Elektrokemijsko ponašanje bizmuta u boratnom elektrolitu

Sirovina, Antonela

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:440129

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET

ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE BIZMUTA U BORATNOM ELEKTROLITU

ZAVRŠNI RAD

ANTONELA SIROVINA

MATIČNI BROJ: 1148

Split, srpanj 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE BIZMUTA U BORATNOM ELEKTROLITU

ZAVRŠNI RAD

ANTONELA SIROVINA

MATIČNI BROJ: 1148

Split, srpanj 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF BISMUTH IN BORATE ELECTROLYTE

BACHELOR THESIS

ANTONELA SIROVINA

PARENT NUMBER: 1148

Split, July 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko - tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij Kemijska tehnologija, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Anorganska kemija
Znanstveno polje: Kemija
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća 23. 11. 2018. godine.
Mentor: prof. dr. sc. Zoran Grubač

Elektrokemijsko ponašanje bizmuta u boratnom elektrolitu

Antonela Sirovina, 1148

Sažetak:

U ovom radu istraživana je izgradnja oksidnog filma na bizmutu u otopini boratnog pufera, pH = 8.1, pri sobnoj temperaturi metodom cikličke voltametrije, potenciostatskom pulsnom metodom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

Tijekom anodne polarizacije u boratnom elektrolitu bizmut se prekriva slojem Bi_2O_3 Cikličkom voltametrijom određeni su potencijali anodne nukleacije Bi_2O_3 te njegove katodne dekompozicije.

Impedancijska mjerenja provedena su u širokom području frekvencija na potenciostatski izgrađenom filmu. Predloženi ekvivalentni električni krug s dvije vremenske konstante opisuje električka i dielektrička svojstva izgrađenog filma. Iz impedancijskih mjerenja provedenih na konstantnim frekvencijama Mott-Schottkyevom analizom potvrđeno je da je Bi_2O_3 poluvodič n-tipa te da mu potencijal ravnih vrpci, E_{FB}, iznosi -0.72 V vs. Ag/AgCl/zas. KCl.

Ključne riječi: bizmut, bizmutov(III) oksid, poluvodiči, dielektrička svojstva, EIS

Rad sadrži: 51 stranicu, 31 sliku, 3 tablice, 0 priloga, 44 literaturne reference
Jezik izvornika: hrvatski
Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Senka Gudić — član
2. Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević — član
3. Prof. dr. sc. Zoran Grubač — član-mentor

Datum obrane: 22.07.2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of Chemical Technology, Orientation Chemical engineering

Scientific area: Inorganic chemistry
Scientific field: Chemistry
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19, November 23rd, 2018.
Mentor: Zoran Grubač, PhD, Proffesor

Electrochemical behavior of bismuth in borate electrolyte

Antonela Sirovina, 1148

Abstract:

Formation of an oxide film on the polycrystalline bismuth electrode in borate buffer solution, pH = 8.1, at room temperature was investigated by method of cyclic voltammetry, potentiostatic pulse method and electrochemical impedance spectroscopy.

During the anodic polarization in the borate electrolyte, the bismuth is covered with a layer of Bi_2O_3. The potential of Bi_2O_3 anodic nucleation and its cathodic decomposition were determined by cyclic voltametry.

Impedance measurements were carried out in a wide range of frequencies on the potentiostatic formed film. The proposed equivalent electric circuit with two time constants describes the electrical and dielectric properties of the formed film. From impedance measurements carried out on the constant frequencies, the Mott-Schottky analysis confirms that the Bi_2O_3 is n-type of semiconductor with a flat band potential, E_{FB}, = -0.72 V vs. Ag/AgCl/sat. KCl.

Keywords: bismuth, bismuth(III) oxide, semiconductors, dielectrical properties, EIS

Thesis contains: 51 pages, 31 figures, 3 tables, 0 supplements, 44 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Senka Gudić, PhD, Professor	member
2. Ivana Škugor Rončević, PhD, Associate professor	member
3. Zoran Grubač, PhD, Professor	supervisor

Defence date: July 22nd 2019.
Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijsko-*tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Zorana Grubača, u razdoblju od svibnja do srpnja 2019. godine.*

ZAHVALA

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Zoranu Grubaču koji mi je pomogao u izradi ovog završnog rada i uvijek imao strpljenja i vremena za moje brojne upite.

Osobito se zahvaljujem svojoj obitelji koja me uvijek podržavala i bez koje ovo što sam do sada postigla ne bi bilo moguće.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti elektrode od polikristaliničnog bizmuta za elektrokemijska mjerenja.
2. Ispitati elektrokemijsko ponašanje bizmuta u boratnom puferu, pH = 8.1.
3. Odrediti dielektrička svojstva potenciostatski formiranog filma Bi_2O_3 na površini bizmuta.

SAŽETAK

U ovom radu istraživana je izgradnja oksidnog filma na bizmutu u otopini boratnog pufera, pH = 8.1, pri sobnoj temperaturi metodom cikličke voltametrije, potenciostatskom pulsnom metodom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

Tijekom anodne polarizacije u boratnom elektrolitu bizmut se prekriva slojem Bi_2O_3 Cikličkom voltametrijom određeni su potencijali anodne nukleacije Bi_2O_3 te njegove katodne dekompozicije.

Impedancijska mjerenja provedena su u širokom području frekvencija na potenciostatski izgrađenom filmu. Predloženi ekvivalentni električni krug s dvije vremenske konstante opisuje električka i dielektrička svojstva izgrađenog filma. Iz impedancijskih mjerenja provedenih na konstantnim frekvencijama Mott-Schottkyevom analizom potvrđeno je da je Bi_2O_3 poluvodič n-tipa te da mu potencijal ravnih vrpci, E_{FB}, iznosi -0.72 V vs. Ag/AgCl/zas. KCl.

Ključne riječi: bizmut, bizmutov(III) oksid, poluvodiči, dielektrička svojstva, EIS

SUMMARY

Formation of an oxide film on the polycrystalline bismuth electrode in borate buffer solution, pH = 8.1, at room temperature was investigated by method of cyclic voltammetry, potentiostatic pulse mrthod and electrochemical impedance spectroscopy.

During the anodic polarization in the borate electrolyte, the bismuth is covered with a layer of Bi_2O_3. The potential of anodic nucleation Bi_2O_3 and its cathodic decomposition were determined by cyclic voltametry.

Impedance measurements were carried out in a wide range of frequencies on the potentiostatic formed film. The proposed equivalent electric circuit with two time constants describes the electrical and dielectric properties of the formed film. From impedance measurements carried out on the constant frequencies, the Mott-Schottky analysis confirms that the Bi_2O_3 is n-type of semiconductor with a flat band potential, E_{FB}, -0.72 V vs. Ag/AgCl/sat. KCl.

Keywords: bismuth, bismuth(III) oxide, semiconductors, dielectrical properties, EIS

SADRŽAJ

1. UVOD ... 1

2. OPĆI DIO ... 3

2.1. BIZMUT ... 4

2.2. BIZMUTOV(III) OKSID ... 6

2.3. POTENCIJAL – pH DIJAGRAM SUSTAVA BIZMUT – H_2O ... 7

2.4. POLUVODIČI ... 8

2.4.1. Intrinzični poluvodiči ... 8

2.4.2. Model izolatora i intrinzičnog poluvodiča ... 11

2.4.3. Poluvodiči s onečišćenjima. Donori i akceptori. ... 13

2.4.4. Model ekstrinzičnog poluvodiča ... 15

2.4.5. Vodljivost u poluvodičima s onečišćenjima ... 17

2.5. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA, EIS ... 18

3. EKSPERIMENTALNI DIO ... 23

3.1. ELEKTROKEMIJSKI REAKTOR ... 24

3.2. ELEKTRODE ... 24

3.3. APARATURA ... 25

3.4. OTOPINE ... 26

3.5. PROVEDBA MJERENJA ... 26

4. REZULTATI ... 28

4.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA ... 29

4.2. POTENCIOSTATSKA PULSNA METODA ... 32

4.3. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA ... 33

5. RASPRAVA ... 36

5.1. STRUJA – POTENCIJAL KARAKTERISTIKE ... 37

5.2. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA ... 42

5.3. POLUVODIČKA SVOJSTVA Bi_2O_3 FILMA NA BIZMUTU ... 44

6. ZAKLJUČCI ... 47

7. LITERATURA ... 49

1. UVOD

Među ventilnim metalima bizmut zauzima posebno mjesto. Tanki oksidni filmovi na ventilnim metalima (Ta, Al, Nb, Ti) formirani na zraku, tijekom anodne oksidacije u odgovarajućem elektrolitu podebljavaju se, pri čemu nastaje gusti, kompaktni barijerni oksidni film.[1-4] Anodni oksidni film na bizmutu pokazuje svojstvo električne rektifikacije: film je izraziti izolator tijekom anodne polarizacije, dok pri katodnoj polarizaciji lako vodi struju, što je posljedica reakcije redukcije filma.

Formiranje anodnog filma na bizmutu studirano je u alkalnim, neutralnim i kiselim [1,5-8,10] kao i nevodenim elektrolitima.[1,4] Utvrđeno je da na kinetiku rasta značajno utječu sastav, pH i koncentracija elektrolita. [1,9]

Značajni napori ulažu se u razvoj novih poluvodičkih katalizatora za pretvorbu energije i fotokatalitičku razgradnju organskih onečišćujućih tvari, pigmenata i boja.[11-13] Izazov je identificirati i dizajnirati nove poluvodičke materijale koji su učinkoviti, stabilni i jeftini, a također i proširiti fotokatalitičke sustave, od jednokomponentnih katalizatora do višekomponentnih konfiguracija (npr. spojevi metal-poluvodič ili poluvodič-poluvodič).

Dva poluvodička materijala, Bi_2O_3 (poluvodič široke zabranjene zone) i Bi_2S_3 (poluvodič uske zabranjene zone), privlače veliku pozornost zbog svojih svojstava kao što su prirodno obilje, niska cijena, netoksičnost, visoka katalitička aktivnost i izvrsna električna provodnost.[14,15]

U ovom radu istraživana je elektrodepozicija oksidnog filma na polikristaličnom bizmutu u otopini boratnog pufera, pH = 8.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) korištena je za karakterizaciju nastalog filma te njegovih dielektričkih svojstava.

2. OPĆI DIO

2.1.BIZMUT

Bizmut je mekan i krt, crvenkast ili srebrnastobijeli metal niskog tališta (271°C). Poznat je već u srednjem vijeku, no često su ga zamijenjivali s kositrom i olovom. Nalazi se u prirodi i samorodan, ali najčešće kao oksid Bi_2O_3 (bizmutit, bizmutov oker) i sulfid Bi_2S_3 (bizmutov sjajnik), a javlja se i uz bakar, kositar i olovo u njihovim rudama.[16,17]

Bizmut se uglavnom dobiva kao nusproizvod pri rafinaciji olova i bakra, a male količine bizmuta proizvode se preradom bizmutovih ruda.

Sulfidne bizmutove rude žarenjem se prevode u okside pri što nižoj temperaturi (zbog hlapljivosti nastalog oksida) prema reakciji:

$$2\ Bi_2S_3\ (s) + 9\ O_2\ (g) \leftrightarrow 2\ Bi_2O_3\ (s) + 6\ SO_2\ (g) \qquad (2.1)$$

Nastali oksid i oksidne rude se zagrijavanjem s ugljenom prevode u sirovi bizmut po reakciji:

$$2\ Bi_2O_3\ (s) + 3\ C\ (s) \leftrightarrow 4\ Bi\ (s) + 3\ CO_2(g) \qquad (2.2)$$

Sirovi bizmut sadrži 90 – 95% bizmuta. Ostalo su primjese kao arsen, antimon, olovo, željezo, sumpor, bakar i srebro, pa se ovakav sirovi bizmut mora rafinirati. Iz njega se oksidativnim taljenjem mogu ukloniti As, Sb, Fe i S; taljenjem uz dodatak Na_2S uklanja se Cu, a Ag i Pb se odjeljuju ekstrakcijom rastaljenog bizmuta kositrom, pri čemu se dobije 99.00 – 99.80% čisti bizmut. Ako sadrži plemenite metale, onda se rafinacija provodi elektrolizom u kiseloj otopini bizmutova klorida, pri čemu plemeniti metali zaostaju u anodnom mulju. Elektrolizom se dobiva bizmut čistoće 99.90 – 99.98%. Najveći proizvođači su u Peruu, Japanu, Meksiku, Boliviji i Kanadi.[16,17]

Bizmut je krhak metal. Ima romboedarsku kristalnu strukturu i od svih metala najizraženiji Hallov efekt. Zbog značajnog udjela kovalentne veze elementarni bizmut ne pokazuje u potpunosti sva svojstva metala, npr. rastaljeni bizmut se pri skrućivanju širi (volumen mu poraste za 3.32%), rastaljen bolje vodi struju nego u čvrstom stanju, a od svih metala najviše je dijamagnetičan. Jedini stabilni izotop koji se nalazi u prirodi je izotop ^{209}Bi.

Pri sobnoj temperaturi bizmut je postojan na zraku. Zagrijavanjem na površini nastaje zelena ili zlatnožuta prevlaka, a zagrijan do crvenog žara izgara modrim plamenom stvarajući crvenosmeđi Bi_2O_3 koji požuti kada se ohladi. Otapa se u oksidirajućim kiselinama (dušičnoj i vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini), a također i u zlatotopci stvarajući $BiCl_3$. Zagrijan,

izravno reagira s halogenidima, sumporom, selenijem i telurijem. Bizmut se uglavnom upotrebljava kao sastojak niskotaljivih legura i kao element termopara, jer ima najveći negativni koeficijent termičkog rastezanja. Dodatkom 0.1-0.5% bizmuta nehrđajućem čeliku poboljšavaju se svojstva važna za strojnu obradu, a dodatak bizmuta broncama smanjuje skupljanje izlivenih površina i povećava otpornost bronce prema djelovanju morske vode. Legure Al s dodatkom malih količina Bi otpornije su prema kiselinama.[16,17]

Poznate su razne niskotaljive legure bizmuta kao: Woodov metal s talištem pri 60°C, Lipitzova legura s talištem pri 60°C i Roseov metal s talištem pri 94°C. Ove se legure primjenjuju za izradu osigurača protiv pregrijavanja i požara, u automatskim alarmnim uređajima, pri strojnoj obradi nepravilnih i osjetljivih predmeta, u zubnoj protetici.[16,17]

Bizmut stvara spojeve u kojima može imati stupanj oksidacije -3, +1, +3 i +5, a najstabilniji su spojevi viših oksidacijskih brojeva +5 i +3, od kojih su prvi jaki oksidansi.

Bizmutov(III) hidrid, BiH_3, vrlo je nestabilan spoj s vremenom poluraspada od svega dvadeset minuta (pri standardnim uvjetima). Prolaskom kroz zagrijanu staklenu cijev stvara metalno bizmutovo ogledalo koje se ne otapa u otopini natrijevog hipoklorita, niti u otopini amonijevog sulfida, po čemu se i razlikuje od arsenova i antimonova ogledala.

Poznati bizmutovi halogenidi su: slabo topljivi BiF_3 koji lako veže fluor i prelazi u bezbojne igličaste kristale bizmutovog(V) fluorida; BiF_5 koji se upotrebljava u medicini i kozmetici kao puder i sredstvo protiv sunčanih pjega te za poliranje sintetskih bisera (da bi dobili sedefasti sjaj); $BiBr_3$ koji s vodom daje bizmutov oksibromid, a koristi se u veterinarstvu te BiI_3 koji kuhanjem u vrućoj vodi hidrolizira dajući ciglastocrven prah ili poput bakra crvene prozirne kristale bizmutovog oksid-jodida, a upotrebljava se kao prah za liječenje gnojnih rana i u analitičkoj kemiji.[16]

Bizmutov(III) oksid, Bi_2O_3, u prirodi se javlja kao mineral bizmutit u obliku žutog praha koji je na povišenoj temperaturi crvenosmeđ. Otapa se samo u kiselinama, a najjače u HNO_3. Upotrebljava se za proizvodnju stakla velikog indeksa loma, za crvene emajle i kao katalizator pri oksidaciji amonijaka.[16,17]

Bizmutov(III) nitrat, $Bi(NO_3)_3$, najvažniji je spoj bizmuta. Tvori velike, bezbojne, triklinske prizmatične kristale koji se otapaju u razrijeđenoj kiselini. Upotrebljava se za dobivanje drugih bizmutovih soli i preparata, npr. bizmutova subnitrata ($Bi_5O(OH)_9(NO_3)_4$) koji se koristi u medicini kao sredstvo za stezanje tkiva.

