

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Marko B. Jelić

Solvotermalna sinteza i fizičko-hemijska
karakterizacija bizmut-vanadata za reakciju
fotoelektrohemijskog izdvajanja kiseonika

DOKTORSKA DISERTACIJA

Beograd, 2025.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Marko B. Jelić

Solvothermal synthesis and physicochemical
characterization of bismuth vanadate for the
photoelectrochemical oxygen evolution reaction

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025

Mentori:

dr Ivana Stojković Simatović, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Sonja Jovanović, viši naučni saradnik,
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“,
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Članovi komisije:

dr Biljana Šljukić Paunković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Igor Pašti, redovni profesor, dopisni član SANU
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Zoran Jovanović, naučni savetnik,
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“,
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Zahvalnica

Najdublje se zahvaljujem mojoj mentorki, dr Sonji Jovanović, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, na podršci, savetima i zalaganju tokom izrade ove disertacije, ali i na pruženom prijateljstvu i težnji da ulaže u moju profesionalnu budućnost u trenucima kada ni sam za to nisam imao znanja, snage i volje.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Ivani Stojković Simatović, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, komentoru ove disertacije, na savetima i komentarima pri eksperimentalnom radu kao i tokom pisanja disertacije.

Duboko se zahvaljujem dr Zoranu Jovanoviću, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, na izuzetnoj posvećenosti i zalaganju prilikom izrade ove disertacije. Neizmerno sam zahvalan na liderstvu, (ne)poverenju i konstruktivnim savetima koji su mi omogućili da postavim temelje naučnoistraživačke karijere.

Zahvaljujem se dr Igoru Paštiju, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, na savetima i komentarima prilikom izrade ove disertacije, ali i na pomoći pruženoj tokom celokupnog profesionalnog razvoja. Zahvaljujem se i dr Biljani Šljukić Paunković, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju na savetima i komentarima prilikom izrade ove disertacije.

Zahvaljujem se kolegama iz Objedinjenog instituta za nuklearna istraživanja u Dubni, posebno profesoru dr Vladimiru Skuratovu, dr Ekatarini Kornjejevoj i Nikiti Kirilkinu, ali i dr Tatiani Veršinini i Olegu Oreloviću na pruženoj šansi, otvorenoj saradnji i savetima pri karakterizaciji i analizi uzoraka. Takođe, zahvaljujem se kolegama sa Instituta Jožef Stefan u Ljubljani, posebno dr Suraju Gupti, dr Nini Daneu, dr Matjažu Spreitzeru, dr Janezu Kovaču i Damjanu Vengustu koji su svojim zalaganjem značajno unapredili kvalitet ove disertacije. Veliku zahvalnost dugujem i kolegi dr Žaku O'Konelu, sa Univerziteta Nelson Mandela u Južnoafričkoj Republici, za TEM karakterizaciju i analizu ozračenih uzoraka. Takođe, zahvaljujem se i dr Danici Bajuk Bogdanović, sa Fakulteta za fizičku hemiju kao i dr Jeleni Erčić, dr Jeleni Maletaškić i dr Milovanu Stojiljkoviću iz Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ na velikoj pomoći pri karakterizaciji uzoraka. Zahvaljujem se Ivanu Trajiću, inženjeru na postrojenju FAMA, na pomoći prilikom izvođenja eksperimenata ozračivanja jonskim snopovima. Posebnu zahvalnost dugujem i Viktoru Jociću na pomoći pri modelovanju i izradi postavke za fotoelektrohemijska merenja, koja je bila od suštinskog značaja za izradu ove disertacije.

Zahvalio bih se svim kolegama iz Laboratorije 010, posebno Mari i Mici, ali i Žeksu i Jeci koji su bili velika podrška, sve vreme, i dali značajan doprinos ovoj disertaciji. Veliko hvala prijateljima koji su mi, svako na svoj način, dali snage da ovaj životni izazov uspešno privedem kraju.

Ogromnu zahvalnost dugujem verenici Sanji uz koju svakodnevno sazrevam, koja izvlači najbolje iz mene, motiviše da idem napred i pruža oslonac kada je teško. Sestrama, Mici i Daci, koje su uvek bile tu i najbolje razumeju koliko sve ovo znači.

Mama, zahvalnica tebi nema smisla, i zato ti hvala!

Sažetak

Bizmut vanadat (BiVO_4 , BVO) predstavlja vrlo perspektivan materijal za različite fotokatalitičke (PC) i fotoelektrohemijske (PEC) primene zahvaljujući pogodnom energetskom procepu, elektronskoj strukturi, stabilnosti i ekonomski isplativoj sintezi. Ipak, njegova efikasnost je ograničena svojstvima prenosa naelektrisanja, što je prvenstveno posledica visoke stope rekombinacije elektrona i šupljina, kao i spore kinetike oksidacije vode. Da bi se prevazišli ovi nedostaci, korišćene su različite strategije, uključujući optimizaciju sinteze, inženjering defekata i deponovanje kokatalizatora. BVO može biti sintetisan u obliku praha ili tankih filmova, u zavisnosti od specifične primene. Ovo istraživanje obuhvata oba tipa uzoraka, sa fokusom na optimizaciju solvothermalne sinteze kao i modifikacije uzoraka koje doprinose poboljšanju performansi i boljem razumevanju mehanizama koji ih određuju.

Za karakterizaciju strukturnih, morfoloških i elektronskih svojstava BVO prahova i tankih filmova korišćene su različite fizičkohemijske tehnike, uključujući difrakciju X-zracima, skenirajuću i transmisiju elektronsku mikroskopiju, ramansku spektroskopiju, rendgensku fotoelektronsku spektroskopiju, difuziono refleksionu spektroskopiju, fotoluminiscenciju, linearnu voltametriju, hronoamperometriju, elektrohemijsku impedansnu spektroskopiju i *Mott-Schottky*-jevu impedansnu spektroskopiju.

Prvi deo disertacije posvećen je uticaju dopiranja (1%, 2,5% i 5% Cu, Mo i W) i trajanja solvothermalne sinteze (8 h i 20 h) na fizičkohemijska svojstva BVO prahova i njihovu efikasnost pri PC razgradnji metilenskog plavog. Sinteza je sprovedena u voda/pentanol sredini (2:1 %), koja omogućava preciznu kontrolu površinske hemije, veličine čestica i morfologije kroz upotrebu različitih funkcionalizujućih agenasa. Ovaj pristup je takođe omogućio kontrolu odnosa između monoklinične šelitne i tetragonalne cirkonske faze, čime je uspostavljena veza između faznog sastava i strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava.

Drugi deo istraživanja usmeren je ka optimizaciji sinteze tankih filmova i njihovu modifikaciju ozračivanjem jonskim snopovima i depozicijom kokatalizatora. Prvo, tanki filmovi su bili izloženi N^{5+} jonskim snopovima energije 75 keV, što je dovelo do značajnog narušavanja PEC aktivnosti. Kako bi se dodatno ispitali efekti ozračivanja kao i uloga defekata u PEC performansama, korišćeno je ozračivanje brzim teškim jonima visoke energije (Xe^{24+} , 150 MeV, $5 \times 10^9 - 5 \times 10^{11}$ jona cm^{-2}) radi uvođenja defektne strukture i procene njenog uticaja na efikasnost reakcije izdvajanja kiseonika. Pored ozračivanja jonskim snopovima, na dodatno optimizovane tanke filmove BVO, izvršena je depozicija kokatalizatora na bazi Ni i Co koristeći metodu katodnog raspršivanja. Na ovaj način, došlo je do trostrukog povećanja PEC aktivnosti. Detaljna analiza svojstava na površini i unutar dubine faze materijala, pre i posle deponovanja kokatalizatora, omogućila je bolje razumevanje mehanizama koji doprinose ovom poboljšanju.

Ključne reči: bizmut-vanadat, solvothermalna sinteza, dopiranje, ozračivanje jonskim snopovima, kokatalizatori, fotokataliza, fotoelektrohemijska, reakcija izdvajanja kiseonika

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija - materijali, hemijska termodinamika, Fizička hemija - elektrohemija

UDK broj:

Abstract

Bismuth vanadate (BiVO_4 , BVO) is widely recognized as a promising material for various photocatalytic (PC) and photoelectrochemical (PEC) applications due to its suitable band gap, favorable band structure, good stability, and cost-effective synthesis. However, its efficiency is hindered by poor charge transfer properties, primarily due to the high rate of electron-hole recombination and slow oxidation kinetics. To overcome these limitations, strategies such as synthesis optimization, defect engineering, and cocatalyst deposition have been explored. Depending on the targeted application, BVO can be synthesized in either powder or thin film form. This thesis investigates both sample types, focusing on solvothermal synthesis optimization and modifications to enhance and understand performance in different applications.

To characterize the structural, morphological, and electronic properties of BVO powders and thin films, various physicochemical techniques were employed, including X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, linear sweep voltammetry, chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy, and Mott-Schottky impedance spectroscopy, enabling a comprehensive evaluation of the relationships between synthesis parameters, structural properties, and PC/PEC performance.

The first part of the thesis examines the influence of dopants (1%, 2.5%, and 5% of Cu, Mo, and W) and solvothermal synthesis duration (8 h and 20 h) on the physicochemical properties of BVO powders and their effectiveness in PC degradation of methylene blue (MB). The synthesis was conducted in a water/pentanol medium (2:1 %), introducing a novel approach for tailoring surface chemistry, particle size, and morphology using diverse functionalization agents. This method also enabled precise tuning of the monoclinic scheelite to tetragonal zircon phase ratio, allowing correlations between phase composition and structural, morphological, and optical properties.

The second part of the thesis focused on the optimization of thin film synthesis and modification of the properties through ion beam irradiation and cocatalyst deposition. Initially, thin films were irradiated with 75 keV N^{5+} ions, resulting in deteriorated PEC water-splitting efficiency. To further explore defect roles in PEC performance, swift heavy ion (SHI) irradiation (Xe ions, 150 MeV, $5 \times 10^9 - 5 \times 10^{11}$ ions cm^{-2}) was employed to engineer the defect landscape and assess its influence on the oxygen evolution reaction (OER). In addition to ion beam irradiation, further optimization of synthesis was implemented, followed by Ni- and Co-based cocatalyst deposition via sputtering. This modification led to a threefold PEC activity increase. A comprehensive analysis of surface and bulk properties, before and after cocatalyst deposition, provided deeper insights into the mechanisms responsible for this improvement, paving the way for a more precise understanding of cocatalyst-assisted PEC enhancement.

Keywords: bismuth vanadate, solvothermal synthesis, doping, ion beam irradiation, cocatalysts, photocatalysis, photoelectrochemistry, oxygen evolution reaction

Scientific field: Physical Chemistry

Scientific subfield: Physical Chemistry - materials, Chemical Thermodynamics, Physical Chemistry - electrochemistry

UDK number:

Sadržaj

1. Uvod	1
1.1. PEC i PC razlaganje vode	2
1.1.1. Granica faza poluprovodnik/elektrolit pri PEC razlaganju vode	3
1.1.2. Efikasnost PEC razlaganja vode	5
1.2. Fotokatalitička (PC) razgradnja organskih zagađivača	6
1.3. Fotokatalizatori za PEC razlaganje vode i PC razgradnju organskih zagađivača	7
1.4. Bizmut-vanadat kao fotokatalizator za reakciju PEC razlaganja vode i PC razgradnju organskih zagađivača	10
1.4.1. Sinteza bizmut-vanadata	12
1.4.2. Dopiranje	13
1.4.3. Ozračivanje jonskim snopovima	14
1.4.4. Kokatalizatori	15
2. Cilj istraživanja	17
3. Eksperimentalni deo	19
3.1. Solvotermalna sinteza prahova bizmut-vanadata dopiranih sa Cu, Mo i W	19
3.2. Sinteza filmova BVO-a na FTO staklu	20
3.2.1. Ozračivanje jonskim snopovima	21
3.2.2. Depozicija kokatalizatora	22
3.3. Karakterizacija prahova i filmova BVO	23
3.3.1. Morfološka karakterizacija	23
3.3.2. Strukturna karakterizacija	24
3.3.3. Karakterizacija površinske hemije	24
3.3.4. Karakterizacija optičkih svojstava	25
3.3.5. Fotokatalitička karakterizacija	25
3.3.6. Fotoelektrohemijska karakterizacija	26
4. Rezultati i diskusija	27
4.1. Fizičko-hemijska karakterizacija solvotermalno sintetisanog BVO-a dopiranog sa 1, 2,5 i 5 % Cu, Mo i W	27
4.1.2. BVO dopiran bakrom	31
4.1.2.1. Morfološka analiza	31
4.1.2.2. Analiza ramanskom spektroskopijom	34
4.1.2.3. Analiza površinske hemije	39
4.1.2.4. Analiza optičkih svojstava	43

4.1.3.	BVO dopiran molibdenom	46
4.1.3.1.	Morfološka i BET analiza	46
4.1.3.2.	Analiza ramanskom spektroskopijom	48
4.1.3.3.	Analiza površinske hemije	51
4.1.3.4.	Analiza optičkih svojstava	51
4.1.4.	BVO dopiran volframom	53
4.1.4.1.	Morfološka analiza	53
4.1.4.2.	Analiza ramanskom spektroskopijom	59
4.1.4.3.	Analiza površinske hemije	60
4.1.4.4.	Analiza optičkih svojstava	62
4.1.5.	BVO solvotermalno sintetisan u trajanju od 14 h	63
4.1.6.	Fotokatalitička razgradnja	65
4.2.	Ozračivanje filmova BVO jonskim snopovima	66
4.2.1.	Ozračivanje filmova BVO-a snopovima N^{5+} niskih energija	67
4.2.1.1.	Strukturna i morfološka karakterizacija	67
4.2.1.2.	Analiza površinske hemije	68
4.2.1.3.	Optička analiza	69
4.2.1.4.	PEC karakterizacija	70
4.2.2.	Ozračivanje filmova BVO-a snopovima Xe^{24+} srednjih energija	71
4.2.2.1.	Strukturna karakterizacija	71
4.2.2.2.	Analiza površinske hemije	72
4.2.2.3.	Optička karakterizacija	73
4.2.2.4.	PEC karakterizacija	74
4.2.2.5.	Morfološka analiza pre i posle PEC merenja	82
4.2.3.	Depozicija kokatalizatora na površinu filmova BVO	92
4.2.3.1.	Strukturna, morfološka i optička karakterizacija	92
4.2.3.2.	PEC karakterizacija	94
4.2.3.3.	Strukturna, morfološka i optička svojstva nakon PEC merenja	97
4.2.3.4.	Analiza površinske hemije	99
4.2.3.4.1.	Visokorezolucioni XPS spektri uzoraka pre i posle PEC merenja	99
4.2.3.4.2.	XPS dubinski profil uzoraka pre i posle PEC merenja	100
5.	Zaključci	112
6.	Literatura	115
7.	Biografija autora	129
8.	Prilozi	133

1.Uvod

U 2024. godini, globalna potrošnja energije dostigla je približno 170 PWh, dok se predviđa da će do 2050. godine dostići 250 PWh [1, 2]. Danas, čak 80% svetske potrošnje energije se zasniva na sagorevanju fosilnih goriva kao što su ugalj, nafta i gas, što nosi značajne posledice za životnu sredinu, uključujući emisije gasova sa efektom staklene bašte i zagađenje [3]. Preostalih 20% čine obnovljivi izvori energije, poput solarne, vetro i geotermalne energije, koji predstavljaju sve važniju alternativu. Ipak, tranzicija ka obnovljivim izvorima energije suočava se s brojnim izazovima, posebno ekonomskim. Troškovi razvoja, skaliranja i održavanja novih tehnologija i dalje predstavljaju prepreku za široku implementaciju [4]. Da bi ovaj izazov bio prevaziđen, potrebno je ulagati u tehnologije koje su ne samo ekološki prihvatljive, već i ekonomski održive.

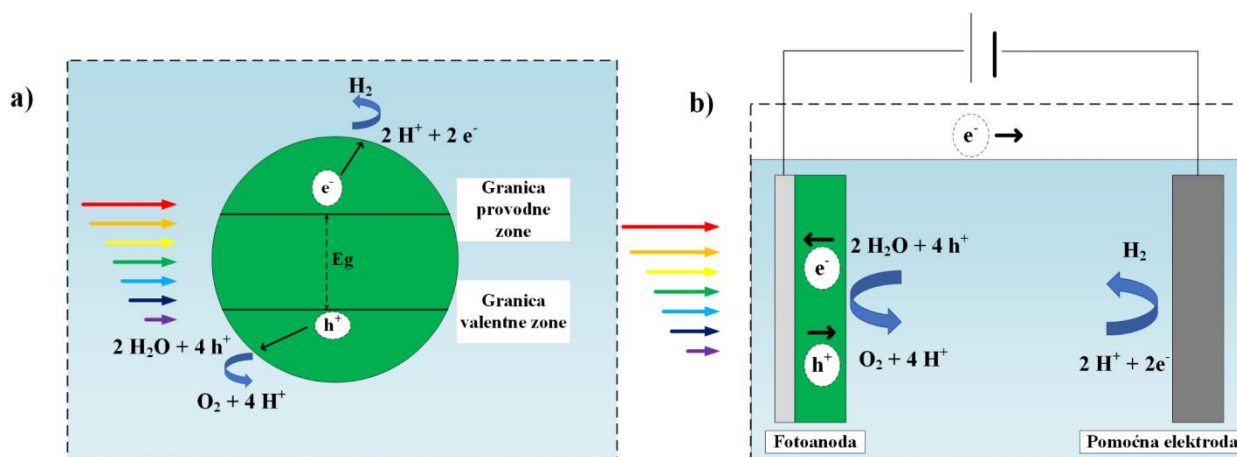
Kao jedna od alternativnih tehnologija jeste korišćenje energije dobijene iz obnovljivih izvora energije za razlaganje vode na vodonik i kiseonik elektrolizom, a vodonik dobijen na ovaj način se zove zeleni vodonik [5]. Najčešće se koristi solarna energija čija je konverzija postignuta korišćenjem fotonaponskih ćelija. Za razliku od elektrolizera koji koriste energiju dobijenu sagorevanjem fosilnih goriva, ova tehnologija omogućava iskorišćenje 5 PWh sunčeve energije koje svakoga dana dolazi u kontakt sa Zemljom čime se smanjuje ukupna potrošnja električne energije, ali i čuva životna sredina [6]. Vodonik ima značajnu primenu kao industrijski gas u rafinerijama, hemijskoj industriji i proizvodnji đubriva. Standardno dobijanje vodonika u današnjoj industriji uglavnom uključuje reformaciju prirodnog gasa (sivi vodonik), ali ovaj proces ima ograničenja zbog emisije ugljen-dioksida, a tehnologija bazirana na zarobljavanju ovako dobijenog ugljen-dioksida (plavi vodonik) se pokazala kao ekonomski neodrživa [7].

Uloga zelenog vodonika kao nosioca energije sve više dobija na značaju. Pored toga što je čist, tj. njegovim sagorevanjem nastaje samo voda pružajući dugoročnu održivost i smanjenje zagađenja, omogućava i skladištenje energije u nizu hemijskih jedinjenja različitog agregatnog stanja: amonijak, metanol, mravlja kiselina, zeoliti, metalni hidridi, različiti ugljovodonici itd [8]. S obzirom na dobro razvijenu infrastrukturu za transport prirodnog gasa, uspostavljanje linija za snabdevanje vodonikom, bilo kao samostalnog goriva ili u mešavini s prirodnim gasom, ne predstavlja značajan izazov [9]. U poređenju sa električnom energijom, dobijenom iz obnovljivih izvora energije, postrojenja za proizvodnju vodonika mogu biti raspoređena decentralizovano, smanjujući potrebu za dugim transportnim linijama i velikim elektroenergetskim mrežama. Takođe, mnoga postrojenja koja rade na visokim temperaturama, kao npr. čeličane, nisu pogodna za elektrifikaciju i, kao takva, zahtevaju upotrebu hemijske energije [10]. Vodonik kao gorivo, pruža idealno rešenje za kopneni, avio i pomorski transport, posebno na dužim relacijama, gde ograničenja kapaciteta savremenih baterija u električnim vozilima predstavljaju značajan izazov. Kiseonik, još jedan produkt dobijen tokom razlaganja vode, takođe ima široku primenu, od medicinske upotrebe do metalurgije i hemijske industrije.

Sedamdesetih godina 20. veka razvijena je tehnologija fotoelektrohemijskog (eng., *photoelectrochemical*, PEC) i fotoelektrokatalitičkog (eng., *photocatalytic*, PC) razlaganja vode (slika 1) [11]. Ova tehnologija, kombinuje sunčevu energiju i vodu, resurse dostupne u izobilju na našoj planeti, za proizvodnju vodonika ili drugih hemijskih izvora energije. Za razliku od tradicionalne proizvodnje zelenog vodonika korišćenjem fotonaponskih ćelija i elektrolizera, ceo proces PEC/PC razlaganja vode odvija se u jednodelnom, integrisanom sistemu. Ovo smanjuje složenost i omogućava kompaktniji dizajn, što olakšava integraciju uređaja u različite infrastrukturne jedinice i smanjuje gubitke energije tokom konverzije [12].

Dodatna prednost ove tehnologije leži u upotrebi jeftinijih poluprovodničkih materijala i mogućnosti korišćenja vodenih rastvora manje čistoće, što pozitivno utiče na ekonomsku održivost [13]. Takođe, proizvodnja vodonika ovim putem može se uspešno sprovoditi u ruralnim i izdvojenim oblastima bez pristupa električnoj mreži, čineći tehnologiju pogodnom za decentralizovane energetske sisteme [14].

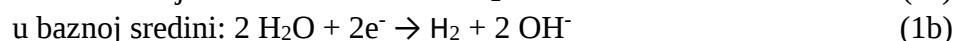
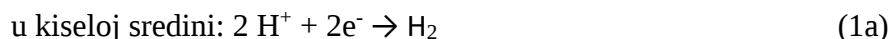
Ove prednosti naglašavaju potencijal PEC/PC sistema kao jednog od ključnih rešenja za održivu proizvodnju energije u budućnosti. Međutim, dalji razvoj tehnologije zahteva temeljno razumevanje i optimizaciju procesa razlaganja vode, pre svega materijala pogodnih za izdvajanje kiseonika, kako bi se postigla veća efikasnost, stabilnost i šira primena u realnim uslovima.



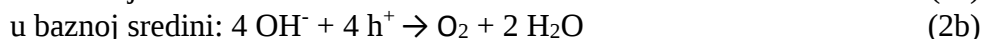
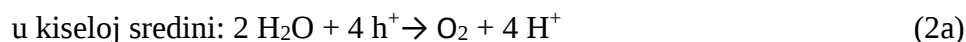
Slika 1. Šematski prikaz a) fotokatalitičkog (PC) i b) fotoelektrohemijskog (PEC) razlaganja vode na primeru poluprovodnika n-tipa.

1.1. PEC i PC razlaganje vode

Na slici 1 dat je šematski prikaz procesa fotokatalitičkog (PC) i fotoelektrohemijskog (PEC) razlaganja vode pomoću n-tip poluprovodnika u vodenom elektrolitu. U PC sistemu (slika 1a), fotokatalizator je ravnomerno dispergovan u elektrolitu. Pod uticajem svetlosti dolazi do formiranja parova elektrona i šupljina, elektroni prelaze iz valentne u provodnu zonu, ostavljajući za sobom šupljine. Odgovarajuće redoks reakcije se odvijaju direktno na površini istog materijala, što povećava mogućnost rekombinacije nosilaca naelektrisanja i time smanjuje efikasnost procesa. Nasuprot tome, u PEC sistemu (slika 1b), anoda i katoda su uronjene u elektrolit i međusobno povezane metalnim delom kola. Najmanje jedna od elektroda je fotoaktivna. Oksidacija se odvija na (foto)anodi, dok se redukcija dešava na (foto)katodi, čime se reakcije prostorno razdvajaju. Iako su osnovne oksidaciono-redukcione reakcije iste za oba pristupa (jednačine 1–3), prostorno razdvajanje reakcija u PEC sistemu doprinosi većoj efikasnosti i stabilnosti procesa. S druge strane, PC sistemi su jednostavniji za realizaciju i ekonomski isplativiji [15, 16].



U isto vreme, šupljine se kreću ka površini fotoanode gde dolazi do izdvajanja kiseonika po reakciji:

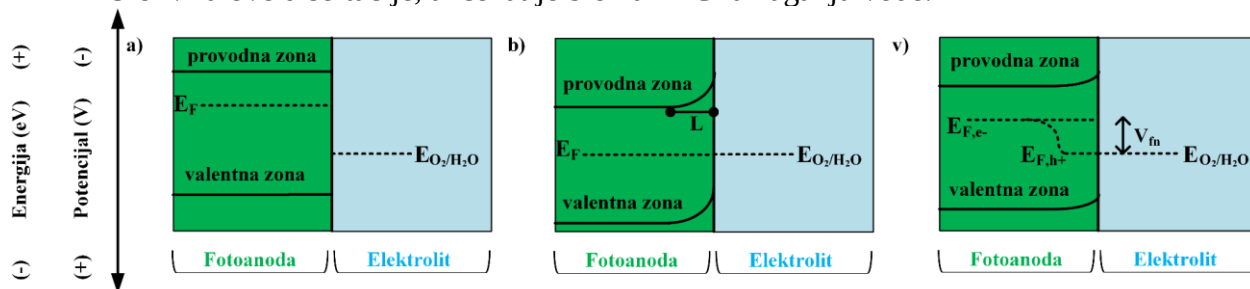


Ukupna reakcija u obe sredine je:



U idealnom slučaju, promena Gibsove slobodne energije koja prati razlaganje jednog molekula H_2O na H_2 i $1/2 \text{ O}_2$ iznosi 237,2 kJ/mol, tj. 1,23 V po prenesenom elektronu (izračunato iz Nernstove jednačine) [17]. Iz toga se može zaključiti da materijal koji apsorbuje svetlost mora da poseduje energetski procep veći ili jednak 1,23 eV. Uzimajući u obzir da jedan apsorbovani foton formira jedan par elektron-šupljina, u skladu sa gornjim polureakcijama, za formiranje jednog molekula vodonika (kiseonika), neophodno je apsorbovati minimum dva (četiri) fotona energije veće ili jednake od 1,23 V. U realnom slučaju, reakcija elektrona i šupljina sa odgovarajućim hemijskim vrstama u elektrolitu praćena je gubicima usled koncentracionih i kinetičkih prepreka koje vode ka tome da su minimalne energije energetskog procepa materijala, neophodne za proces dobijanja vodonika i kiseonika, u oblasti 1,6 - 2,4 eV [18].

U okviru ove disertacije, akcenat je bio na PEC razlaganju vode.



Slika 2. Šematski prikaz promena u elektronskoj strukturi poluprovodnika n-tipa na granici faze sa elektrolitom: a) pre i b) posle uspostavljanja kontakta kada se energije Fermijevog nivoa poluprovodnika (E_F) i redoks para ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$) izjednačavaju što vodi do savijanja traka i formiranja osiromašenog sloja debljine L ; c) nakon osvetljavanja se mogu definisati kvazi-Fermijevi nivoi elektrona i šupljina čija razlika predstavlja fotonapon, V_{fn} .

