au (Housecroft i Sharpe, 2012). Najstabilnije oksidaciono stanje bizmuta je +3. Pri standardnim uslovima, bizmut ima kristalnu rešetku sa romboedarskom strukturom i stabilan je na vazduhu. Kada se zagreje do 500°C , gori u kiseoniku plavim plamenom, pri čemu nastaje bizmut(III)-oksid. Zagrevanjem direktno reaguje i sa halogenima, sumporom, selenom i telurom. Bizmut ima pozitivniji redoks potencijal od vodonika:

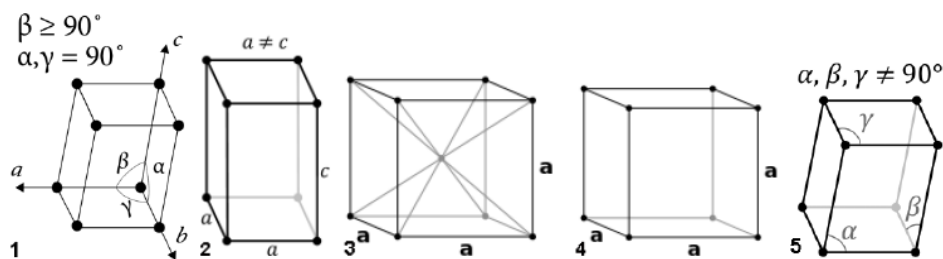


Prema vrednosti redoks potencijala, može se zaključiti da bizmut neće reagovati sa vodom i sa neoksidujućim kiselinama. Rastvara se u kiselinama sa oksidacionim dejstvom (azotnom i vrućom koncentrovanom sumpornom), pri čemu nastaje Bi^{3+} jon (Rich, 2007):



Bizmut ima vrlo široku primenu: za izradu legura (najčešće sa kalajem), kao oksidacioni katalizator ili za izradu visokotemperaturnih superprovodnika.

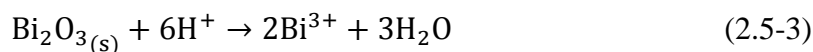
Najvažnije jedinjenje bizmuta je bizmut(III)-oksid, jer ima široko polje primene: u industriji stakla i keramičkoj industriji, za izradu katalizatora, u oblasti mikroelektronike, nanoelektronike i za izradu senzora. Bi_2O_3 ispoljava polimorfizam: može se javiti u vidu pet poznatih kristalnih struktura, od kojih je svaka zastupljena u određenom temperaturnom intervalu (slika 2.7). Temperatura i jeste faktor koji najviše utiče na kristalnu strukturu Bi_2O_3 .



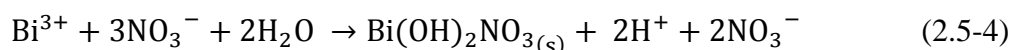
Slika 2.7. Kristalne strukture bizmut(III)-oksida: 1) monoklinična (α), 2) tetragonalna (β), 3) prostorno-centrirana kubna (γ), 4) kubna (δ) i 5) triklinična (ϵ).

Na sobnoj temperaturi je kristalna struktura oksida monoklinična (α - Bi_2O_3), koja je ujedno i njegova najstabilnija kristalna modifikacija. Njegovim zgrevanjem iznad 729°C transformiše se u kubni ili δ - Bi_2O_3 , koji je stabilan sve do temperature topljenja (825°C). Hlađenjem δ - Bi_2O_3 , može preći direktno u najstabilniju kristalnu modifikaciju, ali se u zavisnosti od termičkog tretmana mogu pojaviti i dve metastabilne faze: 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 temperatura, 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 .

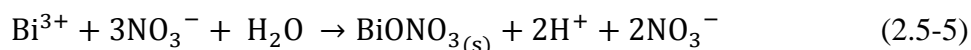
Bizmut(III)-oksid ima bazna svojstva, koja nisu jako izražena, pa se rastvara samo u jakim kiselinama, pri čemu daje Bi^{3+} jone:



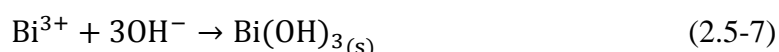
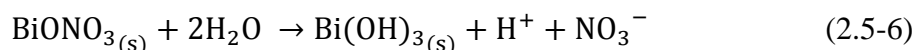
Bi^{3+} joni postoje samo u jako kiselim rastvorima (kada je koncentracija H^+ jona veća od 0.4 mol dm^{-3}). Sa povećanjem pH vrednosti rastvora on hidrolizuje, vezuje OH^- jone, i može da postoji u rastvoru sa različitim stepenima hidratacije ($\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$ ili $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$). Za rastvaranje ovog oksida, kao i soli bizmuta su potrebne jake kiseline, kako bi se sprečila hidroliza Bi^{3+} jona. Bi_2O_3 rastvoren u dovoljno jakoj azotnoj kiselini kristališe u obliku bizmut-nitrata pentahidrata, koji ima veliki praktični značaj – služi kao početno jedinjenje u mnogim postupcima sinteze bizmut(III)-oksida. Ako se u rastvor bizmut-nitrata dodaje voda ili baza, pri određenoj pH vrednosti taloži se bizmut-hidroksinitrat ($\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$) ili bizmut-oksidinitrat (BiONO_3), prema sledećim jednačinama:



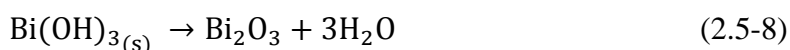
ili



Daljim dodatkom baze ili vode (npr. višestrukim ispiranjem) nastali hidroksinitrat ili oksidnitrat prelaze u beli bizmut(III)-hidroksid. On nastaje i dodatkom baze u rastvor Bi^{3+} jona i ne rastvara se daljim dodavanjem baze.



Prilikom zagrevanja, gubi vodu i prelazi u bledo-žuti bizmut(III)-oksid:



Smatra se da je bizmut(III)-hidroksid nestabilno jedinjenje koje ne egzistira u tom obliku, već ubrzo nakon formiranja prelazi u hidratizani bizmut(III)-oksid – $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, čijim se zagrevanjem dobija najpre dihidrat, zatim monohidrat, sve dok se ne dostigne temperatura na kojoj prelazi u stabilan Bi_2O_3 (Gujar i sar., 2006).