Bizmut se smatra jednim od najmanje toksičnih teških metala i često se koristi u medicini kao lijek za želučane tegobe. Prekomjerna doza može uzrokovati blago oštećenje bubrega.

2.2.BIZMUTOV(III) OKSID

Bizmutov(III) oksid, Bi_2O_3, nastaje izgaranjem bizmuta sa zrakom kao žuti prah:

$$2\ Bi\ (l) + 1.5\ O_2\ (g) \leftrightarrow\ Bi_2O_3(g) \tag{2.3}$$

Posjeduje isključivo bazična svojstva, ali ne osobito jako izražena. Zbog toga se ne otapa u lužinama, nego samo u kiselinama. Pri tome u jako kiselom mediju (otapanjem Bi_2O_3 u jakim kiselinama) nastaje Bi^{3+} ion.[17]

Zbog relativno slabo izraženih bazičnih osobina Bi_2O_3, Bi^{3+} ion reagira i kao kiselina, tj. dolazi do hidrolize ako se tom ionu dodaje voda. Tako otapanjem Bi_2O_3 u dušičnoj kiselini nastaje otopina bizmutova nitrata. Ako se otopina razrjeđuje vodom, taloži se bizmutov hidroksonitrat ili bizmutov oksidnitrat. Reakcija se može prikazati:

$$Bi^{3+}\ +\ 3NO_3^-\ +\ H_2O\ \leftrightarrow\ Bi(OH)NO_3\ (s) + 2\ H^+ +\ 2\ NO_3^- \tag{2.4}$$

ili:

$$Bi^{3+} + 3\ NO_3^- +\ H_2O\ \leftrightarrow BiONO_3\ (s) + 2\ H^+ + 2\ NO_3^- \tag{2.5}$$

Reakcije su reverzibilne i dodatkom vode nastali talog se otapa. Ako se talog bizmutova oksidnitrata opetovano ispire vodom, prelazi u bizmutov(III) hidroksid:

$$BiONO_3\ (s) + 2\ H_2O\ \leftrightarrow Bi(OH)_3\ (s) +\ H^+ +\ NO_3^- \tag{2.6}$$

Taj hidroksid može se dobiti u obliku bijelog taloga i dodatkom OH^- iona otopini koja sadrži Bi^{3+} ione. Zagrijavanjem otpušta vodu i prelazi u žuti bizmutov(III) oksid:

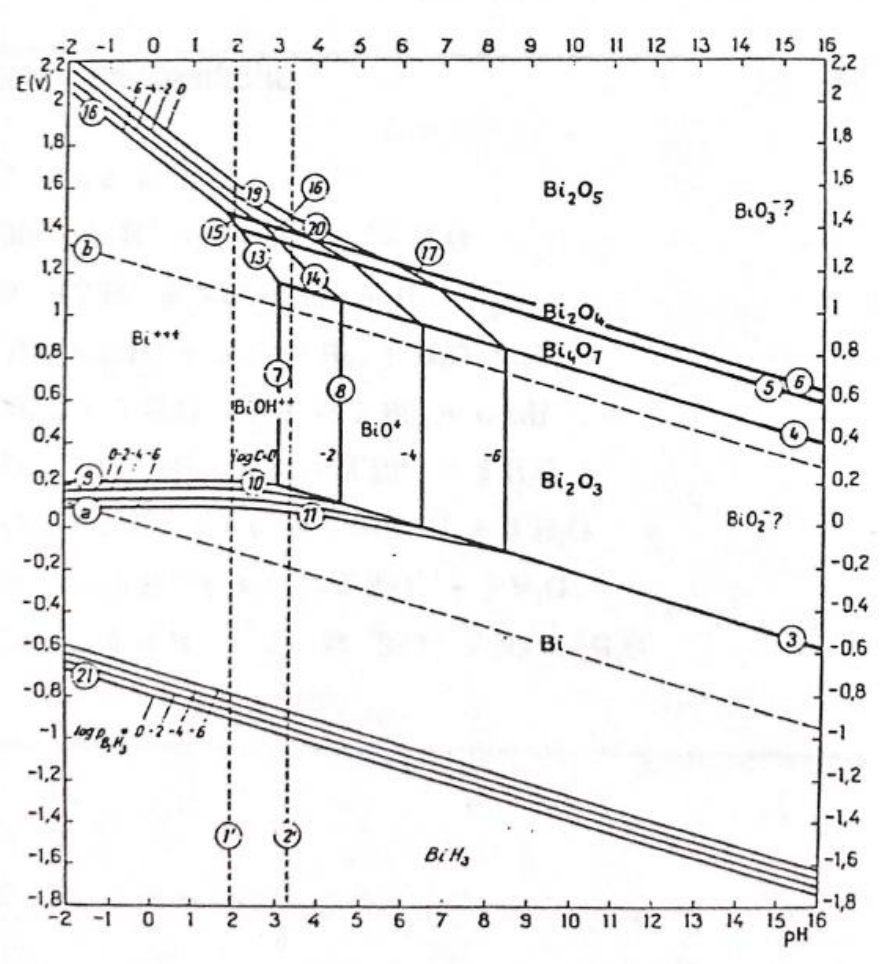
$$2\ BI(OH)_3\ (s) \leftrightarrow\ Bi_2O_3(s) + 3\ H_2O\ (g) \tag{2.7}$$

Otapanjem bizmutovog(III) hidroksida u kiselinama nastaju odgovarajuće bizmutove soli.

2.3.POTENCIJAL – pH DIJAGRAM SUSTAVA BIZMUT – H_2O

Dijagrami M. Pourbeixa[18] na kojima je prikazana ovisnost reverzibilnog ravnotežnog potencijala o pH vrijednosti otopine, mogu poslužiti kao kemijsko – termodinamička osnova za rješavanje pitanja postojanosti pojedinog stanja sustava. Ovi dijagrami omogućuju donošenje zaključaka o tome da li je neka reakcija termodinamički moguća ili ne, ali ne daju nikakve podatke o brzini kojom će se reakcija odvijati.

Ravnotežni potencijal – pH dijagram za sustav Bi – H_2O na temperaturi 25°C prikazan je na slici 2.1.



Slika 2.1. Pourbaixov potencijal – pH ravnotežni dijagram za sustav bizmut – voda kod 25°C.[18]

U dijagram su crtkano unesene dvije osnovne crte koje odgovaraju elektrokemijskim ravnotežama vode s produktima njene redukcije (vodikom) i oksidacije (kisikom), pri tlaku od

1 atmosfere. Područje između ove dvije crte predstavlja područje termodinamičke stabilnosti vode.

Dijagram se sastoji od područja koja su razgraničena crtama. One predstavljaju moguće reakcije koje se odvijaju pod reverzibilnim ravnotežnim uvjetima.

Vodoravne crte pokazuju ravnotežu za redoks reakcije u kojima ne sudjeluju H^+ i OH^- ioni. Okomite crte pokazuju ravnoteže u kojima sudjeluju H^+ i OH^- ioni, ali ne sudjeluju elektroni. Crte pod nagibom predstavljaju redoks ravnoteže u kojima sudjeluju H^+ i OH^- oni.

Tablica 1. Standardni redukcijski potencijali bizmuta prema vodikovoj elektrodi[19]

ELEKTRODNE REAKCIJE	**E^O / V vs. SVE**
$Bi^{3+} + 3\,e^- \leftrightarrow Bi\,(s)$	+0.215
$BiOH^{2+} + H^+ + 3\,e^- \leftrightarrow Bi\,(s) + H_2O$	+0.254
$BiO^+ + 2\,H^+ + 3\,e^- \leftrightarrow Bi\,(s) + H_2O$	+0.320
$BiOCl + 2\,H^+ + 3\,e^- \leftrightarrow Bi\,(s) + H_2O + Cl^-$	+0.160
$Bi_2O_3\,(s) + 3\,H_2O + 6\,e^- \leftrightarrow 2\,Bi(s) + 6\,OH^-$	-0.460
$Bi_2O_5\,(s) + 10\,H^+ + 4\,e^- \leftrightarrow 2\,Bi^{3+} + 5\,H_2O$	+1.759
$Bi_2O_5\,(s) + 8\,H^+ + 4\,e^- \leftrightarrow 2\,BiOH^{2+} + 3\,H_2O$	+1.700
$Bi_2O_5\,(s) + 6\,H^+ + 4\,e^- \leftrightarrow 2\,BiO^+ + 3\,H_2O$	+1.605
$NaBiO_3\,(s) + 4\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrow BiO^+ + Na^+ + 2\,H_2O$	>+1.8
$Bi + 3\,H^+ + 3\,e^- \leftrightarrow BiH_3$	-0.800

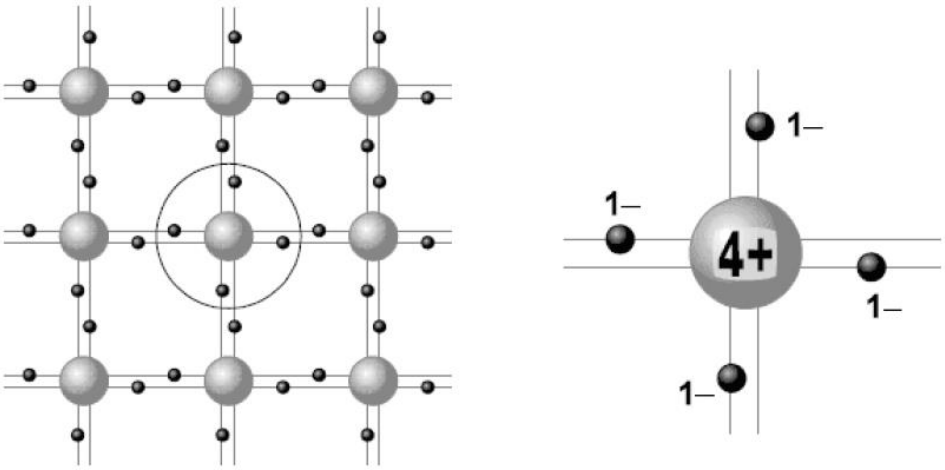
2.4.POLUVODIČI

2.4.1. Intrinzični poluvodiči

Elektroni mogu biti nosioci struje na dva potpuno različita načina: prvi način je nazvan „vodljivost viškom elektrona“ ili elektronska vodljivost, dok je drugi način nazvan „defektna vodljivost“ ili vodljivost šupljinama. Ova dva načina mogu biti istovremeno prisutna, a mogu

biti i odvojeno aktivna. Kvantna mehanika objašnjenje vidi u energetskoj strukturi, odnosno u postojanju energetskih zona dozvoljenih i nedozvoljenih stanja.[20]

C, Si, Ge su elementi 14. grupe periodnog sustava elemenata, a nazivaju se kovalentnim kristalima. Kod njih atome na okupu drže veze elektronskih parova koje čine spareni valentni elektroni. Dvodimenzionalna struktura ugljikova, silicijeva i germanijeva kristala prikazana je na slici 2.2.

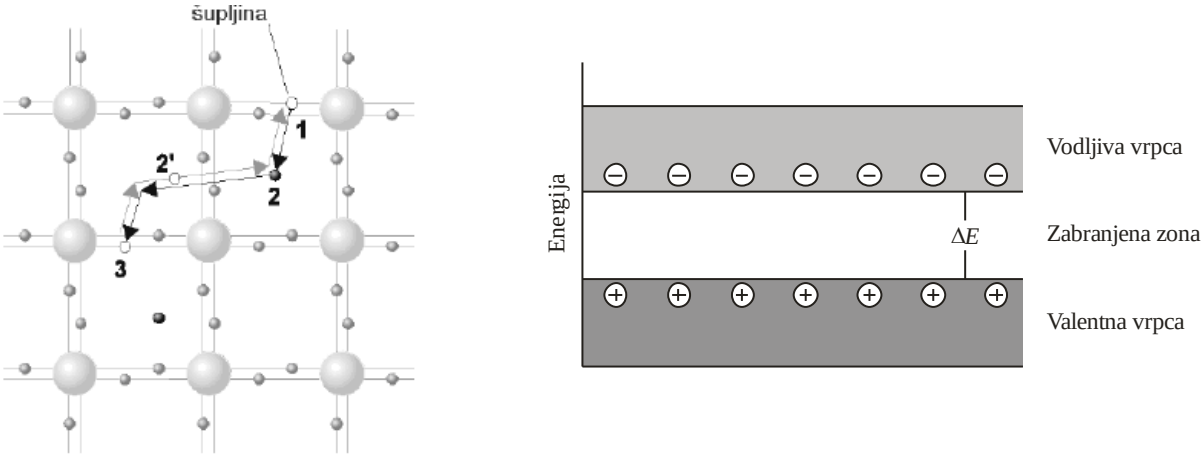


Slika 2.2. Prikaz dvodimenzionalne rešetke atoma silicija ili germanija[21]

Na temelju ove slike jasno je vidljivo zašto je dijamant izolator. Iako sadrži velik broj elektrona, kao i metal, veza je bitno različita od metalne. U idealnom savršenom kristalu dijamanta svaka kovalentna veza ima dva elektrona. Svaki taj elektron čvrsto je vezan za atom i ne može sudjelovati u procesu vodljivosti. Valentni elektroni ove grupe elemenata popunjavaju kompletno valentnu energetsku vrpcu i vodljivost nije moguća. Vodljivost u kovalentnim poluvodičima može biti ostvarena na razne načine. Zapravo, vodljivost je uvijek posljedica nepravilnosti u inače savršenoj strukturi.[20]

Slika 2.3 pokazuje jedan od načina na koji poluvodič postaje vodljiv. Foton visoke energije predaje energiju elektronu, a on se oslobađa veze. Izbačeni elektron ne može se smjestiti ni u jednu drugu vezu, jer su sve popunjene, te kao takav luta po prostoru između atoma. On predstavlja višak negativnog naboja u jednom mjestu. Naziva se elektron u višku. Giba se po kristalu, ali ako se uključi vanjsko električno polje, to gibanje neće više biti

kaotično nego usmjereno. Poluvodičem tada teče električna struja. Na slici 2.3 on je predstavljen elektronom u vodljivoj vrpci. Praznom mjestu u kovalentnoj vezi odgovara u kristalu lokalizirani pokretni pozitivni naboj koji se naziva šupljinom. Elektron iz susjedne valentne vrpce može skočiti u to prazno mjesto pa izgleda da se šupljina giba po kristalu. Ako je električno polje nula, gibanje šupljina je kaotično, dok je za električna polja različita od nule gibanje usmjereno.[20]



Slika 2.3. Prikaz toplinskog pobuđivanja i rekombinacije para elektron – šupljina u dvodimenzionalnoj rešetci i energetskom dijagramu[21]

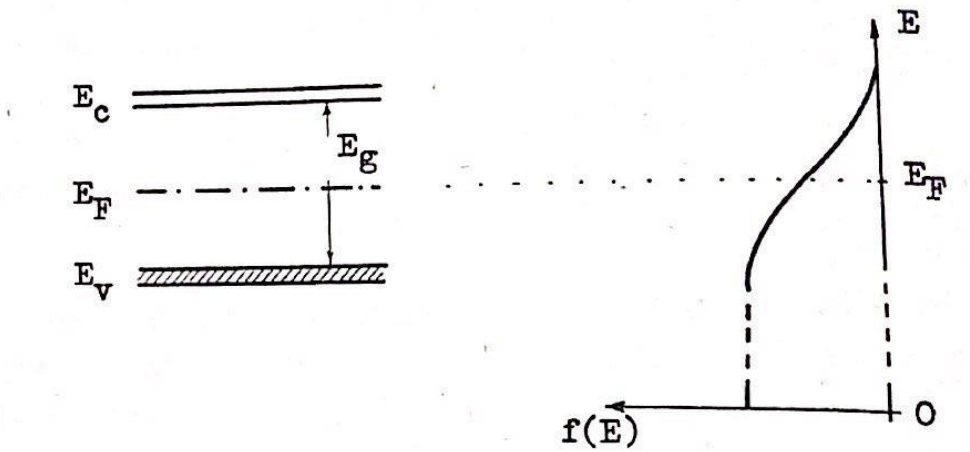
Ako u inače punoj valentnoj vrpci nedostaje elektron, kaže se da se tu pojavila jedna šupljina. Ovaj proces naziva se generacijom elektron – šupljina parova. Proces generacije prikazan je na slici 2.3. Ukoliko se prestane osvjetljavati poluvodič, dolazi do rekombinacije elektron – šupljina parova: pri kaotičnom gibanju elektron će naići na prazno mjesto u valentnoj vrpci. Popunjavajući tu vezu prestaje biti pokretan, a istovremeno nestaje i šupljina.