1.1.1. Granica faza poluprovodnik/elektrolit pri PEC razlaganju vode

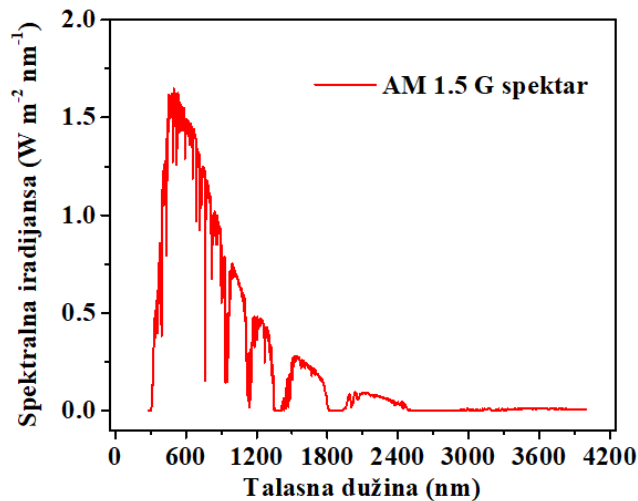
Ako nezavisno posmatramo energetski profil poluprovodnika n-tipa i redoks para (najčešće $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ redoks par za n-tip ili H^+/H_2 redoks par za p-tip poluprovodnika u kiseloj sredini) u elektrolitu (slika 2a), poluprovodnik pre kontakta sa elektrolitom pokazuje ravne trake, pri čemu su energije Fermijevog nivoa (elektrohemijski potencijali) poluprovodnika i redoks para različite. Nakon uspostavljanja kontakta (slika 2b) dolazi do izjednačavanja elektrohemijjskih potencijala između poluprovodnika i redoks para [17]. Ovo izjednačavanje ima za posledicu savijanje traka unutar poluprovodnika i uspostavljanje razlike potencijala između poluprovodnika i elektrolita. Savijanje traka odvija se u osiromašenom sloju (eng., *depletion region*) širine L , koji je obično reda veličine 100 nm [6].

Kapacitet dvojnog električnog sloja u slučaju n-tipa koji je formiran između poluprovodnika i elektrolita ($0,01 - 1 \mu\text{F cm}^{-2}$) ne zavisi od koncentracije elektrolita već od koncentracije donorskih/akceptorskih nosilaca naelektrisanja [19]. Ukoliko se pretpostavi da se ukupan pad potencijala između poluprovodnika i elektrolita dešava unutar površinskog sloja poluprovodnika, odgovarajući kapacitet prostornog zaklanjanja naelektrisanja, C_{sc} (eng., *space-charge capacitance*) se može predstaviti Mot-Šotkijevom jednačinom [20]:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_D A^2} (V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e}) \quad (4)$$

gde je e elementarno naelektrisanje, ε_0 je dielektrična propustljivost vakuumu, ε je relativna dielektrična propustljivost, A je aktivna površina elektrode, V (izražen u odnosu na RHE) je potencijal elektrode u odnosu na pomoćnu/referentnu elektrodu (u zavisnosti od toga da li se koristi 2-elektrodni ili 3-elektrodni sistem), V_{fb} je potencijal ravnih traka, k_B je Bolcmanova konstanta i T je temperatura.

Kod poluprovodnika n-tipa, savijanje traka ka pozitivnijim energijama (negativnijim potencijalima) omogućava formiranje unutrašnjeg električnog polja koje usmerava šupljine (manjinske nosioce naelektrisanja i oksidacione agense) ka površini poluprovodnika, gde se odvija oksidacija vode. Ovo svojstvo čini n-tip poluprovodnike pogodnim za upotrebu kao fotoanode u procesu izdvajanja kiseonika. Nasuprot tome, kod p-tipa poluprovodnika, savijanje traka ka negativnijim energijama (pozitivnijim potencijalima) dovodi do akumulacije elektrona (manjinskih nosilaca naelektrisanja i redukcionih agensa) na površini, gde dolazi do redukcije protona, što ih čini pogodnim za reakciju izdvajanja vodonika [17]. Veličina savijanja traka, kao i jačina unutrašnjeg električnog polja za razdvajanje elektrona i šupljina, zavise od početne razlike u elektrohemijским potencijalima poluprovodnika i redoks para. Što je ta razlika veća, to je proces efikasniji [21].



Slika 3. AM 1.5 G (eng. *Air Mass 1.5 Global*) referentni spektar sunčeve svetlosti

Nakon osvetljavanja sistema (slika 2c), dolazi do formiranja parova elektrona i šupljina u poluprovodniku. Ti parovi se kreću pod uticajem unutrašnjeg električnog polja (formiranog savijanjem traka): elektroni prema zadnjem kontaktu (metalnom delu kola), a šupljine prema površini poluprovodnika gde se odvija reakcija redukcije ili oksidacije, redom. Pri osvetljavanju dolazi do smanjenja savijanja traka, jer prisustvo pozitivno naelektrisanih šupljina na površini neutralizuje negativno naelektrisanje u osiromašenom sloju. Intenzitet osvetljavanja utiče na nivo smanjenja savijanja traka. Pri veoma jakom intenzitetu osvetljavanja, sistem može dostići stanje ravnih traka, a potencijal elektrode u tom trenutku naziva se potencijal ravnih traka, V_{fb} [20]. Slična promena u savijanju energetskih traka, bi mogla da se ostvari negativnom polarizacijom elektrode. Iako pri vrlo jakom intenzitetu osvetljavanja dolazi do formiranja ravnih traka, koncentracija formiranih parova nosilaca naelektrisanja je veoma velika tako da šupljine difuzijom dolaze do površine elektrode gde učestvuju u odgovarajućim redoks reakcijama. Takođe, za elektrone i šupljine se mogu definisati kvazi-Fermijevi nivoi čija razlika predstavlja fotonapon, V_{fn} , i koji je direktno

povezan sa jačinom električnog polja koje omogućava razdvajanje nosilaca naelektrisanja [17]. U uslovima otvorenog kola, ovaj napon predstavlja napon otvorenog kola. Eksperimentalno, fotonapon se može odrediti kao razlika napona otvorenog kola pre i posle osvetljavanja, a njegova maksimalna vrednost je određena energetskim procepm poluprovodnika. Za efikasnu reakciju PEC razlaganja vode, fotonapon mora biti veći ili jednak 1,23 V, što odgovara minimalnoj energetske barijeri za razlaganje vode na vodonik i kiseonik [6].

1.1.2. Efikasnost PEC razlaganja vode

Proces PEC razlaganja vode se može kvantifikovati korišćenjem različitih efikasnosti. Za realnu primenu, u dvoelektrodnom fotoelektrohemijskom sistemu, količina oslobođenog vodonika određuje se pomoću parametra konverzije solarne energije u vodonik (*Solar to Hydrogen*, STH) koji se računa po jednačini [6]:

$$STH = \frac{n_{H_2} (mmol/s) \times 237,2 \text{ kJ/mol}}{P (mW/cm^2) \times A (cm^2)} \quad (5a)$$

gde je n_{H_2} brzina formiranja vodonika, P je gustina snage izvora svetlosti i potrebno je da simulira svetlost koja odgovara referentnom AM 1,5 G spektru (slika 3), a A je površina osvetljenog dela elektrode. Slično tome, STH efikasnost se može računati i po jednačini [6]:

$$STH = \frac{J (mA/cm^2) \times 1,23 \text{ V} \times \eta_F}{P (mW/cm^2)} \quad (5b)$$

gde je J gustina struje, η_F faradejska efikasnost procesa a P je gustina snage izvora svetlosti i potrebno je da simulira svetlost koja odgovara AM 1,5 G spektru, kao u prethodnom slučaju.

Ovako izračunate vrednosti STH efikasnosti važe samo u slučaju kada je potvrđeno prisustvo vodonika u formi gasa, najčešće korišćenjem metoda gasne hromatografije i masene spektrometrije, bez korišćenja „žrtvujućih“ (eng., *scavenger*) elektrolita, kao što je npr. metanol ili natrijum sulfit koji se mnogo lakše oksiduju od vode i čiji termodinamički parametri za pomenute procese ne odgovaraju onima koji su korišćeni u prethodnim jednačinama. Iako njihovo korišćenje olakšava formiranje protona, neophodnih za reakciju izdvajanja vodonika, potrebno je težiti hemijskim izvorima protona koji su ekonomski isplativi, kao što je to u slučaju vode.

Pored STH efikasnosti, danas se koriste i mnoge druge koje se jednim imenom zovu dijagnostičke efikasnosti. U njih spadaju: nadnaponska foton-struja efikasnost (*Applied Bias Photon-to-Current efficiency*, ABPE); upadni foton-struja efikasnost (*Incident Photon-to-Current Efficiency*, IPCE) ili spoljašnja kvantna efikasnost kako se češće koristi u tehnologiji fotovoltaike; apsorpciona foton-struja efikasnost (*Absorbed Photon-to-Current Efficiency*, APCE) ili unutrašnja kvantna efikasnost. Upotreba dijagnostičkih efikasnosti je vrlo korisna za razvoj i istraživanje novih elektrodnih materijala za čiju optimizaciju se koriste troelektrodni fotoelektrohemijski sistemi. Ove efikasnosti se najčešće određuju korišćenjem hronoamperometrije.

ABPE omogućava ispitivanje efikasnosti konverzije solarne energije u vodonik na različitim nadnaponima radne elektrode. Računa se po formuli [6]:

$$ABPE = \frac{J (mA/cm^2) \times (1,23 - |Vb|) (V) \times \eta_F}{P (mW/cm^2)} \quad (6)$$

gde je J gustina fotostruje pri nadnaponu V_b , η_F je faradejska efikasnost, a P je gustina snage izvora svetlosti i potrebno je da simulira svetlost koja odgovara AM 1.5 G spektru.

IPCE nam daje uvid u efikasnost konverzije solarne energije u vodonik pri različitim talasnim dužinama upadne svetlosti. Računa se po formuli [6]:

$$IPCE = \frac{|J| (mA/cm^2) \times 1239,8 (V \text{ nm})}{P (mW/cm^2) \times \lambda (nm)} \quad (7)$$

gde je J gustina fotostruje pri korišćenom nadnaponu; 1239,8 V nm je proizvod Plankove konstante (h) i brzine svetlosti (c) podeljen elementarnim naelektrisanjem (e) ($E [eV] = h [J \text{ s}] \times c [nm/s] / \lambda [nm]$); P_λ je gustina snage monohromatskog izvora svetlosti talasne dužine λ . APCE je slična kao i IPCE, ali uzima u obzir samo fotone koji su apsorbovani. Računa se po formuli [6]:

$$APCE = \frac{IPCE}{1 - 10^{-A(\lambda)}} \quad (8)$$

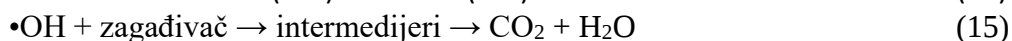
gde je A absorbancija na odgovarajućoj talasnoj dužini i najčešće se računa korišćenjem UV-Vis spektroskopije.

1.2. Fotokatalitička (PC) razgradnja organskih zagađivača

Pored primene za PEC i PC razlaganje vode, poluprovodnici koji efikasno apsorbuju sunčevu svetlost se mogu koristiti i za PC razgradnju organskih zagađivača [22]. Najznačajniji primeri su različiti farmaceutski produkti, pesticidi, herbicidi, industrijski produkti (organske boje i pigmenti, fenoli, poliaromatični ugljovodonici itd.), mikroplastika i mnogi drugi sa kojima smo svakodnevno u kontaktu. Njihovo dugotrajno zadržavanje u životnoj sredini vodi ka različitim teškim oboljenjima po čoveka i ostali živi svet i neophodno ih je ukloniti. Za to postoji nekoliko metoda: one zasnovane na koagulaciji, adsorpciji, membranskim procesima i naprednim oksidacionim procesima (NOP) [23]. NOP se nameću kao najefikasnije i obuhvataju tehnike zasnovane na fotolizi, fentonskim procesima, ozonizaciji i fotokatalizi. PC razgradnja se ističe po tome što se zasniva na primeni jeftinih poluprovodničkih materijala koji mogu razgrađivati širok spektar organskih jedinjenja.

Mehanizam razgradnje se zasniva na apsorpciji sunčeve svetlosti od strane poluprovodnika koje vodi ka formiranju parova elektron-šupljina. Kao i u slučaju PC razlaganja vode, nosioci naelektrisanja se razdvajaju i kreću ka površini fotokatalizatora gde stupaju u odgovarajuće reakcije redukcije i oksidacije (slika 1b).

U slučaju indirektnog PC razgradnje organskih zagađivača, kod n-tipa poluprovodnika, šupljine na površini reaguju sa molekulima vode ili hidroksilnim jonima (u zavisnosti od kiselosti sredine) koji su vezani za površinu fotokatalizatora i formiraju $\bullet OH$ radikale dok elektroni reaguju sa O_2 i formiraju kiseonični superoksidni anjonski radikal ($\bullet O_2^-$) [24]. Mehanizam ovog procesa je prikazan u jednačinama:

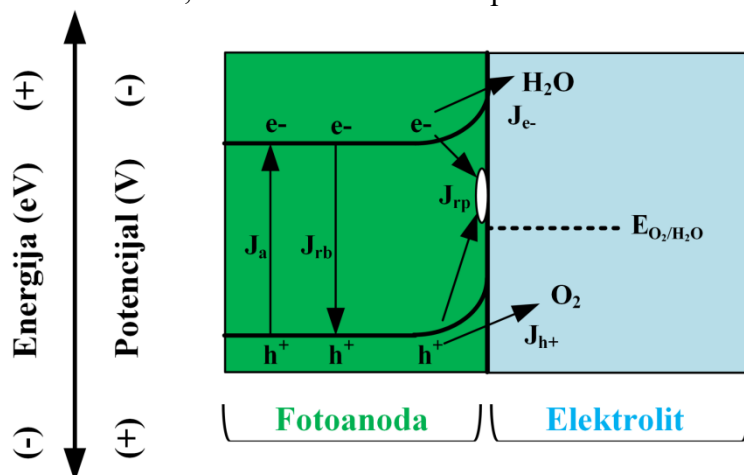


Efikasnost PC razgradnje organskih zagađivača zavisi od nekoliko faktora: pH sredine, koncentracije fotokatalizatora i zagađivača, prisustvo aditiva koji se dodaju zagađivačima (npr. joni koji se dodaju u rastvor zajedno sa zagađivačima i kojima se pospešuje efikasnost industrijskog procesa), temperatura itd.

1.3. Fotokatalizatori za PEC razlaganje vode i PC razgradnju organskih zagađivača

Kao fotokatalizatori za PEC razlaganje vode i PC razgradnju organskih boja najčešće se koriste poluprovodnički materijali [25]:

- koji imaju mogućnost adekvatne apsorpcije sunčeve svetlosti;
- sa niskim stepenom rekombinacije elektrona i šupljina, kako na površini tako i u dubini faze,
- poseduju brzu kinetiku za reakcije izdvajanja vodonika i kiseonika;
- adekvatnim položajem minimuma provodne zone i maksimuma valentne zone za reakcije izdvajanja vodonika i kiseonika, redom;
- koji su visoko stabilni u širokom opsegu pH;
- čija je sinteza skalabilna, održiva i ekonomski isplativa.



Slika 4. Procesi koji slede nakon osvetljavanja poluprovodnika n-tipa i odgovarajuće gustine struja: maksimalna gustina struja nakon apsorpcije upadne svetlosti, J_a ; gustine struja rekombinacije elektrona i šupljina u dubini faze, J_{rb} , i na površini, J_{rp} , poluprovodnika; gustine struja oksidacije i redukcije sa J_{h^+} , J_{e^-} , redom;

Efikasnost apsorpcije sunčeve svetlosti zavisi od električnih, optičkih i strukturnih svojstava fotokatalizatora. Za primenu u PEC razlaganju vode, kao što je u poglavlju 1.1. napomenuto, energetski procep poluprovodnika treba da bude od 1,6 – 2,4 eV, u zavisnosti od koncentracionih i kinetičkih gubitaka koje prate proces razlaganja vode. Ovaj energetski opseg odgovara apsorpciji sunčeve svetlosti talasnih dužina nižih od 775 nm (1,6 eV) ili 520 nm (2,4 eV). Drugi bitan faktor jeste spektralna iradijansa sunčevog spektra (slika 3), tj. broj fotona po jedinici površine odgovarajuće talasne dužine. Većina sunčeve energije dolazi iz opsega vidljivog svetla (400–700 nm), pa poluprovodnici koji apsorbuju u ovom opsegu imaju prednost u odnosu na one koji apsorbuju isključivo u UV ili infracrvenom opsegu [6]. Dakle, fotokatalizator treba da ima dovoljno nizak energetski procep, tako da apsorbuje svetlost talasne dužine visoke spektralne iradijance, ali da pritom ima dovoljno visok energetski procep

koji će omogućiti formiranje dovoljno visokog fotonapona (minimum 1,23 V) kojim će razdvojiti nosioce naelektrisanja i omogućiti odgovarajuće oksido-redukcione reakcije. Sa druge strane, za efikasnu razgradnju organskih zagađivača apsorpciona svojstva zavise od energije neophodne za formiranje reaktivnih vrsta (energije su slične kao u slučaju razlaganja vode), ali neretko je slučaj da zagađivači sami apsorbuju svetlost i time pomažu efikasnost razgradnje [26]. Pored vrednosti energetskog procepa, još jedan bitan parametar koji određuje apsorpciona svojstva je apsorpcioni koeficijent koji zavisi od talasne dužine upadnog zračenja i ukazuje na debljinu uzorka do koje će svetlost odgovarajuće talasne dužine biti apsorbivana.

U zavisnosti od energetskog procepa, za svaki fotokatalizator se može odrediti maksimalna gustina struje (J_a na slici 4). Za idealan slučaj, u kome je svaki kreiran nosilac naelektrisanja dospao do površine poluprovodnika i stupio u odgovarajuću reakciju, računa se po jednačini [27]:

$$J_a = q \int_{\lambda_g}^{\infty} \Phi(\lambda) \cdot \lambda \, d\lambda \quad (16a)$$

$$\Phi(\lambda) = \frac{1}{hc} I(\lambda) \cdot \lambda \quad (16b)$$

gde je q , količina naelektrisanja, λ_g minimalna talasna dužina koju apsorbuje $\Phi(\lambda)$ je spektralni fluks koji se računa iz spektralne iradijancije (I) korišćenjem AM 1,5 G spektra.

U realnom scenariju, nakon interakcije upadne svetlosti sa poluprovodnikom, dolazi do rekombinacije elektrona i šupljina kako u dubini faze tako i na površini poluprovodnika (J_{rb} i J_{rp} na slici 4, redom). Na taj način maksimalna struja J_a je umanjena u skladu sa razmerama ovih rekombinacija. Ukoliko su formirani parovi elektron-šupljina izbegli pomenute rekombinacije, stupaju u odgovarajuće reakcije sa elektroaktivnim vrstama u elektrolitu pri čemu efikasnost ovog procesa zavisi od kinetike fotokatalizatora za datu reakciju [28]. Na slici 4, uzimajući za primer n-tip poluprovodnika za reakciju PEC razlaganja vode, šupljine dospele do površine stupaju u reakciju oksidacije vode, a odgovarajuća struja je predstavljena sa J_{h+} . Treba uzeti u obzir da, usled povećane koncentracije pozitivno naelektrisanih šupljina na površini n-tipa poluprovodnika, deo elektrona iz dubine faze može da se nađe na površini fotoanode i da izvrši redukciju izdvojenog kiseonika do molekula vode, J_{e-} . Ukupna izmerena gustina struja će biti rezultanta gustina struje koje odgovaraju svim pomenutim procesima [28].

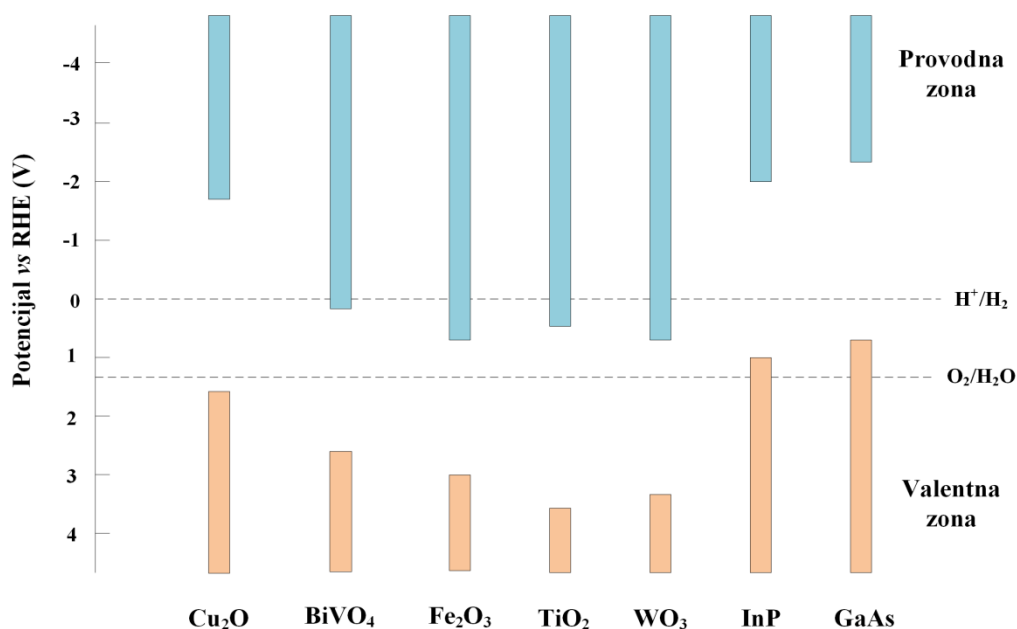
Energetski položaj minimuma provodne zone treba da bude pozitivniji od energije neophodne za redukciju H^+ ili H_2O (u zavisnosti od pH), dok položaj maksimuma valentne zone treba da bude negativniji od energije neophodne za oksidaciju H_2O ili OH^- (slika 5). Na taj način će manjinski nosioci naelektrisanja, elektroni kod p-tipa poluprovodnika ili šupljine kod n-tipa poluprovodnika, imati dovoljno energije da učestvuju u reakciji izdvajanja vodonika i kiseonika, redom [29]. Treba voditi računa da, iako materijal zadovoljava ovaj uslov za obe reakcije, kao u slučaju Cu_2O sa slike 5, potencijali za samooksidaciju i samoredukciju poluprovodničkog materijala takođe mogu biti određeni i stanjima unutar energetskog procepa što bitno utiče na stabilnost ovih materijala [29].

Stabilnost materijala igra ključnu ulogu u PEC razlaganju vode, jer direktno utiče na efikasnost i dugotrajnost sistema. Tokom PEC procesa, fotoelektrode su izložene različitim uslovima, uključujući intenzivno osvetljavanje, širok pH raspon i visokim nadnaponima. Ovi faktori mogu dovesti do korozije, fotodegradacije ili stvaranja neželjenih sekundarnih faza na površini materijala [30]. Da bi se to sprečilo, istraživanja vezana za poboljšanje stabilnosti su najčešće orijentisana prema optimizaciji površine materijala i korišćenih elektrolita koji moraju imati koncentracije veće od 0,1 M da bi se obezbedila visoka provodljivost i smanjili difuzioni gubici [6]. Takođe, neophodno je koristiti elektrolite koji ne apsorbuju ili minimalno apsorbuju upadno svetlo u željenom opsegu talasnih dužina. Većina fotokatalizatora pokazuje bolju stabilnost u neutralnoj sredini, ali sa druge strane, kinetika za reakcije izdvajanja vodonika i

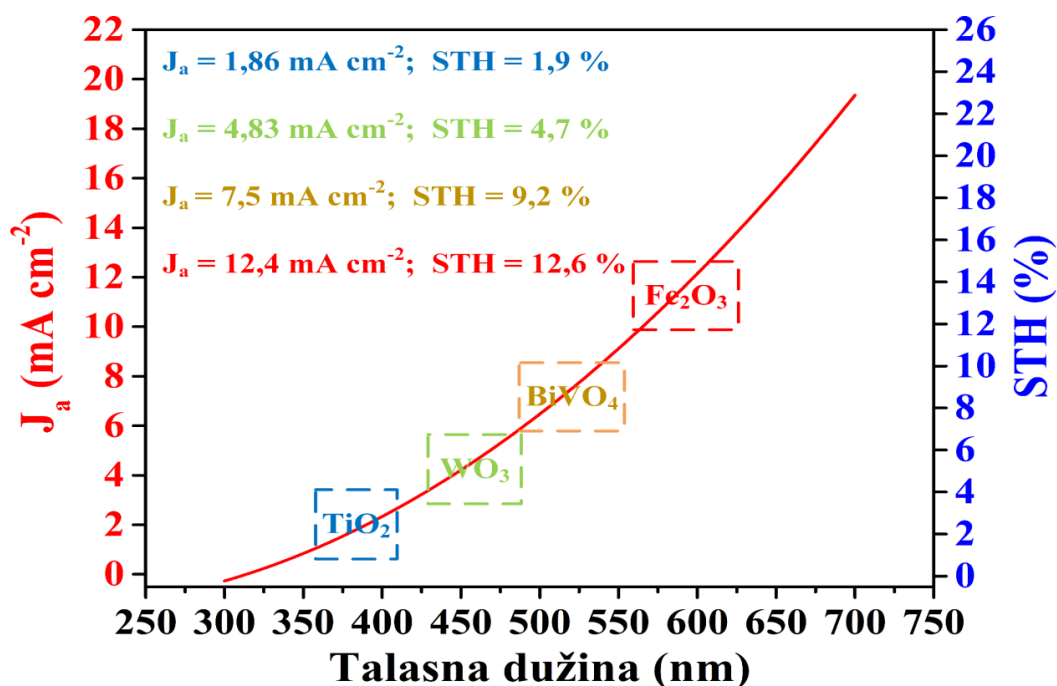
kiseonika u ovakvim sredinama je sporija u poređenju sa kiselim ili alkalnim sredinama, redom [6].

Najčešće korišćeni fotokatalizatori za reakciju izdvajanja vodonika su poluprovodnici p-tipa kao što su GaP [31], InP [32], Si [33], CuGaSe [34], GaInP [35], Cu₂O [36] itd. Sa druge strane najčešće korišćeni fotokatalizatori za reakciju izdvajanja kiseonika su BiVO₄ [37], WO₃ [38], Fe₂O₃ [39], TiO₂ [40] itd. Na Slici 6 su prikazane maksimalna gustina struje, J_a , dobijene na osnovu jednačine 16 kao i maksimalne STH efikasnosti uzimajući J_a za vrednost gustine struje u jednačini 5b. Osobine neophodne za komercijalnu primenu ovih materijala zadovoljavaju hematit Fe₂O₃ sa $J_a = 12,4 \text{ mA/cm}^2$ i STH 12,6 % kao i BiVO₄ sa $J_a = 7,5 \text{ mA/cm}^2$ i STH 9,2 %, ali hematit se odlikuje mnogo većim stepenom nestabilnosti od BiVO₄ [6], [39].

U okviru ove disertacije, bavićemo se bizmut-vanadatom (BiVO₄, BVO), kao fotoanodom za reakciju PEC izdvajanja kiseonika i fotokatalizatrom za PC razgradnju organske boje – metilensko plavo.