2.5.1 Elektrodepozicija bizmuta i bizmut(III)-oksida

Pogodnost pri elektrodepoziciji bizmuta i bizmut(III)-oksida, osim ekonomičnosti i jednostavnosti procesa, je i mogućnost dobijanja željene kristalne modifikacije oksida, kontrola debljine, morfologije i hemijskog sastava dobijenog depozita. Ovo se može postići odgovarajućim podešavanjem radnih uslova (pH, sastav elektrolita i koncentracija, gustina struje, vreme depozicije, itd.). Osim toga, zavisno od početnih uslova elektrodepozicije, bizmut se može izdvojiti u metalnom obliku, u obliku oksida, ili u obliku hidratisanog oksida. Elektrolit koji se najčešće koristi za elektrodepoziciju Bi i Bi_2O_3 je rastvor bizmut-nitrata – $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, mada se mogu primeniti i drugi rastvori, kao npr. BiCl_3 . U jako kiselim rastvorima, bizmut se nalazi u rastvoru u obliku Bi^{3+} jona, pa iz njih može izdvajati prema sledećoj jednačini:



Kako je redoks potencijal bizmuta viši od redoks potencijala vodonika, ne postoji pretnja od izdvajanja vodonika pri katodnoj depoziciji bizmuta.

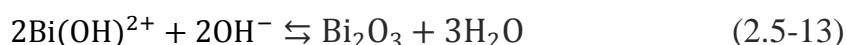
Sa povećanjem pH rastvora, bizmut se nalazi u nekom od hidrolizovanih oblika, pa se depozicija može predstaviti na sledeći način:



Pri visokim pH vrednostima rastvora, bizmut se može nalaziti u obliku jona samo u prisustvu kompleksirajućih sredstava, kao što je npr. vinska kiselina. Iz takvih rastvora se može direktno na katodi izdvojiti i bizmut(III)-oksid. U tom slučaju, na katodi se odvija redukcija vode, pri čemu se izdvaja vodonik i generišu OH^- joni:



Prema mehanizmu koji su predložili Gujar i saradnici (Gujar i sar., 2006), Bi^{3+} iz rastvora reaguje sa katodno izdvojenim OH^- jonima, i daje $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$, koji dalje sa viškom OH^- jona gradi Bi_2O_3 prema jednačinama:



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 (Wilkinson i Cotton, 1980).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Instrumenti, hemikalije i pribor

- Potenciostat Amel 510 DC (Material Mates, Milano, Italija) i odgovarajući softer Volta Scope (Materials Mates)
- Konvencionalna dvoelektrodna elektrohemijska ćelija
- Konvencionalna troelektrodna elektrohemijska ćelija
- pH-metar HACH SensIon3 (USA)
- UV/VIS Spektrofotometar (UV-1800 Shimadzu, Japan)
- Ultrazvučna kada
- Magnetna mešalica (IKA C-MAG HS 7, Sigma Aldrich)
- Peć za žarenje (SEL-HORN, Španija)
- Zasićena kalomelova elektroda (Amel instruments, Italija)
- Suvi aceton (Sigma Aldrich)
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)
- Reactive Orange 4 (Farbotex, Italija)
- 30%-tni rastvor H_2O_2 (Sigma Aldrich)
- Na_2SO_4 (Sigma Aldrich)
- Rastvor HNO_3 koncentracije 0.1 mol dm^{-3} (0.01 mol dm^{-3})
- Rastvor NaOH koncentracije 0.1 mol dm^{-3} (0.01 mol dm^{-3})
- Standardni laboratorijski pribor

3.2 Sinteza anode

3.2.1 Priprema supstrata

Kao supstrat za elektrodepoziciju korišćena je pločica od titanijuma, dobijena sečenjem titanijumskog lima visoke čistoće (G2), čije su dimenzije 25 x 10 x 0,5 mm. Pločica je najpre oprana toplom vodom i deterdžentom, da bi se uklonile čestice prašine, oksida i masnoće. Nakon sušenja, površina pločice je tretirana grubim abrazivnim papirom, da bi se odstranili potencijalni tanki površinski slojevi oksida, koji su posledica pasivizacije, a onda finijim, kako bi se njena površina ispolirala. Nakon mehaničke obrade, sledi odmašćivanje suvim acetonom u ultrazvučnoj kadi, čime se uklanjaju masnoće koje zaostaju u podmikronskim porama površine metala. Postupak odmašćivanja se ponavlja dva puta, u trajanju od 20 minuta, u dve sveže porcije acetona. Ovakav način pripreme supstrata dovoljno poboljšava adheziju prevlaka, tako da nije potrebna dalja obrada. Pripremljena titanijumska pločica

čuvana je u suvom acetonu u zatvorenom sudu do upotrebe. Neposredno pred početak postupka elektrodepozicije, sušena je na vazduhu.

3.2.2 Elektrohemijska ispitivanja

Pre procesa elektrodepozicije, snimljeni su ciklični voltamogrami titanijumskih supstrata, u rastvorima Bi(III) sledećih koncentracija: 0,1, 0,03, 0,01 i 0,003 mol dm^{-3} . Osnovni rastvor bizmuta je pripremljen na sledeći način: tačno odmerena masa ($\pm 0,1$ mg) bizmut(III)-nitrata pentahidrata je rastvorena u 1,0 dm 3 azotne kiseline koncentracije 1,0 mol dm^{-3} , pri čemu se dobija rastvor Bi(III) koncentracije 1,0 mol dm^{-3} . Rastvori nižih koncentracija, pripremani su sveži, odgovarajućim razblaživanjem početnog rastvora. Pre svakog snimanja, elektrode su čišćene u rastvoru azotne kiseline, koncentracije 0,3 mol dm^{-3} , da bi se uklonili metalni joni, a zatim su ispirane demineralizovanom vodom, pa acetonom. Ciklični voltamogrami su snimani u klasičnom troelektrodnom sistemu sa jednim odeljkom. Pločica od titanijuma je primenjivana kao radna elektroda, a kao referentna i kontra elektroda, primenjivane su zasićena kalomelova elektroda i platinska elektroda. Snimanje je vršeno uz promenu potencijala elektrode u katodnom smeru, od 1,0 do 0,0 V, a brzina skeniranja je iznosila 50 mVs $^{-1}$.