Iz slike 2.3 vidljivo je još i to da energija elektrona koji sudjeluju u vodljivosti odgovara energijama pri dnu vodljive vrpce, dok energije šupljina koje sudjeluju u vodljivosti odgovaraju vrhu valentne veze. Dakle, elektroni se nalaze na dnu vodljive, a šupljine na vrhu valentne zone. Na osnovu kvantne mehanike može se pokazati da postoji velika simetrija u ponašanju elektrona i šupljina u poluvodičima, samo što su šupljine nešto slabije pokretne nego elektroni.[20]

Vodljivost ovog tipa zove se intrinzična ili vlastita vodljivost. Broj elektrona je jednak broju šupljina koji sudjeluju u vodljivosti. Odatle ovim poluvodičima naziv intrinzični ili unutrašnji poluvodiči.

2.4.2. Model izolatora i intrinzičnog poluvodiča

Kako bi se našli izrazi za raspodjelu elektrona i šupljina u izolatoru i intrinzičnom poluvodiču, pomoći će jednostavan model na slici 2.4. Širina zabranjene zone, E_g, znatno je veća od širine zone dozvoljenih stanja. Može se smatrati da se valentna i vodljiva zona nalaze na energetskim nivoima E_v i E_c. [20]



Slika 2.4. Prikaz Fermijeve energije u intrinzičnom poluvodiču[20]

Broj mogućih stanja, Z, u svakoj zoni je $Z = 10^{22}$ cm^{-3}. Kod $T = 0$ K svi su elektroni u najnižim stanjima, dakle u valentnoj vrpci, dok je vodljiva potpuno prazna. Kod $T \neq 0$ K postoji vjerojatnost da se elektron nađe u vodljivoj vrpci, a šupljina u valentnoj. Ta je vjerojatnost dana Fermijevom raspodjelom pa je broj elektrona u vodljivoj vrpci, n_c, jednak

$$n_C = \frac{Z}{1+e^{\frac{E_C - E_F}{kT}}} \tag{2.8}$$

a broj elektrona u valentnoj vrpci, n_v

$$n_V = \frac{Z}{1+e^{\frac{E_V - E_F}{kT}}} \tag{2.9}$$

Kako je ukupan broj elektrona jednak $N = Z = n_C + n_V$, to iz ovog uvjeta slijedi

$$E_F = \frac{1}{2}(E_V + E_C) \tag{2.10}$$

Fizikalno značenje Fermijeva nivoa, E_F, je sljedeće: Fermijev nivo je onaj energetski nivo za koji je vjerojatnost da bude zaposjednut elektronom upravo ½.

Broj šupljina, n_p, u valentnoj vrpci, koji sudjeluju u vodljivosti, jednak je n_c, a to je ujedno i broj slobodnih elektrona, n_e, koji istovremeno doprinose vodljivosti:

$$n_e = n_p = n_c \tag{2.11}$$

pa je vlastita vodljivost, σ, jednaka sumi elektronske, σ_e, i šupljinske, σ_p, vodljivosti:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_p \tag{2.12}$$

$$\sigma = \frac{e\tau_e}{m_e^*} \tag{2.13}$$

$$\sigma = n_e e\mu_e + n_p e\mu_p \tag{2.14}$$

gdje μ_e i μ_p označavaju pokretljivost elektrona i šupljina

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} \qquad \mu_p = \frac{e\tau_p}{m_p^*} \tag{2.15}$$

U izrazima τ predstavlja vrijeme života pokretnih nosilaca naboja, a m^* njihovu efektivnu masu.[20]

Relacije koje su prethodno izvedene u izvjesnom smislu su aproksimacije. Rijedak je slučaj u praksi da su područja dozvoljenih stanja znatno manja od područja zabranjene zone. U situaciji kad su energetske vrpce šire, a udaljenost Fermijevog nivoa je svega nekoliko kT od ruba valentne i vodljive vrpce, relacije 2.8 i 2.9 glase:

$$n_e = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \tag{2.16}$$

$$n_p = 2\left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_V - E_F}{kT}} \tag{2.17}$$

gdje su k Boltzmannova konstanta, i h Planckova konstanta.

Iz uvjeta da je broj elektrona jednak broju šupljina, dobije se

$$E_F = \frac{1}{2}(E_C + E_V) + \frac{3}{4}kTln\left(\frac{m_p^*}{m_e^*}\right) \quad (2.18)$$

što znači da Fermijev nivo leži u blizini sredine zabranjene zone.

Uz zadnju relaciju dobije se:

$$n_e = n_p = 2\left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{m_e^*}{m_p^*}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.19)$$

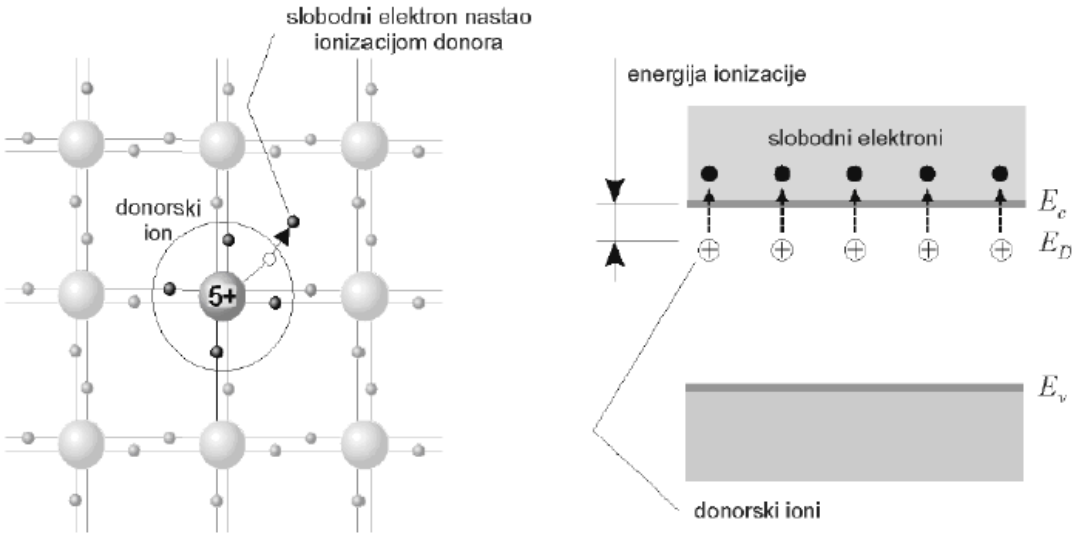
Posljednji izraz pokazuje kako broj elektrona u vodljivoj vrpci i broj šupljina u valentnoj vrpci raste s temperaturom. Vodljivost u intrinzičnim poluvodičima raste s porastom temperature.

2.4.3. Poluvodiči s onečišćenjima. Donori i akceptori.

Druga vrsta poluvodiča su oni u kojima samo jedna vrsta nosilaca naboja sudjeluje u provođenju struje. Ako je vodljivost uzorka posljedica gibanja samo viška elektrona, govori se o vodljivosti n – tipa; ako je samo zbog gibanja šupljina, vodljivost se naziva vodljivost p – tipa. Ovi poluvodiči nazivaju se zajedničkim imenom ekstrinzični poluvodiči ili poluvodiči s onečišćenjima.[20]

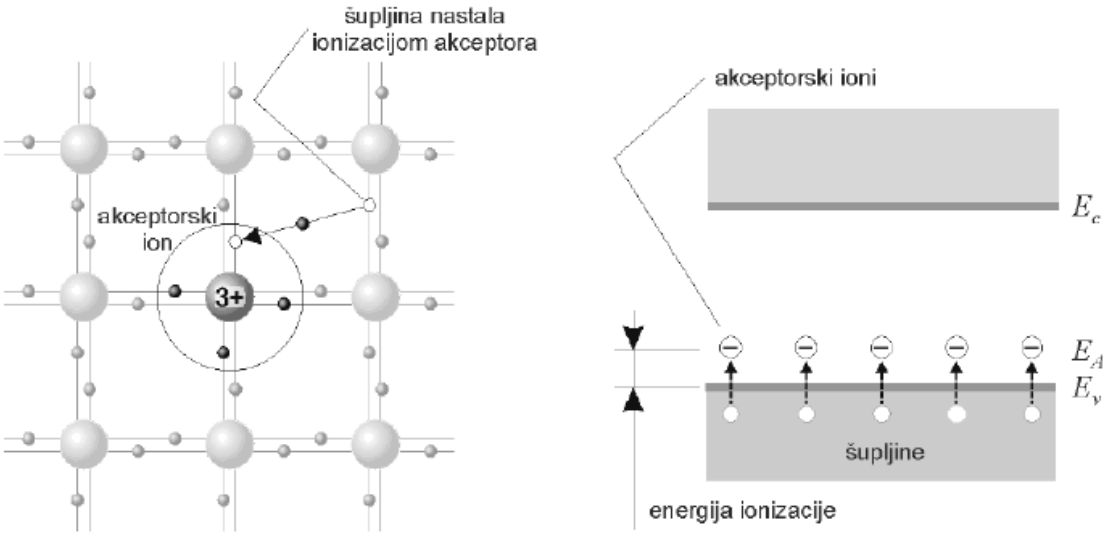
Uzrok ovakvom tipu vodljivosti je prisutnost nečistoća u inače čistom kristalu Si ili Ge. Onečišćenja se dodaju u točno definiranim iznosima pomoću čega se može mijenjati vodljivost poluvodiča po želji.

Ukoliko se, primjerice, poluvodiču dodaju atomi As, na taj način se izvjestan broj atoma silicija ili germanija zamijeni arsenovim atomima. Četiri arsenova elektrona tvore kovalentnu vezu (slika 2.5) sa susjednim silicijevim atomima, dok peti arsenov elektron ostaje slobodan, predstavljajući lokalizirani, ali pokretni negativni naboj. Arsenovom ionu nedostaje jedan elektron i on predstavlja lokalizirani nepokretni pozitivni naboj. Neutralnost je i dalje sačuvana, ali je ovaj elektron slabije vezan za svoj atom od elektrona u kovalentnoj vezi. Njegova energija je znatno veća, ali ipak niža od E_c. Energija ovih elektrona u slici energetskih vrpci predstavljena je energetskim nivoima E_D. Nečistoće s valencijom 5 zovu se donorske nečistoće ili kraće donori, a poluvodič je poluvodič n- tipa.[20]



Slika 2.5. Dvodimenzionalni prikaz rešetke poluvodiča n – tipa[21]

Doda li se bor (aluminij, galij, indij) germaniju ili siliciju, dobije se poluvodič p – tipa. Ove nečistoće nazvane su akceptorima. Tri vanjska elektrona atoma nečistoće nisu dovoljna za četiri kovalentne veze. Elektron koji tu nedostaje predstavlja šupljinu. Lokalizirani pokretni pozitivni naboj, koji je nazvan šupljinom, nastaje zapravo i na drugim mjestima tako da elektroni iz drugih kovalentnih veza uskaču u praznu kovalentnu vezu uz borov atom, koji tada predstavlja lokalizirani negativni nepokretni naboj. Elektron u toj kovalentnoj vezi ima energiju predstavljenu energetskim nivoima, E_A (slika 2.6), nešto veću od energije valentne vrpce, E_c.[20]



Slika 2.6. Dvodimenzionalni prikaz rešetke poluvodiča p – tipa[21]

2.4.4. Model ekstrinzičnog poluvodiča

Lokalizirani donorski nivoi, E_D, popunjeni su elektronima dok su lokalizirani akceptorski nivoi, E_A, prazni. Iz slike 2.5 i 2.6 vidljivo je da se pobuđenje elektrona u više energetske nivoe odvija sa manjom količinom energije nego na slici 2.4. Već na sobnoj temperaturi moguća je ekscitacija elektrona iz donorskih nivoa u vodljivu vrpcu u n – tipu poluvodiča, a isto tako ekscitacija elektrona iz valentne vrpce u prazne akceptorske nivoe u poluvodiču p – tipa. Pod djelovanjem električnog polja struju će u prvom slučaju voditi elektroni, a u drugom šupljine (slike 2.5 i 2.6). Ako u poluvodiču ima N_D donora, odnosno N_A akceptora, onda je broj elektrona u vodljivoj vrpci i broj šupljina u valentnoj vrpci jednak E_F:

$$n_e = N_D - N_D f(E_D) \tag{2.20}$$

$$n_p = N_A f(E_A) \tag{2.21}$$

Točan broj elektrona i šupljina dobije se uvrštavanjem izraza za vjerojatnost njihovog pronalaženja na temperaturi T prema Fermijevoj raspodjeli u relacije (2.20) i (2.21).[20]

Proračun položaja Fermijeva nivoa u poluvodiču n – tipa daje:

$$n_e = N_D - N_D \frac{1}{1+e^{\frac{E_D-E_F}{kT}}} = N_D \frac{e^{\frac{E_D-E_F}{kT}}}{1+e^{\frac{E_D-E_F}{kT}}} = \frac{N_D}{1+e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}}} \tag{2.22}$$

Relacija (2.22) može se pisati jednostavnije uz uvjet da je $E_F - E_D > kT$, jer se tada broj 1 u nazivniku može zanemariti:

$$n_e \approx N_D e^{\frac{E_D - E_F}{kT}} \tag{2.23}$$

Kako se broj elektrona može dobiti i iz relacije (2.16), a oba proračuna moraju dati isti podatak, to se izjednačavanjem izraza (2.16) i (2.23) dobije:

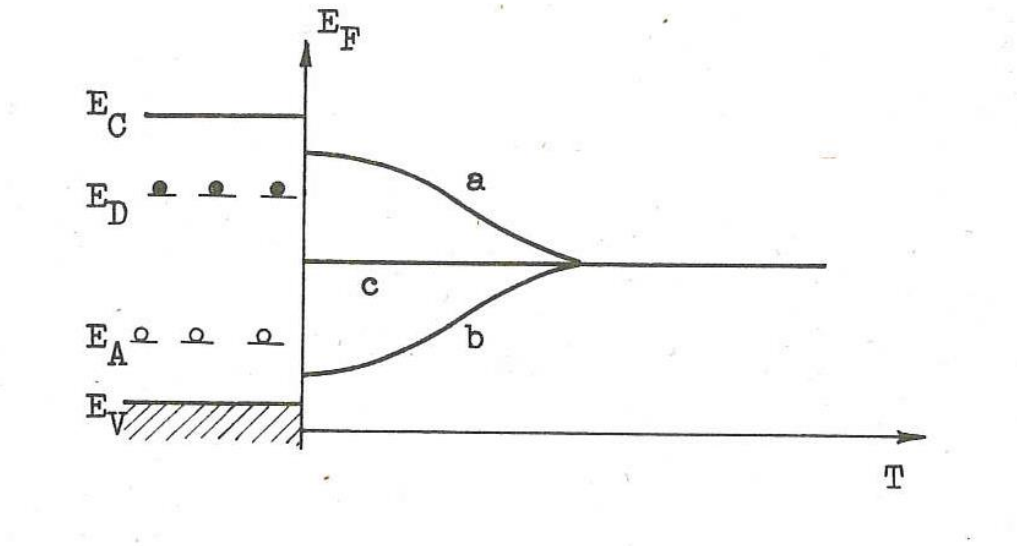
$$E_F = \frac{E_C + E_D}{2} + \frac{kT}{2} ln \frac{N_D}{N_C} \tag{2.24}$$

uz oznaku

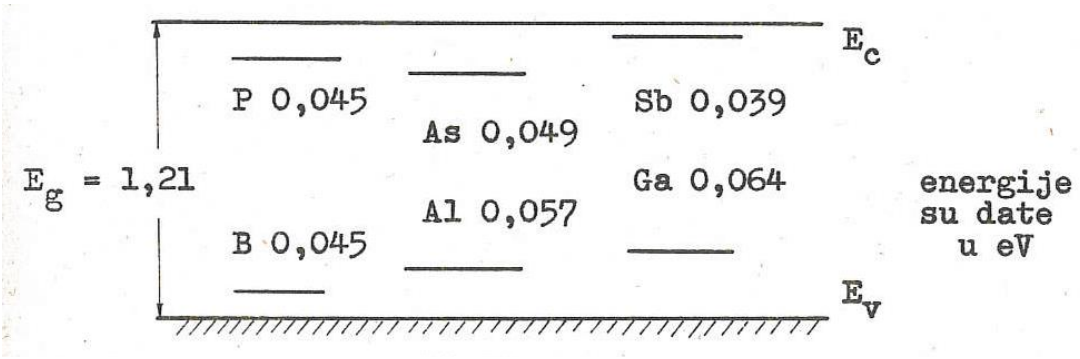
$$N_C = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{2.25}$$

Fermijev nivo leži na polovini između donorskih nivoa i vodljive vrpce, što se može iz relacije (2.24) proračunati. Za poluvodič p – tipa, Fermijev nivo leži na polovini između valentne vrpce i akceptorskih nivoa, po proračunu sličnom gornjem.

Iz relacije (2.18) za intrinzični poluvodič i (2.24) za poluvodič n – tipa vidi se da položaj Fermijeva nivoa ovisi o temperaturi. Promjene položaja Fermijeva nivoa s temperaturom pokazuje slika 2.7: krivulja a za poluvodič n – tipa, b za poluvodič p - tipa i c za intrinzični poluvodič. Na visokim temperaturama Fermijev nivo leži u sredini zabranjene zone. Da bi se dobio osjećaj gdje leže donorski i akceptorski nivoi treba pogledati sliku 2.8, u kojoj su ucrtani energetski nivoi donora i akceptora u siliciju.[20]



Slika 2.7. Promjena položaja Fermijeva nivoa s temperaturom za poluvodič n – tipa, poluvodič p – tipa i intrinzični poluvodič.[20]



Slika 2.8. Energetski nivoi donora i akceptora u siliciju.[20]

2.4.5. Vodljivost u poluvodičima s onečišćenjima

Na sobnoj temperaturi u n – tipu poluvodiča glavninu struje donose elektroni, jer su svi donori ionizirani. Elektroni se zato nazivaju glavnim nosiocima struje, a šupljine sporednim. Zato je na ovim temperaturama vodljivost određena brojem elektrona i njihovom pokretljivošću:

$$\sigma = n_e e\mu_e = N_D e\mu_e \tag{2.26}$$

Na višim temperaturama doći će do ekscitacije elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu i vodljivost će biti miješana:

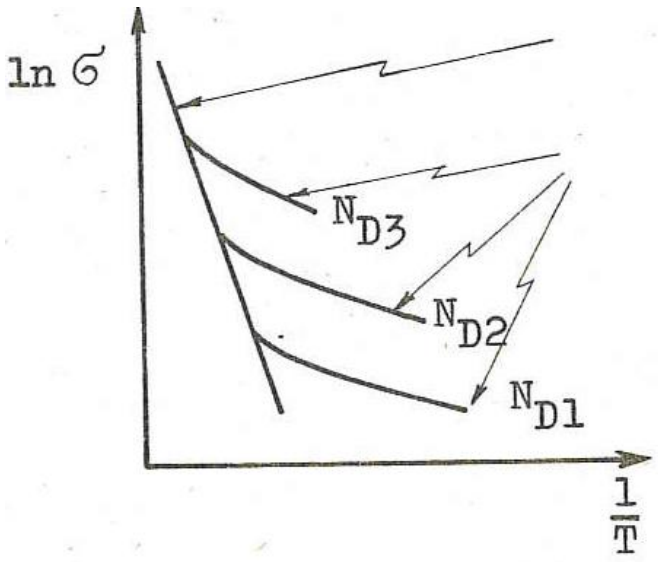
$$\sigma = n_e e\mu_e + n_p e\mu_p \tag{2.27}$$

U poluvodiču p – tipa šupljine su glavni nosioci struje, a elektroni sporedni. Vodljivost će na sobnoj temperaturi biti:

$$\sigma = n_p e\mu_p = N_A e\mu_p \tag{2.28}$$

a na višim temperaturama vrijedi relacija (2.27).

Na slici 2.9 prikazana je promjena vodljivosti s temperaturom za poluvodiče n – tipa s koncentracijama donora $N_{D1} < N_{D2} < N_{D3}$. Običaj je da se umjesto $\sigma - T$ krivulja crtaju $\ln\sigma - 1/T$ ovisnosti. Ukoliko se logaritmira izraz (2.26), odnosno (2.27), u kojima je broj elektrona i šupljina dat eksponencijalnim funkcijama (2.19) i (2.23), vidljivo je da je funkcija $\ln\sigma - 1/T$ pravac, čiji nagib ovisi o energiji potrebnoj za ekscitaciju elektrona. U području nižih temperatura, nagib pravca je određen veličinom $E_F - E_D$, a za više temperature veličinom E_g.[20]



Slika 2.9. Promjena vodljivosti s temperaturom za poluvodiče n – tipa.[20]

Mjerenjem vodljivosti u ovisnosti o temperaturi i ucrtavanjem eksperimentalnih vrijednosti u graf $\ln\sigma - 1/T$, može se odrediti širina zabranjene zone i položaj donorskih nivoa u toj zoni. Krivulje istog oblika dobiju se za poluvodič p – tipa, s tim da oznake N_D treba zamijeniti s N_A.

Očito je da se iz podataka na slici 2.9 ne može zaključiti da li je poluvodič p – ili n – tipa.

2.5.ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA, EIS

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS, je tehnika pomoću koje se s velikim uspjehom istražuju elektrokemijski procesi i nastale promjene na granici faza. Ovom tehnikom se na sustav djeluje signalom izmjeničnog napona ili izmjenične struje (*ac* signalom) vrlo male amplitude u širokom području frekvencija, a odziv sustava je kompleksna veličina impedancije. Primjenom EIS-a, u istraživanju elektrodne kinetike, dolaze do izražaja električna svojstva granice faza između površine uzorka i elektrolita. Električna svojstva granice faza mogu se predočiti ekvivalentnim krugom sastavljenim od otpornika, kondenzatora, zavojnice, itd.[22-26]

Upotrebom različitih tehnika i izlaznih veličina elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) može dati točne kinetičke i mehanističke podatke pri proučavanju

elektrokemijskih sustava. Koristi se u proučavanjima korozije, poluvodiča, baterija, elektrokatalize i elektrodeponiranja.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je dobro razvijena grana teorije izmjenične struje koja opisuje odziv električnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. U teoriji istosmjerne struje otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$R = E / I \tag{2.29}$$

gdje je E potencijal (V), I jakost struje (A) i R otpor (Ω). Korištenjem Ohmovog zakona može se iz potencijala pobude i izmjerene struje izračunati otpor. Za razliku od istosmjerne struje, gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjenične struje je ona različita od nule te se analogno prikazuje kao:

$$Z = E / I \tag{2.30}$$

Iz prethodnih jednadžbi se može primijetiti da je impedancija ekvivalentna otporu istosmjerne struje. Kod vektorske analize, uobičajeno je komponente izmjenične struje prikazivati kao kompleksne brojeve, odnosno impedancija se može prikazati kao zbroj realne i imaginarne komponente impedancije. U tom slučaju, komponenta vektora s x-osi predstavljena je realnim brojem, a komponenta vektora s y-osi množi se imaginarnom jedinicom, j.

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E_{real}+E_{imag}\,j}{I_{real}+I_{imag}\,j} \tag{2.31}$$

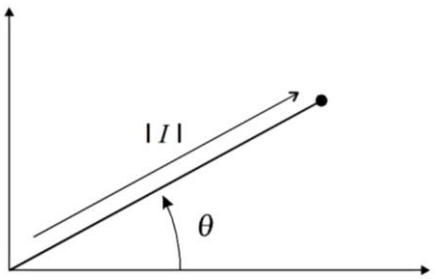
$$Z = Z_{real} + Z_{imag}\,i \tag{2.32}$$

Prema slikama 2.10 i 2.11 apsolutna vrijednost impedancije, odnosno radijus vektora je:

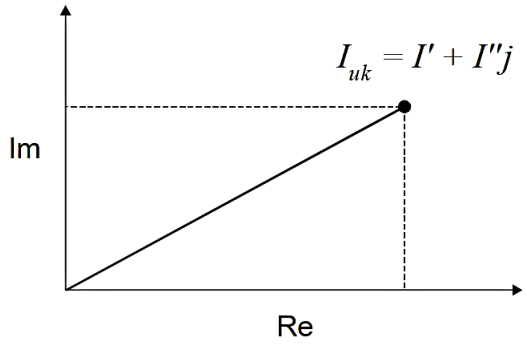
$$|Z| = \sqrt{Z_{real}^2 + Z_{imag}^2} \tag{2.33}$$

i fazni kut je:

$$tg\theta = \frac{Z_{real}}{Z_{imag}} \tag{2.34}$$

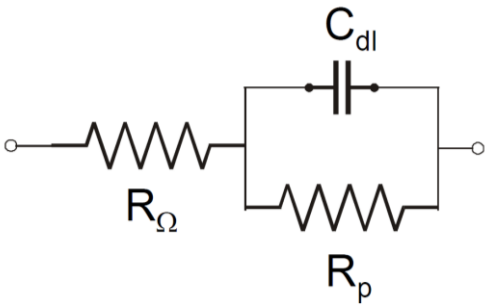


Slika 2.10. Vektor opisan faznim kutom, θ, i apsolutnom vrijednosti struje



Slika 2.11. Vektor opisan realnim i imaginarnim koordinatama

Osnovna teorijska prednost EIS-a je da omogućava korištenje čistog elektroničkog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava (ćelije). Međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, tipičan je analog električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Prednost te analogije može se iskoristiti upotrebom teorije izmjenične struje za karakteriziranje elektrokemijskog sustava u smislu njegova ekvivalentnog električnog kruga. Na slici 2.12 je prikazana shema ekvivalentnog kruga jednostavne elektrokemijske ćelije (Randlesov strujni krug).

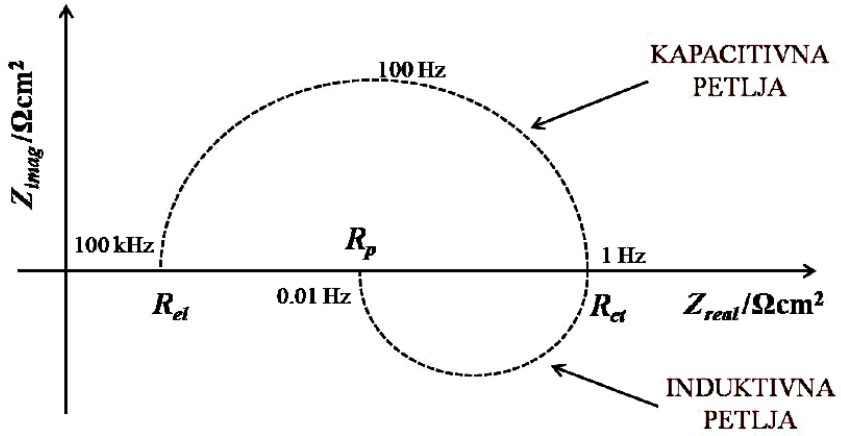


Slika 2.12. Električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije.

Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije zasniva se na mjerenju impedancija u širokom spektru frekvencija, tj. sinusoidalnog signala, najčešće je od 0.01 Hz do 100 kHz.

Nakon završenog eksperimenta podaci se mogu prikazati u različitim prikazima. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente

impedancije, Z_{imag}, o realnoj komponenti, Z_{real}, za svaku frekvenciju pobude. Na slici 2.13 je prikazan Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav. Dijagram se sastoji od kapacitivne i induktivne petlje. Pri najvišim frekvencijama dominira otpor elektrolita, R_{el}, pri srednjim otpor prijenosu naboja, R_{ct}, a pri najnižim polarizacijski otpor, R_p.

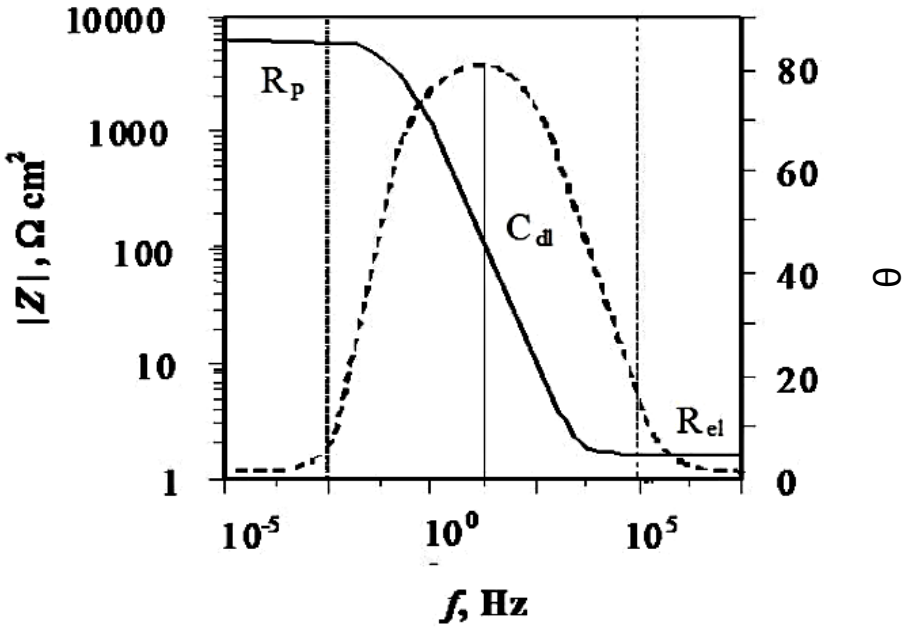


Slika 2.13. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.

Bodeov dijagram je drugi način prikazivanja impedancijskog spektra koji prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije, $|Z|$, i faznog kuta, θ, o logaritmu frekvencije, f. Na slici 2.14 je prikazan Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav. Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor, R_p, a pri višim otpor elektrolita, R_{el}, dok fazni kut svoj maksimum postiže pri srednjim vrijednostima frekvencije. Ovim prikazom možemo odrediti i kapacitet dvosloja, C_{dl}, jednadžbom:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \tag{2.35}$$

Bodeov dijagram je jako dobra nadopuna Nyquistovom i koristan je u slučaju velike disperzije točaka kada je otežano prilagođavanje eksperimentalnim podacima Nyquistovog polukruga.[27]



Slika 2.14. Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.