Slika 5. Položaj granice energetske zone nekoliko poluprovodničkih materijala u odnosu na potencijal za reakcije izdvajanja vodonika i kiseonika u sredini sa pH=0



Slika 6. Najperspektivnije fotoanode za reakciju PEC i PC primenu sa maksimalnom aktivnosti i STH efikasnosti pri apsorpciji AM 1,5 G svetlosti

1.4. Bizmut-vanadat kao fotokatalizator za reakciju PEC razlaganja vode i PC razgradnju organskih zagađivača

Kudo i saradnicu su 1998. godine pokazali da BVO, kao n-tip poluprovodnika, ima mogućnost da oksiduje vodu iz vodenog rastvora koji sadrži jone srebra nakon osvetljavanja vidljivom svetlošću [41]. Od tada, istraživanja u vezi ovog materijala su sve učestalija, kako u formi praha, tako i u formi filmova sa primenom orijentisanom ka PEC i PC razlaganju vode kao i ka PC razgradnji organskih zagađivača. U prirodi, BVO se nalazi u formi minerala pušerita i pripada ortorombičnoj kristalnoj strukturi [42]. S druge strane, u laboratorijskim uslovima, BVO se sintetiše kao tetragonalni ili monoklinični šelitni BVO ili kao tetragonalni cirkonski BVO [43], [44]. Tetragonalna šelitna faza BVO pripada I41/a prostornoj grupi sa parametrima jedinične ćelije $a = b = 5.1470 \text{ \AA}$, $c = 11.7216 \text{ \AA}$, $\varphi = 90^\circ$, a monoklinična šelitna faza BVO-a pripada grupi I2/b ($a = 5.1935 \text{ \AA}$, $b = 5.0898 \text{ \AA}$, $c = 11.6972 \text{ \AA}$, $\varphi = 90.387^\circ$) [45]. Tetragonalni cirkonski BVO pripada prostornoj grupi I41/a sa parametrima kristalne rešetke: $a = b = 7.303 \text{ \AA}$, $c = 6.584 \text{ \AA}$, $\varphi = 90^\circ$ [43]. I monoklinična i tetragonalna šelitna faza BVO-a se sastoje od VO₄ tetraedra i BiO₈ oktaedra (slika 7), ali su dužine svih V-O veza u okviru tetraedra jednake dužine u tetragonalnoj šelitnoj fazi dok se kod monoklinične šelitne faze međusobno razlikuju. Takođe, dužine Bi-O veza u oktaedru su dvojake kod tetragonalnog šelitnog BVO, a u monokliničnoj šelitnoj formi ove udaljenosti variraju u većoj meri. Zbog slobodnog Bi 6s elektronskog para, monoklinična šelitna forma pokazuje veći stepen strukturne distorzije od tetragonalne šelitne forme, ali i veću termodinamčku stabilnost. Tetragonalni cirkonski BVO je vrlo sličan tetragonalnom šelitnom BVO. Razlika se ogleda u broju VO₄ jedinica koje okružuju Bi, koji je šest za tetragonalni cirkonski i osam za tetragonalni šelitni [46].

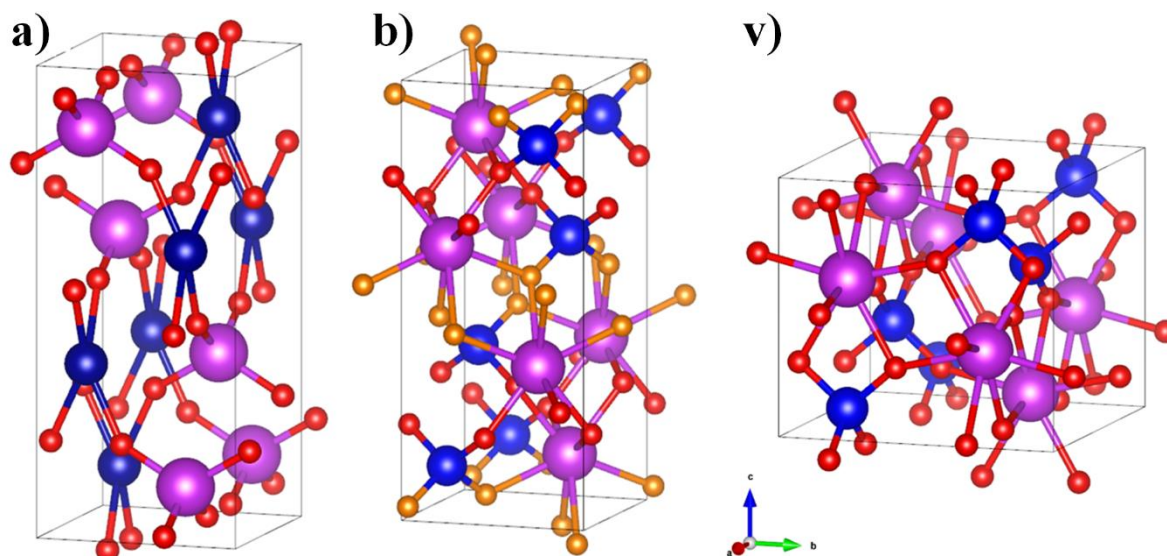
Energetski procep šelitnih formi je oko 2,4 eV, ali među njima monoklinični šelitni BVO poseduje viši stepen asimetrije u strukturi od tetragonalnog pandana koje mu omogućava da

stvori jače unutrašnje električno potencijalno polje za razdvajanje elektrona i šupljina. Zbog toga predstavlja najefikasniju formu BVO za PEC i PC primene. Energetski procep u slučaju tetragonalnog cirkonskog BVO je oko 2,9 eV, što ukazuje na manje efikasnu apsorpciju sunčeve svetlosti, ali, sa druge strane, ova faza poseduje veću stabilnost pri ekstremnim pH uslovima [47].

Minimum provodne zone se nalazi na nepogodnom mestu da bi BVO bio perspektivan kandidat za izdvajanje vodonika (slika 5), uzimajući u obzir da je potencijal za redukciju protona/vode na pozitivnijem potencijalu od potencijala na kome se dešava redukcija BVO. Sa druge strane, potencijal za oksidaciju vode/hidroksilnog jona je na znatno negativnijem potencijalu u odnosu na potencijal za oksidaciju BVO što ga čini idealnim kandidatom za reakciju PEC izdvajanja kiseonika [37].

Takođe, BVO pokazuje visok stepen stabilnosti u širokom opsegu pH. Za sada, Kuang i saradnici su pokazali stabilnost od 1100 h sa strujom od oko 2,5 mA/cm² na 0,4 V vs RHE (*Reference Hydrogen Electrode*) u 1 M boratnom puferu sa pH = 9 uz osvetljavanje korišćenjem AM 1,5 G svetlosti [48]. Ovo je odlična stabilnost koja zadovoljava industrijske standarde vezane za izdržljivost elektrode, ali aktivnost od 2,5 mA/cm² je daleko od teorijske gustine struje pri osvetljavanju sa AM 1,5 G svetlošću koja iznosi 7,5 mA/cm² i koja odgovara STH efikasnosti od 9,2 %. Za sada je najveća zabeležena aktivnost 6,56 mA/cm² na 1,23 V vs RHE u fosfatnom puferu, pri pH 7, ali je stabilnost ove elektrode ispitivana u trajanju od 1 h [49].

Kao jedan od velikih problema sa kojim se suočava BVO, ali i svi drugi fotokatalizatori jeste izražen stepen rekombinacije nosilaca naelektrisanja. 60-80 % nosilaca naelektrisanja se rekombinuje pre dolaska do površine BVO-a, a srednji slobodni pređeni put šupljina je oko 70 nm [50]. Pored toga, kao problemi se javljaju niska provodljivost i spora kinetika reakcije izdvajanja kiseonika [51]. Optimizacijom parametara sinteze moguće je značajno unaprediti ova svojstva.



Slika 7. Kristalne strukture a) tetragonalnog cirkonskog; b) tetragonalnog šelitnog v) monokliničnog šelitnog BVO-a (boje označavaju odgovarajuće atome - crvena: O₁, žuta: O₂, ljubičasta: Bi i plava: V).

1.4.1. Sinteza bizmut-vanadata

Za primenu u PEC razlaganju vode i PC razgradnji organskih zagađivača, materijali koji se koriste mogu biti u obliku praha ili filma. Ovakvi materijali treba da poseduju: visoku specifičnu površinu, adekvatnu morfologiju i dimenzionalnost, odgovarajuću koncentraciju defekata, fazni sastav i kristalografsku orijentaciju, kompatibilnost sa kokatalizatorima, dobra apsorpciona svojstva, itd [52]. Na svaki od ovih parametara je moguće uticati uz optimizaciju procesa sinteze.

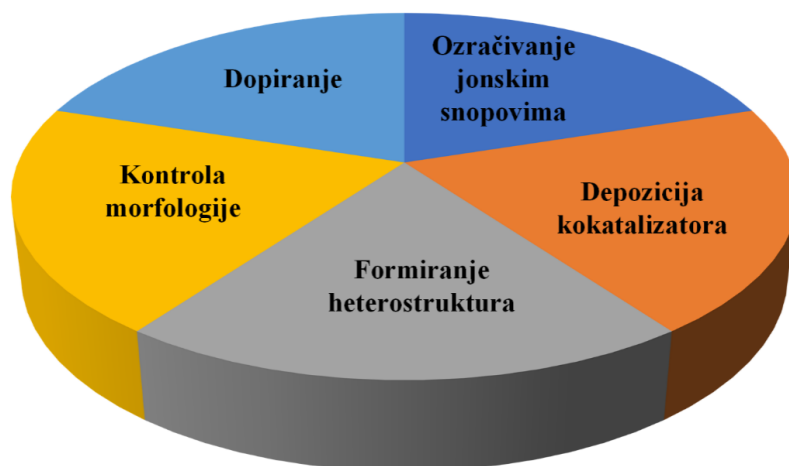
U praksi, za sintezu BVO-a korišćene su različite metode, kao što su elektrodpozicija [53], ultrazvučna sprej piroliza [54], mikrotalasna sinteza [55], mehanohemijska sinteza [56], metal-organska razgradnja [57] itd. U poređenju sa drugim metodama, solvothermalna sinteza je jednostavna metoda sa brzim hemijskim reakcijama i niskim radnim temperaturama, koja omogućava korišćenje različitih rastvarača i surfaktanata, čime se omogućava visoki stepen kontrole veličine, oblika i aglomeracije čestica, kako prahova tako i filmova BVO.

Na primer, moguće je sintetisati prahove monokliničnog poroznog BVO-a solvothermalnom metodom koristeći NaOH za optimizaciju pH-a, etanol/etilen-glikol kao rastvarač i oleilamin ili oleinsku kiselinu i dodecilamin kao surfaktant [58]. Daljom analizom ovako dobijenih materijala je zaključeno da surfaktant i pH vrednost značajno utiču na morfologiju čestica i kristalnu strukturu produkta. Gao (*Gao*) i saradnici su hidrotermalno sintetisali BVO dopiran bakrom i ispitali uticaj pH-a ne menjajući koncentraciju bakra [59]. Rezultati su pokazali da sinteza u kiseloj sredini dovodi do formiranja tetragonalnog cirkonskog BVO, u neutralnoj sredini je dolazilo do formiranja tetragonalnog šelitnog BVO-a, dok alkalna sredina pogoduje formiranju monoklinične šelitne faze. Taluri (*Thalluri*) i saradnici su, optimizacijom parametara sinteze – koncentracija dopanata, pH i upotrebom surfaktanta amonijum karbonata, uspeali da dobiju monoklinični BVO sa preferentnom orijentacijom duž {040} ravni, koja je u literaturi poznata kao efikasnija za PC primene [60].

Kada su u pitanju filmovi BVO, hidrotermalna sinteza se uglavnom vrši na transparentnim supstratima kao što je FTO ili ITO. Na primer, u slučaju korišćenja ITO supstrata, bez surfaktanata, templata ili aditiva moguće je hidrotermalno sintetisati BVO u formi nanozidova uz dobijanje [010] preferentne orijentacije i visoke specifične površine uz ostvarenje odličnog kontakta sa supstratom što je vodilo poboljšanju PEC svojstava [61]. Slično tome, u literature se mogu pronaći i filmovi BVO-a sa CoB kokatalizatorima na FTO staklu dobijeni kombinovanjem *spin-coating*-a, hidrotermalnog rasta i žarenja. Koristeći surfaktant polivinilpirolidon uspeali su da dobiju pogodnu prizmatičnu morfologiju zrna sa izraženim (040) ravnima. Takođe, na FTO supstratu, kombinacijom *spin-coating*-a, drop-casting-a i hidrotermalne metode moguća je sinteza jezgro-omotač (eng. *core-shell*) heterostrukturalnih nanožica W-dopiranog BVO-a (omotač) i WO₃ (ljuska) preko kojih su deponovane niklom dopirane FeOOH nanočestice kokatalizatora dimenzija 10-45 nm.

U okviru ove doktorske disertacije, veliki akcenat je stavljen na optimizaciju procesa sinteze BVO. Prahovi su sintetisani solvothermalnom metodom kod koje je po prvi put korišćena kombinacija rastvarača voda/pentanol u odnosu (2:1, zapreminski %) čime se otvara mogućnost upotrebe različitih organskih surfaktanata za kontrolu površine, veličine i oblika čestica BVO-a. Takođe, filmovi BVO-a na FTO supstratu su sintetisani inovativnom metodom koja se sa stoji od kombinacije *spin-coating*-a, žarenja i hidrotermalnog tretmana kojom je omogućena bolja pokrivenost i kontrola debljine filma.

Pored optimizacije parametara sinteze postoji nekoliko strategija za modifikaciju BVO-a radi unapređenja PEC i PC svojstava i predstavljene su na slici 8. U okviru ove doktorske disertacije akcenat je bio na kontroli defekata dopiranjem ili jonskim ozračivanjem i upotreba kokatalizatora.



Slika 8. Strategije za unapređenje ključnih parametara za efikasnu PEC i PC primenu BVO-a

1.4.2. Dopiranje

Dopiranje predstavlja jedan vid strukturne modifikacije i uvođenja defekata u fotokatalizator. Razlikujemo dva tipa dopantskih/defektnih nivoa koji se formiraju: duboki i plitki, pri čemu prve treba izbegavati jer su uglavnom odgovorni za rekombinaciju elektrona i šupljina [51], [62]. Plitkim nivoima se formiraju unutrašnja električna polja pogodna za razdvajanje nosilaca naelektrisanja, a, pored toga, povećava se i koncentracija elektrona ili šupljina u zavisnosti od toga da li dopant deluje kao donor ili akceptor [63]. Dopiranje može biti supstituciono ili intersticijalno. Uzimajući u obzir da se valentna zona sastoji od Bi 6s i O 2p elektrona, a provodna od V 3d, supstitucijom odgovarajućeg elementa moguće je ciljano uticati na elektronska svojstva materijala i omogućiti manipulisanje energetskim procepom čime se direktno utiče na apsorpciju svetlosti [64]. Sa druge strane, uticaj intersticijalnog dopiranja se svodi na distorziju kristalne rešetke i električnog polja koje vodi ka razdvajanju nosilaca naelektrisanja [65]. Koncentracija dopanata treba da bude optimizovana - preniske koncentracije neće snabdeti materijal sa dovoljno nosilaca naelektrisanja, a previsoke koncentracije će dovesti do formiranja nepoželjnih sekundarnih faza i formirati nove centre za rekombinaciju [66-68]. U literaturi, najbolji efekat na PEC i PC performanse BVO-a pokazali su Mo^{6+} i W^{6+} koji supstituišu vanadijum u strukturi BVO-a u koncentracijama 1-3 at% [66], [68], [69]. Ovi dopanti deluju kao donori elektrona i time povećavaju provodljivost. Pritom dovode do formiranja dodatnih elektronskih nivoa unutar energetskog procepa čime dovode do njegovog smanjenja i poboljšanja apsorpcije sunčeve svetlosti. Takođe, donorski efekat ovih supstituenata dovodi do pomeranja Fermijevog nivoa bliže provodnoj zoni čime se dodatno povećava efekat zakrivljenja traka, a samim tim i razdvajanja nosilaca naelektrisanja [70].

Na primer, Liu (*Liu*) i saradnici su ispitivali PC svojstva molibdenom dopiranog BVO-a pri razgradnji organske boje - metilensko plavo (MB) [66]. Pokazali su da je BVO dopiran sa 1 % molibdena najefikasniji fotokatalizator za razradnju MB, a da veće koncentracije dopanta vode ka transformaciji monoklinične u tetragonalnu šelitnu fazu kao i formiranja MoO_3 koji deluje kao rekombinacioni centar i smanjuje PC aktivnost. Cai (*Tsay*) i saradnici su

ispitivali efekat dopiranja na PC razgradnju rodamina B upoređujući efikasnost nedopiranog BVO sa BVO dopiranim sa 2 % Mo i 2 % W [71]. Pokazali su da, nakon 120 min, nedopirani BVO razgrađuje rodamin B 62 %, BVO dopiran W 75 % i BVO dopiran Mo 87 % pri čemu je efekat poboljšanja pripisan povećanoj koncentraciji nosilaca naelektrisanja nakon dopiranja. Takođe, zabeležena je 95%-na razgradnja magenta boje od strane 1,6% volframom dopiranog BVO-a, nakon 100 min pod dejstvom sunčeve svetlosti, dok nedopirani uzorak razgrađuje samo 20 % boje za isto vreme. Ovaj efekat je pripisan smanjenom stepenu rekombinacije nosilaca naelektrisanja nakon dopiranja [72]. Zu (*Zou*) i saradnici su dopirali BVO jonima cinka, čije je povećanje koncentracije dovelo do promene morfologije i faznog sastava iz monoklinične ka tetragonalnoj šelitnoj [73]. U slučaju dopiranja sa 2,5 % dobijena je heterostruktura BVO-a sa najboljim PC performansama ka razgradnji rodamina B. Čen (*Chen*) i saradnici su dopirali BVO jonima bakra i pokazali da 1.5 % dopiran BVO razgrađuje 96 % rodamina B nakon 50 min pod sunčevom svetlosti zahvaljujući poboljšanom razdvajanju nosilaca naelektrisanja nakon dopiranja [74]. Slično tome, Regmi (*Regmi*) i saradnici su pokazali da, pod sunčevom svetlosti, 1 % dopiran BVO jonima bakra razgrađuje 95 % MB, 85 % ešerihije koli i 75 % ibuprofena nakon 150 min [75].

U okviru ove doktorske disertacije, ispitan je sinergistički efekat gorepomenute inovativne sinteze prahova BVO i dopiranja jonima donorske (Mo, W) i akceptorske (Cu) prirode, različite koncentracije, na fizičko-hemijska svojstva BVO-a uz poseban osvrt na efikasnost PC razgradnje MB-a.

1.4.3. Ozračivanje jonskim snopovima

Kao što je već napomenuto, defekti u materijalu mogu dovesti do formiranja unutrašnjeg električnog polja koje pomaže u razdvajanju nosilaca naelektrisanja, ali prekomerni defekti vode ka formiranju centara rekombinacije naelektrisanja koji pogoršavaju PEC i PC svojstva [76]. Ozračivanje jonskim snopovima se nameće kao idealan kandidat za kontrolu koncentracije defekata jer omogućava odabir tipa jona, njegove energije i fluensa, a samim tim i obezbeđuje visok nivo manipulacije nad promenama koje se uvode u materijal [77]. Energije korišćenih jona se mogu podeliti u tri osnovne kategorije [78]:

- a) joni niskih energija – do 10 keV po nukleonu;
- b) joni srednjih energija – od 10 keV do 3 MeV po nukleonu;
- c) joni visokih energija – iznad 3 MeV po nukleonu;

Upadni joni energija do 100 keV prenose energiju na atome mete dominantno preko elastičnih sudara, dok je prenos energije kod jona energija preko 100 MeV dominantno preko neelastičnih sudara [79], [80]. Interakcija upadnih jonski snopova srednjih energija sa atomima mete je preko oba tipa sudara. Tom prilikom dolazi do formacije tačkastih defekata, klastera defekata, pa čak i amorfne struktura, što čini ovaj pristup veoma svestranim u inženjeringu defekata i pruža efikasan način za postizanje novih funkcionalnosti i superiornih performansi za PEC i PC primenu [81].

Pozitivni efekti ozračivanja jonima su poznati u literaturi, uglavnom za jone srednjih i visokih energija. He (*He*) i saradnici su koristili snop Au^+ jona energije 500 keV za zračenje MoS_2 , pokazavši da se HER aktivnost povećava s porastom broja defekata [82]. Vang (*Wang*) i saradnici su ozračili Bi_2Te_3 nanoslojeve jonima Fe^{10+} energije 420 keV, stvarajući defekte u vidu Bi i Te vakancija i dislokacija atoma, što je rezultiralo poboljšanom provodljivošću i efikasnim prenosom naelektrisanja tokom HER-a [83].

Sun (*Sun*) i saradnici su ozračili MoS₂ nanoslojeve jonima C⁺ energije 3 MeV, stvarajući aktivna mesta u obliku sumpornih vakancija za HER, sa najvećom aktivnošću pri fluensu od 2×10^{13} jona/cm² [84]. Liang (*Liang*) i saradnici su ozračili PtPb nanočestice jonima Kr³⁺ energije 1 MeV, stvarajući strukturu s kristalnim i amorfnim interfejsima koji su poboljšali adsorpciju hidroksilnih grupa i intermedijera za oksidaciju metanola [85].

Kada je u pitanju BVO, postoje dve zabeležene studije (iz 2019. i 2022. godine) koje govore o uticaju ozračivanja jona na PEC performanse. U jednoj od njih Srivastav (*Srivastav*) i saradnici su ozračivali tanke filmove BVO na FTO staklu, dekorisanih zlatom koristeći jone N⁺ energije 600 keV i pokazali da zračenje pozitivno utiče na OER do optimalnog fluensa od 2×10^{15} jona/cm², nakon čega dolazi do pogoršanja aktivnosti [86]. Druga studija obuhvatala je ozračivanje tankih filmova BVO na FTO supstratu koristeći jone He⁺ energije 100 keV fluensima u rasponu od 5×10^{12} do 1×10^{14} jona/cm². Autori su pokazali da je zračenje He jonima efektivan metod za uvođenje kiseoničnih vakancija što je produžilo životni vek nosilaca naelektrisanja i poboljšalo PEC performanse za čak 70% pri fluensu od 5×10^{13} jona/cm² [87].

U okviru ove doktorske disertacije detaljno ispitan je efekat jona niskih i srednjih energija na fizičko-hemijska svojstva tankih filmova BVO-a sa posebnim akcentom na prirodu i broj uvedenih defekata i njihovog uticaja na reakciju PEC izdvajanja kiseonika.

1.4.4. Kokatalizatori

Na površini n-tipa poluprovodnika, pristigle šupljine učestvuju u nekom od sledećih procesa [88]:

- a) oksidacija aktivnih vrsta u elektrolitu (H₂O ili OH⁻ u zavisnosti od pH);
- b) oksidacija vrsta adsorbovanih na površini materijala;
- c) oksidacija poluprovodnika (korozija);
- d) rekombinacija u površinskim stanjima;
- e) zarobljavanje u površinskim stanjima;

Za primenu u PEC izdvajanju kiseonika, jedini poželjni scenario jeste oksidacija vode ili hidroksilnog jona. Kinetika izdvajanja kiseonika na većini poluprovodnika je spora što vodi ka tome da šupljine dominantno učestvuju u nekom od preostalih scenarija. Na to se može uticati depozicijom odgovarajućih kokatalizatora. Time se može smanjiti nadnapon tj. energija neophodna za iniciranje reakcije izdvajanja kiseonika čime se dodatno ubrzava kinetika procesa, tj. prenos šupljina sa površine materijala ka aktivnim vrstama u elektrolitu [89]. Takođe, depozicijom kokatalizatora se na površini formira električno polje koje smanjuje mogućnost rekombinacije i zarobljavanja šupljina u površinskim stanjima. Kokatalizatori mogu služiti i kao pasivizirajući agensi i na taj način sprečiti fotokoroziju poluprovodnika, a samim tim povećati njegovu stabilnost [90]. Pored toga, pasivizacija površine može neutralisati i neželjeni efekat zarobljavanja Fermijevog nivoa (engl., *Fermi level pinning*) jer smanjuje koncentraciju nezasićenih površinskih stanja. Depozicijom kokatalizatora se može uticati i na svojstva kvašenja površine materijala, a samim tim na adsorpciju i desorpciju aktivnih vrsta iz rastvora. Time se može ubrzati oksidacija željenih i sprečiti oksidacija neželjenih vrsta kao i obezbediti neometana difuzija molekula gasa u blizini površine materijala. Moguće je izvršiti i depoziciju više kokatalizatora, ali treba voditi računa o poravnanju energetske trake i omogućiti kretanje šupljina duž odgovarajućeg gradijenta električnog polja [91].

Kao kokatalizatori u kombinaciji sa BVO najčešće se koriste oni na bazi kobalta, gvožđa i nikla. Na primer, Žang (*Zhang*) i saradnici su pokazali 5 puta veću aktivnost BVO-a nakon depozicije NiFeO_x, a ovakvo poboljšanje su pripisali efikasnijoj ekstrakciji šupljina sa BVO-a

ka elektroaktivnim vrstama u elektrolitu [92]. Takođe, Dang (*Dang*) i saradnici su sintetisali NiB i deponovali ga na BVO čime su povećali aktivnost fotoanode 2,2 puta i snizili potencijal na kome kreće izdvajanje kiseonika za 100 mV [93]. Ovo poboljšanje su objasnili promenom u nivou savijanja traka kao i unapređenim razdvajanjem nosilaca naelektrisanja kako na površini tako i u dubini faze nakon depozicije kokatalizatora. Jue (*Yue*) i saradnici su sintetisali visoko hidrofilni dupli hidroksid sa CoAl slojem (*CoAl layered double hydroxide*) i pokazali da promena u kvašenju BVO-a olakšava adsorpciju molekula vode i povećava aktivnost materijala 3,2 puta [94]. Zakaus (*Zachaus*) i saradnici su pokazali da poboljšanje nakon depozicije CoP na površinu BVO-a prvenstveno utiče na smanjenje površinske rekombinacije šupljina [95].

Na osnovu pregleda literature, nije pronađen da je depozicija kokatalizatora na površinu BVO rađena metodom katodnog raspršivanja. Stoga, u okviru ove doktorske disertacije, izvršena je depozicija tankih slojeva Ni, Co, debljine 3 nm, kao njihovih kombinacija (depozicija sloja Co preko kojeg je deponovan sloj Ni i obrnuto) na površinu hidrotermalno sintetisanih filmova BVO-a na FTO staklu i ispitan je efekat kokatalizatora na reakciju PEC izdvajanja kiseonika.

2. Cilj istraživanja

Bizmut-vanadat (BiVO_4 , BVO) je n-tip poluprovodnika, koji, zahvaljujući energetskom procepu od 2,4 eV, apsorbira značajan deo vidljive oblasti sunčevog spektra. Njegov položaj maksimuma valentne zone čini ga pogodnim za oksidaciju vode ili hidroksilnog jona. Uz to, BVO je stabilan u širokom opsegu pH vrednosti, a može se sintetisati skalabilnim, održivim i ekonomičnim metodama, što ga čini izuzetno perspektivnim materijalom za fotoelektrohemijske (PEC) i fotokatalitičke (PC) primene.

Međutim, kao i većina fotokatalizatora, BVO se odlikuje visokom stopom rekombinacije elektrona i šupljina – čak 60-80 % nosilaca naelektrisanja rekombinuje se pre nego što stigne do površine. Dodatni problemi uključuju nisku električnu provodljivost i sporu kinetiku reakcije oksidacije vode ili hidroksilnog jona. Ipak, razvijeno je nekoliko strategija za prevazilaženje ovih ograničenja.

Jedan od ključnih pristupa jeste optimizacija procesa sinteze materijala. U zavisnosti od primene, BVO se može pripremiti u obliku prahova ili filmova. Za postizanje optimalnih performansi, ovi materijali moraju imati: visoku specifičnu površinu, kontrolisanu morfologiju i dimenzionalnost, odgovarajuću koncentraciju defekata, pravilnu kristalografsku orijentaciju i fazni sastav, dobra apsorpciona svojstva i kompatibilnost sa kokatalizatorima. Jednostavna, ali efikasna metoda koja omogućava kontrolu ovih parametara je solvothermalna sinteza. Zahvaljujući niskim radnim temperaturama i mogućnosti upotrebe različitih rastvarača i surfaktanata, ova metoda pruža visok stepen kontrole nad veličinom, oblikom i aglomeracijom čestica, kako za prahove, tako i za filmove. U okviru ove doktorske disertacije, posebna pažnja je posvećena optimizaciji parametara solvothermalne sinteze prahova i filmova BVO-a.

Pored sinteze, kontrola defekata je ključna strategija za unapređenje svojstava BVO-a. Uvođenjem defekata se povećava koncentracija nosilaca naelektrisanja i provodljivost, omogućava formiranje električnih polja koja pomažu razdvajanje nosilaca i moguće je prilagoditi energetski procep, a samim tim i apsorpciona svojstva. U okviru ove disertacije, defekti su uvedeni dopiranjem jonima Cu, Mo i W i ozračivanjem jonskim snopovima niske i srednje energije.