3.2.3 Elektrodepozicija

Vršena je galvanostatska elektrodepozicija na titanijumskoj pločici, iz rastvora Bi(III), koncentracije 0,1 mol dm^{-3} , na temperaturi od 20,0 \pm 0,2°C. Elektrodepozicija je vršena tehnikom hronopotencimetrije u dvoelektrodnom sistemu sa jednim odeljkom, gde je titanijumska pločica imala ulogu katode, dok je kao anoda primenjivana platinska elektroda. Gustina struje procesa iznosila je 30 mAcm $^{-2}$, a vreme trajanja procesa je 5 minuta. Rastojanje između elektroda je iznosilo 15 mm. Nakon završetka procesa, titanijumska pločica sa nanešenom prevlakom je ispirana demineralizovanom vodom, i sušena 24h na vazduhu, na sobnoj temperaturi.

3.2.4 Termički tretman dobijene anode

Termički tretman titanijumske pločice sa elektrodeponovanom prevlakom vršen je u pećnici na 600°C u vazdušnoj atmosferi u trajanju od 90 minuta. Brzina zagrevanja je iznosila 30°C/min. Nakon tretmana, pločica je hlađena na vazduhu na sobnoj temperaturi. Na ovaj način, dobijena je anoda na bazi tanke prevlake bizmut(III)-oksida na titanijumu. Ovako dobijena anoda je dalje podvrgnuta karakterizaciji.

3.3 Karakterizacija anode metodom difrakcije X-zraka (XRD)

Za ispitivanje kristalne strukture sintetisanih anoda pre i nakon termičkog tretmana, korišćen je difraktometar D8 Advance X-ray (Bruker, Nemačka) u teta – teta geometriji u refleksionom modu, CuK α radijacija na 40 kV i 40 mA, primarno Göbel ogledalo za paralelni zrak i uklanjanje CuK β radijacije, primarni prorez Soller od 40 i izlazni prorez od 0,2 mm. Rotacija uzorka je iznosila 15 obrtaja u minuti. Poziciono – osetljiv detektor je bio podešen otvaranjem na 3°. Snimanje je vršeno u oblasti 2 θ 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).

3.4 Elektrohemijska oksidativna razgradnja boje RO4

Osnovni rastvor boje RO4 koncentracije 1,6 mmoldm⁻³ pripremljen je rastvaranjem tačno odmerene mase praškaste boje u 1,0 dm³ demineralizovane vode. Kao izvor hidroksil radikala korišćen je vodonik-peroksid, a kao pomoćni elektrolit natrijum-sulfat. Osnovni rastvor H₂O₂ koncentracije 0,1 moldm⁻³ pripremljen je razblaživanjem odgovarajuće zapremine 30% H₂O₂ demineralizovanom vodom. Osnovni rastvori boje i vodonik-peroksida čuvani su u frižideru na +4°C, dok su radni rastvori pripremani neposredno pre eksperimenata mešanjem odgovarajućih zapremina osnovnog rastvora boje i vodonik-peroksida, i potrebnim razblaženjem demineralizovanom vodom. Tako pripremljenim rastvorima je dodavana određena količina Na₂SO₄, koji je prethodno sušen 2h u sušnici na 120°C. Koncentracija Na₂SO₄ je u svim ispitivanjima iznosila 10,0 mmoldm⁻³. Svi eksperimenti razgradnje boje izvedeni su u konvencionalnoj dvoelektrodnoj elektrolitičkoj ćeliji sa jednim odeljkom, gde je za anodni priključak vezivana sintetisana Bi₂O₃ anoda, a za katodni priključak Pt elektroda. Oksidativna razgradnja boja je vršena tehnikom hronopotencijometrije: elektrode su uranjane u radni rastvor boje koji je sadržao H₂O₂ i Na₂SO₄, strujno kolo zatvarano i kroz rastvor propuštana električna struja zadate konstantne gustine u toku zadanog vremena. Rastojanje između elektroda je iznosilo 15 mm. Tokom eksperimenata, rastvori boja su mešani magnetnom mešalicom sa 200 min⁻¹ na temperaturi od 20,0±0,5°C. Pre elektrolize, pH radnih rastvora je podešavan dodatkom veoma malih zapremina HNO₃ i NaOH koncentracije 0,1 ili 0,01 moldm⁻³ pomoću pH-metra sa staklenom elektrodom. U toku svih ispitivanja, pH

vrednost rastvora je održavana konstantnom (pH=7). Pre početka elektrolize, rastvori su mešani i trenutak kada kroz strujno kolo počne da teče struja predstavlja početak elektrohemijskog tretmana boje. Eksperimenti su trajali po 60 minuta, pri čemu je merenje koncentracije boje u rastvoru vršeno nakon: 0,5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 i 60 minuta elektrolize. Pre početka elektrohemijskih eksperimenata, ispitan je uticaj samog H₂O₂ na stabilnost molekula boje: praćena je promena koncentracije rastvora boje, početne koncentracije 0,08 mmoldm⁻³, u prisustvu 10,0 mmoldm⁻³ H₂O₂ na dnevnoj svetlosti i u mraku u toku 48 h. Sorpcija RO4 na sintetisanim anodama ispitan je tako što su anode uranjane u rastvor boje početne koncentracije 0,08 mmoldm⁻³ koji su 3h mešani magnetnom mešalicom sa 200 min⁻¹ na temperaturi od 20,0±0,2°C i praćena promena koncentracije boje. Koncentracije boja su određivane pomoću spektrofotometra. Apsorbance rastvora boje su merene na talasnoj dužini maksimalne apsorpcije ($\lambda_{\max} = 488 \text{ nm}$). Efikasnost dekolozacije ED (%) može se izraziti sledećom jednačinom:

$$ED(\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100 \quad (3.4-1)$$

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

3.4.1 Uticaj gustine struje na brzinu razgradnje RO4

Uticaj gustine struje na brzinu razgradnje boje ispitan je pri konstantnim gustinama struje j : 10,0, 20,0, 30,0, 40,0 i 50,0 mAcm⁻². Početna koncentracija boje, vodonik-peroksida i natrijum-sulfata je bila 0,08, 10,0 i 10,0 mmoldm⁻³, respektivno. Brzina mešanja rastvora u toku tretmana je bila 200 min⁻¹, pH rastvora je bila 7, a temperatura 20,0±0,2°C.