Iz rezultata dobivenih impedancijskim mjerenjem mogu se dobiti korisne informacije o prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava kao što su: otpor elektrolita, polarizacijski otpor, otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit, kapacitetu dvosloja koji daje informacije o adsorpciji i desorpciji elektroaktivnih vrsta, debljini dvosloja i dr.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1.ELEKTROKEMIJSKI REAKTOR

Za elektrokemijska mjerenja korišten je elektrokemijski reaktor izrađen od pleksiglasa. U rektoru su bile smještene tri elektrode: radna elektroda, protuelektroda i referentna elektroda.



Slika 3.1. Slika elektrokemijskog reaktora.

3.2.ELEKTRODE

Radna elektroda je bila izrađena od valjka spektografski čistog bizmuta, proizvođača Johnson-Matthey. Elektroda u obliku valjka izolirana je poliesterom tako da je samo osnovica površine 0.197 cm^2 bila nezaštićena. Električni kontakt na drugom kraju valjka ostvaren je zalemljenom bakrenom žicom.

Prije svakog mjerenja radna površina elektrode mehanički je obrađena vodobrusnim papirom gradacije 800, 1000 i 3000, polirana pastom za poliranje Bühler finoće 0.05 μm do zrcalnog sjaja, odmašćena etanolom te isprana redestiliranom vodom u ultrazvučnoj kupelji.

Kao **protuelektroda** služila je platinska elektroda izrađena u obliku pločice. Protuelektroda je bila smještena točno nasuprot radne elektrode i osiguravala je uspostavu homogenog elektičnog polja.

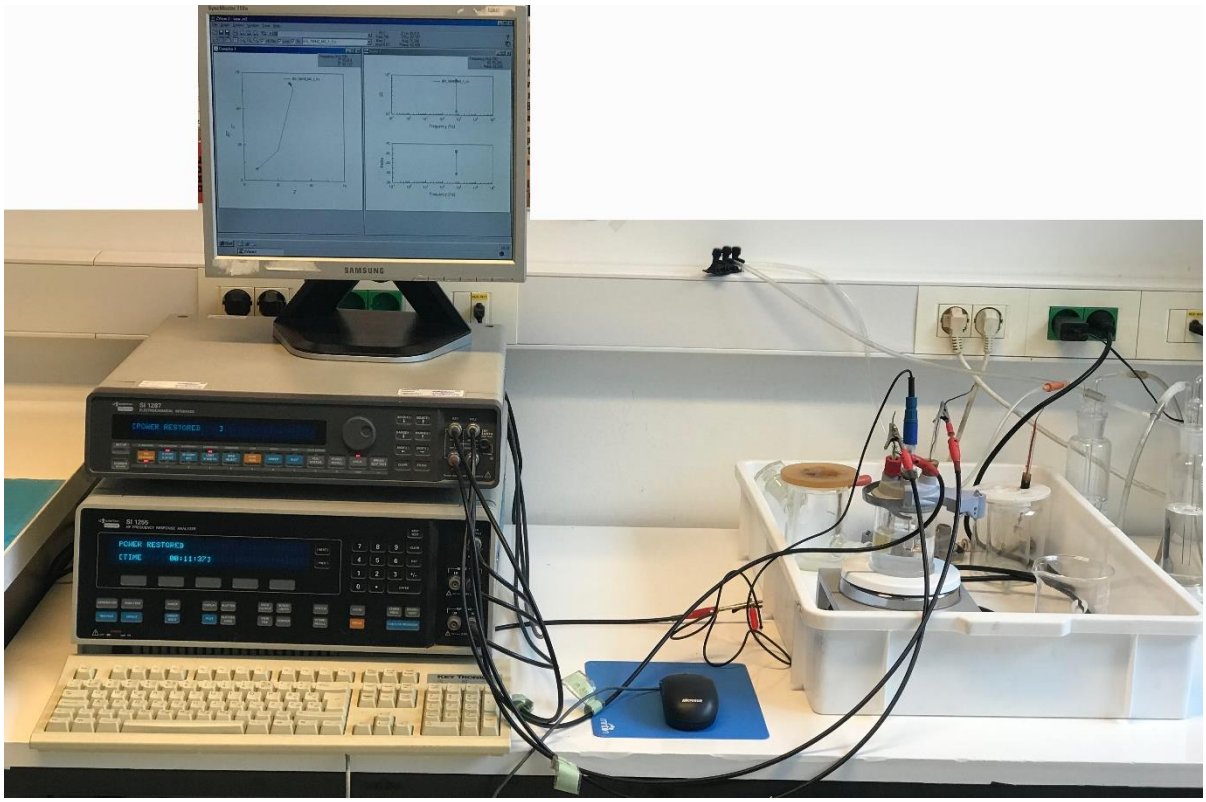
Referentna elektroda bila je Metromova Ag/AgCl/zasićeni KCl elektroda, čiji je potencijal + 0.199 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Svi potencijali u ovom radu prikazani su u odnosu na Ag/AgCl/zas. KCl elektrodu.

3.3.APARATURA

Aparatura za provedbu mjerenja sastojala se od:

-elektrolitskog reaktora,
- potenciostata / galvanostata Solartron SI1287
- potenciostata / galvanostata EG&G PAR Model 273A
- fazno osjetljivog pojačala Solartron SI1255
- osobnog računala
- vodenog termostata

Osobno računalo korišteno je za kontrolu potenciostata / galvanostata i fazno osjetljivog pojačala, prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka. U radu su korišteni programi ZPlot i CorrWare za vođenje eksperimenta i prikupljanje podataka s potenciostata i fazno osjetljivog pojačala Solartron, te ZVew i CorrView za obradu podataka. Za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka na potenciostatu / galvanostatu EG&G PAR Model 273A korišten je program ECHEM.



Slika 3.2. Slika aparature korištene u radu.

3.4.OTOPINE

Kao osnovni elektrolit korišten je boratni pufer, pH=8.1. Otopina pufera pripremljena je otapanjem 6.18 g krutog H_3BO_3 u 100 mL NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3}.

3.5.PROVEDBA MJERENJA

Sva elektrokemijska mjerenja provedena su na svježe pripremljenoj radnoj elektrodi koja je prvo katodno polarizirana na -1.6 V u korištenom elektrolitu 5 minuta, kako bi se reducirali eventualno zaostali tragovi oksidnog filma na površini.

Struja – potencijal karakteristike čistog bizmuta u boratnom puferu, pH 8.1, određene su u širokom području potencijala od -1.60 V do +1.00 V brzinom promjene potencijala od 50 mV s^{-1}.

U području potencijala od -1.60 V do -0.15 V, struja – potencijal karakteristike određene su s različitim brzinama promjene potencijala (od 10 mV s^{-1} do 100 mVs^{-1}).

Konstantnom brzinom promjene potencijala od 50 mV s^{-1} praćen je utjecaj pomaka anodne granice na izgled cikličkog voltamograma.

Film Bi_2O_3 na površini bizmuta formiran je potenciostatskom pulsnom metodom u boratnom puferu, pH 8.1. Film je formiran na potencijalu +1.00 V u trajanju od 60 minuta.

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su pod potenciostatskom kontrolom na potencijalu otvorenog strujnog kruga u frekvencijskom području od 100 kHz do 0.05 Hz.

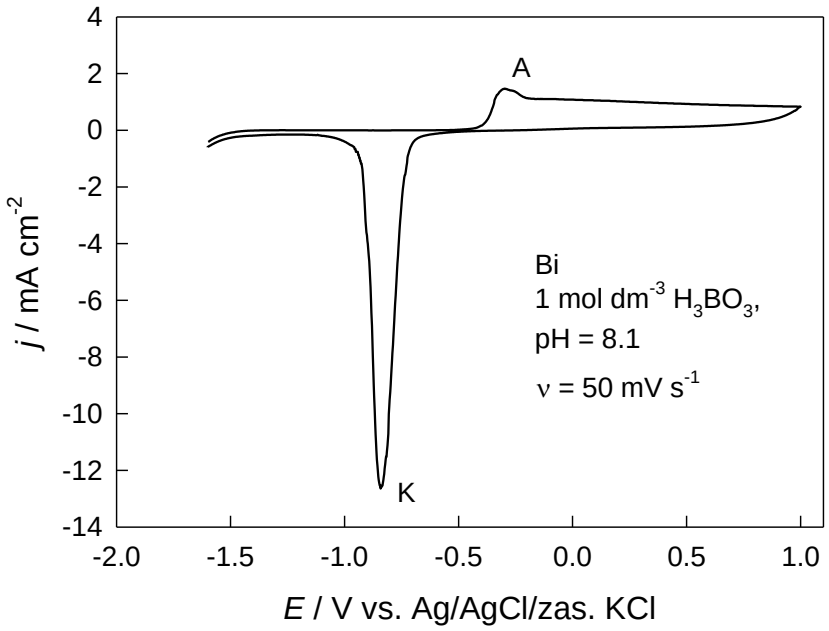
Dielektrična svojstva formiranog Bi_2O_3 filma određena su metodom EIS pri konstantnoj frekvenciji s promjenom potencijala od potencijala formiranja filma (+1.00 V) do potencijala -1.00 V, s brzinom promjene potencijala 50 mV s^{-1}.

Sva mjerenja vođena su računalom uz odgovarajuće programe koji u potpunosti kontroliraju korištenu aparaturu, bilježe dobivene rezultate i služe za njihovu obradu.

4.REZULTATI

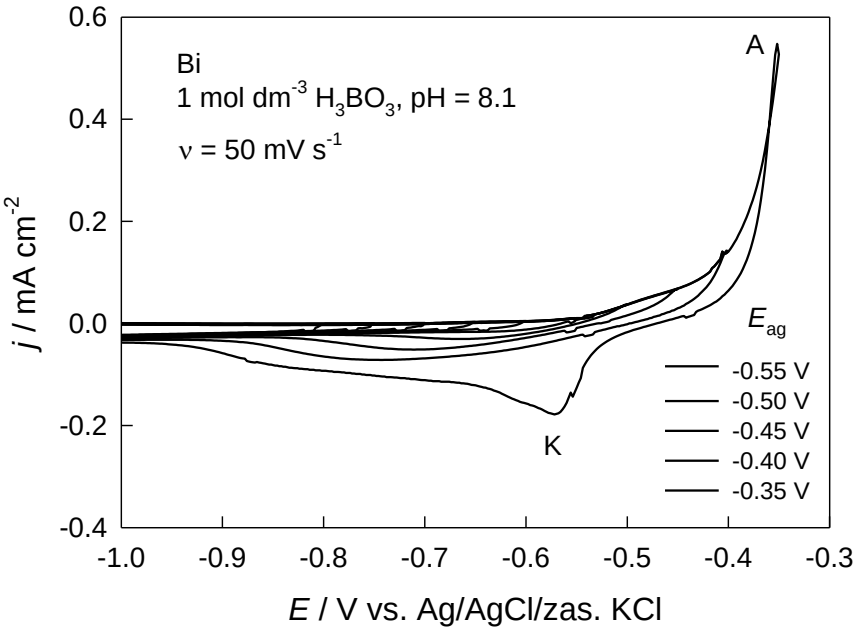
4.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

Opće infomacije o elektokemijskom ponašanju bizmuta u otopini boratnog pufera, pH = 8.1, dobivene su metodom cikličke voltametrije. Na slici 4.1 prikazan je ciklički voltamogram bizmuta snimljen brzinom promjene potencijala od 50 mV s^{-1} u širokom području potencijala, od potencijala razvijanja vodika do potencijala +1.0 V. Na voltamogramu je vidljiv anodni pik, A, koji odgovara stvaranju Bi_2O_3 filma. U povratnom ciklusu katodni pik, K, odgovara redukciji formiranog Bi_2O_3 filma do metalnog bizmuta.

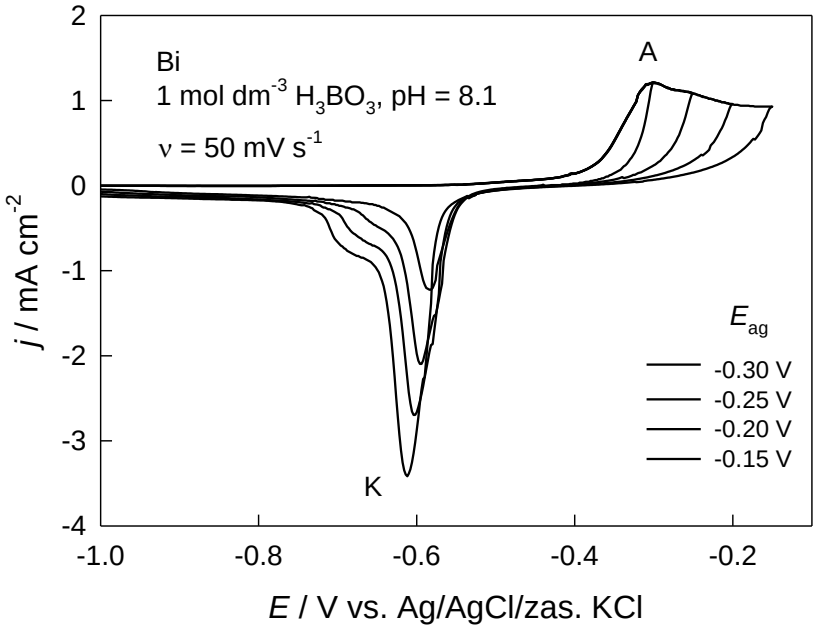


Slika 4.1. Ciklički voltamogram elektrode od bizmuta u otopini boratnog pufera, pH=8.1. Brzina promjene potencijala ν = 50 mV s^{-1}.

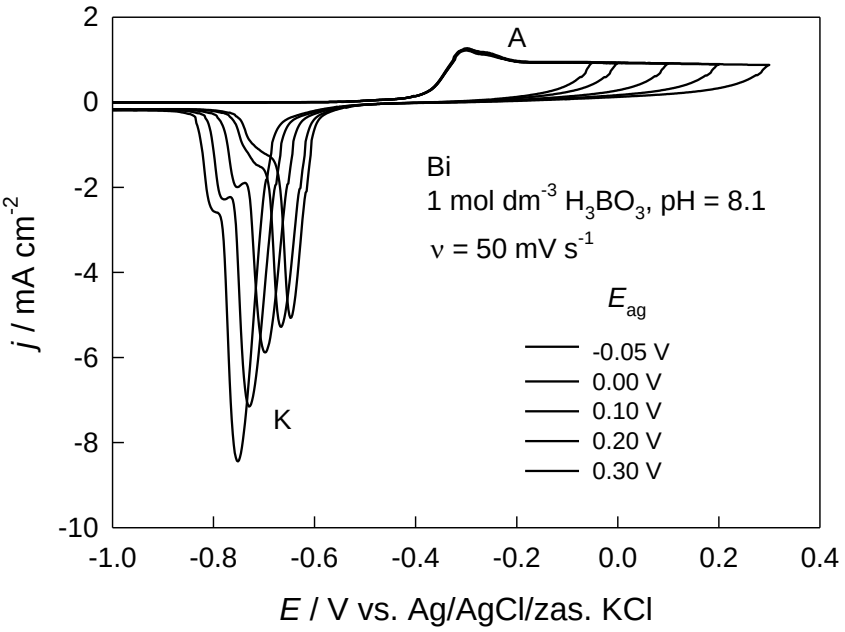
Na slikama od 4.2 do 4. 5 prikazan je utjecaj anodne granice na oblik cikličkog voltamograma bizmuta snimljenog brzinom promjene potencijala od 50 mV s^{-1}. Na slici 4.2 uočljiv je početak formiranja pikova A i K. Pomicanjem anodne granice prema pozitivnijim vrijednostima potencijala formira se anodni pik, A, dok visina katodnog pika, K, raste (slika 4.3). Daljnjim pomicanjem anodne granice potencijal katodnog pika pomiče se prema negativnijim vrijednostima (slike 4.4 i 4.5).