Još jedan od izazova sa kojima se susreće BVO jeste sporost reakcije oksidacije vode ili hidroksilnih jona. Depozicija kokatalizatora, poput onih baziranih na Co i Ni, može značajno ubrzati ove reakcije smanjujući nadnapon i olakšavajući prenos šupljina ka aktivnim vrstama u elektrolitu.

U okviru istraživanja razdvojen je pristup ispitivanju prahova i tankih filmova BVO-a, imajući u vidu specifične izazove i ciljeve svakog sistema. Prahovi BVO, dopirani jonima Cu, Mo i W korišćeni su za praćenje promena u PC aktivnosti za razgradnju organske boje metilensko plavo (MB).

Sa druge strane, optimizacija i modifikacija tankih filmova fokusirana je na ozračivanje jonskim snopovima i depoziciju kokatalizatora kao efikasnih strategija za prevazilaženje svojstvenih nedostataka BVO-a za PEC razlaganje vode. Ovako usmeren pristup omogućio je detaljnije razumevanje ključnih aspekata i maksimizaciju rezultata u skladu sa postavljenim ključnim ciljevima:

- Optimizacija parametara solvothermalne sinteze prahova BVO-a, sa fokusom na vreme, temperaturu i smešu korišćenih rastvarača;

- Strukturna modifikacija prahova dopiranjem jonima Mo, W i Cu u različitim molskim udelima (1, 2,5 i 5 %) i proučavanje njihovog uticaja na fizičko-hemijska svojstva BVO-a i efikasnost PC razgradnje organske boje MB;
- Optimizacija uslova sinteze filmova BVO na FTO staklu koja će obuhvatati korake:
 - a) *spin-coating*-a uz adekvatan odabir režima nakapavanja rastvora prekursora (količina rastvora i broj koraka nakapavanja);
 - b) žarenja u vazduhu – optimizovani su temperatura i broj koraka žarenja;
 - c) solvotermalnog tretmana uz adekvatan odabir vremena, temperature i koncentracije prekursora;
- Strukturna modifikacija filmova ozračivanjem jonskim snopovima niskih (75 keV, N^{5+} , fluensi: 2×10^{14} i 4×10^{14} jona/cm²) i srednjih energija (150 MeV, Xe^{24+} , fluensi: 5×10^9 – 5×10^{11} jona/cm²) i analiza njihovog uticaja na fizičko-hemijska svojstva BVO-a i efikasnost reakcije PEC izdvajanja kiseonika;
- Depozicija kokatalizatora na bazi Co i Ni metodom katodnog raspršivanja i ispitivanje njihovog uticaja na fizičko-hemijska svojstva BVO-a i efikasnost reakcije PEC izdvajanja kiseonika.

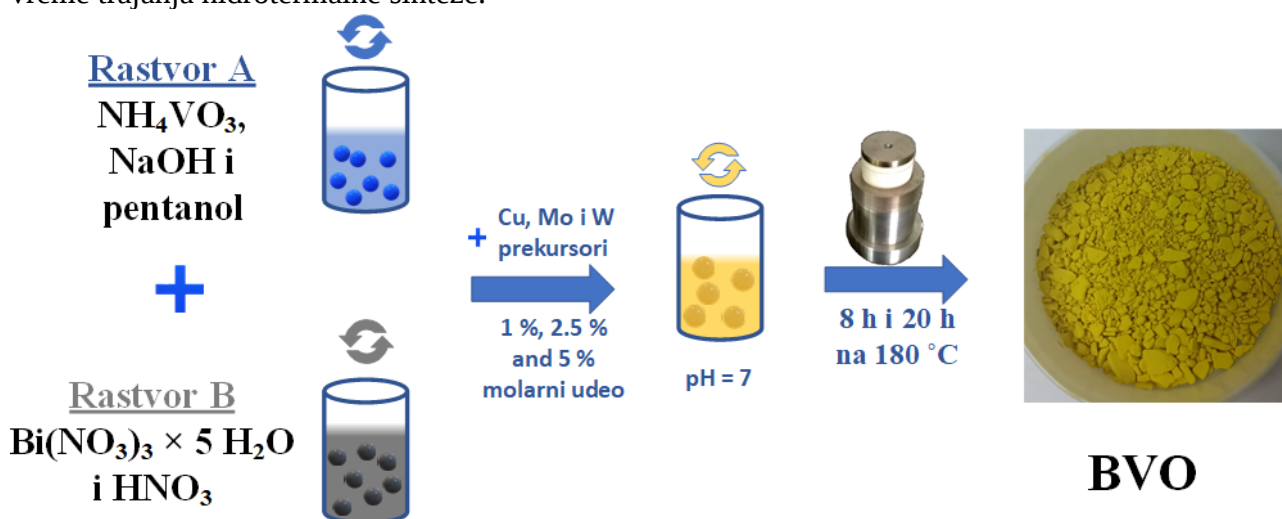
3. Eksperimentalni deo

3.1. Solvothermalna sinteza prahova bizmut-vanadata dopiranih sa Cu, Mo i W

Postupak solvothermalne sinteze prahova BVO-a se sastojao iz nekoliko koraka (slika 9):

- 1) Pravljenje rastvora A: 0,5855 g NH_4VO_3 (*Carl Roth*, 99,8%) je rastvoreno u 4 M NaOH (*Centrochem*, $\geq 98\%$), uz intenzivno mešanje u teflonskom ulošku. Nakon potpunog rastvaranja, dodato je 10 ml 1-pentanol (*Thermo Fischer Scientific*), i mešanje je nastavljeno 30 minuta;
- 2) Pravljenje rastvora B: 2,4255 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (*Acros Organics*, ACS reagens) je rastvoreno u 4 M koncentrovane HNO_3 (*Avantor Macron*) uz intenzivno mešanje;
- 3) Nakon toga, rastvor B je dodat rastvoru A uz intenzivno mešanje:
 - a. Za nedopirane uzorke mešanje je trajalo 1 h, uz podešavanje pH vrednosti na ~ 7 pomoću 4 M NaOH;
 - b. Za dopirane uzorke, u smešu su dodate odgovarajuće količine $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 2,5\text{H}_2\text{O}$ (*Sigma Aldrich*, 99.9 %) / Na_2MoO_4 (*Alfa Aesar*) / WCl_6 (*Sigma Aldrich*, 99.9 %), za uzorke dopirane Cu, Mo i W, redom, pri čemu je pH bio ~ 1 . Nominalni molarni odnos prekursora dopanta u odnosu na BVO podešen je na 1%, 2,5% i 5%. Mešanje je nastavljeno sat vremena, dok je pH vrednost prilagođena na ~ 7 pomoću 4 M NaOH.
- 4) Smeša je potom prenet u autoklav i termički tretirana na 180°C tokom 8 h, 14 h ili 20 h, nakon čega je autoklav prirodno ohlađen do sobne temperature;
- 5) Nakon hlađenja, tečna faza je uklonjena, a talog ispran Milli-Q vodom i etanolom (*Reahem*) (1:1), nakon čega je prebačen u Petrijevu posudu koristeći etanol i osušen na sobnoj temperaturi.

Nedopirani uzorci su označeni kao BVO_t, gde je t = 8h, 14h, 20h i predstavlja vreme trajanja hidrotermalne sinteze, dok su dopirani uzorci označeni kao i M_n%_t gde je M = Cu, Mo, W, n = 1, 2,5 i 5, što predstavlja nominalne koncentracije dopanta, a t = 8, 14, 20 i predstavlja vreme trajanja hidrotermalne sinteze.



Slika 9. Šematski prikaz solvothermalna sinteza prahova dopiranih Cu, Mo i W

3.2. Sinteza filmova BVO-a na FTO staklu

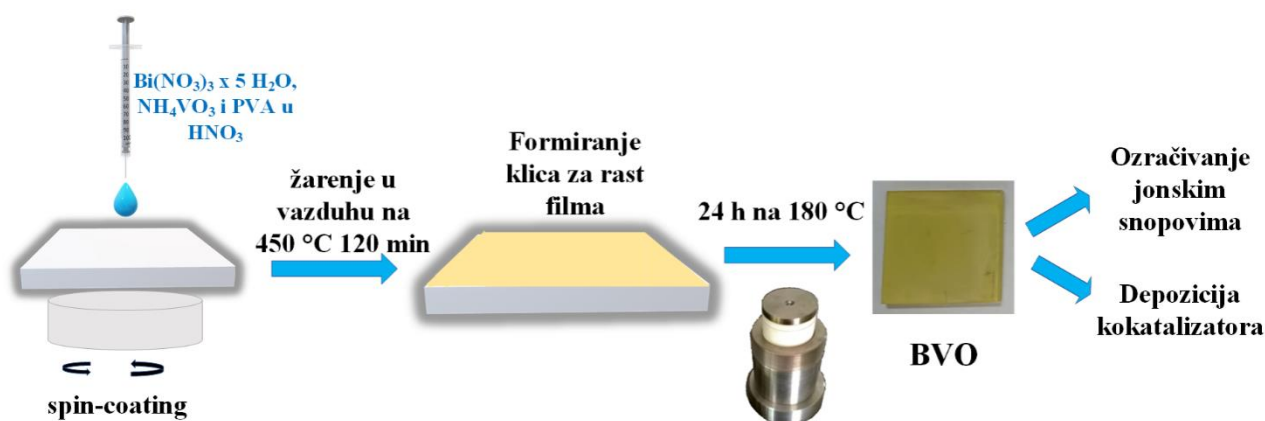
Sinteza filmova BVO-a na FTO staklu se sastojala iz četiri koraka (slika 10):

- 1) Priprema FTO supstrata u ultrazvučnom kupatilu u toluenu (*Avantor Macron*) (10 min), acetonu (*Avantor Macron*) (10 min), etanolu (15 min) i Milli-Q vodi (30 min);
- 2) Formiranja klica za rast BVO-a korišćenjem *spin-coating*-a i žarenja. Postupak se sastoji iz:
 - a. pripreme rastvora prekursora za nakapavanje: 0,6486 g $\text{Bi}(\text{NO})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ je rastvoreno u 2 ml koncentrovane HNO_3 , nakon čega je dodato 4 ml Milli-Q vode i 0,1570 g NH_4VO_3 . Zatim je 0,3354 g poli(vinil-alkohola) (PVA, 88% hidrolizovan, prosečna molarna masa 85 000–120 000, *Carl Roth*) dodato u prethodni rastvor i tretirano u ultrazvučnom kupatilu oko 1 h dok rastvor nije poprimio plavu boju;
 - b. nakapavanje rastvora prekursora na FTO supstrat koji rotira na dva načina:
 - i. nakapavanje 3 ml rastvora prekursora odjednom na FTO supstrat (20 μl po koraku, 20 s između koraka);
 - ii. nakapavanje 1 ml rastvora prekursora na FTO supstrat u koracima (20 μl po koraku, 20 s između koraka) nakon čega je izvršeno žarenje na 300 °C u vazduhu u trajanju od 15 minuta. Nakon hlađenja uzorka na sobnu temperaturu, nanet je još jedan sloj rastvora prekursora (isti uslovi nakapavanja) uz ponovno žarenje na 300 °C u vazduhu u trajanju od 15 minuta. Na kraju je izvršeno i finalno nakapavanje 1 ml rastvora prekursora na FTO supstrat u koracima (20 μl po koraku, 20 s između koraka). Ukupna količina nakapavanog rastvora je 3 ml, kao i u prethodnom slučaju.
 - c. žarenje na 450 °C u vazduhu u trajanju od 120 minuta;
- 3) Hidrotermalni rast filmova BVO-a, različite debljine u:
 - a. Rastvoru 1: 0,1077 g $\text{Bi}(\text{NO})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 0,0264 g NH_4VO_3 su rastvoreni u 1,5 ml koncentrovane HNO_3 uz mešanje, nakon čega je dodato 55 ml Milli-Q vode i nastavljeno mešanje do rastvaranja;
 - b. Rastvoru 2: 0,0539 g $\text{Bi}(\text{NO})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 0,0132 g NH_4VO_3 su rastvoreni u 1,5 ml koncentrovane HNO_3 uz mešanje, nakon čega je dodato 55 ml Milli-Q vode i nastavljeno mešanje do rastvaranja;

Zatim je uzorak BVO-a na FTO staklu postavljen na specijalno dizajnirani teflonski nosač, u teflonski uložak (koji sadrži rastvor 1 ili rastvor 2) pod uglom od 45° sa FTO slojem okrenutim nadole. Teflonski uložak je prenesen u autoklav i termički tretiran na 180 °C tokom 24 h, nakon čega je autoklav prirodno ohlađen na sobnu temperaturu.

- 4) Nakon hlađenja, uzorak je ispran Milli-Q vodom i izvršeno je žarenje u vazduhu na 450 °C u trajanju od 120 minuta.

Kao rezultat prethodno opisane procedure dobijene su tri vrste filma koje se razlikuju u koracima 2-b i 3, dok su ostali koraci u sva tri slučaja isti. Prvi film, u daljem tekstu označivan kao BVO_1, dobijen je koracima 2b-i i 3a) i korišćen je za ozračivanje jonima niske energije. Drugi film, u daljem tekstu označen kao BVO_2, dobijen je koracima 2b-ii i 3a) i korišćen je za ozračivanje jonima srednje energije. Treći film, u daljem tekstu označen kao BVO, dobijen je koracima 2b-ii i 3b) i korišćen je za depoziciju kokatalizatora.



Slika 10. Šematski prikaz sinteze filmova BVO na FTO staklu

3.2.1. Ozračivanje jonskim snopovima

Ozračivanje filmova BVO-a vršeno je jonskim snopom niskih i srednjih energija.

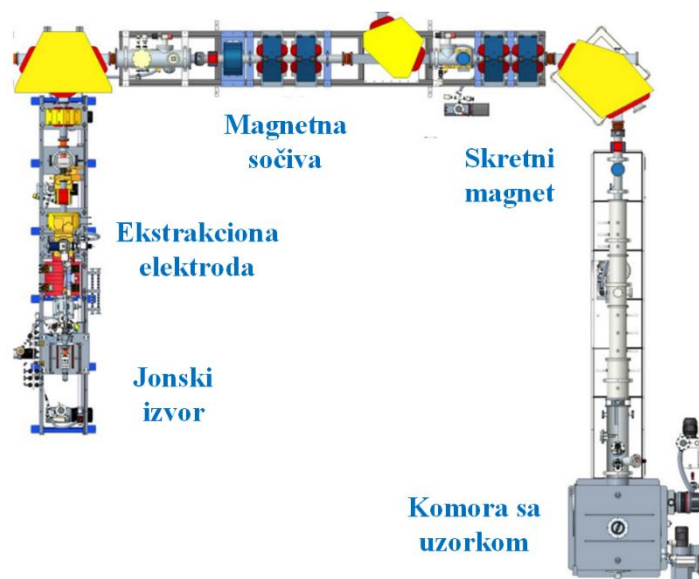
U slučaju jonskih snopova niskih energija (75 keV , N^{5+} , fluensi 2×10^{14} i 2×10^{14} jona cm^{-2}) ozračivanje je izvršeno na postrojenju FAMA (eng., *Facility for Modification and Analysis of Materials with Ion Beams*) (slika 11) u okviru Laboratorije za fiziku, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ – Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju u režimu povremenog probnog rada [96]. Joni azota iz izvora, dobijeni bombardovanjem atoma gasovite faze (gasoviti N_2 čistoće 5.0) elektronima iz filameta izvora, izdvajaju se električnim poljem i usmeravaju ka sistemu magnetnih sočiva. Tu se joni razvrstavaju prema odnosu mase i naelektrisanja i usmeravaju ka komori gde se nalazi film BVO-a na FTO staklu. Prečnik snopa i struja su 2 cm i $470 \mu\text{A}$, redom. Održavajući struju konstantnom, a menjajući vreme ozračivanja je podešavan fluens.

Ozračivanje jonskim snopom visokih energija (150 MeV , Xe^{24+} , fluensi: 5×10^9 – 5×10^{11} jona/ cm^2) izvršeno je na ciklotronu *IC-100* u okviru Fljorove laboratorije nuklearnih reakcija Objedinjenog instituta za nuklearna istraživanja u Dubni, Rusija.

Nazivi uzoraka sa detaljima ozračivanja data je u tabeli 1.

Tabela 1. Nomenklatura uzoraka ozračenih jonskim snopovima niskih i srednjih energija

Naziv uzorka	Jon	Energija jona	Fluens (jona cm^{-2})
BVO_N_2×14	N^{5+}	75 keV	2×10^{14}
BVO_N_4×14	N^{5+}	75 keV	4×10^{14}
BVO_Xe_5×9	Xe^{24+}	150 MeV	5×10^9
BVO_Xe_1×10	Xe^{24+}	150 MeV	1×10^{10}
BVO_Xe_5×10	Xe^{24+}	150 MeV	5×10^{10}
BVO_Xe_1×11	Xe^{24+}	150 MeV	1×10^{11}
BVO_Xe_5×11	Xe^{24+}	150 MeV	5×10^{11}



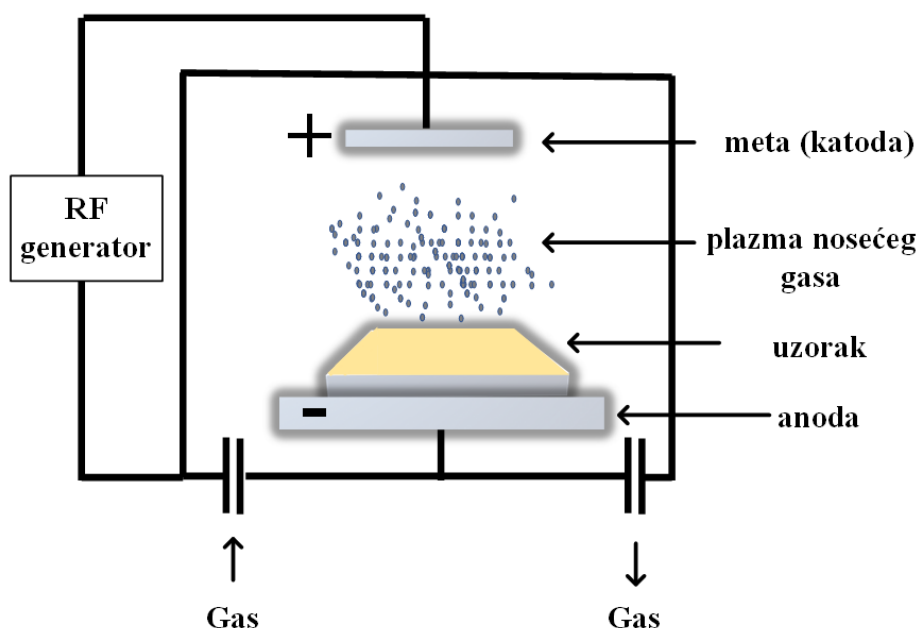
Slika 11. Šematski prikaz dela postrojenja FAMA u okviru Laboratorije za fiziku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ – Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

3.2.2. Depozicija kokatalizatora

Depozicija kokatalizatora izvršena je metodom katodnog raspršivanja (slika 12), poznatog i kao spaterovanje. Ova tehnika omogućava nanošenje materijala bombardovanjem mete jonima visoke energije koji potiču iz plazme odgovarajućeg gasa pri čemu se atomi mete izbijaju sa površine [97]. Spaterovanje može biti inertno, kada se koristi plemeniti gas poput argona, ili reaktivno, kada se depozicija vrši u prisustvu reaktivnog gasa kako bi se formirali oksidi, nitridi, karbidi ili sulfidi metala. Na osnovu načina ubrzavanja gasa, razlikuju se spaterovanje jednosmernom strujom (DC) i spaterovanje radiofrekventnim poljem (RF). Dok se DC metodom mogu nanositi samo provodni materijali, RF spaterovanje omogućava i nanošenje izolacionih materijala poput metalnih oksida, nitrida i karbida, kao i poluprovodnika. Glavni nedostatak RF tehnike u odnosu na DC jeste niža brzina depozicije, ali ona omogućava bolju kontrolu debljine nanosenih slojeva. Kvalitet i debljina sloja dobijenog spaterovanjem zavise od različitih parametara, uključujući snagu primenjenog električnog polja, pritisak gasa, udaljenost mete i podloge, temperaturu, kao i ukupno vreme trajanja procesa.

Korišćene su mete Ni (99,999%) i Co (99,5 %), prečnika 8 inča od proizvođača *Changsha Xinkang Advanced Materials*. Uređaj za RF spaterovanje (13,56 MHz) je *Perkin Elmer Sputtering system 2400*. Depozicija je vršena u atmosferi Ar, parcijalnog pritiska 2,5 μ Torr. Fluks Ar pri depoziciji Ni je 20 Sml/min, a pri depoziciji Co 25 Sml/min. Snaga RF polja, ubrzavajući napon i vreme depozicije u slučaju spaterovanja Ni je 650 W, 985 V, 3 s, redom a u slučaju Co 500 W, 945 V, 5s.

U okviru ove disertacije, na prethodno sintetisane filmove BVO-a, deponovani su filmovi metalnog Ni i Co debljine 3 nm, kao i njihovih kombinacija (sloj Ni pa sloj Co i obrnuto). Nomenklatura dobijenih uzoraka je sledeća: BVO (pre depozicije), BVO_Ni (film sa deponovanim slojem Ni), BVO_Co (film sa deponovanim slojem Co), BVO_Ni_Co (film sa deponovanim slojem Ni preko koga je deponovan sloj Co) i BVO_Co_Ni (film sa deponovanim slojem Co preko koga je deponovan sloj Ni).



Slika 12. Šematski prikaz sistema za RF katodno raspršivanje

3.3. Karakterizacija prahova i filmova BVO

3.3.1. Morfološka karakterizacija

Morfološka analiza prahova BVO, pre i posle dopiranja izvršena je korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa u kombinaciji sa energetsom disperzionom rendgenskom spektroskopijom (engl. *Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive Spectroscopy*, SEM-EDX) *PhenomProX*. Morfološka analiza filmova vršena je korišćenjem mikroskopa visoke rezolucije - *SU-8020 Hitachi* u režimu sekundarnih elektrona, pri ubrzavajućem naponu od 3 kV. Pored toga, uzorci su karakterisani transmisijom elektronskom mikroskopijom (engl., *Transmission Electron Microscopy*, TEM). Za analize poprečnog preseka, uzorci su isečeni i stanjeni pod pravim uglom u odnosu na površinu filma pomoću fokusiranog jonskog snopa (engl., *Focused Ion Beam*, FIB; *Helios Nanolab 650, FEI*). TEM analize sa elektronskom difrakcijom odabrane oblasti (engl., *Selective Area Electron Diffraction*, SAED) obavljene su na mikroskopu *JEM 2100* pri ubrzavajućem naponu 200 keV. Napredne TEM analize izvedene su na korigovanom aberacijskom mikroskopu *JEOL ARM 200CF*, pri naponu od 200 kV, opremljenom pištoljem sa hladnom emisijom polja (engl., *Cold Field Emission Gun*, FEG). Mikrografi dobijeni korišćenjem mikroskopije prstenastog tamnog polja pod velikim uglom (engl., *High-angle Annular Dark-field*, HAADF) snimljeni su pomoću prstenastog detektora sa unutrašnjim i spoljašnjim polu-uglovima od 68 i 180 mrad, redom. Oksidacija vanadijuma i prisustvo kiseonika duž jonskih tragova ispitani su spektroskopijom gubitka elektronske energije (eng., *Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS) snimanjem spektralnih mapa (EELS mapa). Mape su zabeležene uz sledeće parametre: konvergentni polu-ugao od 24 mrad, kolekcioni polu-ugao od 60,3 mrad, veličina piksela 2,7 x 2,7 nm i energetska

rezolucija od 0,25 eV. Hemijski sastav ozračenih uzoraka ispitivan je pomoću energetske disperzione rendgenske spektroskopije (EDXS) na mikroskopu sa korigovanom aberacijom *Spectra 300 (Thermo Fisher)*. Mikroskop je opremljen FEG-emiterom visokog sjaja i radi pri naponu od 200 kV. Takođe, opremljen je sa četiri kolimirana silikonska drift-detektora (SDD) površine 30 mm² bez prozora, sa velikim prostornim uglom od 0,7 srad (*Super-X EDXS detektor*) za brzu i preciznu analizu elemenata. Za dobijanje TEM mikrografa sa gornje strane uzorka je korišćen *JEOL ARM 200F* pri 200 kV. Lamela je izvučena iz približno sredine sloja (~1 µm dubine).

3.3.2. Strukturna karakterizacija

Rendgenostrukturalna analiza (engl. *X-ray diffraction*, XRD) praškastih uzoraka je rađena na difraktometru *Rigaku Ultima IV* korišćenjem Cu K- α zračenja u opsegu od 10 do 65° i veličinom koraka od 0.02°. U slučaju filmova BVO, rendgenostrukturalna analiza je rađena korišćenjem *PANalytical EMPYREAN* difraktometra u režimu ozračivanja X-zracima pod uglom (engl., *Grazing Incident XRD*, GIXRD) sa Cu K- α zračenjem. Ugaoni opseg i veličina koraka bili su $2\theta=25-100^\circ$ i 0.02°, redom. Upadni ugao X-zraka bio je 10°.

Ramanski spektri praškastih uzoraka snimljeni su pomoću *DXR* ramanskog mikroskopa (*Thermo Scientific*) pri ekscitacionoj talasnoj dužini od 532 nm (snaga lasera 0.2 mW) u opsegu od 50 do 2000 cm⁻¹ (vreme ekspozicije: 5 sekundi; veličina tačke: 2.1 µm; 5 spektara po uzorku). U slučaju uzoraka u formi filma, laserski skenirajući konfokalni mikroskop (eng., *Laser Scanning Confocal Microscope*, LSCM) *NTEGRA Spectra* je korišćen za dobijanje ramanskih spektara. Svi spektri su prikupljeni u geometriji povratnog rasejanja. Kao izvor ekscitacije korišćen je crveni laser talasne dužine 632 nm sa snagom od 50 mW. Da bi se sprečilo oštećenje/pregrevanje uzorka, korišćen je filter srednje gustine sa faktorom prigušenja od 10 koji je ograničavao izlaznu snagu lasera. Spektralna rezolucija spektrometra bila je ~3 cm⁻¹ a difrakciona rešetka koja je korišćena je imala 600 zareza/mm.

Atomske koncentracije praškastih uzoraka određene su pomoću optičke emisijske spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom (eng., *Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy*, ICP-OES) *Thermo Scientific iCAP 7400*.

Adsorpciono-desorpcione izoterme azota određene su instrumentom *Micromeritics ASAP 2020*. Degazacija je vršena na 150 °C tokom 10 sati pod smanjenim pritiskom. Specifična površina uzoraka izračunata je prema BET (*Brunauer, Emmett, Teller*) metodi iz linearne oblasti izoterme adsorpcije azota.

3.3.3. Karakterizacija površinske hemije

Fotoelektronska spektroskopija X-zracima (engl., *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) prahova i filmova BVO ozračenih jonima srednje i visoke energije je izvedena pomoću spektrometra *Thermo Fisher K-Alpha* sa monohromatskim izvorom Al K α zračenja. Tokom analize korišćen je „flood gun” za neutralizaciju površinskog naelektrisanja. Veličina snopa bila je 400 µm. Pregledni spektri snimani su pri energiji od 100,0 eV sa veličinom koraka od 0,5 eV, dok su spektri visoke rezolucije snimani pri energiji od 20,0 eV sa veličinom koraka od 0,05 eV. Za svaki spektar snimljeno je najmanje 10 skenova. Pozicija svih spektara visoke rezolucije pomerena je u odnosu na pik ugljenika C 1s na 284,8 eV. XPS spektri uzoraka na koje su deponovani kokatalizatori su dobijeni korišćenjem spektrometra *Genesis, PHI-Ulvac*.