3.4.2 Uticaj koncentracije H₂O₂ na brzinu razgradnje RO4

Uticaj početne koncentracije H₂O₂ na brzinu razgradnje RO4 ispitan je pri inicijalnim koncentracijama H₂O₂ od: 1,0, 2,0, 5,0, 10,0 i 20,0 mmoldm⁻³, respektivno pri konstantnoj gustini struje od 40,0 mAcm⁻². Inicijalna koncentracija RO4 i Na₂SO₄ je bila 0,08 i 10,0 mmoldm⁻³, repektivno. Brzina mešanja rastvora u toku tretmana je iznosila 200 min⁻¹, pH 7, a temperatura 20,0±0,2°C.

3.4.3 Uticaj inicijalne koncentracije boje na brzinu razgradnje RO4

Uticaj početne koncentracije boje RO4 na brzinu razgradnje ispitan je pri inicijalnim koncentracijama boje od: 0,02, 0,04, 0,08, 0,016 i 0,032 mmoldm⁻³ pri konstantnoj gustini struje od 40,0 mAcm⁻². Inicijalna koncentracija i vodonik-peroksida i natrijum-sulfata je bila

10,0 mmoldm⁻³. Brzina mešanja rastvora u toku tretmana je iznosila 200 min⁻¹, pH 7 a temperatura 20,0±0,2°C.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

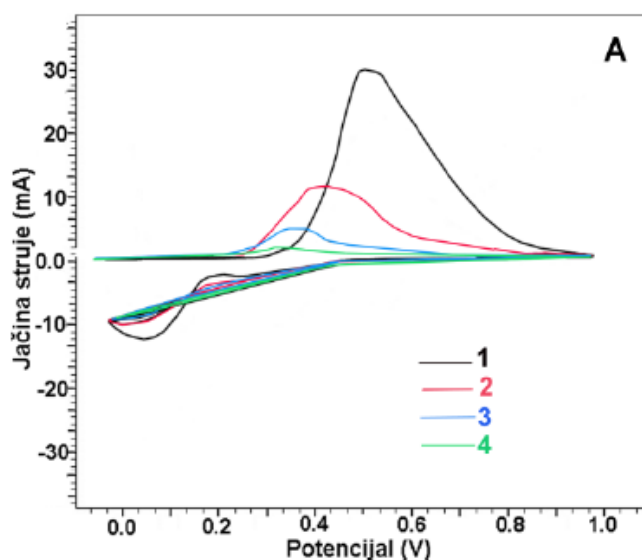
4.1 Ciklični voltamogrami supstrata u rastvoru za elektrodepoziciju

Ciklični voltamogrami titanijumske elektrode u kiselim nitratnim rastvorima Bi(III) 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 višestepeni proces (slika 4.1). Pri najvišoj koncentraciji Bi^{3+} ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) se može uočiti intenzivan, relativno širok katodni pik na 530 mV koji potiče od redukcije Bi^{3+} jona iz rastvora. Takođe, mogu se uočiti dva široka, nedovoljno dobro definisana oksidaciona pika: intenzivniji pik, sa maksimalnom anodnom strujom i_p^{ox} na 70 mV i pik veoma slabog intenziteta u datom opsegu struje koji se može jasno registrovati samo pri koncentraciji Bi^{3+} od $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ u rastvoru na približno 0,25 V.

Katodni pik se može pripisati reakciji:



dok se intenzivniji anodni pik na 70 mV može pripisati povratnoj reakciji, tj. oksidaciji elektrodeponovanog bizmuta. Jačina maksimalne katodne struje je upadljivo veća od jačine maksimalne anodne struje, što ukazuje da elektrohemijska reakcija redoks para Bi^{3+}/Bi nije reverzibilna, ali ni potpuno ireverzibilna.



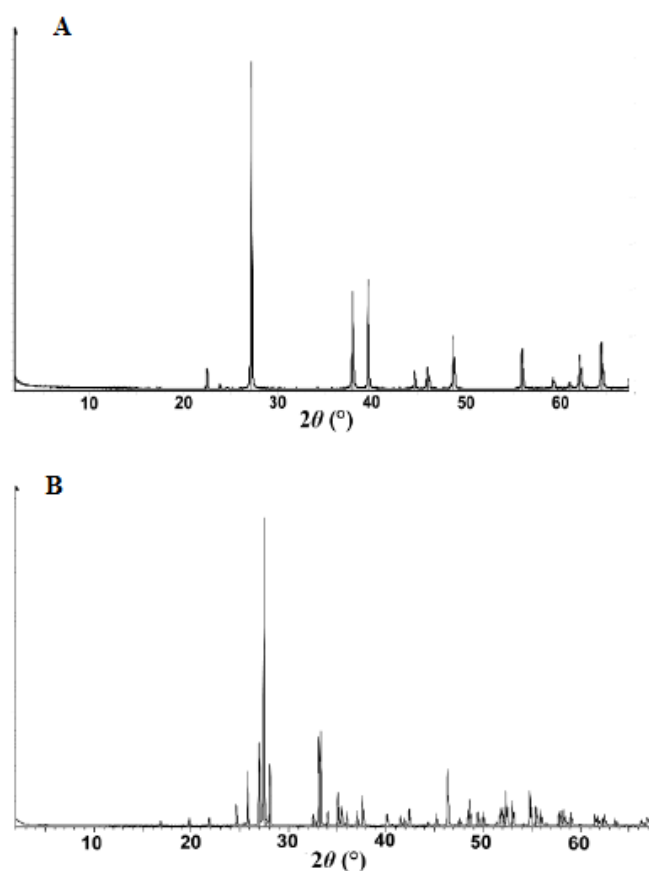
Slika 4.1. Ciklični voltamogrami titanijumske elektrode u rastvoru Bi(III) koncentracija: 1) 0,1, 2) 0,03, 3) 0,01 i 4) 0,003 mol dm^{-3} ($c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, brzina skeniranja 50 mVs^{-1})

Za ovaj sistem je broj razmenjenih elektrona 3, a vrednost poluširine pika ΔE_p izračunata na osnovu karakterističnih vrednosti snimljenih voltamograma iznosi 250, 310, 355, 460 mV za 0,003, 0,01, 0,03 i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ Bi^{3+} . Ove vrednosti su znatno znatno veće od $57/3 = 19 \text{ mV}$,

koliko bi ta razlika trebalo da iznosi u slučaju reverzibilne elektrohemijske reakcije. Apsolutni iznos količnika i_p^{ox} / i_p^{red} je kod svih ispitanih koncentracija manji od 1, što takođe 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.