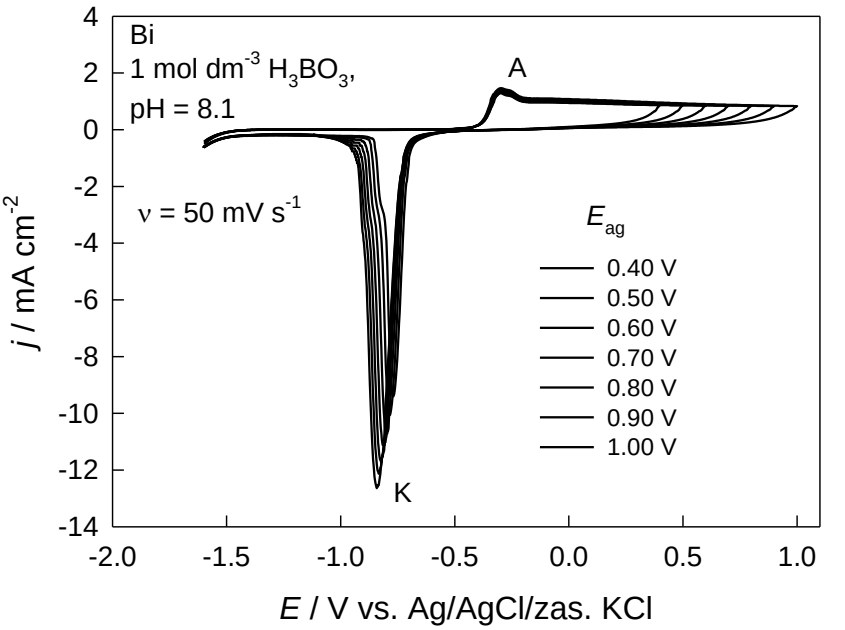
Slika 4.2. Ciklički voltamogram elektrode od bizmuta u otopini boratnog pufera, pH = 8.1, vrijednosti anodnih granica označenih na slici. Brzina promjene potencijala $\nu = 50$ mV s^{-1}.



Slika 4.3. Ciklički voltamogram elektrode od bizmuta u otopini boratnog pufera, pH = 8.1, vrijednosti anodnih granica označenih na slici. Brzina promjene potencijala $\nu = 50$ mV s^{-1}.

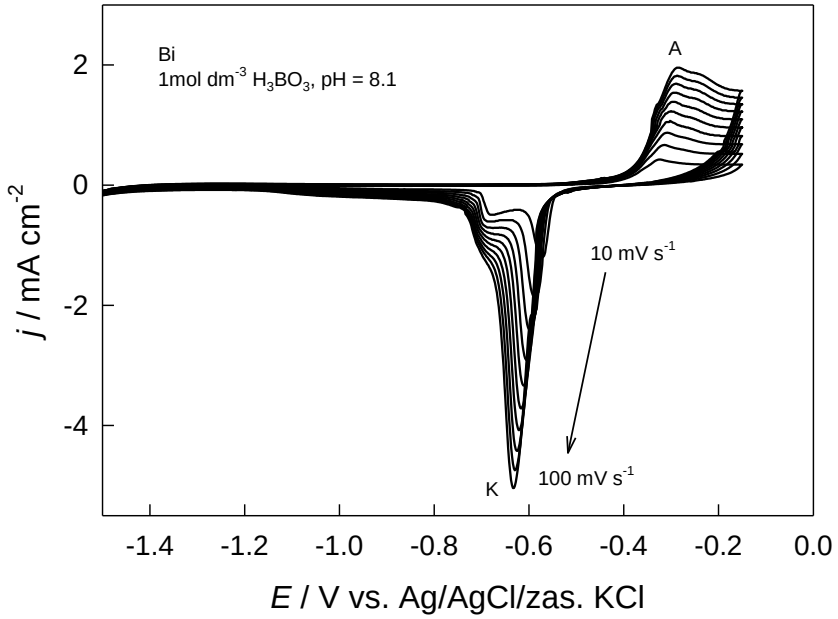


Slika 4.4. Ciklički voltamogram elektrode od bizmuta u otopini boratnog pufera, pH = 8.1, vrijednosti anodnih granica označenih na slici. Brzina promjene potencijala $\nu = 50$ mV s^{-1}.



Slika 4.5. Ciklički voltamogram elektrode od bizmuta u otopini boratnog pufera, pH = 8.1, vrijednosti anodnih granica označenih na slici. Brzina promjene potencijala $\nu = 50$ mV s^{-1}.

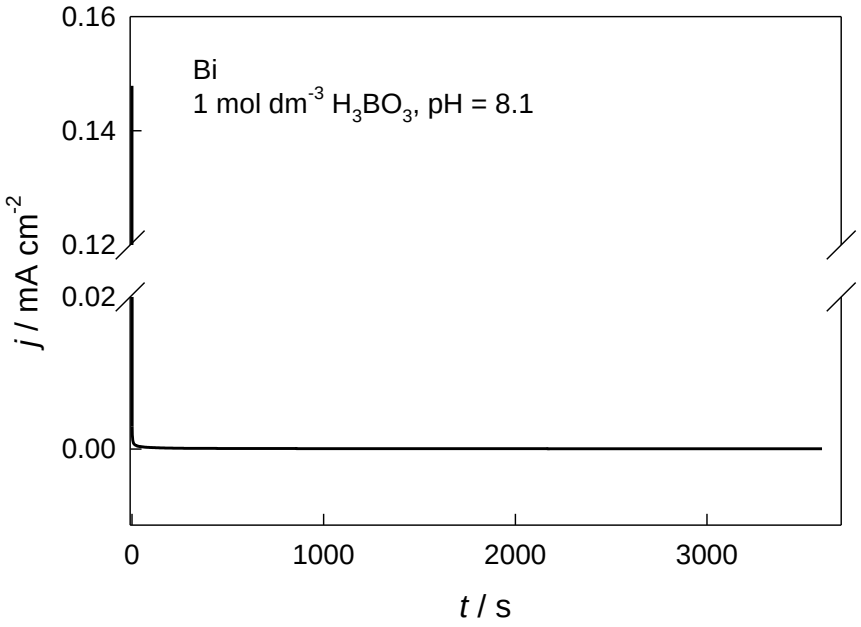
Utjecaj brzine promjene potencijala na izgled cikličkog voltamograma bizmuta u boratnom puferu, pH = 8.1, u području potencijala od -1.6 V do -0.15 V prikazan je na slici 4.6.



Slika 4.6. Ciklički voltamogram elektrode od bizmuta u otopini boratnog pufera, pH = 8.1, za porast brzine promjene potencijala od 10 do 100 mV s^{-1}.

4.2. POTENCIOSTATSKA PULSNA METODA

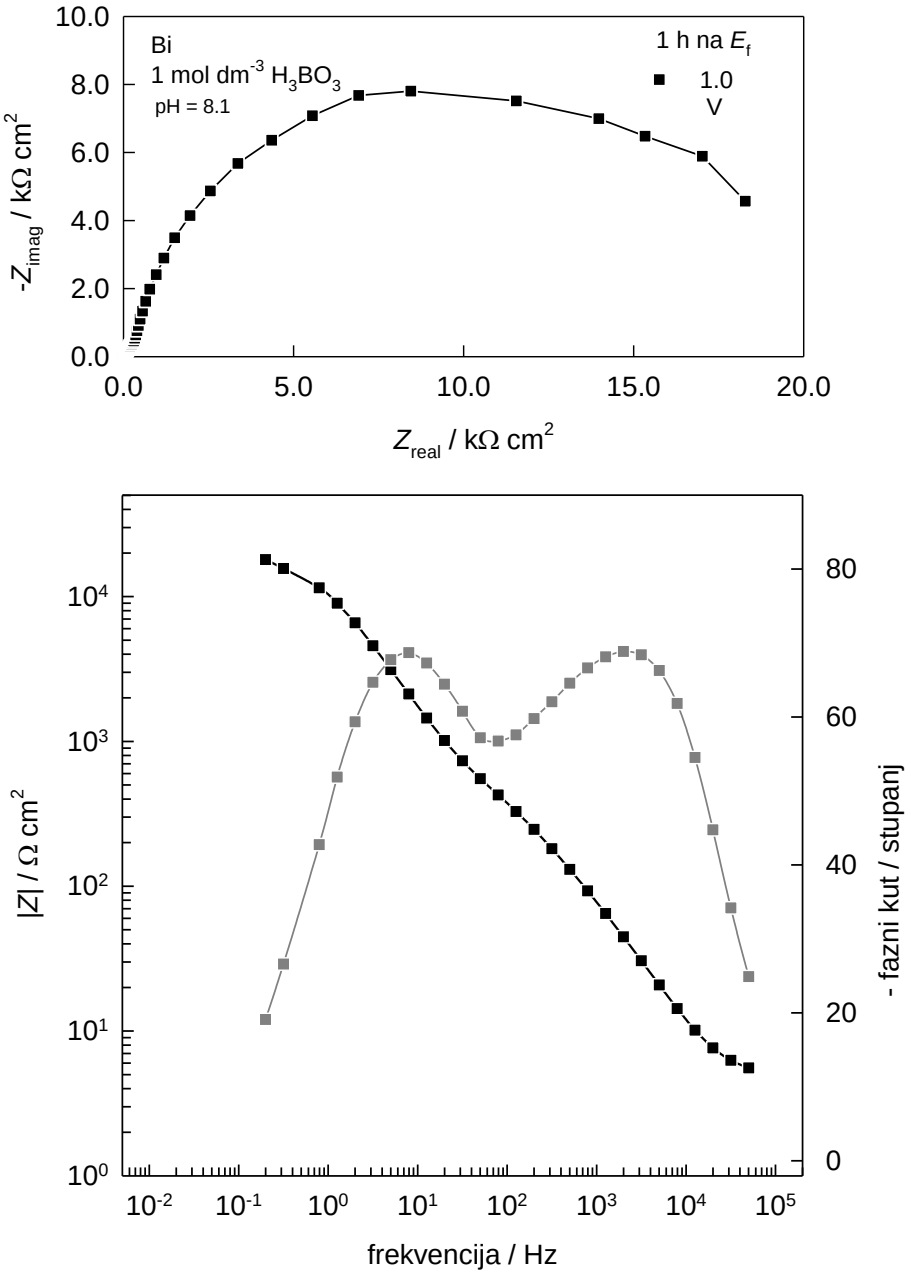
Na slici 4.7 prikazana je struja – vrijeme karakeristika bizmuta u utopini boratnog pufera, pH = 8.1. Svježe priređena elektroda reducirana je na potencijalu -1.2 V u trajanju od 5 minuta te je nakon toga izvršen skok sa potencijala -1.2 V na potencijal formiranja filma, E_F = 1.0 V. Potenciostatski tranzijent je snimljen u trajanju od jednog sata. Iz slike je vidljivo da tranzijent karakterizira karakterističan porast struje uzrokovan nukleacijom i širenjem nukleusa Bi_2O_3 preko elektrodne površine. Nakon strujnog maksimuma dolazi do opadanja i uspostavljanja stacionarne gustoće struje.



Slika 4.7. Gustoća struje - vrijeme karateristika formiranja filma Bi_2O_3 na elektrodi od bizmuta u otopini boratnog pufera, pH=8.1.

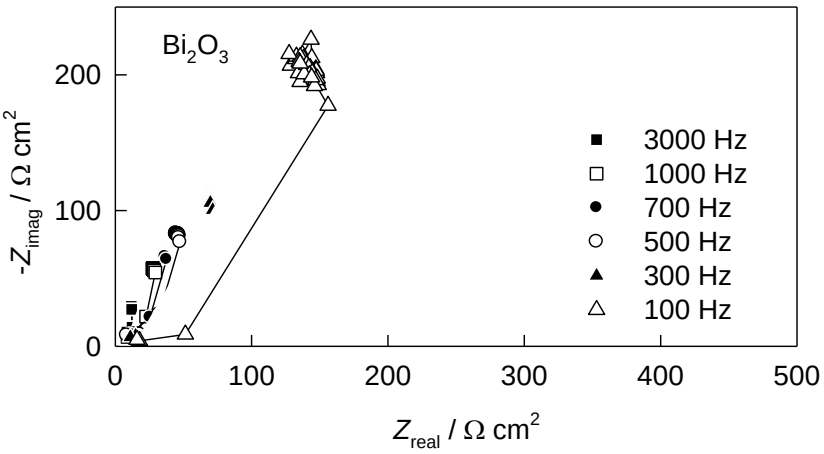
4.3. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Impedancijski spektar na slici 4.8 snimljen je u širokom frekvencijskom području na potenciostatski izgrađenom Bi_2O_3 filmu. Film je formiran na potencijalu +1.0 V u trajanju od jednog sata, a impedancijski spektar snimljen je na potencijalu otvorenog strujnog kruga, E_{ocp}.



Slika 4.8. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra bizmutove elektrode prekrivene filmom Bi_2O_3 formiranim na potencijalu +1.0 V u boratnom puferu, pH = 8.1. Spektar je snimljen na potencijalu E_{ocp}.

Poluvodička svojstva potenciostatski formiranog filma Bi_2O_3 određena su iz EIS mjerenja i Mott – Schottky analize. EIS mjerenja provedena su na konstantnoj odabranoj frekvenciji, dok je potencijal mijenjan od +1.0 V do -1.0 V brzinom promjene potencijala od 50 mV s^{-1}.

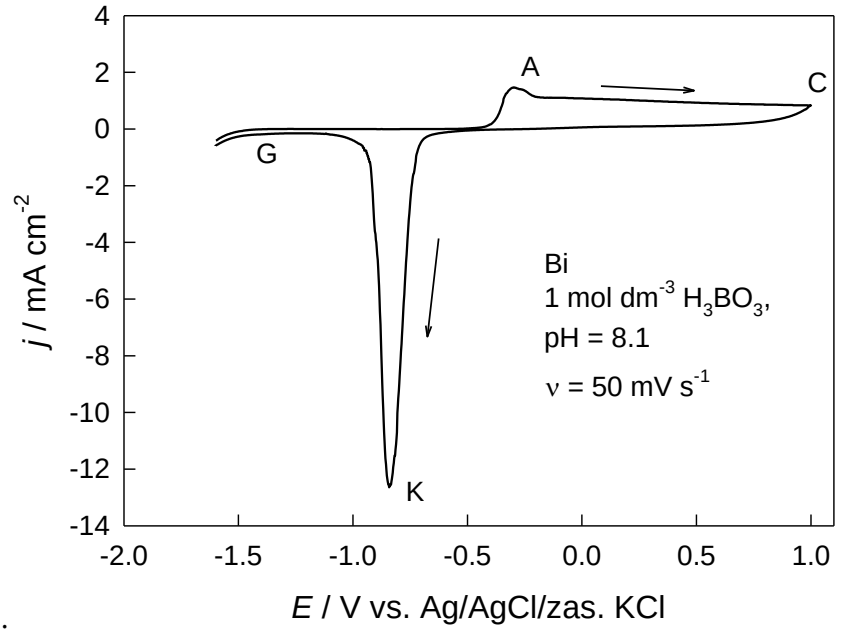


Slika 4.9. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra bizmutove elektrode prekrivene filmom Bi_2O_3 formiranim na potencijalu +1.0 V u boratnom puferu, pH = 8.1. Spektri su snimljeni na konstantnim frekvencijama označenim na slici tijekom promjene potencijala od +1.0 V do -1.0 V brzinom promjene potencijala $\nu = 50$ mV s^{-1}.