Dubinsko profilisanje je izvršeno korišćenjem argonskog snopa energije 3 keV brzinom 0,5 nm/min.

3.3.4. Karakterizacija optičkih svojstava

Difuzna refleksiona spektroskopija (DRS) prahova analizirana je pomoću spektrofotometra *Shimadzu UV-2600* sa BaSO₄ kao referencom. U literaturi se određivanje energetskog procepa obično vrši određivanjem odsečka linearnog dela krive. Međutim, izbor linearnog dela je često određen arbitrarno, procenom eksperimentatora. Da bismo tačnije izabrali linearni deo DRS krive, razvili smo sledeći metod za izračunavanje energetskog procepa.

Počevši od dobijenih DRS spektara, izvršena je Kubelka-Munk transformaciju, F_R [98]. Zatim je urađen prvi izvod dobijenih krivih radi određivanja monotonosti funkcije, pri čemu je x-osa transformisana iz talasne dužine u energetsku skalu ($E = 1240/\lambda$). Nakon toga je urađeno fitovanje korišćenjem Vojtovog profila (*Voigt*) i određena je pozicija lokalnog maksimuma (E_m) funkcije, zajedno sa širinom na polovini visine (engl., *Full Width at Half Maxima*, FWHM) dobijenog maksimuma. Ove vrednosti su korišćene za izbor regiona x-ose (E_i) koji određuje linearni deo funkcije:

$$E_i = E_m \pm \text{FWHM}/2 \quad (17)$$

Nakon toga, nagib (a) i odsečak (b) su određeni iz linearnog fita $F_R = f(E_i)$. Odnos između nagiba i odsečka predstavljao je energetski procep (E_{bg}), dok su odgovarajuće greške izračunate koristeći Jednačinu 19.

$$E_{bg} = a/b \quad (18)$$

$$\Delta E_{bg} = (\Delta a/a)^2 + (\Delta b/b)^2 \quad (19)$$

Fotoluminiscentni spektri prahova dobijeni su pomoću fluorimetra *Agilent Cary Eclipse MY2048CG03* korišćenjem ekscitacione talasne dužine od 434 nm na sobnoj temperaturi. Merenja stacionarne fotoluminiscencije filmova izvedena su pomoću *LSCM NTEGRA Spectra* uređaja. Kao izvor pobude korišćen je laser talasne dužine 445 nm, dok je vreme ekspozicije iznosilo 5 s, sa rešetkom od 500 linija/mm.

Merenja vremenski razložene fotoluminiscencije izvedena su korišćenjem impulsnog svetla talasne dužine 600 nm, sa širinom impulsa i frekvencijom od približno 80 fs i 5 MHz, redom. Spektralna rezolucija iznosila je 0,2 ns. Intenziteti su praćeni pomoću fotodiodnog detektora *PicoQuant PMA-C 175-M*. Prilagođavanje podataka je izvršeno u softveru *EasyTau* korišćenjem bieksponecijalnog modela.

3.3.5. Fotokatalitička karakterizacija

Fotokatalitička (PC) aktivnost prahova BVO je analizirana na primeru fotorazgradnje organske boje metilensko plavo (engl., *Methylene Blue*, MB) početne koncentracije 10,8 mg/L u ručno pravljenom i optimizovanom komori koristeći *Osram Vitalux* lampu od 300 W. Kontrolni eksperimenti bez BVO fotokatalizatora su sprovedeni kako bi se potvrdilo da je degradacija MB rastvora isključivo posledica PC aktivnosti BVO. 50 mg dopiranih prahova BVO najpre je uronjeno u rastvor MB kako bi se uspostavila adsorpciono-desorpciona ravnoteža u trajanju od

60 minuta pre osvetljavanja. Zatim je 3 ml rastvora prikupljano nakon 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 i 90 minutnog osvetljavanja kako bi se izmerila apsorbanacija na karakterističnoj talasnoj dužini MB maksimuma (664 nm). Koncentracija je određena pomoću UV-Vis spektrofotometra (*Shimadzu UV-2600*) i Lamber-Berovog zakona.

3.3.6. Fotoelektrohemijska karakterizacija

Fotoelektrohemijske (PEC) performanse BVO filmova merene su u troelektrodnoj ćeliji *Gamry PEC cell 2017* uz korišćenje *MCWHL6 Thorlabs LED* lampe (990 mW, 6500 K, 1200 mA) čiji emisijski spektar pokriva široki opseg vidljivog dela sunčevog spektra, adekvatno simulirajući spektralni region ključan za PEC aktivnost BVO-a. Spektralna iradijansa je kalibrisana pomoću *HWLMP-mini* merača snage. Uzorci su osvetljavani kroz elektrolit (osvetljavanje sa prednje strane) u slučaju uzoraka ozračenih jonskim snopovima pri čemu je iradijansa iznosila 50 mW cm^{-2} . Uzorci sa deponovanim kokatalizatorima osvetljavani su sa zadnje strane a spektralna iradijansa upadnog zračenja je bila 100 mW cm^{-2} . Aktivna površina uzorka ozračenih jonskim snopovima je iznosila 1 cm^2 dok je u slučaju uzorka sa deponovanim kokatalizatorima ova površina iznosila $0,2826 \text{ cm}^2$. Platinska žica i Ag/AgCl (3M NaCl) elektroda korišćene su kao pomoćna i referentna elektroda, redom. Natrijum-borati pufer (pH = 9,2, 0,1 M) korišćen je kao elektrolit za merenja PEC aktivnosti uzoraka ozračenih jonskim snopovima, dok je 0,1 M kalijum-fosfatni pufer, pH=8, korišćen kod PEC merenja uzoraka na koje su deponovani kokatalizatori. Napon u odnosu na referentnu Ag/AgCl elektrodu je konvertovan u napon u odnosu na referentnu vodoničnu elektrodu (RHE) koristeći Nernstovu jednačinu:

$$E_{\text{RHE}} = E_{(\text{Ag/AgCl})} + E^{\circ}_{(\text{Ag/AgCl})} + 0,0591 \text{ V} \cdot \text{pH} \quad (20)$$

$$E^{\circ}_{(\text{Ag/AgCl})} = 0,1976 \text{ V na } 25^{\circ}\text{C} \quad (21)$$

Zavisnost fotostruje od potencijala radne elektrode dobijene su pomoću linearne voltametrije u opsegu napona od 0 V do 1,23 V vs RHE sa brzinom skeniranja od 2 mV s^{-1} uz korišćenje *Gamry 1010E* potenciostata. Hronoamperometrijska merenja izvršena su na 1,23 V vs RHE u različitim vremenskim intervalima u režimu naizmeničnog paljenja i gašenja lampe. Merenja elektrohemije impedansne spektroskopije (EIS) rađena su pri DC naponu od 1,23 V i AC naponu od 10 mV rms u opsegu frekvencija od 0,1 do 10^5 Hz . Rezultati Mot-Šotkijeve spektroskopije su dobijene u opsegu napona od 0 do 0,6 V vs RHE sa korakom napona od 0,05 V pri frekvenciji od 1000 Hz.

IPCE je određena korišćenjem *Newport* filtera (420-550 nm) i 300 W Xe lampe kao izvora simulirane sunčeve svetlosti, dok je gustina snage na specifičnoj talasnoj dužini merena pomoću *Newport 843-R* merača snage.

4. Rezultati i diskusija

Rezultati i diskusija ove doktorske disertacije podeljeni su u dva dela. Prvi deo se odnosi na fizičkohemijску karakterizaciju prahova BVO, nedopiranih i dopiranih, kao i njihovog uticaja na fotokatalitičku razgradnju organske boje metilensko plavo. Drugi deo se odnosi na fizičkohemijскую karakterizaciju filmova BVO-a modifikovanih ozračivanjem jonskim snopovima i depozicijom kokatalizatora sa posebnim akcentom na efikasnost fotoelektrohemijskog razlaganja vode.

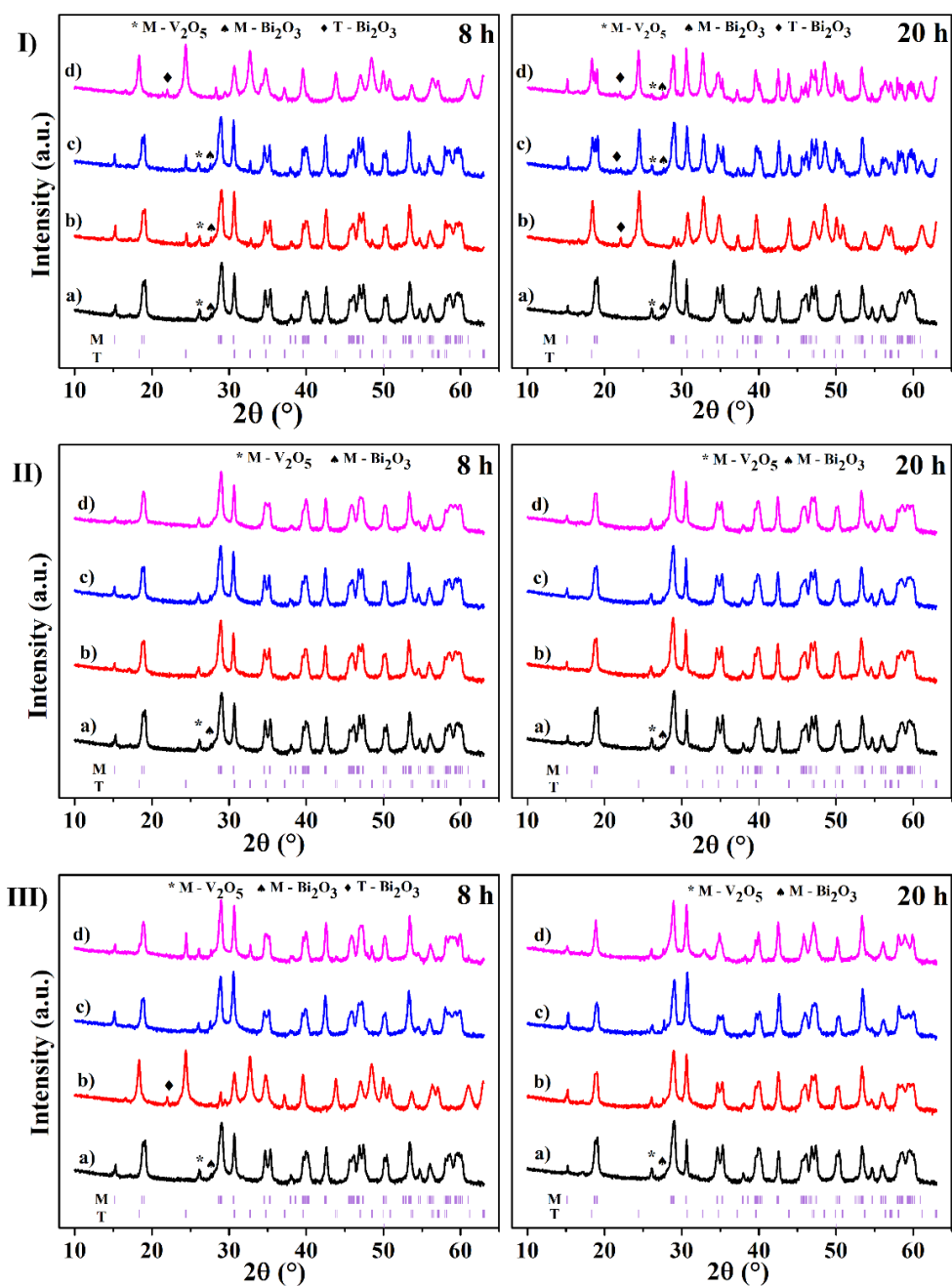
4.1. Fizičkohemijская karakterizacija solvotermalno sintetisanog BVO-a dopiranog sa 1, 2,5 i 5 % Cu, Mo i W

Detalji solvotermalne sinteze prahova BVO-a dopiranih sa 1, 2,5 i 5% Cu, Mo i W opisani su u odeljku 3.1. Pokazano je da korišćeni parametri sinteze dovode do formiranja raznolikog faznog sastava BVO-a: od čiste monoklinične šelitne faze (M), kombinacije monoklinične šelitne i tetragonalne cirkonske faze, pa do čiste tetragonalne cirkonske (T) faze. Takođe, uspešno uvođenje organskog rastvarača – n-pentanola – u proces sinteze omogućava dalju inkorporaciju različitih organskih surfaktanata, a time i bolju kontrolu nad površinom, oblikom i veličinom čestica. Ovi parametri su ključni za postizanje optimalnih performansi u PC i PEC primenama. U narednom tekstu biće prikazani rezultati koji ukazuju na uspostavljenu vezu između faznog sastava i strukturnih, morfoloških, PC i drugih fizičkohemijских svojstava, pružajući time nove i predvidljivije mogućnosti za dalja unapređenja svojstava BVO za različite primene.

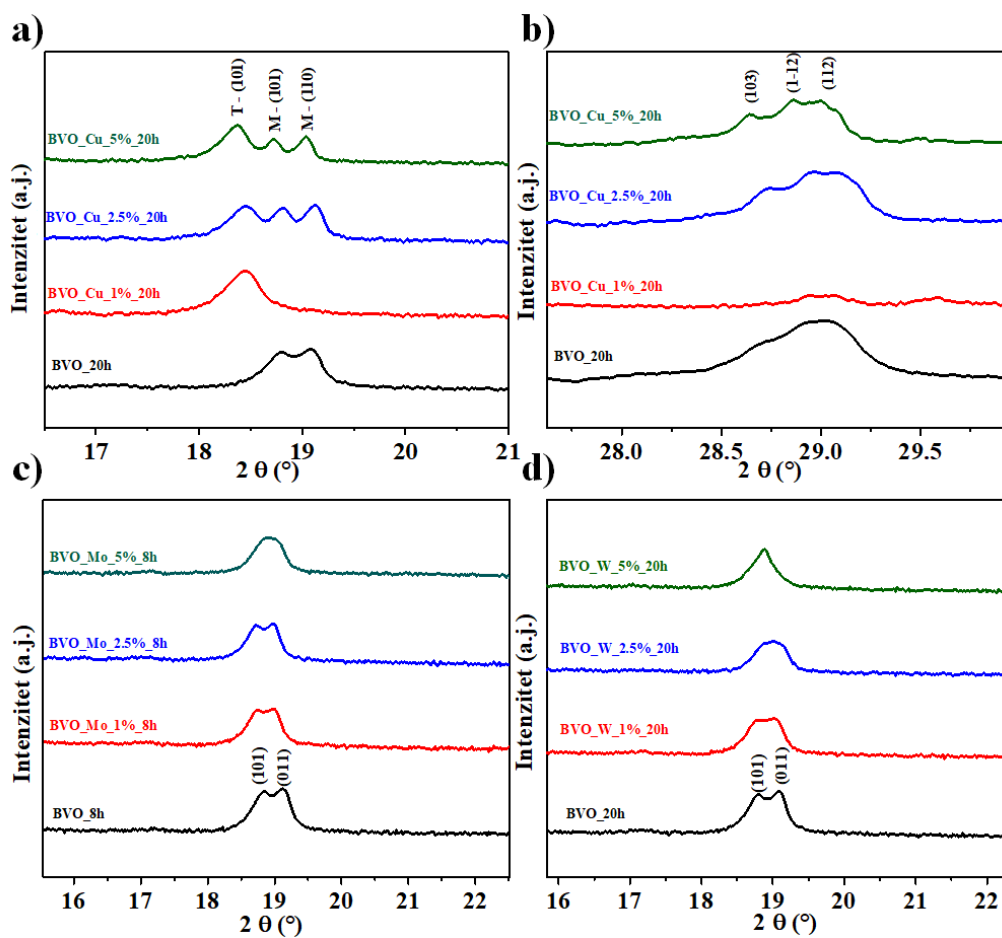
4.1.1. Fazni i elementarni sastav BVO-a, pre i posle dopiranja sa Cu, Mo i W

Na slici 13 prikazani su difraktogrami nedopiranog i Cu-dopiranog BVO-a (1%, 2,5% i 5% wt.) koji su solvotermalno sintetisani tokom 8 i 20 sati. Difrakcioni maksimumi za oba nedopirana uzorka, BVO_8h i BVO_20h, odgovaraju M BVO-u (JCPDS 014-0688). Kod uzorka BVO_20h uočen je blagi pomak ka većim vrednostima 2θ , što ukazuje na smanjenje međuravanskih rastojanja. Takođe, za BVO_8h, refleksija od ravni (004) na $30,6^\circ$ je izraženija u poređenju sa BVO_20h, što ukazuje na promene u preferentnoj orijentaciji sa vremenom sinteze. Kod oba nedopirana uzorka prisutne su male količine V_2O_5 na $26,1^\circ$ [99] i Bi_2O_3 na $27,6^\circ$ [100].

Slika 13-I pokazuje da dopiranje bakrom znatno utiče na fazni sastav BVO-a. Kod Cu-dopiranog BVO-a sintetisanog tokom 8 sati, dopiranje je dovelo do postepenog povećanja udela T faze (JCPDS 014-0133), koja je postala dominantna kod BVO_Cu_5%_8h. Uz to, formiranje T faze BVO-a bilo je praćeno pojavom Bi_2O_3 na $\sim 22^\circ$ [101]. Sa druge strane, kod uzoraka sintetisanih tokom 20 h, difrakcioni maksimumi uzorka BVO_Cu_1%_20h ukazuju na dominantan udeo T faze, dok su kod uzoraka BVO_Cu_2,5%_20h i BVO_Cu_5%_20h zabeležene ravnomernije raspodele udela M i T faze. Ovo je posebno uočljivo na $18,5^\circ$, gde se javljaju tri refleksije: (101) karakteristično za T fazu i (101) i (110) za M fazu (slika 14a). Najintenzivnija difrakcija kod BVO_20h se javlja na 29° i obuhvata difrakcione maksimumime (112), (1-12) i (013), čija separacija postaje bolja, nakon Cu-dopiranja (slika 14b), što ukazuje na poboljšanu kristaliničnost dopiranih uzoraka u odnosu na početni BVO.



Slika 13. Difraktogrami a) nedopiranog, b) 1%, c) 2,5%, d) 5% I) Cu-dopiranog BVO; II) Mo-dopiranog BVO; III) W-dopiranog BVO solvotermalno sintetisanog tokom 8 h i 20 h. M i T predstavljaju monoklinčnu šelitnu i tetragonalnu cirkonsku fazu, redom; $M - V_2O_5$, $M - Bi_2O_3$ i $T - Bi_2O_3$ predstavljaju binarne okside u okviru monokliničnog (M) i/ili tetragonalnog cirkonskog (T) BVO.



Slika 14. Uvećani odgovarajući regioni na difraktogramu a-b) Cu-dopiranog BVO-a sintetisanog tokom 20 h; c) Mo-dopiranog BVO-a sintetisanog tokom 20 h; d) W-dopiranog BVO-a sintetisanog tokom 20 h

Difraktogrami Mo-dopiranih prahova BVO (1%, 2,5% i 5%) pokazuju da svi uzorci zadržavaju M fazu nakon dopiranja (slika 13-II). Takođe, nisu zabeleženi difrakcioni maksimumi koji potiču od MoO_3 , ali jesu oni koji potiču od V_2O_5 i Bi_2O_3 . Povećanjem udela dopanta, za razliku od Cu-dopiranih uzoraka, nije došlo do fazne transformacije, već su primećena spajanja difrakcionih maksimuma, što je uočljivo kod refleksije od ravni (101) i (011) (slika 14c). Ovi rezultati se pripisuju naprezanju i lokalnim distorzijama u kristalnoj strukturi koje se javljaju nakon uvođenja Mo u strukturu [60], [71], [102-104]. Ding (Ding) i saradnici su izračunali energiju formiranja nečistoća i pokazali da Mo preferentno supstituiše V [105]. Iako Mo je koordinisan sa 6 atoma kiseonika u MoO_3 , nakon supstitucije je koordinisan sa četiri atoma kiseonika, kao u slučaju V, što dovodi do promena dipolnog momenata i strukturnih distorzija BVO-a [105], [106].

Difraktogrami W-dopiranog BVO-a (1%, 2,5% i 5%) pokazuju da vreme solvotermalne sinteze značajno utiče na fazni sastav. Uzorci sintetisani tokom 8 sati, nakon dopiranja, pokazuju različite fazne sastave: M fazu ($\text{BVO_W_2,5\%_8h}$), mešovitu M/T fazu sa dominantnom M fazom ($\text{BVO_W_5\%_8h}$), ili gotovo potpunu transformaciju u T fazu ($\text{BVO_W_1\%_8h}$) (slika 13-III). Suprotno tome, prahovi sintetisani tokom 20 sati zadržali su M fazu nakon dopiranja, osim u slučaju $\text{BVO_W_5\%_20h}$, gde je na $32,9^\circ$ zabeležen

difrakcioni maksimum niskog intenziteta od ravni (112) T faze. To je zanimljivo, s obzirom da najintenzivniji difrakcioni maksimum T faze potiče od ravni (200) na $24,4^\circ$, kao što je bio slučaj i kod prethodnih uzoraka sa T fazom. Takođe, kod uzoraka BVO_W_2,5%_8h i BVO_W_2,5%_20h, difrakcioni maksimum od refleksije (004) postaje dominantan, što ukazuje na promene u preferentnoj orijentaciji kristalita. Prisutne su male količine sekundarnih oksida: kod M uzoraka zabeleženi su V_2O_5 ($26,1^\circ$) i Bi_2O_3 ($27,6^\circ$), dok T uzorci pokazuju prisustvo Bi_2O_3 na $\sim 22^\circ$. Usled supstitucije V^{5+} sa W^{6+} , jona sa različitom veličinom, elektronegativnošću i koordinacionog broja, dolazi do distorzija u kristalnoj rešetki, što se reflektuje u blagim pomeranjima i spajanjima difrakcionih maksimuma (slika 14d). Slični rezultati zabeleženi su u literaturi [72], [107], [108].

Fazni sastavi početnih i dopiranih uzoraka sintetisanih tokom 8 i 20 sati sumirani su u tabeli 2.

Tabela 2. Fazni sastav početnog i dopiranog BVO. M i T predstavljaju monokliničnu šelitnu i tetragonalnu cirkonsku fazu, redom. U slučaju prisustva obe faze u uzorku, podebljana oznaka odgovara fazi koja je dominantno prisutna.

Uzorak	Fazni sastav	Uzorak	Fazni sastav
BVO_8h	M	BVO_20h	M
BVO_Cu_1%_8h	M , T	BVO_Cu_1%_20h	M , T
BVO_Cu_2,5%_8h	M , T	BVO_Cu_2,5%_20h	M , T
BVO_Cu_5%_8h	M, T	BVO_Cu_5%_20h	M, T
BVO_Mo_1%_8h	M	BVO_Mo_1%_20h	M
BVO_Mo_2,5%_8h	M	BVO_Mo_2,5%_20h	M
BVO_Mo_5%_8h	M	BVO_Mo_5%_20h	M
BVO_W_1%_8h	M, T	BVO_W_1%_20h	M
BVO_W_2,5%_8h	M	BVO_W_2,5%_20h	M
BVO_W_5%_8h	M , T	BVO_W_5%_20h	M

Rezultati ICP-OES merenja za uzorke sintetisane tokom 8 sati prikazani su u tabeli 3. Ovi rezultati potvrđuju prisustvo Cu, Mo i W i pokazuju postepeni porast njihovog udela s povećanjem molarnog udela dopanta u odnosu na BVO. Dok je koncentracija Bi očekivana i nominalno iznosi ~ 1 , značajna količina V ($\sim 20\%$) je odsutna iz strukture. Preostala količina vanadijuma verovatno je prisutna u obliku binarnih oksida, što su pokazali XRD rezultati, ili je ostala u rastvoru nakon solvotermalnog procesa.

Tabela 3. Atomske koncentracije elemenata u početnom i dopiranom $\text{Bi}_n\text{V}_m\text{X}_k\text{O}_4$ sintetisanom tokom 8 h, određene metodom ICP-OES; n, m, k predstavljaju udele Bi, V i dopanta (X = Cu, Mo, W), redom.

Uzorak	Bi	V	Cu	Mo	W
BVO_8h	1,02	0,82	/	/	/
BVO_Cu_1%_8h	0,99	0,81	0,004	/	/
BVO_Cu_2.5%_8h	0,98	0,80	0,006	/	/
BVO_Cu_5%_8h	0,97	0,80	0,014	/	/
BVO_Mo_1%_8h	1,11	0,91	/	0,004	/
BVO_Mo_2,5%_8h	0,99	0,81	/	0,007	/
BVO_Mo_5%_8h	1,06	0,85	/	0,014	/
BVO_W_1%_8h	0,97	0,79	/	/	0,003
BVO_W_2,5%_8h	0,98	0,79	/	/	0,008
BVO_W_5%_8h	0,95	0,76	/	/	0,012
$\bar{n} = 1,00 \pm 0,05$		$\bar{m} = 0,81 \pm 0,04$			

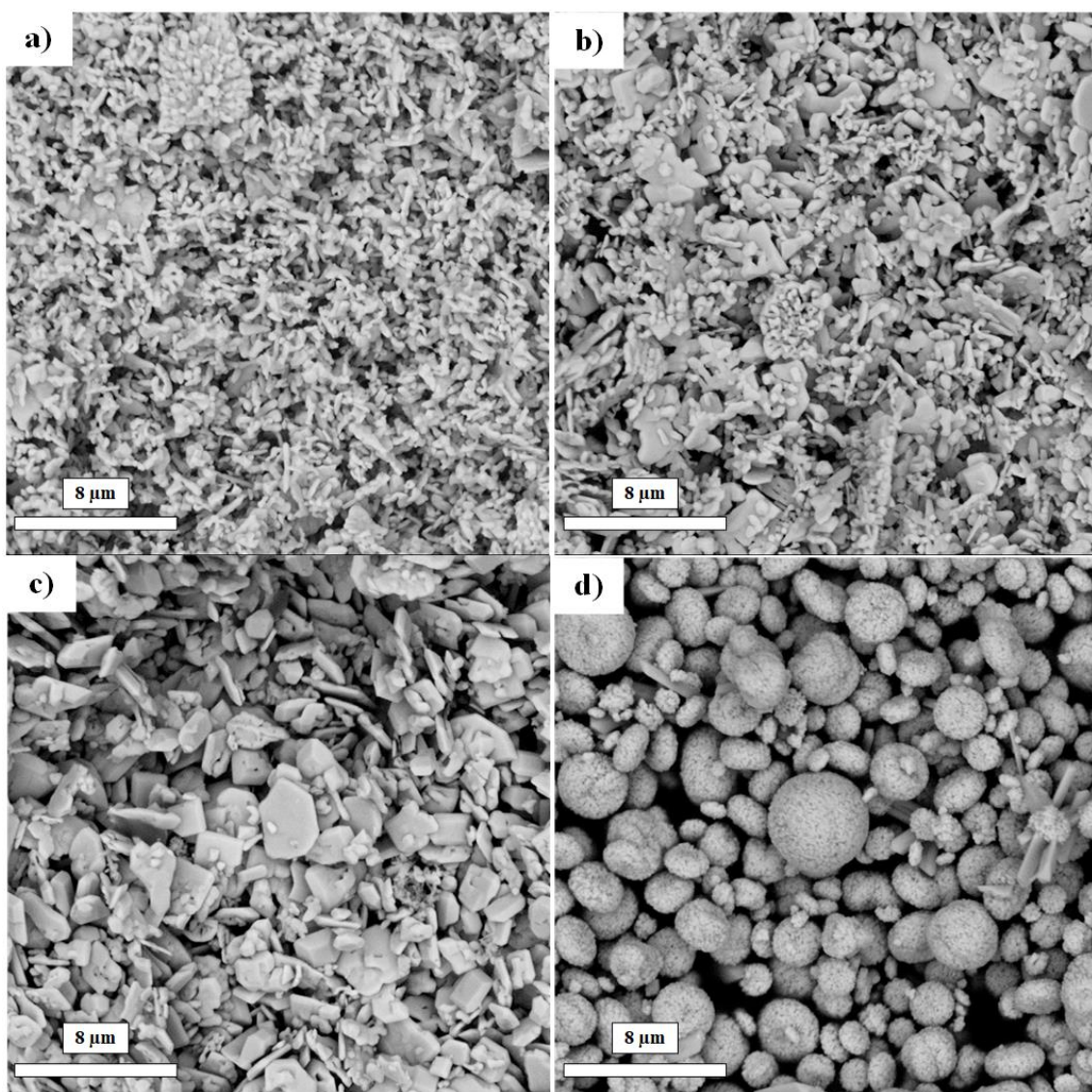
4.1.2. BVO dopiran bakrom

4.1.2.1. Morfološka analiza

Veličina čestica i morfologija Cu-dopiranog BVO-a sintetisanog solvotermalno tokom 8 h (slika 15) i 20 h (slika 16) analizirane su koristeći SEM. Čestice nedopiranog BVO-a, nakon 8 h (slika 15a), i nakon 20 h (slika 16a), su aglomerisane, prosečne veličine od oko 1,5 μm sastavljeni od manjih čestica kockastog oblika, prosečne veličine od oko 500 nm. Takođe, može se primetiti da BVO_8h pokazuje veću tendenciju ka aglomeraciji u poređenju sa BVO_20h.