4.2 Hemijski sastav i kristalna struktura dobijenih prevlaka

XRD analizom je utvrđeno da elektrodepozicijom na konstantnoj gustini struje od 30 mAcm^{-2} nastaje čist, monokristalni Bi sa romboedarskom rešetkom. Slika 4.2.A predstavlja tipičan spektar kristalnog metalnog Bi koji se dobija pri navedenim uslovima. Dobro definisani, oštri i uski pikovi, od kojih se najintenzivniji javljaju na $27,18^\circ$, $37,95^\circ$, $39,61^\circ$ i $48,70^\circ$ 2θ ukazuju da je dobijeni metal u potpuno kristalnom stanju, odnosno, nije detektovana amorfna faza. Odgovarajuće konstante rešetke elektrodeponovanog bizmuta iznose: $a = 5,85 \text{ \AA}$, $b = 8,16 \text{ \AA}$ i $c = 7,51 \text{ \AA}$, a β ugao $112,977^\circ$ (ICDD PDF2 01-071-0465). XRD spektar depozita nakon termičkog tretmana na 600°C sastoji se od uskih, oštih i vrlo dobro definisanih pikova velikog intenziteta koji potiču od $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (slika 4.2.B).

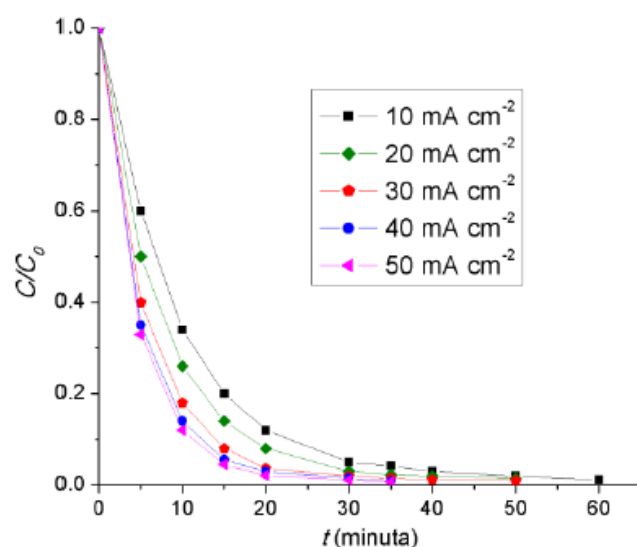


Slika 4.2. XRD spektri dobijenog depozita elektrodepozicijom na konstantnoj gustini struje j od 30 mAcm^{-2} (A), i nakon termičkog tretmana na 600°C (B).

Dakle, dobija se potpuno kristalni α -Bi₂O₃, i to je jedina faza detektovana u materijalu tretiranom na 600°C. Rezultati su mahom u skladu sa podacima iz literature, prema kojima se termičkim tretmanom u opsegu 500 - 600°C, bez obzira na prekursore i prethodni postupak sinteze, takođe dobija α -Bi₂O₃ (Salazar-Pérez i sar., 2005; Gotić i sar., 2007; Wu i sar., 2005).

4.3 Uticaj gustine struje na vreme elektrohemijske oksidativne razgradnje boje

Gustina struje j ima veliki uticaj na brzinu elektrooksidativne razgradnje: dejstvom električne struje u rastvoru se oksiduje H₂O₂ uz nastanak \cdot OH radikala, koji dalje oksiduje molekul boje. Može se pretpostaviti da će se pri višim vrednostima gustine struje odigravati intenzivnije razlaganje peroksida uz nastanak \cdot OH radikala, tj. može se očekivati veća koncentracija \cdot OH radikala, pa time i brža razgradnja boje. Potpuno obezbojavanje rastvora boje RO₄ je postignuto pod dejstvom svake od primenjenih j , ali tokom različitih vremena (slika 4.3). 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 njen dalji porast nema uticaja na brzinu reakcije.

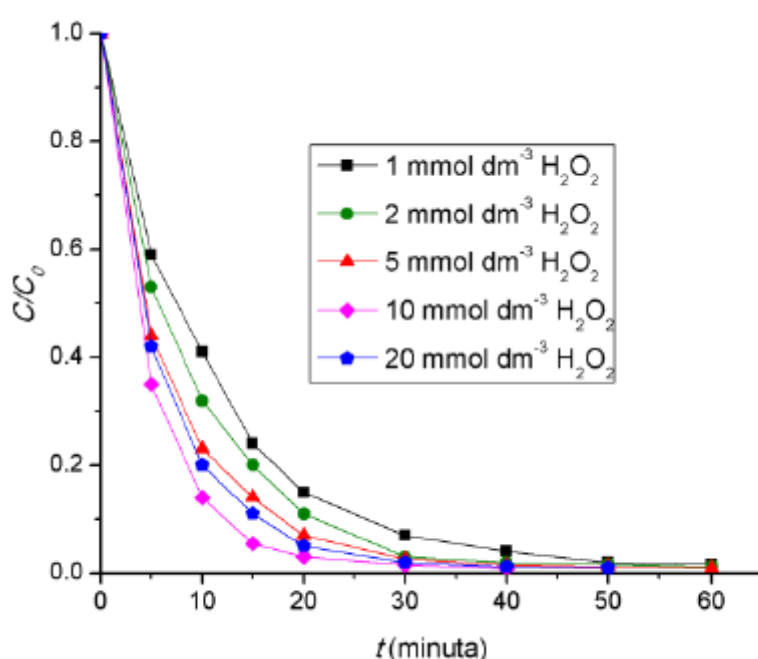


Slika 4.3. Uticaj j na vreme razgradnje boje RO₄ ($c_{ob} = 0,08 \text{ mmoldm}^{-3}$, $c_o(\text{H}_2\text{O}_2) = c_o(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmoldm}^{-3}$, $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$, $T = 20,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$).

Značajnija oksidacija počinje na 10 mAcm⁻² i za potpuno obezbojavanje je potrebno oko 60 minuta. Sa porastom j do 40 mAcm⁻² brzina obezbojavanja značajno raste i na toj j iznosi između 30 i 35 minuta. Daljim porastom j na 50 mAcm⁻² nema značajnijeg smanjenja vremena obezbojavanja, pa je optimalna j za ovaj proces 40 mAcm⁻².