5. RASPRAVA

5.1.STRUJA – POTENCIJAL KARAKTERISTIKE

Na slici 5.1 prikazan je karakteristični voltamogram snimljen na elektrodi od bizmuta u boratnom puferu, pH = 8.1. Voltamogram je snimljen u području potencijala od -1.60 V do +1.00 V vs. Ag/AgCl/zas. KCl brzinom promjene potencijala od 50 mV s^{-1}. Prije snimanja voltamograma, eventualni prethodno stvoreni oksidni film reduciran je katodnom polarizacijom elektrode na potencijalu -1.20 V vs. Ag/AgCl/zas. KCl u trajanju od 300 sekundi.



Slika 5.1. Ciklički voltamogram elektrode od bizmuta u otopini boratnog pufera, pH=8.1. Brzina promjene potencijala ν = 50 mV s^{-1}.

Sa slike je vidljivo da voltamogram karakteriziraju jedan anodni strujni maksimum (vrh A) i jedan katodni strujni maksimum (vrh K). Anodni strujni maksimum, vrh A, odgovara procesu pasivacije, tj. nastajanja anodnog filma i njegovog širenja do potpunog prekrivanja površine metala, prema sljedećoj jednadžbi:

$$2\ \mathrm{Bi\ (s)} + 6\ \mathrm{OH^-} \leftrightarrow \mathrm{Bi_2O_3(s)} + 3\ \mathrm{H_2O} + 6\ \mathrm{e^-} \qquad (5.1)$$

Reverzibilni potencijal za reakciju (5.1)

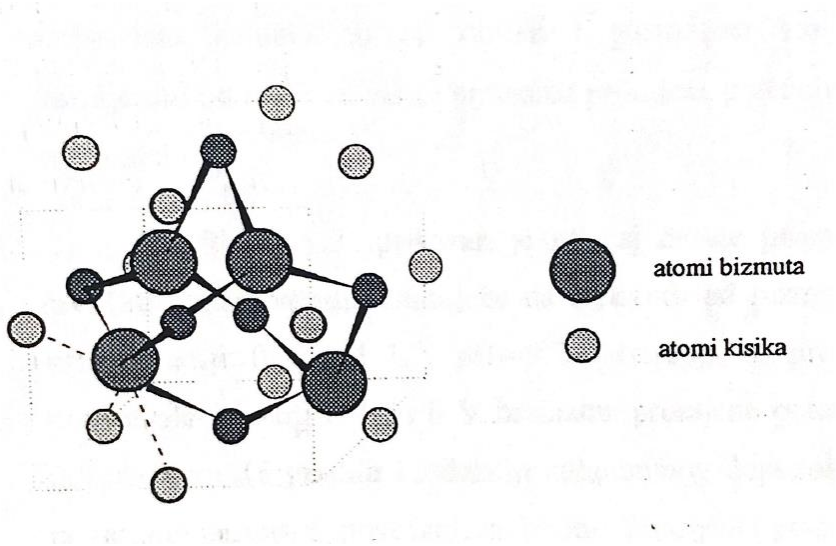
E_{rev} = 0.176 – 0.060 pH V vs. Ag/AgCl/zas. KCl; E_{rev} = -0.310 V vs Ag/AgCl/zas. KCl (5.2)

E_{rev} koji se nalazi između potencijala anodne nukleacije, E_{an}, i potencijala katodne nukleacije, E_{kn},, koji odgovaraju zamjetljivom početku neto reakcije oksidacije ili redukcije.

U području potencijala od A do C cikličkog voltamograma (slika 5.1), struja je praktički konstantna. Neovisnost struje o potencijalu u potenciodinamičkim uvjetima eksperimenta, tj. linearne promjene potencijala s vremenom ($dE/dt = v$), odgovara rastu oksidnog filma kod konstantne jakosti diferencijalnog električnog polja.

Maksimum katodne struje, vrh K, dobiven prilikom povratka potencijala, karakterističan je za proces redukcije polikristaliničnog Bi_2O_3 do metalnog bizmuta, $Bi_{(m)}$, prema relaciji (5.1)[1,28]. Nakon čvrstofazne redukcije Bi_2O_3 (s) do Bi (s) hrapavost, tj. poroznost elektrodne površine povećava se za više od 10 puta, jer je volumen Bi_2O_3 veći od volumena metalnog Bi. Stoga je oblik krivulje u području potencijala nakon vrha K promjenjiv i može biti zadovoljavajuće interpretiran efektom poroznosti površine na potencijalima izgradnje bilo koje kristalinične, odnosno polikristalinične tvari. Katodna struja, G, je struja izdvajanja vodika[29] na goloj metalnoj površini nakon redukcije Bi_2O_3 do $Bi_{(m)}$.

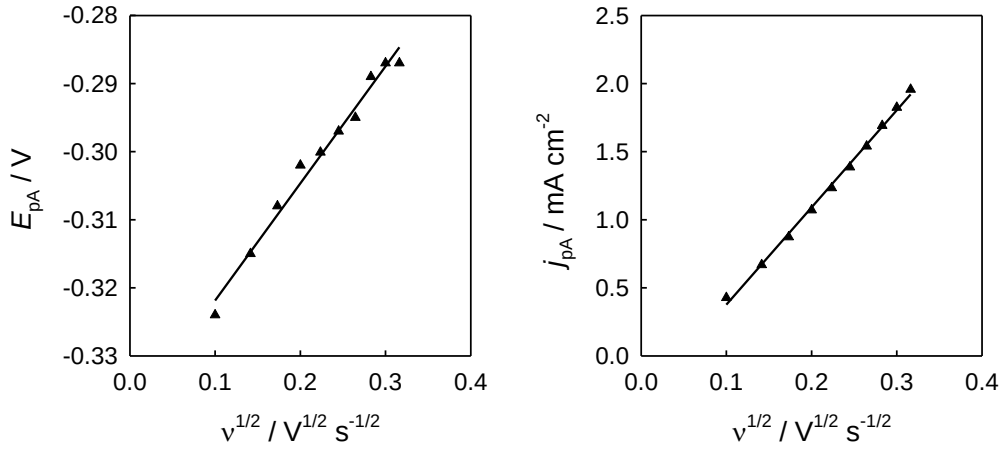
Naboj ispod anodnog strujnog maksimuma snimljenog s brzinom promjene potencijala 50 mV s^{-1} iznosi 4.507 mC cm^{-2} i odgovara izgradnji monosloja debljine 2 nm. Bi_2O_3 ima monoklinsku kristalnu strukturu[30] (slika 5.2), s parametrima ćelije a = 0.8166 nm, b = 1.3287 nm i c = 0.5850 nm. Ukupni naboj u anodnom ciklusu s anodnom granicom +1.0 V iznosi 27.66 mC cm^{-2} i odgovara debljini filma od oko d = 13 nm. Podrazumijevajući da se film u monoslojnom području, jednako kao i u podrčju konstantne struje sastoji od Bi_2O_3, sljedeće su vrijednosti za računanje debljine sloja: n = 6, ρ = 8.9 g cm^{-3}, M = 465.96 g mol^{-1}.



Slika 5.2. Shematski prikaz strukture Bi_2O_3.

Za razumijevanje početnog stanja pasivacije bizmuta u boratnom elektrolitu provedena je detaljnija studija anodnog strujnog maksimuma u užem području potencijala.

Na slici 4.6 prikazan je utjecaj brzine promjene potencijala na cikličke voltamograme snimljene na elektrodi od bizmuta u otopini H_3BO_3, koncentracije 1.0 mol dm^{-3}, pH = 8.1. Mjerenja su provedena u području potencijala od -1.60 V do +1.00 V brzinama promjene potencijala od 10 do 100 mV s^{-1}. Procesi izgradnje i redukcije adherentnog sloja pokazuju karakterističnо povećanje struje s povećanjem brzine promjene potencijala (υ = dE/dt). Povećanjem brzine promjene potencijala potencijali anodnih maksimuma pomiču se prema negativnijim vrijednostima, dok se potencijali katodnih maksimuma pomiču prema pozitivnijim vrijednostima potencijala. Iz nagiba, dE_p/dj_p, moguće je izračunati otpore reakcija nastajanja oksida i reakcije redukcije oksida. Otpor reakcije nastajanja Bi_2O_3 iznosio je 142 Ω cm^{-2}, dok je otpor reakcije redukcije Bi_2O_3 do Bi (m) iznosio 205 Ω cm^{-2}.



Slika 5.3. Ovisnost potencijala, E_{pA}, i struje anodnog strujnog maksimuma , j_{pA}, o drugom korijenu brzine promjene potencijala, ν.

Vrijednosti gustoće struje i potencijala za anodni maksimum prikazane su kao funkcija drugog korijena brzine promjene potencijala na slici 5.3. Vidljivo je da se j_p i E_p linearno mijenjaju sa drugim korijenom brzine promjene potencijala, $\upsilon^{1/2}$. Nađena ovisnost o $\upsilon^{1/2}$ može biti objašnjena na osnovu Müllerovog pasivacijskog modela.[31,32] Prema njemu, proces izgradnje filma je pod kontrolom omskog otpora. Promjene u omskom otporu uzrokovane su

širenjem reakcijskih produkata kao sloja na metalnoj površini. Izrazi za maksimum struje i potencijala su[33]:

$$j_p = (nF\rho kP_0/M)^{1/2}\left(1-\theta_p\right)\upsilon^{1/2} \tag{5.3}$$

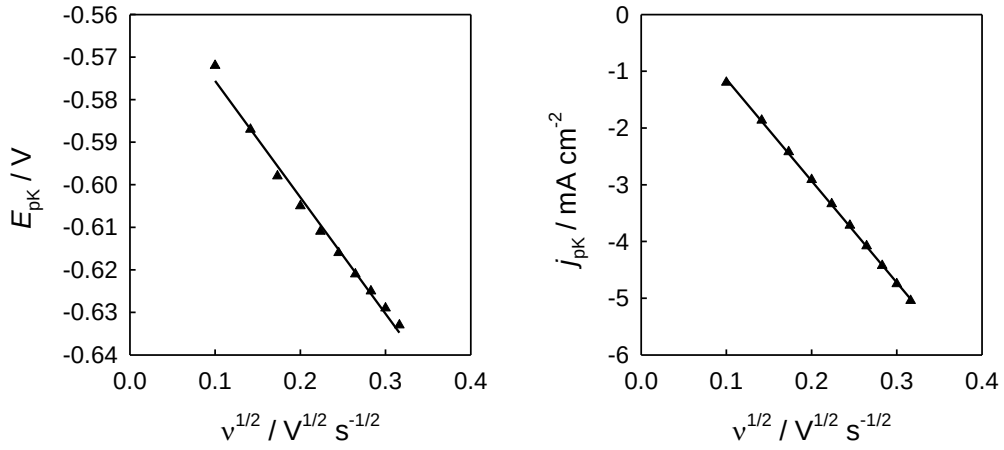
$$E_p = E_0 + (nF\rho k/M)^{1/2}\left((d/k) + R_0P_0\left(1-\theta_p\right)\right)\upsilon^{1/2} \tag{5.4}$$

Gdje je n naboj metalnog kationa, F je Faradayeva konstanta, k je specifična vodljivost otopine unutar pora, P_o je geometrijska površina elektrode, ρ je gustoća filma, d je debljina filma, M je molarna masa oksida, R_o je otpor vanjskog sustava i θ_p je djelomična prekrivenost početne elektrodne površine P_o.

Procijenjena prekrivenost površine elektrode nakon anodnog maksimuma može biti dobivena zamjenom vrijednosti nagiba pravca na slici j_p vs. $\upsilon^{1/2}$ u jednadžbi (5.3). Vrijednost $dj_{pa}/d\upsilon^{1/2}$ je 1.7×10^{-4} (C S cm^{-2})$^{1/2}$. Podrazumijevajući da se početno nastali film sastoji od Bi_2O_3, sljedeće vrijednosti su uzete za računanje stupnja prekrivenosti površine iz jednadžbe (5.3): P_o = 0.197 cm^2, $k = 2.3 \times 10^{-3}$ S cm^{-1}. Prema tim vrijednostima prekrivenost površine iznosi 0.9926. Odatle proizlazi da Müllerov pasivacijski model može biti uporijebljen za opis pasivacije.

Müllerov pasivacijski model predviđa linearni odnos između potencijala vrha, E_p, i drugog korijena promjene potencijala, $\upsilon^{1/2}$. Ekstrapolacijom pravca na slici 5.3 prema nultoj brzini promjene potencijala može se odrediti potencijal spontanog nastajanja filma, E_o, tj. potencijal anodne nukleacije E_{an}. Za ispitivani sustav potencijal anodne nukleacije, E_{an}, iznosi -0.34 V vs. Ag/AgCl/zas. KCl.

Iz cikličkog voltamograma na slici 5.4 vidljivo je da je proces redukcije Bi_2O_3 stupnjevit: početku reduktivne dekompozicije Bi_2O_3 (pucanju veza, nastajanju atoma metala i izoliranih nukleusa) odgovaraju male, o potencijalu neovisne gustoće katodnih struja, koje su posljedica koncentracijske polarizacije reagirajućih komponenti u čvrstoj fazi. Izdvajanje nove metalne faze praćeno je naglim porastom gustoće struje, odnosno brzine reakcije te pojavom jako izraženog redukcijskog maksimuma. Brzina promjene potencijala utječe na položaj redukcijskog maksimuma ukazujući na vremensku ovisnost procesa.



Slika 5.4. Ovisnost potencijala, $E_{pK,}$ i struje anodnog strujnog maksimuma, j_{pK}, o drugom korijenu brzine promjene potencijala, ν.

Ovisnost gustoće struje, j_{Kk}, i potencijala, E_{pK}, katodnog strujnog maksimuma o brzini promjene potencijala slična je ovisnosti određenoj za anodni maksimum. Jednadžbe (5.3) i (5.4) također vrijede za reakciju redukcije Bi_2O_3 do metalnog Bi. j_{Kk} mijenja se linearno s drugim korijenom brzine promjene potencijala. Vrijednosti potencijala spontane readukcije oksidnog filma, E_o, tj. potencijala katodne nukleacije, E_{kn}, iznosi -0.58 V vs. Ag/AgCl/zas. KCl.

Prema Gerischeru[34], tijekom reduktivne dekompozicije poluvodiča binarnog spoja tipa MX koji je u kontaktu s elektrolitom, elektropozitivnija komponenta M reducira se do elementarnog spoja, dok elektronegativnija komponenta čini solvatizirani ion:

$$MX + ze^- + solv \leftrightarrow M + X^{z-}_{solv.} \tag{5.5}$$

Ta redoks jednadžba će se zbivati ako slobodna energija elektrona prijeđe kritičnu vrijednost. Kritični elektrodni potencijal za katodnu dekompoziciju uzrokovanu elektronima određen je izrazom:

$$_nE_{decomp} = -\Delta G/zF \tag{5.6}$$

gdje je ΔG slobodna Gibbsova energija za reakciju:

$$MX + \frac{z}{2}H_2 + solv \leftrightarrow M + zH^+_{solv} + X^{z-}_{solv} \tag{5.7}$$

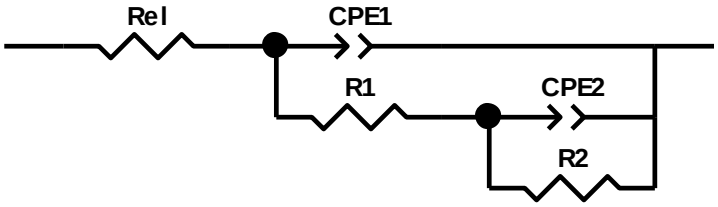
i može biti izračunata iz termodinamičkih podataka.

Na potpuno analogan način anodno izgrađeni poluvodički Bi_2O_3 film u kontaktu s elektrolitom reducira se do metala. Kritični katodni potencijal dekompozicije za Bi_2O_3 izračunat je na osnovu termodinamičkih podataka. U boratnom puferu, pH = 8.1, određen je ${}_nE_{decomp}$ = -0.421 V vs. Ag/AgCl/zas. KCl, (jednadžba 5.1).