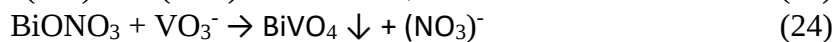
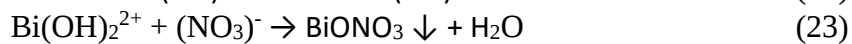
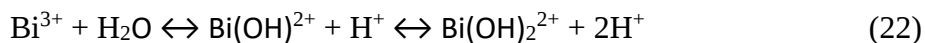
Nakon dopiranja bakrom, morfologija BVO se menja: kod BVO_Cu_1%_8h primećen je mešoviti sastav izduženih i prizmatičnih čestica; u slučaju BVO_Cu_2.5%_8h dominira prizmatična morfologija, a BVO_Cu_5%_8h pokazuje sfernu morfologiju sa prečnikom od oko 1 μm (slika 15b,c,d). U slučaju Cu-dopiranih uzoraka sintetisanih u trajanju od 20 h (slika 16b,c,d), BVO_Cu_1%_20h pokazuje čestice sfernog oblika, slično BVO_Cu_5%_8h, dok sa povećanjem količine bakra (BVO_Cu_2.5%_20h i BVO_Cu_5%_20h) morfologija dobija mešovit karakter, sa kombinacijom sfera i prizmatičnih struktura.

Može se zaključiti da M uzorci pokazuju ili morfologiju u vidu aglomerata kockastih čestica ili prizmatičnu morfologiju, dok T BVO pokazuju isključivo sfernu morfologiju. U slučaju uzoraka kod kojih je primećen mešoviti fazni sastav, BVO_Cu_2,5%_20h i BVO_Cu_5%_20h, primećujemo veću zastupljenost sfernih struktura kod BVO_Cu_5%_20h, zbog veće zastupljenosti T faze.

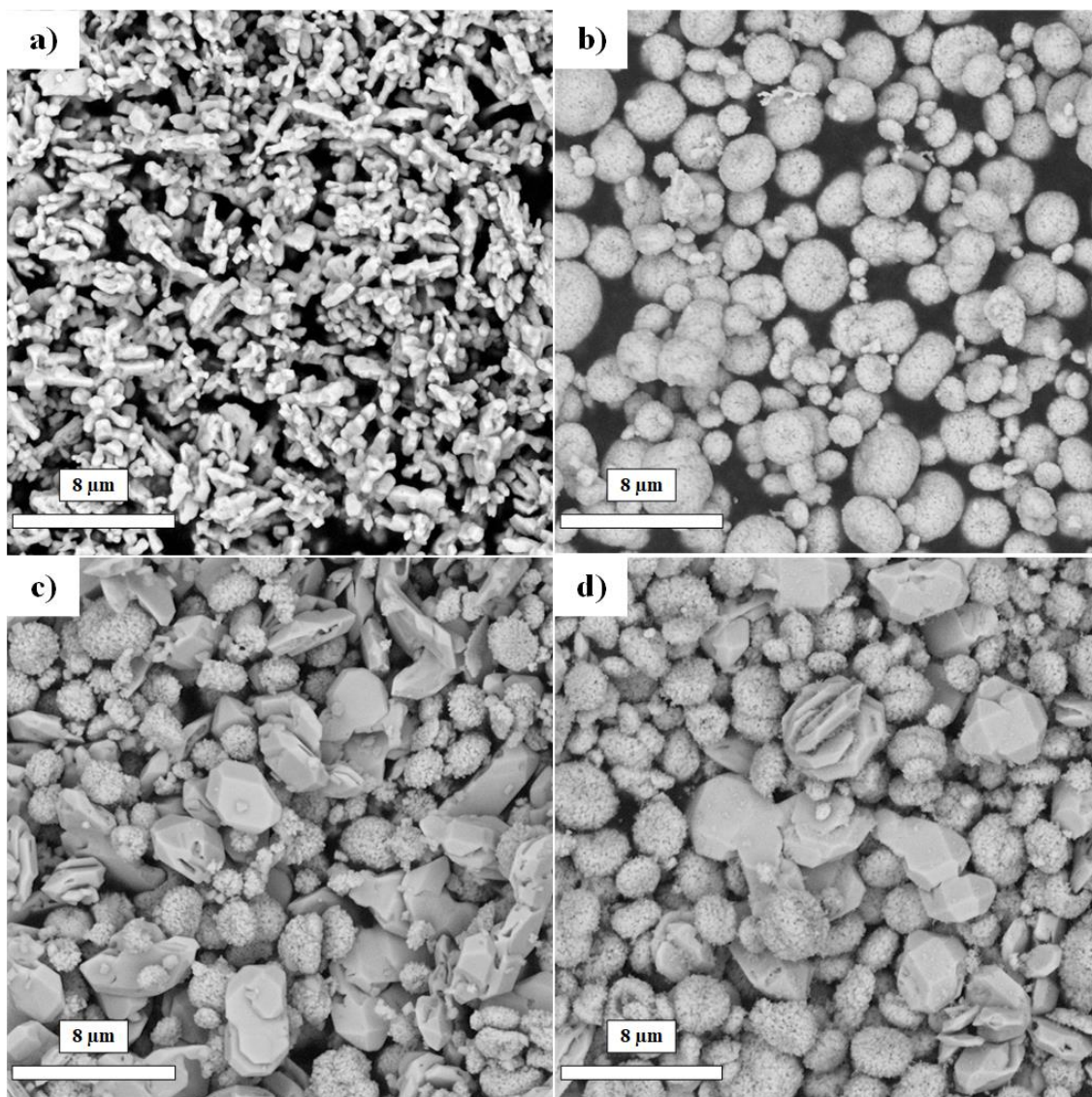


Slika 15. SEM mikrografi a) nedopiranog i b) 1%, c) 2,5%, d) 5% Cu-dopiranog BVO solvotermalno sintetisanog tokom 8 h.

Raznolikost morfologija može se dovesti u vezu sa mehanizmom nukleacije i rasta kristala. U literaturi je navedeno da formiranje BVO u velikoj meri zavisi od stepena rastvorljivosti prekursora i njihove interakcije [107]:



U početku, reaktanti su hidrolizovani i rastvoreni u koncentrovanoj azotnoj kiselini, gde bizmut-nitrat postepeno reaguje s vodom formirajući BiONO_3 (Jednačine 22 i 23), nakon čega BiONO_3 može reagovati sa VO_3^- , formirajući žuti talog BiVO_4 (Jednačina 24). Količina BiONO_3 koja se formira u velikoj meri zavisi od pH rastvora i veoma je mala na početnom pH pre dodavanja



Slika 16. SEM mikrografi a) nedopiranog i b) 1%, c) 2,5%, d) 5% Cu-dopiranog BVO solvotermalno sintetisanog tokom 20 h.

NaOH, kada dolazi do povećanja broja nukleusa. Naglo dodavanje NaOH prilagođava brzinu nukleacije i rasta kristala, što vodi rastu duž preferentnog pravca. Moguće je da ovo naglo povećanje pH rezultira neravnomernom nukleacijom kristala, koji zatim rastu u različitim pravcima različitim brzinama, što dovodi do različitih morfologija [59], [107], [109], [110].

Rezultati sugerišu da se morfologija može povezati sa faznim sastavom, tj. M uzorci pokazuju aglomerisanu ili prizmatičnu morfologiju, a T uzorci sfernu morfologiju. Podaci iz literature ukazuju na to da BVO može posedovati različite morfologije. Na primer, Gao (*Gao*) i saradnici pokazali su da BVO dopiran bakrom i sintetisan hidrotermalno pri pH = 5 i pH = 6, postoji u T fazi sa prizmatičnom morfologijom, dok uzorci sintetisani s istom količinom bakra, ali pri pH = 7, pokazuju tetragonalnu šelitnu fazu i sfernu morfologiju [111]. Sinteza pri pH = 8 i pH = 9 doveli do formiranja M faze s izduženom i štapićastom morfologijom. Izdužena morfologija primećena je i u radu Regmija (*Regmi*) i saradnika, gde su zrna slične veličine kao u ovom radu dobijena mikrotalasnom hidrotermalnom sintezom [75]. Sa druge strane, Vang (*Wang*) i saradnici pripremili su M BVO dopiran kobaltom solvotermalnom metodom sa etilendiamin tetraoktenskom kiselinom (EDTA) kao vezivom i dobili čaurastu morfologiju, pri čemu se veličina čaure povećavala s porastom količine bakra [112]. Neke studije sugerišu da i

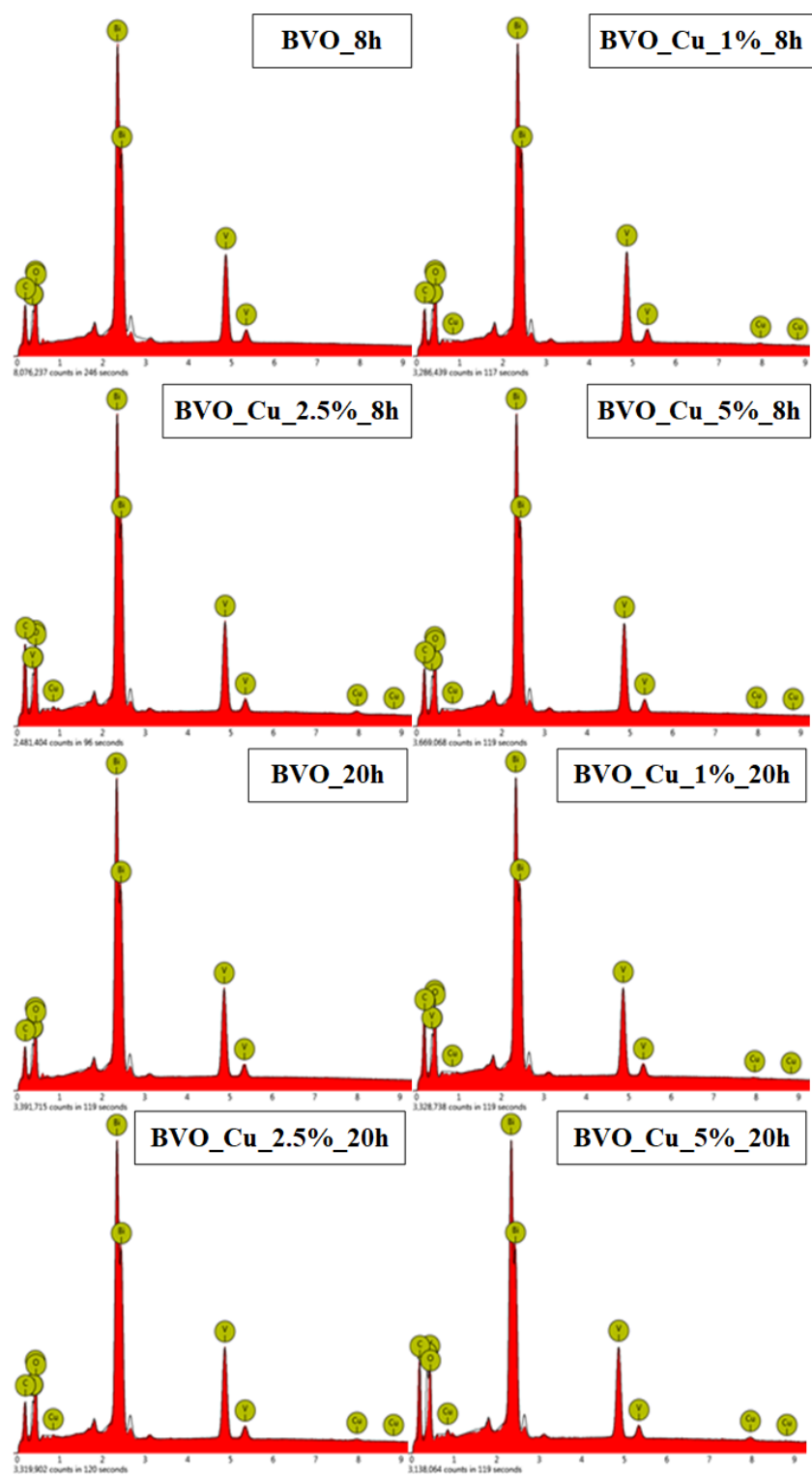
M BVO može imati sfernu morfologiju. U jednoj od njih, veličina sfera smanjena je više od 10 puta nakon dodavanja bakra [63]. Bakrom dopiran BVO sintetisan drugim metodama, poput sol-gel ili tehnikom mehaničkog mlevenja, rezultirao je formiranjem visoko aglomerisanih nanosfera [113]. Jiang (*Jiang*) i saradnici koristili su poli(vinil pirolidon) (PVP) kao surfaktant i dobili sfernu poroznu morfologiju za M BVO [114]. Iako postoji veza između faznog sastava i morfologije, oslanjajući se samo na morfologiju, ne može se nedvosmisleno zaključiti o faznom sastavu, iako se određene indicije mogu dobiti.

Rezultati EDS-a Cu-dopiranog BVO prikazani su na slici 17 i u tabeli 4. Odstupanje od stehiometrijskog odnosa između bizmuta i vanadijuma, dobijeno ICP merenjima, potvrđeno je za sve uzorke. Takođe, rezultati EDS mapiranja pokazali su da je atomska koncentracija Cu povećana sa porastom nominalnog udela, kao što je prethodno prikazano ICP metodom. Linijsko EDS mapiranje (slika 18) pokazalo je da su svi elementi u okviru materijala ravnomerno raspoređeni.

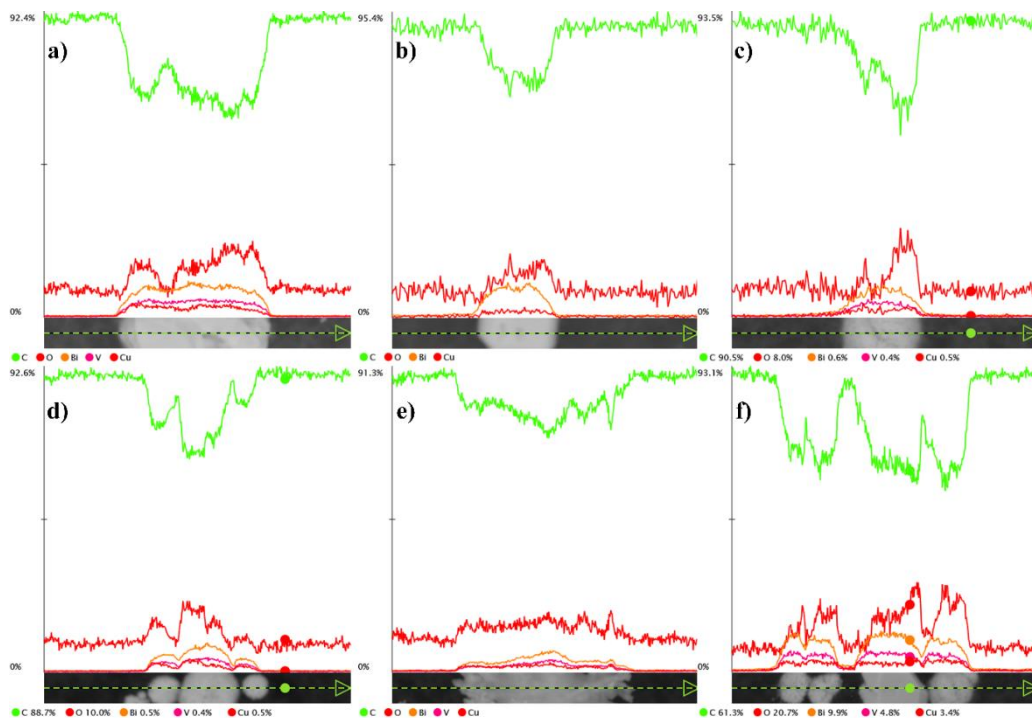
4.1.2.2. Analiza ramanskom spektroskopijom

Dodatna strukturna analiza uzoraka dopiranih bakrom izvršena je pomoću ramanske spektroskopije (slika 19). Spektri za BVO_8h, BVO_Cu_1%_8h i BVO_Cu_2,5%_8h su isti i karakteristični za M fazu, sa trakama na 127, 211, 327, 368, 717 i 827 cm^{-1} [115]. Traka na 827 cm^{-1} pripisuje se simetričnom V-O istežućem modu i ima A_g simetriju. Rame na 717 cm^{-1} može se pripisati antisimetričnom V-O istežućem modu (B_g). Trake na 327 i 368 cm^{-1} pripadaju antisimetričnom (B_g) i simetričnom (A_g) O-V-O savijajućem modu, gde razlika u intenzitetu ukazuje da je simetrična vibracija dominantna. Dve trake u oblasti nižih talasnih brojeva, na 127 i 211 cm^{-1} , mogu se pripisati eksternim rotacionim i translacionim modovima [116]. S druge strane, BVO_Cu_5%_8h pokazuje trake karakteristične za T fazu na 109, 192, 247, 366, 731, 760 i 854 cm^{-1} [115], [116]. Pomeraj u položaju traka, kao i formiranje novih traka u poređenju sa M uzorcima, posledica su različitih hemijskih veza među fazama. Traka na 854 cm^{-1} pripisuje se simetričnim V-O vibracijama (A_g), dok su trake na 731 i 760 cm^{-1} povezane sa kraćim i dužim antisimetričnim V-O istežućim vibracijama [74]. Traka na 366 cm^{-1} potiče od simetričnih O-V-O savijajućih vibracija (A_g). Traka na 247 cm^{-1} pripisuje se Bi-O istežućem modu (E_g), dok traka na 109 cm^{-1} može biti pripisana eksternim modovima.

Kod uzoraka dopiranih bakrom i sintetisanih tokom 20 h, promene su izraženije. BVO sa 1% bakra ima sve trake karakteristične za T fazu, dok uzorci sa 2,5% i 5% bakra pokazuju osobine obe faze. Kod BVO dopiranih sa 2,5% i 5% bakra sintetisanih tokom 20 h, traka na 368 cm^{-1} , koji potiče od simetričnih O-V-O savijajućih vibracija, ima veći relativni intenzitet (prema antisimetričnoj O-V-O) u poređenju sa drugim M uzorcima, zbog značajnog prisustva savijajućeg moda T faze.



Slika 17. EDS spektri Cu-dopiranih uzoraka BVO solvotermalno sintetisanih tokom 8 h i 20 h.



Slika 18. Linijski EDS spektri a) BVO_Cu_1%_8h, b) BVO_Cu_2.5%_8h, c) BVO_Cu_5%_8h, d) BVO_Cu_1%_20h, e) BVO_Cu_2.5%_20h, f) BVO_Cu_5%_20h;

Analizom širine traka moguće je uočiti razlike u stepenu kristaliničnosti, količini defekata, veličini čestica i stepenu aglomeracije čestica. Širine na polovini visine (FWHM) simetričnog istežućeg V-O vibracionog moda, određene pomoću Lorencovog fita, prikazane su u tabeli 5. Iako položaj ove trake nije promenjen, promene u FWHM nakon dopiranja potvrđuju da je došlo do deformacije VO_4 tetraedra uzrokovane bakrom. Može se uočiti da T faza pokazuje uže trake, što ukazuje na viši nivo kristaliničnosti u poređenju sa M fazom.

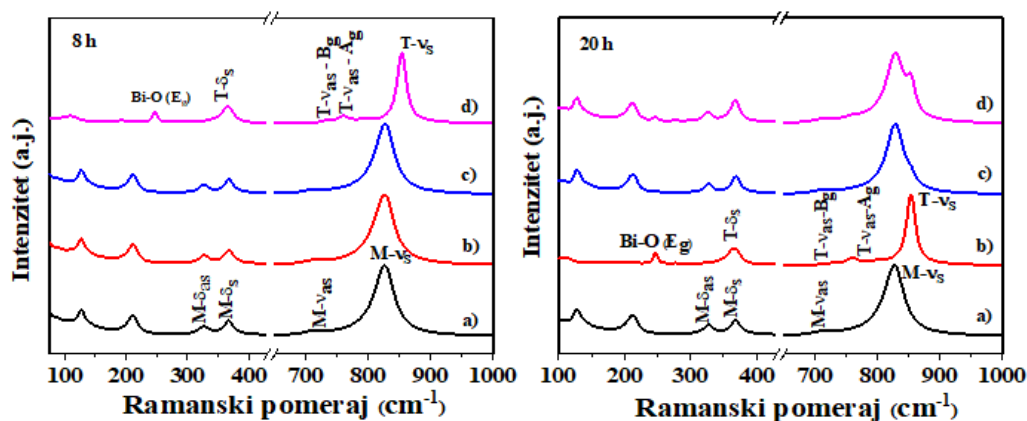
Povećanje koncentracije bakra dovodi do povećanja vrednosti FWHM kod M uzoraka sintetisanih tokom 8 h, gde se FWHM menja sa $39,51 \text{ cm}^{-1}$ za BVO_8h na $44,84$ i $39,56 \text{ cm}^{-1}$ za BVO_Cu_1%_8h i BVO_Cu_2.5%_8h, redom, što je u dobroj korelaciji sa rezultatima iz literature [61, 64]. Kod uzoraka dopiranih bakrom sintetisanih tokom 20 h, FWHM se smanjuje u poređenju sa BVO_20h, gde FWHM opada sa $39,89 \text{ cm}^{-1}$ za BVO_20h na $35,63$ i $35,69 \text{ cm}^{-1}$ za BVO_Cu_2.5%_20h i BVO_Cu_5%_20h, redom. Ovo ukazuje da M BVO u uzorcima sa mešanim fazama ima bolju ukupnu kristaliničnost u poređenju sa uzorcima sa jednofaznom M strukturom. Slični rezultati o mešanim fazama bizmut vanadata mogu se pronaći u literaturi [114], [117], [118], [119], [120], [121], [122].

Tabela 4. Atomske koncentracije Cu, Mo i W-dopiranog BVO solvotermalno sintetisanog tokom 8 h i 20 h dobijene iz EDS merenja

	BVO_8h	BVO_Cu_1%_8h	BVO_Cu_2,5%_8h	BVO_Cu_5%_8h	BVO_20h	BVO_Cu_1%_20h	BVO_Cu_2,5%_20h	BVO_Cu_5%_20h
Element	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %
O	48,46	49,35	47,77	50,41	47,15	52,42	49,89	51,56
Bi	33,33	32,64	33,15	30,86	34,32	30,55	31,55	29,94
V	18,21	17,80	18,41	17,03	18,53	16,55	17,62	16,74
Cu	/	0,21	0,67	1,60	/	0,48	0,94	1,76

	BVO_8h	BVO_Mo_1%_8h	BVO_Mo_2,5%_8h	BVO_Mo_5%_8h	BVO_20h	BVO_Mo_1%_20h	BVO_Mo_2,5%_20h	BVO_Mo_5%_20h
Element	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %
O	48,46	49,02	48,22	48,15	47,15	49,26	48,29	44,00
Bi	33,33	32,48	33,16	33,10	34,32	32,61	33,11	35,10
V	18,21	16,91	16,90	16,71	18,53	16,66	16,92	18,78
Mo	/	1,59	1,72	2,04	/	1,47	1,68	2,12

		BVO_W_1%_8h	BVO_W_2,5%_8h	BVO_W_5%_8h	BVO_20h	BVO_W_1%_20h	BVO_W_2,5%_20h	BVO_W_5%_20h
Element	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %	Atomski %
O	48,46	48,80	47,29	46,72	47,15	49,35	49,11	49,31
Bi	33,33	33,08	34,25	32,77	34,32	32,36	32,07	31,39
V	18,21	17,13	17,12	16,46	18,53	17,12	17,06	15,51
W	/	0,99	1,34	4,05	/	1,17	1,76	3,79



Slika 19. Ramanski spektri a) nedopiranog i b) 1%, c) 2,5%, d) 5% Cu-dopiranih uzoraka solvotermalno sintetisanih tokom 8 h (levo) i 20 h (desno). M i T označavaju trake koje potiču od monoklinične šelitne ili tetragonalne cirkonske faze, redom.

Tabela 5. FWHM simetrične istežuće V-O trake kod Cu-, Mo- i W-dopiranog BVO-a dobijene iz ramanskih spektara. M i T se odnose na monokliničnu šelitnu i tetragonalnu cirkonsku fazu, redom.