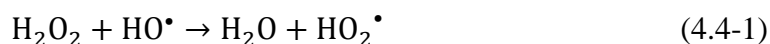
4.4 Uticaj koncentracije H₂O₂ na vreme elektrohemijske oksidativne razgradnje boje

Kako je elektrohemijska oksidacija vodonik-peroksida izvor $\cdot\text{OH}$ radikala (koji dalje oksiduju molekul boje), njegova koncentracija predstavlja veoma važan faktor u procesu elektrohemijske oksidativne razgradnje boje. Brzina obezbojavanja rastvora boje raste sa porastom koncentracije H₂O₂ u koncentracionom opsegu od 1 do 10 mmoldm⁻³ H₂O₂, što je posledica srazmernog porasta koncentracije $\cdot\text{OH}$ radikala koji reaguje sa molekulom boje (slika 4.4).



Slika 4.4. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida na vreme razgradnje boje RO4 ($c_{ob} = 0,08$ mmoldm⁻³, $j = 40$ mAcm⁻², $c_o(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10$ mmoldm⁻³, $\text{pH} = 7,1 \pm 0,1$, $T = 20,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$).

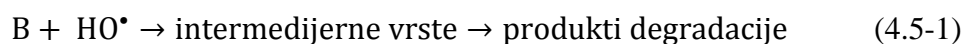
U prisustvu 1 mmoldm⁻³ H₂O₂ vreme obezbojavanja za RO4 iznosi približno 60 minuta. Porastom koncentracije vodonik-peroksida vreme obezbojavanja se smanjuje ravnomerno i u prisustvu 10 mmoldm⁻³ H₂O₂ dostiže minimalne vrednosti – između 30 i 35 minuta. Porastom koncentracije peroksida na 20 mmoldm⁻³, dolazi do blagog porasta vremena obezbojavanja u odnosu na vrednosti u prisustvu 10 mmoldm⁻³ H₂O₂, što u slučaju peroksida znači da je došlo do smanjenja koncentracije $\cdot\text{OH}$ radikala u sistemu. Do tog smanjenja dolazi kada je koncentracija H₂O₂ u rastvoru relativno visoka, pa nastali $\cdot\text{OH}$ radikali počinju da reaguju sa viškom H₂O₂ uz nastanak hidroperoksil radikala, HO₂ \cdot , prema jednačini:



Hidroperoksil radikal HO_2^\bullet je mnogo manje reaktivan od $^\bullet\text{OH}$ radikala, što za posledicu ima smanjenje brzine oksidacije boje – smanjuje se raspoloživa količina $^\bullet\text{OH}$ radikala koja bi reagovala s molekulom boje, a nastali hidroperoksil radikal najverovatnije nije dovoljno jak oksidans da bi oksidovao stabilne hromofore u molekulu boje. Zbog toga se povećava vreme obezbojavanja. Ova pojava je detektovana i u drugim reakcijama u kojima učestvuje $^\bullet\text{OH}$ 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 $^\bullet\text{OH}$ radikala. Optimalna koncentracija H_2O_2 za ovaj proces iznosi 10 mmoldm^{-3} .

4.5 Uticaj inicijalne koncentracije boje i kinetika elektrohemijske oksidativne razgradnje boje na sintetisanoj anodi

Reakcija boje (B) sa hidroksil radikalom se može predstaviti jednačinom:



Brzina razgradnje boje se može predstaviti jednačinom:

$$-\frac{dc_b}{dt} = k_2 c_{\text{OH}} c_b \quad (4.5-2)$$

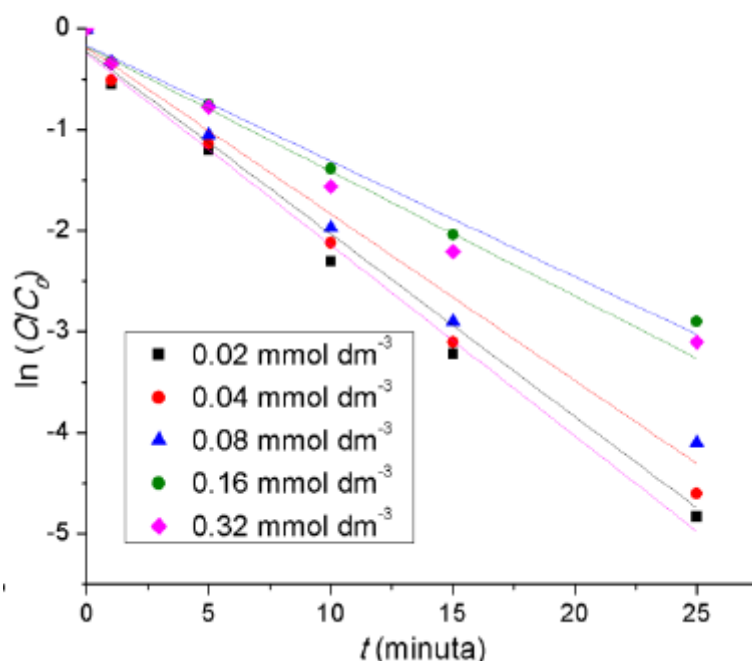
Gde je c_b početna koncentracija boje, c_{OH} koncentracija $^\bullet\text{OH}$ radikala, k_2 konstanta brzine drugog reda i t vreme reakcije.

Koncentracija $^\bullet\text{OH}$ radikala direktno zavisi od koncentracije H_2O_2 . Pod pretpostavkom da je brzina formiranja $^\bullet\text{OH}$ radikala jednaka brzini njegovog utroška i da je H_2O_2 u rastvoru prisutan u velikom višku, tako da promena njegove koncentracije nema značaja, integracijom se dolazi do sledeće logaritamske zavisnosti:

$$\ln(c/c_0) = -kt \quad (4.5-3)$$

gde je c koncentracija boje nakon 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 biće linearna, pri čemu je nagib prave jednak konstanti brzine reakcije k . Za sve reakcije elektrohemijske oksidativne razgradnje boje u prisustvu H_2O_2 ispitane u ovom radu, $\ln(c/c_0)$ približno linearno opada sa porastom t (slika 4.5), a odgovarajuće vrednosti R^2 u većini

slučajeva veće od 0,99 (tabela 1). Na osnovu toga se može zaključiti da model pseudo-prvog reda najbolje opisuje kinetiku navedenih reakcija, to jest da elektrohemijska oksidativna razgradnja boje u prisustvu H_2O_2 približno sledi kinetiku pseudo-prvog reda. Ovaj rezultat je u skladu sa podacima iz literature, prema kojima se reakcije razgradnje organskih jedinjenja u kojima učestvuje $\cdot OH$ radikal takođe odvijaju sledeći kinetiku pseudo-prvog reda (Banat i sar., 2005; Mitrović i sar., 2012) što potvrđuje da se elektrohemijska oksidativna razgradnja boje na $Ti-Bi_2O_3$ anodi odvija indirektno, dejstvom elektrogenerisanog $\cdot OH$ radikala na molekul boje.