5.2.ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Film Bi_2O_3 na površini polikristaliničnog bizmuta priređen je potenciostatskom polarizacijom. Struja – vrijeme tranzijent dobiven promjenom potencijala od -1.00 V na potencijal formiranja filma E_f = +1.00 V u trajanju od jednog sata prikazan je na slici 4.7. Barijerna svojstva formiranog Bi_2O_3 filma karakterizirana su elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. EIS mjerenja su provedena na potencijalu +1.00 V u frekvencijskom području od 100 kHz do 50 mHz sa amplitudom izmjeničnog signala od ± 10 mV. Dobiveni rezultati analizirani su korištenjem ZView programa za kompleksnu analizu nelinarnom metodom najmanjih kvadrata[35,36]. Vrijednosti elemenata predloženog električnog ekvivalentnog kruga određene su s χ^2 vrijednosti manjom od 5 x 10^{-4}.

Impedancijski spektar matematički je usklađen s električnim ekvivalentnim krugom s dvije vremenske konstante (slika 5.5) koje su jasno vidljive na Bodeovom prikazu na slici 4.8. Prva vremenska konstanta (R_1 – CPE_1) u visokom i srednjem frekvencijskom području impedancijskog spektra pripisana je vanjskom dijelu pasivnog filma na granici faza film/elektrolit. Druga vremenska konstanta (R_2 – CPE_2) u niskom frekvencijskom području opisuje unutarnji dio pasivnog filma na granici faza metal/film. R_{el} odgovara otporu elektrolita.



Slika 5.5. Ekvivalentni električni krug korišten za matematičko usklađivanje eksperimentalnih podatka.

Kako je distribucija vremenskih konstanti zbog nehomogenog strujnog toka često prisutna, konstantno fazni element (CPE) korišten je umjesto kondenzatora[35,37-39]. Vrijednosti frekvencijski neovisnog parametra, *Q*, konstantno faznog elementa vezane su s vrijednosti kapaciteta, *C*, granice faza film/elektrolit prema Brugovoj relaciji[38]:

$$Q = C^n(R_{el}^{-1} + R^{-1})^{1-n} \tag{5.8}$$

gdje je *n* eksponent konstantnog faznog elememta, R_{el} otpor elektrolita i *R* otpor.

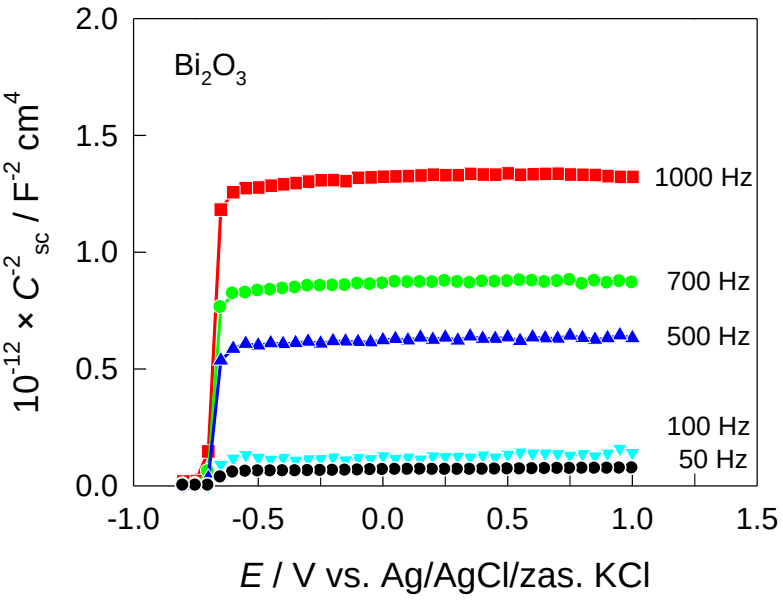
Vrijednosti elemenata ekvivalentog kruga dobivene matematičkim usklađivanjem prikazane su u tablici 2. Vrijednosti R_1 i C_1 parametara predstavljaju vrijednosti otpora i kapaciteta vanjskog poroznog dijela oksidnog filma. Vrijednosti parametara R_2 i C_2 odgovaraju otporu i kapacitetu unutarnjeg barijernog filma.

Tablica 2. Impedancijski parametri bizmutove elektrode prekrivene filmom Bi_2O_3 snimljeni na potencijalu +1.00 V u boratnom elektrolitu, pH = 8.1.

R_{el} / Ω cm^2	4.4
Q_1 / Ω^{-1} cm^{-2} s^n	5.63 × 10^{-6}
n_1	0.882
R_1 / Ω cm^2	571
Q_2 / Ω^{-1} cm^{-2} s^n	9.2 × 10^{-6}
n_2	0.880
R_2 / Ω cm^2	19 300

5.3.POLUVODIČKA SVOJSTVA Bi_2O_3 FILMA NA BIZMUTU

Za istraživanje poluvodičkih svojstava oksidnog filma formiranog na bizmutu u otopini boratnog elektrolita, pH = 8.1, korištena je Mott – Schottkyeva analiza. Za nju, međufazni kapacitet određen je kao funkcija frekvencije i primijenjenog potencijala pri brzoj promjeni potencijala. U ovim eksperimentima pri konstantnoj frekvenciji potencijal je mijenjan od +1.00 V do -0.8 V brzinom promjene potencijala od 50 mV s^{-1}. Ova brza promjena potencijala osiguravala je da ne dođe do redukcije Bi_2O_3 filma prilikom mjerenja.



Slika 5.6. Mott – Schottky prikaz za poluvodički Bi_2O_3 površinski film formiran na elektrodi od polikristaliničnog bizmuta. Podaci dobiveni pri različitim frekvencijama označenima na slici.

Iz izmjerenih vrijednosti Z_{imag} moguće je izračunati parametar Q konstantnog faznog elementa: $Q = -1/\omega Z_{imag}$. Uzimajući u izračun kutnu frekvenciju, $\omega = 2\pi f$, iz vrijednosti Q i eksponenta n konstantno faznog elementa te R_{el}, efektivni međufazni kapacitet, C, izračunat je korištenjem Brugove jednadžbe.[38]

Vrijednost C sastoji se od serijske kombinacije kapaciteta Helmholtzovog dvosloja, C_H, s paralelnom kombinacijom kapaciteta sloja prostornog nagiba, C_{SC}, i kapaciteta površinskih stanja, C_{SS}:

$$C^{-1} = C_H^{-1} + (C_{SC} + C_{SS})^{-1} \quad (5.9)$$

Sve vrijednosti kapaciteta korigirane su za vrijednost Helmholtzovog kapaciteta 50 μF cm^{-2}.[40]

Mott – Schottkyeva aproksimacija za odnos[41] između kapaciteta i potencijala za n – tip poluvodiča je:

$$C_{SC}^{-2} = [2/(\varepsilon\varepsilon_0 e N_D)](E - E_{FB} - kT/e) \quad (5.10)$$

dok je za p – tip poluvodiča:

$$C_{SC}^{-2} = [-2/(\varepsilon\varepsilon_0 e N_A)](E - E_{FB} + kT/e) \quad (5.11)$$

gdje je ε, dielektrična konstanta filma, ε_0, permitivnost vakuuma, E, primijenjeni potencijal, E_{FB}, potencijal ravnih vrpci i N_D (N_A) koncentracija donora (akceptora).

Potencijal ravnih vrpci E_{FB}, tip poluvodiča i koncentracija nosilaca naboja za Bi_2O_3 film određena je korištenjem Mott – Schottkyeve analize.

Mott – Schottky prikaz za film Bi_2O_3 dobiven pri konstantnim frekvencijama prikazan je na slici 5.6. U prikazu je uočljiva linearna ovisnost $C^{-2}_{SC} - E$ s pozitivnim nagibom što potvrđuje da je formirani film Bi_2O_3 poluvodič n – tipa. Mott - Schottkyev prikaz jasno ukazuje na ovisnost kapaciteta C_{SC} o frekvenciji na kojoj su mjerenja provedena. Da bi se izbjegla ovisnost o frekvenciji primjenjuju se Brugova metoda za računanje kapaciteta i Devine – Harrington metoda.[19,35] Međutim, kako kompleksnost tih metoda nadilazi zahtjeve završnog rada, potencijal ravnih vrpci i gustoća nosilaca naboja određena je iz linearnog dijela Mott – Schottkyeva prikaza $C_{SC} - E$. Iz nagiba i odsječka na ordinati, koncentracija donora N_D i potencijal ravnih vrpci E_{FB} određeni su korištenjem jednadžbe 5.10 u kojoj je ε dielektrička konstanta filma ($\varepsilon(Bi_2O_3) = 46$). Vrijednost N_D iznosi 8.3×10^{21} cm^{-3}, dok je E_{FB} = -0.99 V vs. Ag/AgCl. Dobivene vrijednosti E_{FB} pokazuju dobro slaganje s literaturnim podacima.[35,42-44]

Tablica 3. Vrijednosti E_{FB} i N_D dobivene iz nagiba i odsječka linearnog dijela Mott – Schottkyeva prikaza $C_{SC} - E$.

f / Hz	E_{FB} / V vs. Ag/AgCl	N_D / cm^{-3}
1000	-0.727	2.76×10^{10}
700	-0.722	4.03×10^{10}
500	-0.720	5.54×10^{10}
100	-0.712	2.60×10^{11}
50	-0.703	5.44×10^{11}

6. ZAKLJUČCI

Ciklički voltamogrami na elektrodi od bizmuta snimani su u širokom području potencijala (od potencijala razvijanja vodika do potencijala +1.00 V) u ovisnosti o brzini promjene potencijala s vremenom i potencijalima anodnih granica.

Voltamograme karakteriziraju strujni maksimumi koji odgovaraju nastajanju anodnog Bi_2O_3 filma i njegovoj redukciji do metala.

Analizom voltamograma određeni su potencijal anodne nukleacije Bi_2O_3 i potencijal katodne nukleacije metalnog bizmuta (E_{an} = -0.34 V vs. Ag/AgCl/zas. KCl; E_{kn} = -0.58 V vs. Ag/AgCl/zas. KCl).

Poluvodički film Bi_2O_3 formiran je potenciostatskom pulsnom tehnikom na potencijalu +1.00 V u trajanju od jednog sata. Film je analiziran metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Poluvodički parametri Bi_2O_3 filma: tip poluvodiča, koncentracija nosilaca naboja, $N_{D,}$ i potencijal ravnih vrpci, E_{FB}, određeni su Mott -Schottkyjevom analizom. Formirani Bi_2O_3 je n-tip poluvodiča s potencijalom ravnih vrpci E_{FB} ~ 0.72 V vs. Ag/AgCl i gustoćom nosilaca naboja $N_D \sim 5\times10^{10}$.

Dobiveni rezultati u skladu su s literaturnim podacima.

7. LITERATURA

1. *Z. Grubač and M. Metikoš-Huković*, Electrochim. Acta, **43** (1998) 3175-3181.
2. *L. Masing and L. Young*, Can. J. Chem., **40** (1962) 903.
3. *G. B. Adams, P. van Rysselberghe and M. Maraghini*, J. Electrochem. Soc., **102** (1955) 502.
4. *H. Johansen, G. B. Adams and P. Van Rysselberghe*, J. Electrochem. Soc., **104** (1957) 339.
5. *A. Mazhar, F. El-Taib Haekal and M. A. Ameer*, J. Mater. Sci., **25** (1990) 1289
6. *D. E. Williams and G. A. Wright*, Electrochim. Acta, **21** (1976) 1009.
7. *I. A. Ammar and M. W. Khalil*, Electrochim. Acta, **16** (1971) 1379.
8. *I. A. Ammar and M. W. Khalil*, Electrochim. Acta, **16** (1971) 1601.
9. *S. Ikonopisov and Ts. Nikolov*, J. Electrochem. Soc., **119** (1972) 1544.
10. *K. Shimizu, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood*, Corr. Sci., **38** (1996) 431.
11. *T. Wu, X. Zhou, H. Zhang and X. Zhong*, Nano Res., **3** (2010) 379.
12. *H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri and J. Ye*, Adv. Mater., **24** (2012) 229.
13. *S. Bai, J. Jiang, Q. Zhang and Yujie Xiong*, Chem. Soc. Rev., **44** (2015) 2893.
14. *Y. Yan, Z. Zhou, X. Zhao and J. Zhou*, J. Colloid Interface Sci., **435** (2014) 91.
15. *F.A. Liu, Y.C. Yang, J. Liu, W. Huang and Z.L. Li*, J. Electroanal. Chem., **665** (2012) 58.
16. www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/bi/spojevi.html (15.05.2019.)
17. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, šesto izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1987, str. 798-801.
18. *M. Pourbaix*, Lectures of Electrochemical Corrosion, Plenum Press, New York – London, 1973.
19. *D. R. Lide (Ed.)*, CRC Handbook of Chemistry and Physics, p. 12.51, 5.7, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1995.
20. *V. Gotovac*, Odabrana poglavlja fizike kondenziranog stanja, Sveučilište u Splitu, Tehnološki fakultet, 1982, str. 36-49
21. www.pmf.unizg.hr/_download/repository/materijali_poluvodici.pdf (28.06.2019.)
22. *Aplication Note AC-4*, Galvanostatic Impedance Measurements: Instrumentation and Techniques; EG&G PAR, New Jersey, 1989.
23. *J. R. MacDonald, W. B. Johnson*, Fundamentals of Impedance Spectroscopy, J. Wiley&Sons, New York, 1987, 4.

24. *A. J. Bard, L. R. Faulkner*, Electrochemical methods, J. Wiley&Sons, New York, 1980, p. 316-330
25. *R. Greef, R. Peat, L. M. Peter*, Instrumental Methods in Electrochemistry, J. Wiley&Sons, New York, 1987, 27.
26. *I. D. Raistrick*, Theory, u J. R. MacDonald, Impedance Spectroscopy, Wiley&Sons, New York, 1987, 27.
27. *H. Gomez Meier, J. R. Vilche, A. J. Arvia*, J. Electroanal. Chem., **134** (1982) 251.
28. *D. E. Williams and G. A. Wright*, Electrochim. Acta, **21** (1976) 1097.
29. *D. E. Williams and G. A. Wright*, Electrochim. Acta, **21** (1976) 851.
30. *R. C. West*, Handbook of Chemistry and Physics, 53nd edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1972, B-209
31. *A. J. Calandra, N. R. de Tacconi, R. Pereiro and A. Arvia*, Electrochim. Acta, **19** (1974) 901.
32. *W. J. Muller*, Trans. Faraday Soc., **27** (1931) 737.
33. *D. D. MacDonald*, Transient Techniques in Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1977, Chapter 8.
34. *H. Gerischer*, Surface Sci., **9** (1968) 449.
35. *Z. Grubač, J. Katić and M. Metikoš-Huković*, J. Electrochem. Soc., **166** (10) H1-H5
36. *A. Boukamp*, Solid State Ionics, **20**,(1986) 31.
37. *M. E. Orazem and B. Tribollet*, Electrochemical Impedance Spectroscopy, p.225, John Wiley & Sons, New York, USA, 2008, p.225.
38. *G. J. Brug, A. L. G. van der Eeden, M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters*, J. Electroanal. Che., **176** (1984) 275.
39. *J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pebere and B. Tribollet*, Electrochim. Acta, **51** (2006) 1473.
40. *J. Katić, M. Metikoš-Huković, I. Šarić and M. Petravić*, J. electrochem. Soc., **164**, (2017) C383.
41. *S. P. Harrington and T. M. Devine*, J. Electrochem. Soc., **155** (2008) C381.
42. *J. C. Medina, N. S. Portillo-Velez, M. Bizarro, A. Hernandez-Grodillo and S. E. Rodil*, Dyes and Pigments, **153** (2018) 106.
43. *R. Brahimi, Y. Bessekhouad, A. Bouguelia and M. Trai*, Catal. Today, **122** (2017) 62.
44. *Y. Bessekhouad, D. Robert and J. V. Weber*, J. Photochem. Photobiol. A, **163** (2004) 569.