	Sample	FWHM (M) (cm ⁻¹)	FWHM (T) (cm ⁻¹)
BVO	BVO_8h	39,51	/
	BVO_20h	39,89	/
Cu-dopiran BVO	BVO_Cu_1%_8h	44,84	/
	BVO_Cu_2,5%_8h	39,56	/
	BVO_Cu_5%_8h	/	17,22
	BVO_Cu_1%_20h	/	17,36
	BVO_Cu_2,5%_20h	35,63	16,69
	BVO_Cu_5%_20h	35,69	17,12
Mo-dopiran BVO	BVO_Mo_1%_8h	43,38	/
	BVO_Mo_2,5%_8h	40,90	/
	BVO_Mo_5%_8h	42,78	/
	BVO_Mo_1%_20h	39,65	/
	BVO_Mo_2,5%_20h	43,90	/
	BVO_Mo_5%_20h	45,27	/
W-dopiran BVO	BVO_W_1%_8h	/	19,63
	BVO_W_2,5%_8h	44,17	/
	BVO_W_5%_8h	45,47	/
	BVO_W_1%_20h	42,96	/
	BVO_W_2,5%_20h	43,92	/
	BVO_W_5%_20h	46,13	/

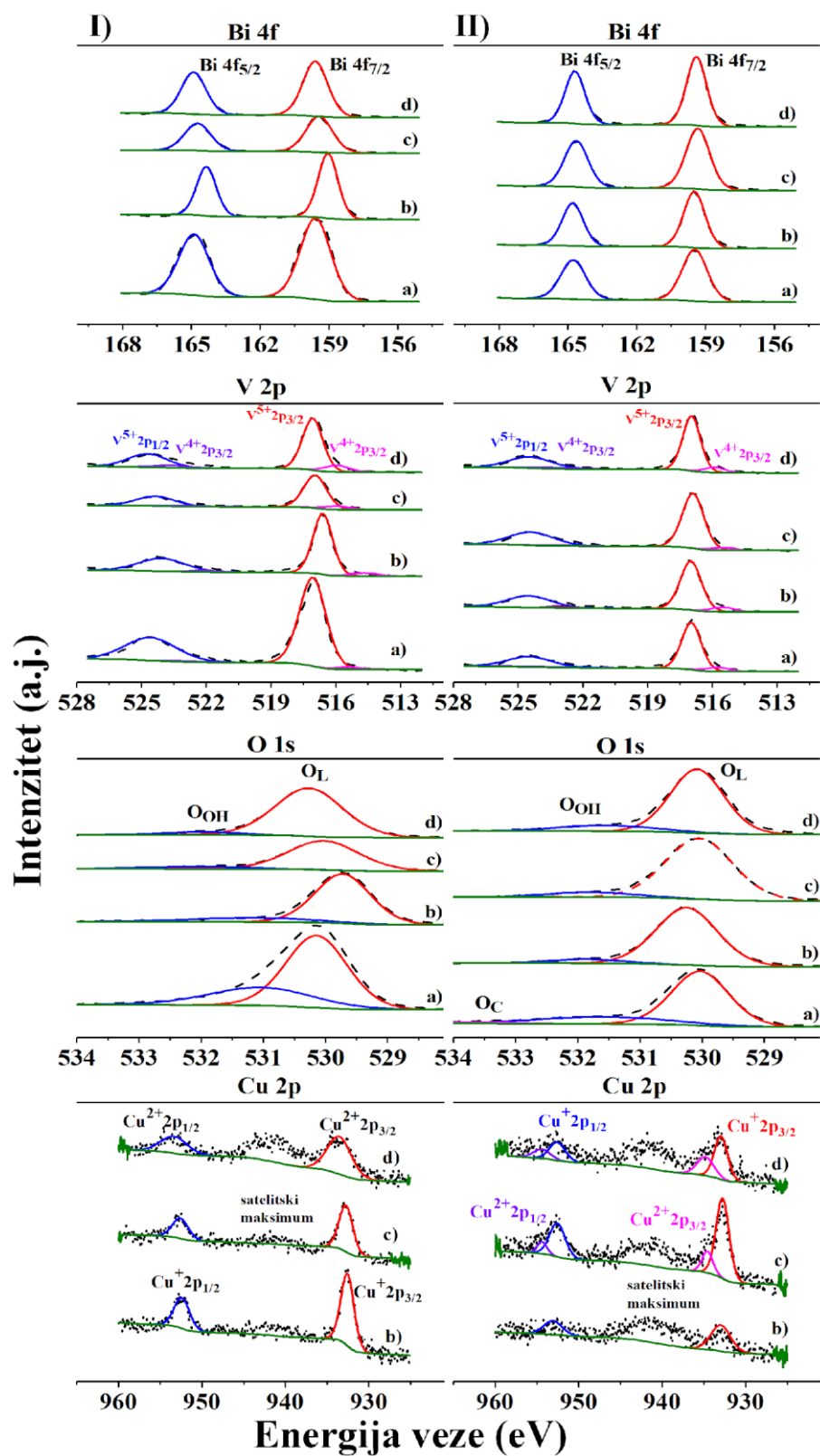
4.1.2.3. Analiza površinske hemije

Površinska analiza uzoraka dopiranih bakrom, sintetisanih solvotermalno tokom 8 h i 20 h (slika 20), izvedena je korišćenjem XPS-a. U slučaju nedopiranih uzoraka, praćena su hemijska stanja Bi 4f, O 1s, V 2p i Cu 2p. U oba slučaja, maksimumi koji odgovaraju stanjima bizmuta karakteristični su za spin-orbitno cepanje Bi 4f_{7/2} i Bi 4f_{5/2}, što potvrđuje prisustvo Bi³⁺ [123]. Maksimumi na ~ 516 i 524 eV potiču od V 2p_{3/2} i V 2p_{1/2}, redom. Dekonvolucija spektra pokazuje da vanadijum postoji u dva oksidaciona stanja: V⁵⁺ iz VO₄ tetraedra i V⁴⁺, koji se može povezati sa prisustvom defekata u strukturi [124], [125], [126]. Kod BVO_8h, O 1s pik se sastoji od dve komponente. Jedna se nalazi na 529,5 eV i potiče od O²⁻ iz kristalne rešetke BVO-a (O_L). Druga odgovara hidroksilnim grupama vezanim za metalne katjone u oblasti deficitarnom kiseonikom radi očuvanja ravnoteže naelektrisanja (O_{OH}). S druge strane, BVO_20h pokazuje prisustvo i treće komponente - kiseonika koji potiče od hemisorbovanog ili disosovanog kiseonika iz molekula vode (O_C) [127].

Nakon dopiranja bakrom, dolazi do blagih pomeraja u energiji veze usled preraspodele naelektrisanja nakon uvođenja bakra u strukturu [126]. Ove promene su najizraženije kod O_{OH}, gde dolazi do pomeranja za 0,5 eV nakon dopiranja (tabela 6). O_C komponenta se, kod uzoraka sintetisanih u toku 20 h, za razliku od BVO_20h, ne javlja nakon dopiranja bakrom. Takođe, odnos O_{OH}/O_L opada sa porastom koncentracije Cu, što ukazuje na smanjenje broja kiseoničnih vakancija (slika 21) [128], [129].

XPS spektri Cu 2p stanja sastoje se od maksimuma koji potiču od Cu 2p_{3/2} i Cu 2p_{1/2} čija svojstva zavise od faznog sastava. Rezultati pokazuju da je kod M uzoraka bakar prisutan samo u obliku Cu⁺, dok je za T fazu karakteristično prisustvo i Cu⁺ i Cu²⁺ čija se energija veze razlikuje za ~ 1.5 eV. Uzorci sa dominantnom T fazom (BVO_Cu_5%_8h i BVO_Cu_1%_20h) imaju dominantan Cu²⁺ maksimum (slika 20), dok kod uzoraka sa mešanim faznim sastavom, BVO_Cu_2.5%_20h i BVO_Cu_5%_20h, dominira Cu⁺ maksimum zbog većeg učešća M faze. Na ~ 940 eV javlja se širok satelitski maksimum.

Slično, u literaturi, Gao (Gao) i saradnici su hidrotermalno sintetisali T Cu-dopiran BVO i pokazali da je bakar prisutan u obliku Cu²⁺ [111]. Objasnili su da, zbog manjeg radijusa bakra (0,0730 nm) u poređenju sa ostalim komponentama BVO, Cu nije ugrađen u rešetku BVO-a, već je dispergovan na površini u obliku CuO. Takođe, Baktiarnija (*Bakhtiarnia*) i saradnici su dokazali prisustvo i Cu⁺ i Cu²⁺ u XPS spektrima tankih filmova BVO dopiranih bakrom [130]. Njihovi Cu 2p spektri su sadržali tri maksimuma na 232, 234 i 235 eV, koji su pripisani Cu⁺ i Cu²⁺ iz oksida i hidroksida, redom. Oni su pokazali da, kada se povećava koncentracija dopanta, količina Cu²⁺ raste u odnosu na Cu⁺. Takođe su zabeležili porast koncentracije V⁴⁺ sa povećanjem koncentracije bakra.



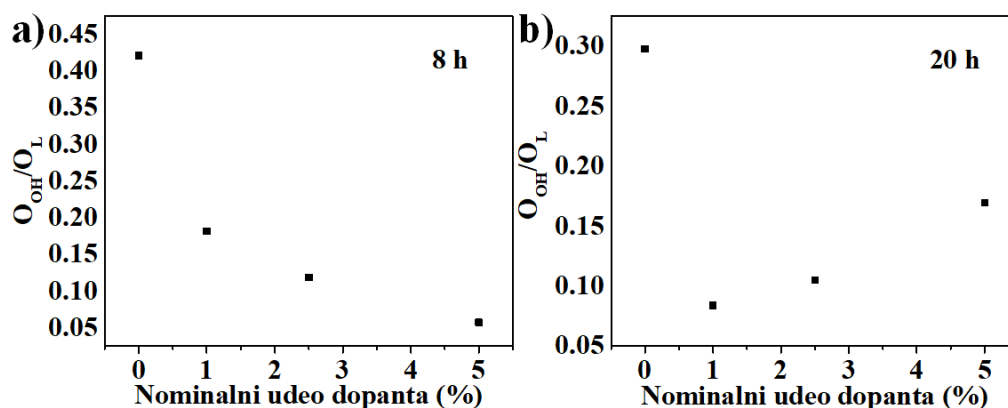
Slika 20. XPS spektri a) početnog i b) 1%, c) 2,5%, d) 5% Cu-dopiranog BVO solvotermalno sintetisanog tokom I) 8 h i II) 20 h

Tabela 6. Energije veze (E_B) i FWHM O 1s stanja za Cu-, Mo- and W-dopiran BVO dobijeni XPS analizom.

		O _L		O _{OH}		O _C	
	Uzorak	E_B (eV)	FWHM (eV)	E_B (eV)	FWHM (eV)	E_B (eV)	FWHM (eV)
BVO	BVO_8h	529,5	1,16	530,4	1,95	/	/
	BVO_20h	529,6	1,08	531,3	2,48	532,9	1,38
Cu-dopiran BVO	BVO_Cu_1%_8h	529,6	1,04	530,5	2,25	/	/
	BVO_Cu_2,5%_8h	529,4	1,33	530,4	1,93	/	/
	BVO_Cu_5%_8h	529,7	1,28	530,5	1,22	/	/
	BVO_Cu_1%_20h	530,1	1,17	531,7	1,36	/	/
	BVO_Cu_2,5%_20h	529,7	1,26	531,5	1,60	/	/
	BVO_Cu_5%_20h	529,7	1,01	531,2	1,84	/	/
Mo-dopiran BVO	BVO_Mo_1%_8h	529,5	1,19	530,9	0,96	532,2	1,24
	BVO_Mo_2,5%_8h	529,6	1,05	531,1	1,67	532,7	1,68
	BVO_Mo_5%_8h	529,6	1,04	530,9	1,13	532,0	1,77
	BVO_Mo_1%_20h	529,5	1,02	531,1	1,68	532,4	0,91
	BVO_Mo_2,5%_20h	529,6	1,03	531,1	1,47	/	/
	BVO_Mo_5%_20h	529,6	1,17	531,2	1,24	532,2	1,49
W-dopiran BVO	BVO_W_1%_8h	529,9	1,25	531,5	1,72	/	/
	BVO_W_2,5%_8h	529,5	1,20	531,0	1,58	532,7	1,62
	BVO_W_5%_8h	529,5	1,08	530,9	1,58	532,1	1,14
	BVO_W_1%_20h	529,8	1,05	531,2	1,68	/	/
	BVO_W_2,5%_20h	529,6	1,15	531,1	1,11	532,1	1,53
	BVO_W_5%_20h	529,6	1,13	531,5	1,97	/	/

Tabela 7. Energije veze (E_B) i FWHM stanja dopanata (Cu 2p, Mo 3d i W 4f) za Cu-, Mo- i W-dopiran BVO dobijeni XPS analizom.

Sample		E _B (eV)		FWHM (eV)		E _B (eV)		FWHM (eV)	
		Cu 2p _{1/2}				Cu 2p _{3/2}			
Cu-dopiran BVO	BVO_Cu_1%_8h	952,4		1,84		932,5		2,17	
	BVO_Cu_2,5%_8h	952,2		1,95		932,2		2,24	
	BVO_Cu_5%_8h	952,2 Cu ⁺	953,9 Cu ²⁺	2,78	2,08	932,3 Cu ⁺	934,0 Cu ²⁺	2,24	1,71
	BVO_Cu_1%_20h	952,7 Cu ⁺	954,1 Cu ²⁺	1,59	1,34	932,8 Cu ⁺	934,2 Cu ²⁺	2,08	1,83
	BVO_Cu_2,5%_20h	952,3 Cu ⁺	954,1 Cu ²⁺	2,21	1,38	932,5 Cu ⁺	934,3 Cu ²⁺	1,84	1,52
	BVO_Cu_5%_20h	952,1 Cu ⁺	954,1 Cu ²⁺	2,39	2,21	932,5 Cu ⁺	934,5 Cu ²⁺	2,35	1,88
		Mo 3d _{3/2}				Mo 3d _{5/2}			
Mo-dopiran BVO	BVO_Mo_1%_8h	234,8		1,28		231,5		1,57	
	BVO_Mo_2,5%_8h	234,9		1,26		231,8		1,39	
	BVO_Mo_5%_8h	235,1		1,28		232,0		1,54	
	BVO_Mo_1%_20h	235,0		1,44		231,8		1,63	
	BVO_Mo_2,5%_20h	234,8		1,02		231,9		1,35	
	BVO_Mo_5%_20h	235,0		1,48		231,9		1,53	
		W 4f _{5/2}				W 4f _{7/2}			
W-dopiran BVO	BVO_W_1%_8h	37,1		0,96		35,4		1,77	
	BVO_W_2,5%_8h	37,1		1,42		35,0		1,35	
	BVO_W_5%_8h	37,1		1,86		35,0		2,17	
	BVO_W_1%_20h	37,1		1,06		35,1		1,28	
	BVO_W_2,5%_20h	37,2		1,30		35,2		1,55	
	BVO_W_5%_20h	37,2		0,99		35,1		1,01	



Slika 21. Zavisnost O_{OH}/O_{OL} od nominalnog udela dopanta kod Cu-dopiranih uzoraka solvotermalno sintetisanih tokom a) 8 h i b) 20 h.

4.1.2.4. Analiza optičkih svojstava

Optička svojstva uzoraka dopiranih bakrom, solvotermalno sintetisanih u trajanju od 8 h i 20 h, analizirana su UV-Vis DRS i PL spektroskopijom. Na osnovu prethodnih analiza može se zaključiti da uzorci sintetisani tokom 20 h, dopirani bakrom, pokazuju najraznovrsniji fazni sastav. Ovo se potvrđuje DRS spektrima (slika 22a), gde su uzorci sa mešanim fazama pokazali dva, a uzorci sa jednom fazom pokazali jedan optički prelaz koji odgovara prelazu elektrona između granica valentne i provodne trake poluprovodnika. Valentna traka M BVO-a uglavnom se sastoji od Bi 6s, Bi 6p i O 2p orbitala, uz blagi doprinos V 3d, dok se provodna traka uglavnom sastoji od V 3d orbitala, uz prisustvo Bi 6p i O 2p [131].

S druge strane, valentna traka T BVO-a sastoji se od Bi 6p i O 2p orbitala, bez značajnog prisustva Bi 6s, što dovodi do uže valentne trake i većeg energetskog procepa nego kod M faze [132]. Energetski procepi (slika 22b) svih uzorka su izračunati koristeći Kubelka-Munk metodu [98]. Detaljan postupak izračunavanja može se pronaći u eksperimentalnom delu disertacije. U literaturi nije jasno definisano da li je energetski procep direktan [131], [133], [134], [135] ili indirektan [136], [137], [138], [139]. To je posledica nekoliko faktora, kao što su: složena kristalna struktura BVO, zbog koje različiti teorijski modeli daju različite rezultate; takođe, priroda energetskog procepa je vrlo osetljiva na eksperimentalne uslove kao što su metoda sinteze, nečistoće, defekti, stanja na površini itd.; osim eksperimentalnih uslova, na svojstva energetskog procepa mogu uticati i spoljašnji faktori, poput temperature, naprezanja, dopiranja itd. [137], [140].

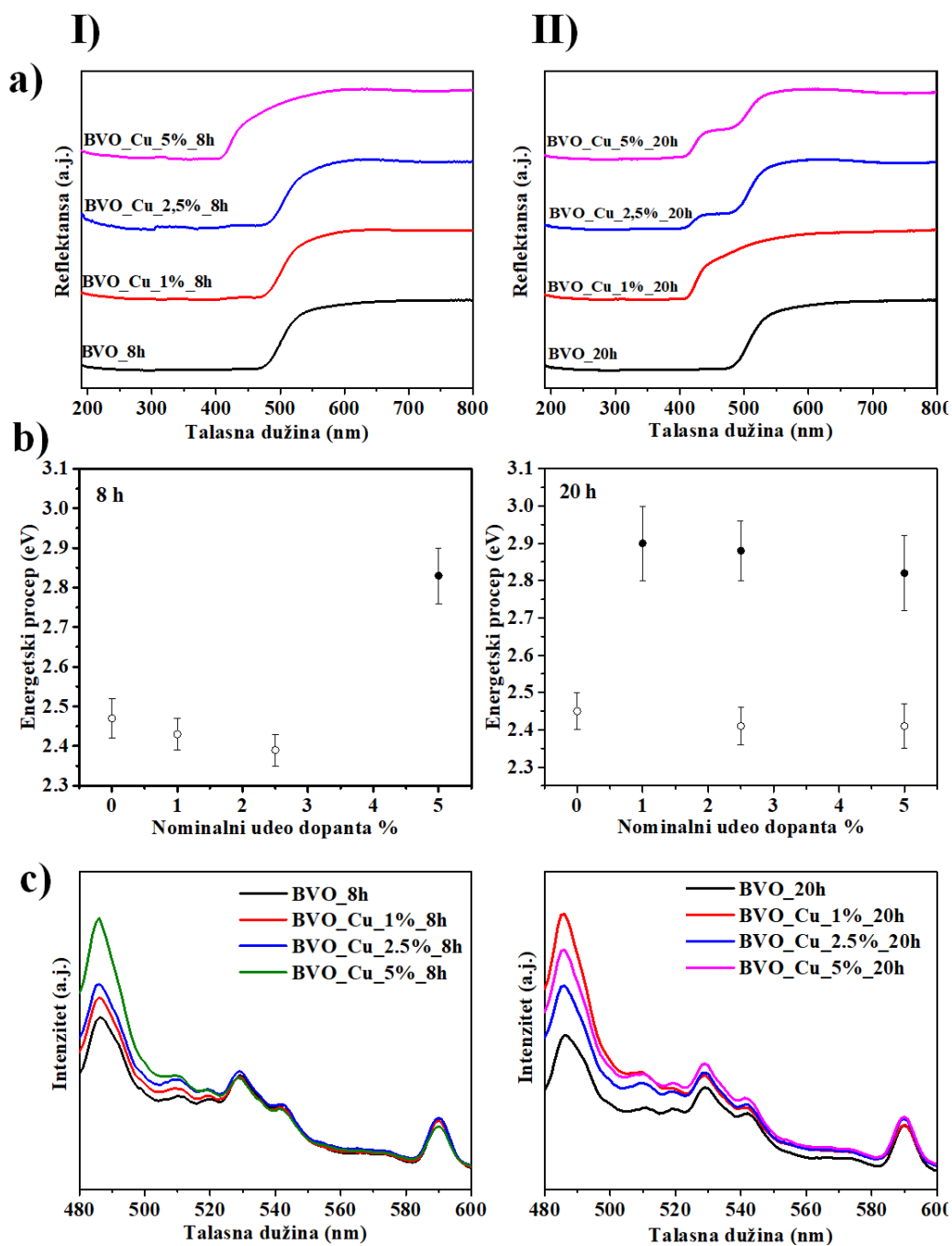
Na osnovu eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da energetski procep značajno zavisi od faznog sastava materijala. Uzorci koji se sastoje od M faze imaju manje energetske procepe (2,35–2,52 eV), dok su kod uzoraka sa dominantnom T fazom u oblasti 2,8–3 eV.

U literaturi, opšti trend koji prati povećanje koncentracije bakra je smanjenje energetskog procepa BVO-a. Dopiranje bakrom omogućava formiranje akceptorskih energetskih nivoa neposredno iznad maksimuma valentne trake, što dovodi do hibridizacije Cu 3d energetskih nivoa sa O 2p, čime se smanjuje energetski procep [74]. Dobijeni rezultati su u skladu sa ovim fenomenom, uz dodatak greške merenja, što nije slučaj sa većinom rezultata iz literature.

Nadalje, optička svojstva ispitivana su PL spektroskopijom (slika 22c). Spektri svih pripremljenih uzoraka zabeleženi su pod istim uslovima i pokazali su intenzivan maksimum na 486 nm, koji odgovara prelazu nosilaca naelektrisanja između vrha provodne zone i dna valentne zone [131], [141]. Četiri manje intenzivna maksimuma na 510, 520, 530 i 543 nm verovatno su posledica relaksacije nosilaca naelektrisanja u stanjima unutar energetskog procepa [142]. Intenzitet maksimuma može pružiti uvid u stepen razdvajanja elektrona i

šupljina, a u literaturi M uzorci generalno pokazuju niži intenzitete PL maksimuma u poređenju sa T uzorcima [87], [143], [144].

Dobijeni rezultati ukazuju na to da se pozicija PL maksimuma ne može povezati sa faznim sastavom. Sa druge strane M uzorci pokazali niže intenzitete maksimuma u poređenju sa T. Takođe, među M uzorcima, primećeno je da su nedopirani materijali pokazali najveći stepen razdvajanja nosilaca naelektrisanja. Poređenjem sa rezultatima XPS analize, gde su nedopirani uzorci pokazali značajno veću koncentraciju O_{OH} od uzorka dopiranih Cu, ovo suzbijanje rekombinacije nosilaca naelektrisanja se može pripisati visokoj koncentraciji kiseoničnih vakancija. Vang (*Wang*) i saradnici su pokazali da povećanje koncentracije bakra smanjuje PL signal do minimalne vrednosti koja odgovara 1,5% Cu^{2+} , nakon čega signal počinje da raste [75].

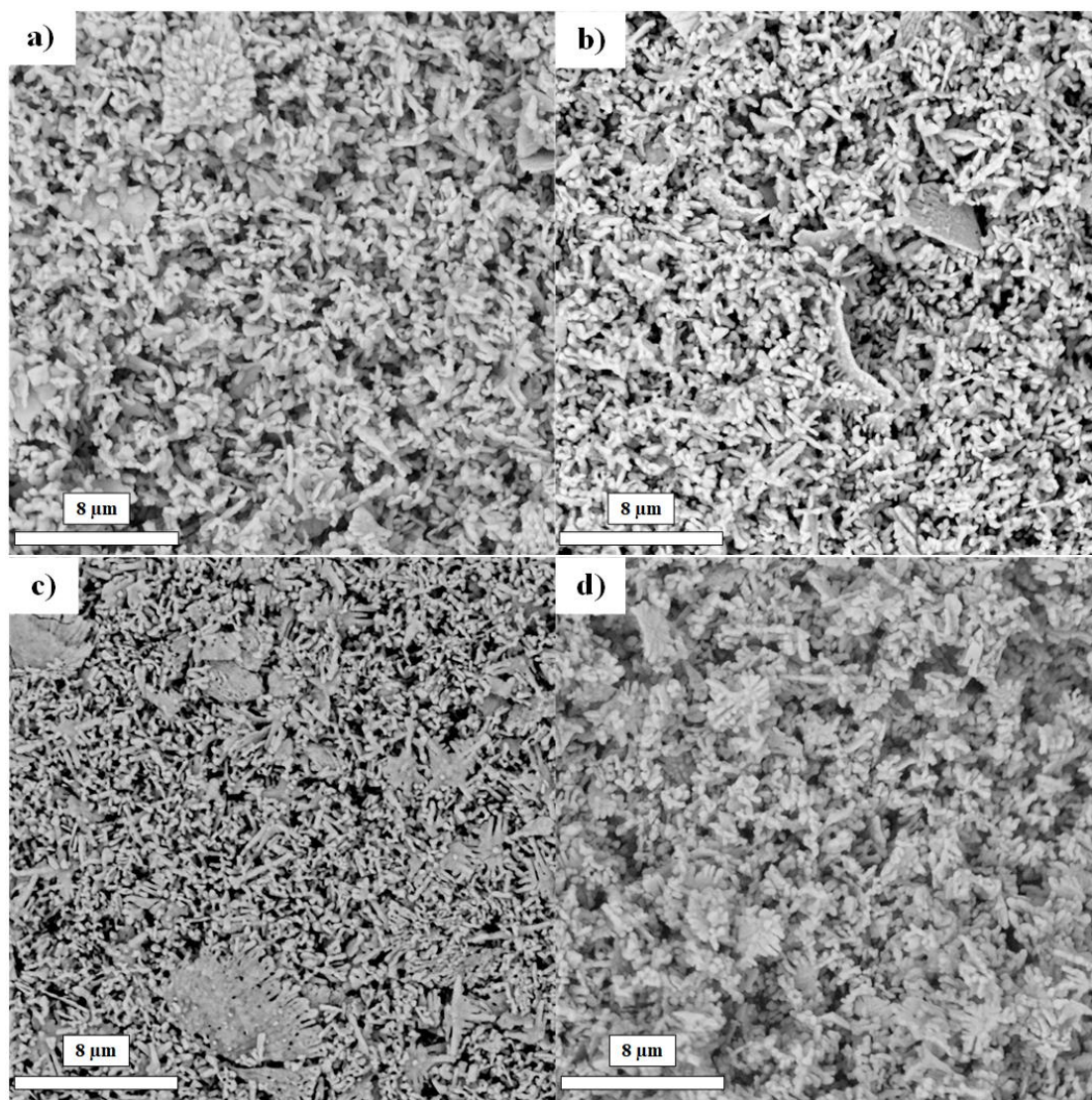


Slika 22. a) DRS spektri; b) Energetski procepi i c) PL spektri nedopiranih i Cu-dopiranih prahova solvotermalno sintetisanih tokom I) 8 h II) 20 h

4.1.3. BVO dopiran molibdenom

4.1.3.1. Morfološka i BET analiza

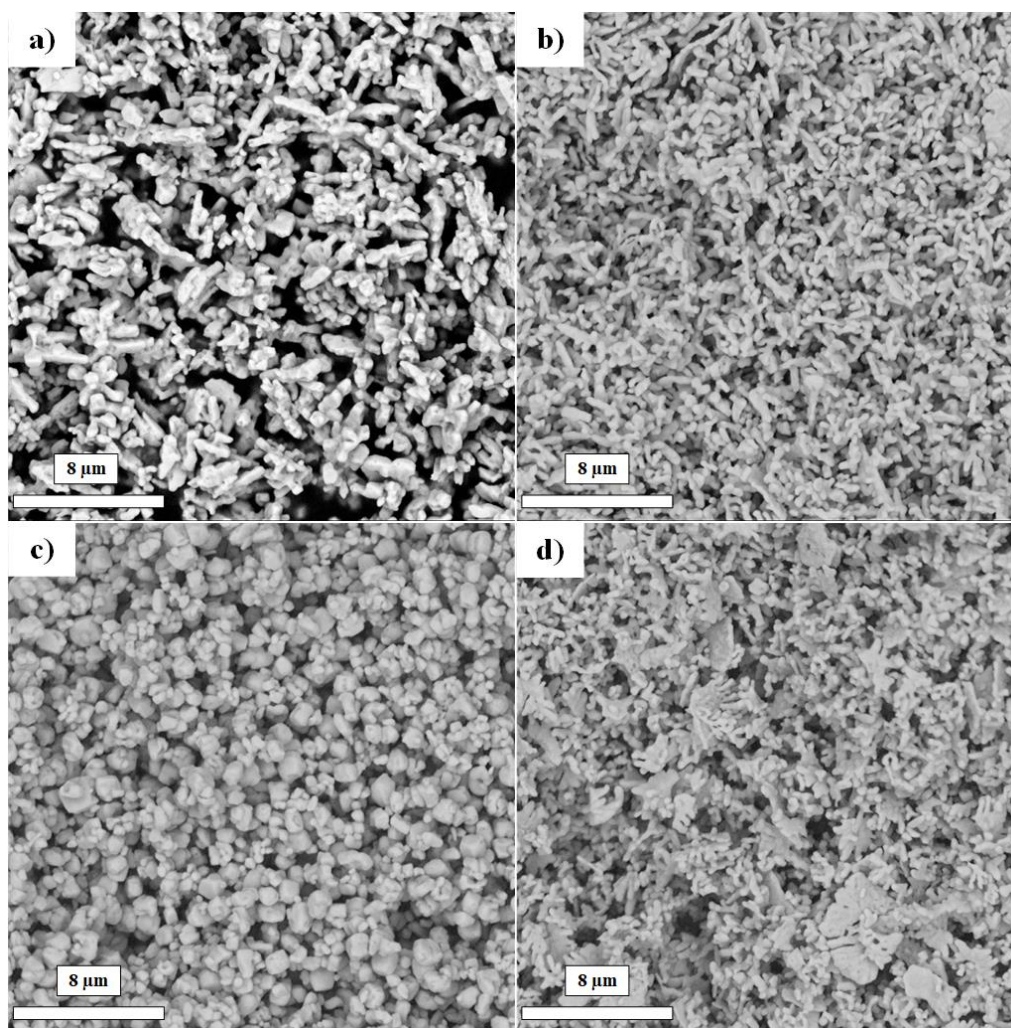
Mikrografi molibdenom dopiranog BVO-a, solvotermalno sintetisanog tokom 8 h i 20 h, dobijeni su korišćenjem SEM i prikazani su na slici 23 i slici 24, redom. Može se zaključiti da morfologija ostaje nepromenjena nakon dopiranja, osim u slučaju uzorka BVO_Mo_2,5%_20h, gde su čestice poprimile prizmatičan oblik sa veličinom čestica od oko 600 nm. Odsustvo sfernih čestica, koje su bile prisutne kod T uzoraka dopiranih bakrom, dobar je pokazatelj postojanja samo M faze.