Slika 4.5. Kinetika elektrooksidativne razgradnje boje RO4 ($j = 40 \text{ mAcm}^{-2}$, $c_o(H_2O_2) = c_o(Na_2SO_4) = 10 \text{ mmoldm}^{-3}$, $pH = 7,0 \pm 0,1$, $T = 20,0 \pm 0,2^\circ C$).

Početna koncentracija ima veliki uticaj na konstantu brzine reakcije razgradnje boje. Može se videti da pri nižim inicijalnim koncentracijama c_o (0,02 i 0,04 mmoldm^{-3}) nema velike razlike u vrednosti k , jer je u tom slučaju koncentracija $\cdot OH$ radikala mnogo viša, tako da koncentracija boje nema velikog uticaja, pa je i reakcija razgradnje suviše brza da bi se uočila primetna razlika. Vrednost konstante brzine razgradnje boje se ne menja znatno ni kada se početna koncentracija boje c_o poveća na 0,08 mmoldm^{-3} - smanji se za svega 10,62%.

Tabela 1. Vrednosti konstante brzine k i determinacionog koeficijenta R^2 za reakciju elektrooksidativne dekolorizacije boje RO4

Koncentracija RO4 (mmoldm ⁻³)	k (min ⁻¹)	R^2
0,02	0,2305	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

Daljim porastom c_0 na 0,16 mmoldm⁻³, dolazi do značajnijeg pada konstante brzine u odnosu na vrednosti za $c_0 = 0,08$ mmoldm⁻³. Na ovoj koncentraciji dolazi do usporenja reakcije razgradnje. Daljim porastom inicijalne koncentracije boje, vrednost k nastavlja da opada. Vrednosti determinacionog koeficijenta R^2 su kod svih vrednosti početnih koncentracija više od 0,98 (tabela 1). Opadanje vrednosti R^2 sa porastom inicijalne koncentracije bi moglo 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 koncentraciji peroksida odnos koncentracija nastalih $\cdot\text{OH}$ radikala i boje postaje sve manji, a to znači i manje povoljan za brzinu oksidacije boja. Količina $\cdot\text{OH}$ radikala postaje sve manja u odnosu 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 $\cdot\text{OH}$ 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.

5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog master rada sintetisana je anoda na bazi tanke prevlake Bi_2O_3 na Ti supstratu za elektrohemijsku oksidativnu razgradnju reaktivne boje RO4 i izvršena je njena karakterizacija. Anoda je sintetisana elektrohemijskom depozicijom iz kiselog rastvora bizmuta na titanijumu i potomjom termičkom oksidacijom dobijene prevlake. Ispitan je uticaj parametara procesa elektrohemijske oksidativne razgradnje boje RO4 na dobijenoj anodi, kao i kinetika reakcije razgradnje.

Na osnovu analize dobijenih rezultata izvedeni su sledeći zaključci:

- Elektrodepozicijom pri konstantoj gustini struje od 30 mAcm^{-2} dobija se prevlaka monokristala romboedarskog metalnog Bi. Nakon termičkog tretmana na 600°C u vazdušnoj atmosferi, metalni Bi se oksiduje vazdušnim kiseonikom i prelazi u čist, praktično potpuno kristalni, monoklinični Bi_2O_3 .
- Postignuto je potpuno obezbojavanje rastvora boje RO4
- Elektrohemijska oksidativna razgradnja boje u prisustvu dobijene anode se odvija indirektno, dejstvom hidrosil radikala koji se elektrohemijski generiše u prisustvu vodonik-peroksida.
- Na vreme elektrohemijske oksidativne razgradnje boje utiču gustina struje i koncentracija vodonik-peroksida. Optimalna gustina struje ovog procesa je 40 mAcm^{-2} a optimalna koncentracija H_2O_2 je 10 mmoldm^{-3} .
- Reakcija elektrohemijske oksidativne razgradnje boje RO4 sledi kinetiku pseudo-prvog reda.

Dobijeni rezultati pokazuju da se anoda na bazi tanke prevlake Bi_2O_3 može efikasno koristiti za elektrohemijsku oksidativnu razgradnje organskih sintetičkih boja, u prisustvu H_2O_2 .

6. LITERATURA

Banat F., Al-Asheh S., Al-Rawashdeh M. i Nusair M., “Photodegradation of Methylene Blue Dye by the UV/H₂O₂ and UV/Acetone Oxidation Processes.”, *Desalination*, 2005, 181 (1–3): 225–32. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.005>.

Chen G., 2004. “Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment.” *Separation and Purification Technology* 38 (1): 11–41. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>.

Chinta S. K., and Shrivastava Vijaykumar, “Technical Facts & Figures of Reactive Dyes Used in Textiles.” *International Journal of Engineering and Management Sciences* 4 (3), 2013, 308–12.

Damljanović, I., “Електрохемијско Бромавање Естрогена и Заштићених Гликала.”, doktorska disertacija, Univerzitet u Kragujevcu, 2012

Dbira S., Bensalah N., Ahmad, M. I., i Bedoui A. “Materials Electrochemical Oxidation / Disinfection of Urine Wastewaters with Different Anode Materials.”, 2019

Feng, Yujie, Lisha Yang, Junfeng Liu, and Bruce E. Logan. 2016. “Electrochemical Technologies for Wastewater Treatment and Resource Reclamation.” *Environmental Science: Water Research and Technology* 2 (5): 800–831. <https://doi.org/10.1039/c5ew00289c>.

Gonçalves, M. Sameiro T., Elisa M.S. Pinto, Peter Nkeonye, and Ana M.F. Oliveira-Campos. 2005. “Degradation of C.I. Reactive Orange 4 and Its Simulated Dye bath Wastewater by Heterogeneous Photocatalysis.” *Dyes and Pigments* 64 (2): 135–39. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.05.004>.

Gotić, M., Popović S., i Musić S., “Influence of Synthesis Procedure on the Morphology of Bismuth Oxide Particles.”, 2007, *Mater. Lett.*, no. 61: 709–14.

Gujar, T. P., V. R. Shinde, C. D. Lokhande, and Sung Hwan Han. 2006. “Electrosynthesis of Bi₂O₃ Thin Films and Their Use in Electrochemical Supercapacitors.” *Journal of Power Sources* 161 (2): 1479–85. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.036>.

Hailing, J. 2003. *Encyclopedia of Tribology. Wear*. Vol. 150. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(91\)90333-p](https://doi.org/10.1016/0043-1648(91)90333-p).

Housecroft, Catherine E, and Alan G Sharpe. 2012. *Inorganic Chemistry: 4th Edition*. 4th ed. Pearson Education Limited. <https://doi.org/10.2316/P.2011.758-077>.

Lewis, David M. 2014. "Developments in the Chemistry of Reactive Dyes and Their Application Processes." *Coloration Technology* 130 (6): 382–412. <https://doi.org/10.1111/cote.12114>.

Li, Renhong, Wenxing Chen, Hisayoshi Kobayashi, and Chunxia Ma. 2010. "Platinum-Nanoparticle-Loaded Bismuth Oxide: An Efficient Plasmonic Photocatalyst Active under Visible Light." *Green Chemistry* 12 (2): 212–15. <https://doi.org/10.1039/b917233e>.

Losey, Matthew W., and James J. Kelly. 2008. *Electrodeposition. Comprehensive Microsystems*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-044452190-3.00010-0>.

Mane, Venkat S, and P V Vijay Babu. 2019. "Ch. 30." *Deuteronomy According to the Syriac Peshitta Version with English Translation*, 27–30. <https://doi.org/10.31826/9781463235109-012>.

Martínez-Huitle, Carlos A., and Enric Brillas. 2009. "Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review." *Applied Catalysis B: Environmental* 87 (3–4): 105–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017>.

Mitrović, J., Radović M., Bojić D., Anđelković, T., Purenović M., i Aleksandar Bojić "Decolorization of the Textile Azo Dye Reactive Orange 16 by the UV/H₂O₂ Process.", 2012, *Journal of the Serbian Chemical Society* 77 (4): 465–81. <https://doi.org/10.2298/JSC110216187M>.

Montilla, F. i Morallón E., 2014. "Synthetic Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrochemical Water Treatment Electroodos de Diamante Dopado Con Boro Para El Tratamiento Electroquímico de Aguas," 8–12.

Ouattara, L, T Diaco, I Duo, M Panizza, i G Foti, "Dimensionally Stable Anode-Type Anode Based on Conductive p-Silicon Substrate," 2003, 41–45. <https://doi.org/10.1149/1.1537756>.

Özcan, Ali, Mehmet A. Oturan, Nihal Oturan, i Yücel Şahin, "Removal of Acid Orange 7 from Water by Electrochemically Generated Fenton's Reagent.", 2009, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2–3): 1213–20. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.088>.

Padhi, B S. "Pollution Due to Synthetic Dyes Toxicity & Carcinogenicity Studies and Remediation", 2012, 3 (3): 940–55. <https://doi.org/10.6088/ijes.2012030133002>.

Pasa, A. A., Munford, M. L., "Electrodeposition", 2006, 821–32. <https://doi.org/10.1081/E-ECHP-120037171>.

Pereira, Luciana, and Madalena Alves. n.d. *Dyes — Environmental Impact and Remediation*. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1591-2>.

Petrović, M. M. "Sinteza i Karakterizacija Anoda Na Bazi Tankih Slojeva Bizmut-Oksida i Njihova Primena Za Elektrohemijsku Oksidativnu Degradaciju Sintetičkih Boja u Vodi.", doktorska disertacija, Univerzitet u Nišu, 2015

Radović, M. D., Mitrović J. Z., Bojić D.V., Kostić M. M., Ljupković R. B., Anđelković T. D. i Bojić A.Lj. 2"Uticaj Parametara Procesu UV Zračenje/Vodonik-Peroksid Na Dekolorizaciju Antrahinonske Tekstilne Boje", 2012, 13–14. <https://doi.org/10.2298/HEMIND111108112R>.

Rich, R. L., "Inorganic Reactions in Water", 2007, Springer <https://doi.org/10.1192/bjp.112.483.211-a>.

Salazar-Pérez, M. A., Camacho-López R. A., Sánchez- Morales-Luckie, V., Mendieta F., i Arenas-Alatorre J. i Ureña-Núñez F., "Structural Evolution of Bi₂O₃ Prepared by Thermal Oxidation of Bismuth Nano-Particles.", 2005, *Superficies y Vacío*, no. 18: 4–8.

Valsiūnas, I., "Bi Electrodeposition on Pt in Acidic Medium 1 . A Cyclic Voltammetry Study," 2005, no. 3: 21–28.

Vankar, P. S., "Chemistry of Natural Dyes.", 2008, *Resonance* 5 (10): 73–80. <https://doi.org/10.1007/bf02836844>.

Wilkinson, G., and Cotton. F. A., *Advanced Inorganic Chemistry.*, 1980, Fourth Edi. John Wiley & Sons, Inc.

Wu, Y. M., Li W. S., Long X. M., Wu, F. H., Chen H. Y., Yan J. H. i Zhang C. R. "Effect of Bismuth on Hydrogen Evolution Reaction on Lead in Sulfuric Acid Solution", 2005, 144: 338–45. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.10.019>.

Yang, B. i Tang J., "Electrochemical Oxidation Treatment of Wastewater Using Activated Carbon Electrode.", 2018, *International Journal of Electrochemical Science* 13 (1): 1096–1104. <https://doi.org/10.20964/2018.01.78>.

Zaharia C. i Suteu D., "Textile Organic Dyes – Characteristics , Polluting Effects and

Separation / Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview.”, 2010, Organic Pollutants Ten Years after the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update, 55–86. <https://doi.org/10.5772/32373>.