Slika 23. SEM mikrografi a) nedopiranog i b) 1%, c) 2,5%, d) 5% Mo-dopiranog BVO solvotermalno sintetisanog tokom 8 h.

Dodatno poređenje sa uzorcima dopiranim bakrom može se napraviti na osnovu raznovrsnosti morfologije i njenog uticaja na specifičnu površinu, koja je izračunata

korišćenjem BET metode. Rezultati su prikazani u tabeli 8 i pokazuju da T uzorak, BVO_Cu_5%_8h, sferne morfologije, pokazao najveću BET površinu od $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Nasuprot tome, izdužene kockaste čestice, prisutne kod uzorka BVO_20h, imale su najnižu vrednost specifične površine od $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Prizmatične čestice, prisutni kod uzorka BVO_Mo_2,5%_20h, imali su BET površinu od $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$, što je slično uzorku sa mešanom fazom, BVO_Cu_5%_20h, sa površinom od $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Relativno niske vrednosti specifične površine su u skladu sa podacima iz literature, gde specifična površina BVO-a retko prelaze $10 \text{ m}^2/\text{g}$ [145], [146], [147], [148]. Efekat dopiranja bakrom na BET površinu prahova bizmut vanadata analizirali su Vang (*Wang*) i saradnici, koji su pokazali da se površina povećava nakon dopiranja sa 2 mol% Cu, sa $4,34 \text{ m}^2/\text{g}$ na $6,52 \text{ m}^2/\text{g}$, pri čemu je prvi uzorak posedovao cvetnu morfologiju, dok je drugi imao morfologiju nalik čauri [112].



Slika 24. SEM mikrofotografije a) nedopiranog i b) 1%, c) 2,5%, d) 5% Mo-dopiranog BVO solvotermalno sintetisanog tokom 20 h.

Slično ovim rezultatima, Tekin (*Tekin*) i saradnici, su hidrotermalno sintetisali 1 wt% Mo-dopiran BVO koji je imao izduženu četvrtastu morfologiju sa veličinom čestica od oko $2 \mu\text{m}$ [149]. Takođe, sol-gel sinteza BVO-a dopiranog sa 2 wt.% Mo, koju su sproveli Merupo (*Merupo*) i saradnici, pokazala je sličnu prizmatičnu morfologiju kao kod uzorka BVO_Mo_2,5%_20h [103]. Sa druge strane, Ivase (*Iwase*) i saradnici sintetisali su Mo-dopirani BVO (0.1 at% i 1 at%) mešanjem Bi_2O_3 i Mo-dopiranih V_2O_5 prahova u rastvoru

sirćetne kiseline na 343 K tokom 24 h, nakon čega je usledilo žarenje na 673 K i 873 K tokom 5 h na vazduhu [102]. Pokazali su da temperatura žarenja igra značajnu ulogu u veličini i obliku čestica, pri čemu se veličina čestica povećala pet puta nakon povećanja temperature sa 673 K na 873 K, dok dopiranje nije imalo veliki uticaj na morfologiju.

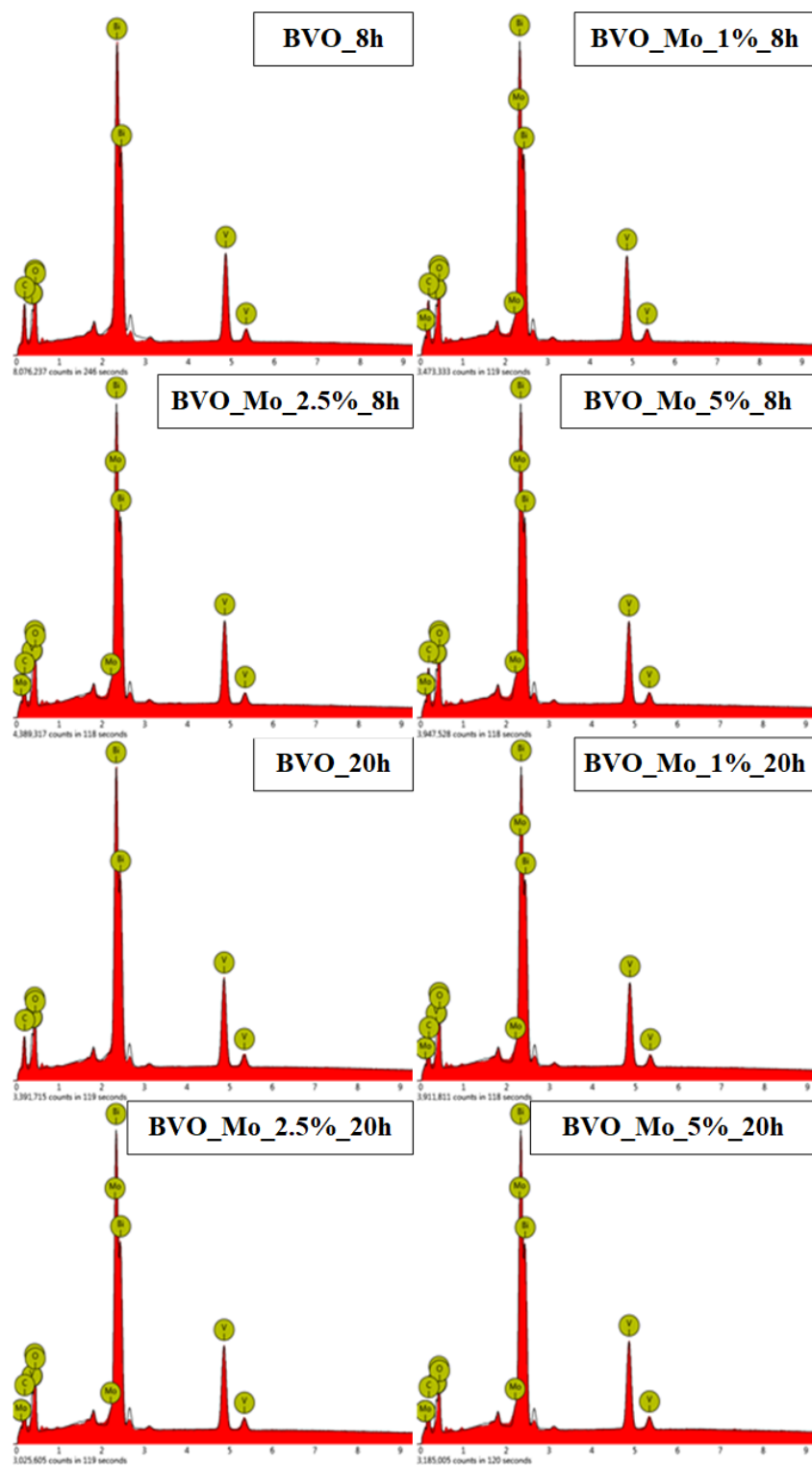
EDS spektri, atomske koncentracije i rezultati linijskog EDS mapiranja Mo-dopiranih uzoraka prikazani su na slici 25, slici 26 i u tabeli 4. Rezultati su u skladu sa *ICP* merenjima i pokazuju povećanje sadržaja Mo sa porastom nominalnog dopiranja, kao i homogenu raspodelu svih elemenata.

Tabela 8. Specifična površina dobijena korišćenjem BET metode.

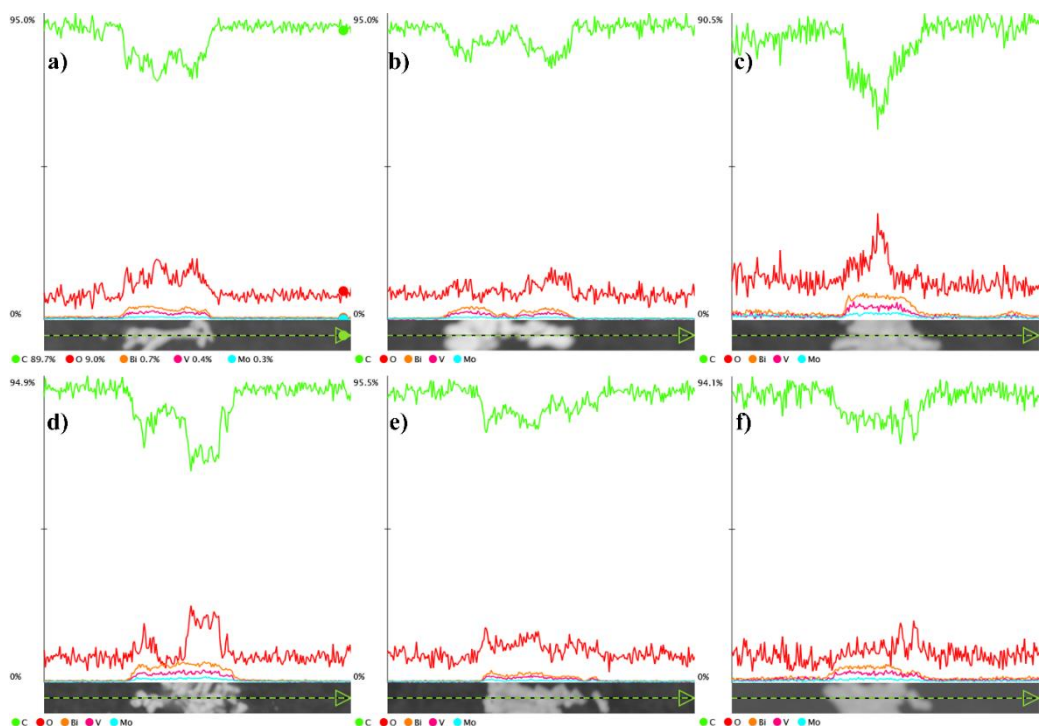
Uzorak	Specifična površina (m ² /g)
BVO_20 h	0,3
BVO_Mo_2,5%_20 h	1,2
BVO_Cu 5%_8 h	2,6
BVO_Cu 5%_20 h	1,1

4.1.3.2. Analiza ramanskom spektroskopijom

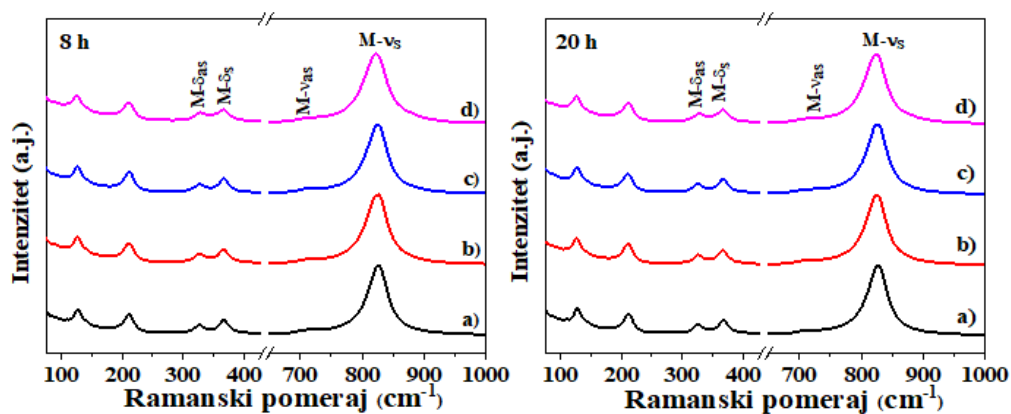
Ramanski spektri Mo-dopiranog BVO-a, solvothermalno sintetisanog tokom 8 h i 20 h, prikazani su na slici 27. Svi uzorci su pokazali karakteristične trake M faze. Dobijene vrednosti FWHM-a pokazale su trend povećanja sa porastom količine dopanta za uzorke sintetisane tokom 20 h, dok su uzorci sintetisani tokom 8 h pokazali povećanje FWHM-a nakon dopiranja bez korelacije sa nominalnim udelom dopanta (tabela 5). Slični rezultati su dobijeni u drugim studijama koje su se bavile Mo-dopiranim BVO [71], [103], [149]. Navedene promene su pripisane novonastaloj strukturnoj distorziji i simetriji VO₄ tetraedra nakon supstitucije vanadijuma molibdenom [116].



Slika 25. EDS spektri Mo-dopiranih uzoraka solvotermalno sintetisanih tokom 8 h i 20 h.



Slika 26. Linijski EDS spektri a) BVO_Mo_1%_8h, b) BVO_Mo_2.5%_8h, c) BVO_Mo_5%_8h, d) BVO_Mo_1%_20h, e) BVO_Mo_2.5%_20h, f) BVO_Mo_5%_20h;



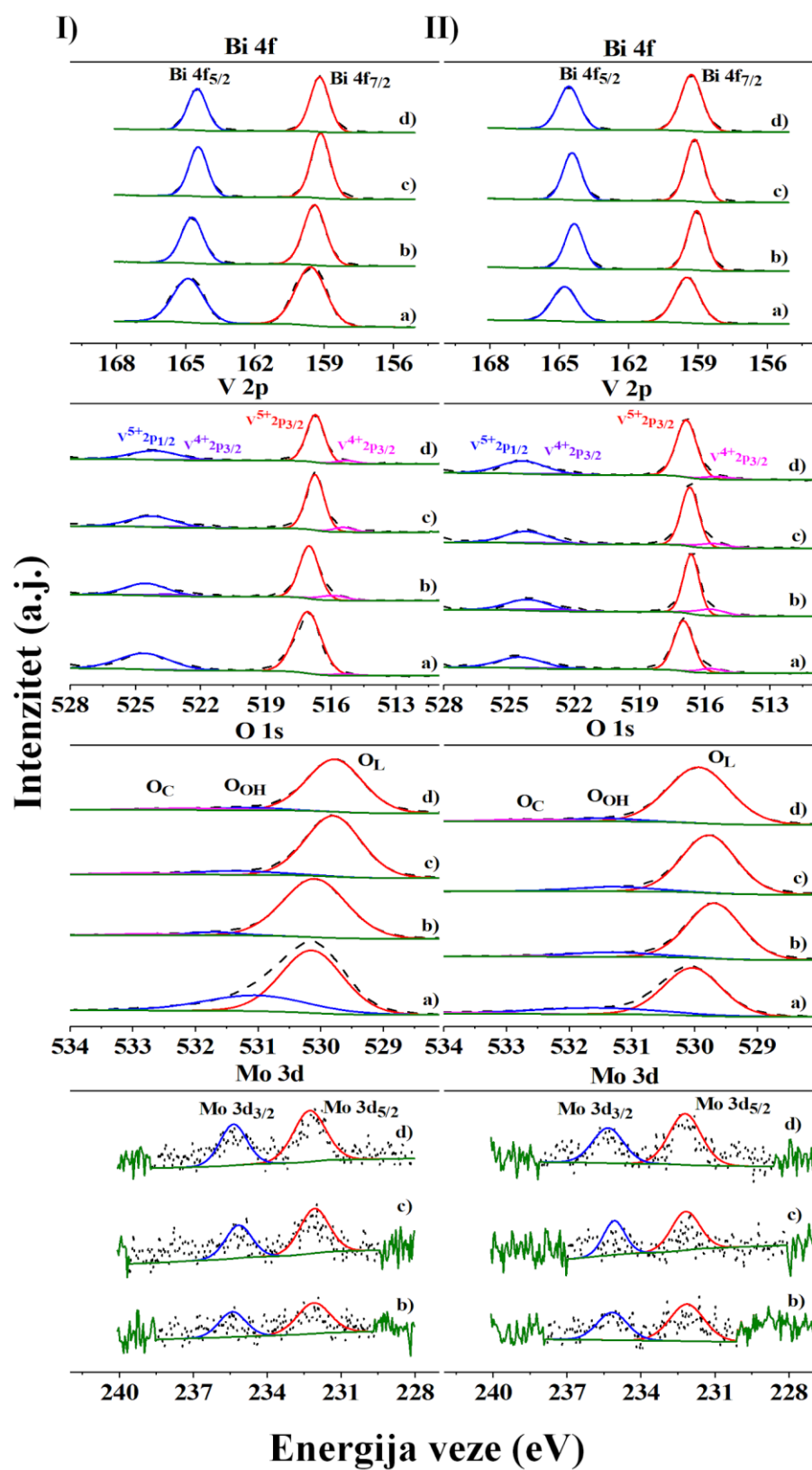
Slika 27. Ramanski spektri a) nedopiranog i b) 1%, c) 2,5%, d) 5% Mo-dopiranih uzoraka solvotermalno sintetisanih tokom 8 h (levo) i 20 h (desno). M označava trake koje potiču od monoklinične šelitne faze.

4.1.3.3. Analiza površinske hemije

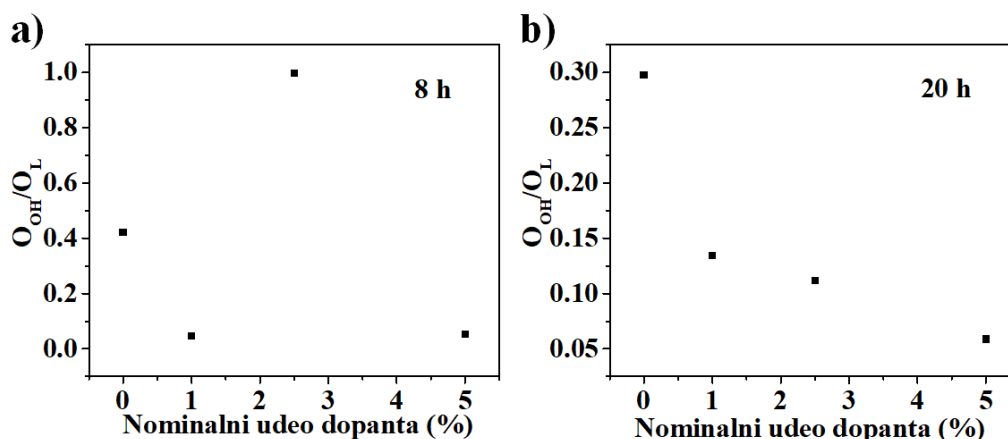
Rezultati XPS analize Mo-dopiranih BVO prahova, solvotermalno sintetisanih tokom 8 h i 20 h, prikazani su na slici 28. Dekonvoluirani maksimumi koji potiču od V 2p_{3/2} (~ 517 eV) i V 2p_{1/2} (~ 524 eV) pokazali su prisustvo vanadijuma u dva oksidaciona stanja, V⁵⁺ i V⁴⁺. Spektri visoke rezolucije Mo 3d stanja potvrdili su spin-orbitno cepanje na Mo 3d_{5/2} i Mo 3d_{7/2} sa pozicijama maksimuma na ~ 232 eV i ~ 235 eV (tabela 7), što ukazuje na prisustvo šestovalentnog molibdena, Mo⁶⁺. Primećena su zanemarljiva pomeranja maksimuma koji potiču Bi 4f, V 2p i Mo 3d, koja nisu povezana sa dopiranjem. O 1s spektri sadrže signale koji se mogu pripisati O_L, O_{OH} i O_C. Odnos između O_{OH} i O_L može poslužiti kao dobar pokazatelj uvedenih defekata u strukturu nakon dopiranja [15, 16]. Kao i kod Cu-dopiranih uzoraka, slika 29 pokazuje da se koncentracija O_{OH} smanjuje nakon dopiranja, osim kod uzorka BVO_Mo_2,5%_8h, koji je pokazao najveću količinu O_{OH} od svih analiziranih uzoraka. Takođe, u poređenju sa drugim dopantima, Mo-dopirani prahovi su pokazali prisustvo O_C u O 1s spektrima za svaki uzorak osim za BVO_Mo_2,5%_20h. Ovo se može objasniti činjenicom da zamena V sa Mo dovodi do pojačane adsorpcije molekula vode na površini BVO-a, kako su ranije izvestili Ding (*Ding*) i saradnici [105]. Podaci iz literature su pokazali slične rezultate. Jao (*Yao*) i saradnici su sintetisali Mo-dopirani BVO pri različitim koncentracijama dopiranja, od 2 at% do 10 at%, i pokazali da je molibden prisutan u obliku Mo⁶⁺ uz niske koncentracije Mo⁵⁺ [150]. Caj (*Tsay*) i saradnici su hidrotermalno sintetisali Mo-BVO i pokazali da je nakon dopiranja prisutan značajan porast kiseoničnih vakancija. Takođe su pokazali da su se nakon dopiranja maksimumi koji potiču od Bi, V i O pomerili ka nižim vrednostima energije veze [71].

4.1.3.4. Analiza optičkih svojstava

Na slici 30a prikazani su DRS rezultati Mo-dopiranog BVO-a solvotermalno sintetisanog tokom 8 h i 20 h. Kod svih uzoraka je zabeležen jedan optički prelaz, što je pokazatelj postojanja jednofaznog sistema, u ovom slučaju M. Energetski procepi (slika 30b) izračunati su na isti način kao i za Cu-dopirane uzorke, prema postupku datom eksperimentalnom delu. Vrednosti su bile u rasponu od 2,4 eV do 2,5 eV. U poređenju sa nedopiranim BVO-om, energetski procep se smanjuje nakon dopiranja, slično kao kod Cu-dopiranog BVO-a. Uzorci solvotermalno sintetisani tokom 8 h pokazali su postepeni pad vrednosti energetskog opsega, dok su uzorci sintetisani tokom 20 h pokazali da početno dopiranje dovodi do smanjenja energetskog procepa, pri čemu je uzorak BVO_Mo_2,5%_20h imao minimalnu vrednost, nakon čega je energetski procep ponovo počeo da raste. Ding (*Ding*) i saradnici su pokazali da, kada je molibden supstituiše vanadijum, formiraju se Mo 4d stanja blizu granice valentne trake, pri čemu dolazi do formiranja veze između Mo 4d i O 2p koja može biti vezujuće i antivezujuće prirode [105]. Ostali podaci iz literature o energetskim procepima za Mo-dopirane BVO prahove su u skladu sa dobijenim rezultatima, sa vrednostima u rasponu od 2,35 do 2,55 eV [71], [102], [103], [110].



Slika 28. XPS spektri a) nedopiranih i b) 1%, c) 2,5%, d) 5% Mo-dopiranih uzoraka solvotermalno sintetisanih tokom I) 8 h i II) 20 h



Slika 29. Zavisnost O_{OH}/O_{OL} od nominalnog udela dopanta kod Mo-dopiranih uzoraka solvotermalno sintetisanih tokom a) 8 h i b) 20 h.

PL spektri Mo-dopiranog BVO-a, solvotermalno sintetisanog tokom 8 h i 20 h prikazani su na slici 30c. Rezultati su slični onima za Cu-dopirane uzorke sa intenzivnim maksimumom na 486 nm i četiri manje intenzivna maksimuma na 510, 520, 530 i 543 nm. Iako su najniže intenzitete i dalje pokazivali nedopirani uzorci, nakon dopiranja Mo stepen razdvajanja nosilaca naelektrisanja je veći poređenju sa Cu-dopiranim BVO-om. Za razliku od rezultata u okviru ovog istraživanja, Tekin (*Tekin*) i saradnici su dobili PL spektre solvotermalno sintetisanog Mo-dopiranog BVO-a, koji su pokazali nekoliko maksimuma u regionu od 250 do 850 nm sa smanjenim intenzitetom nakon dopiranja [149]. Takođe, korišćenjem lasera od 350 nm, Caj (*Tsay*) i saradnici su dobili PL spektre čistog i 2 at.% Mo-dopiranog BVO-a koji su sadržali jedan maksimum čiji se intenzitet smanjio nakon dopiranja [71].

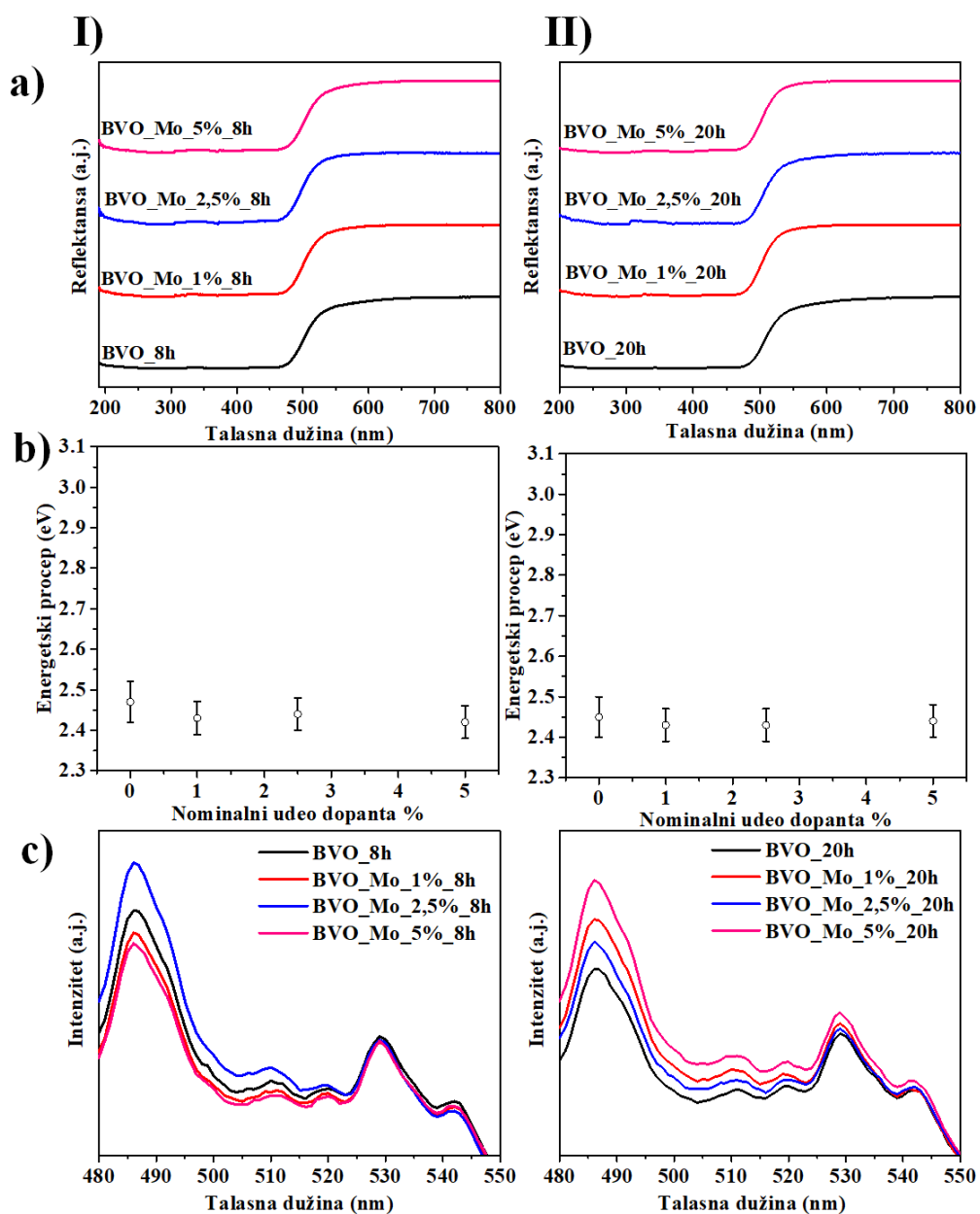
4.1.4. BVO dopiran volframom

4.1.4.1. Morfološka analiza

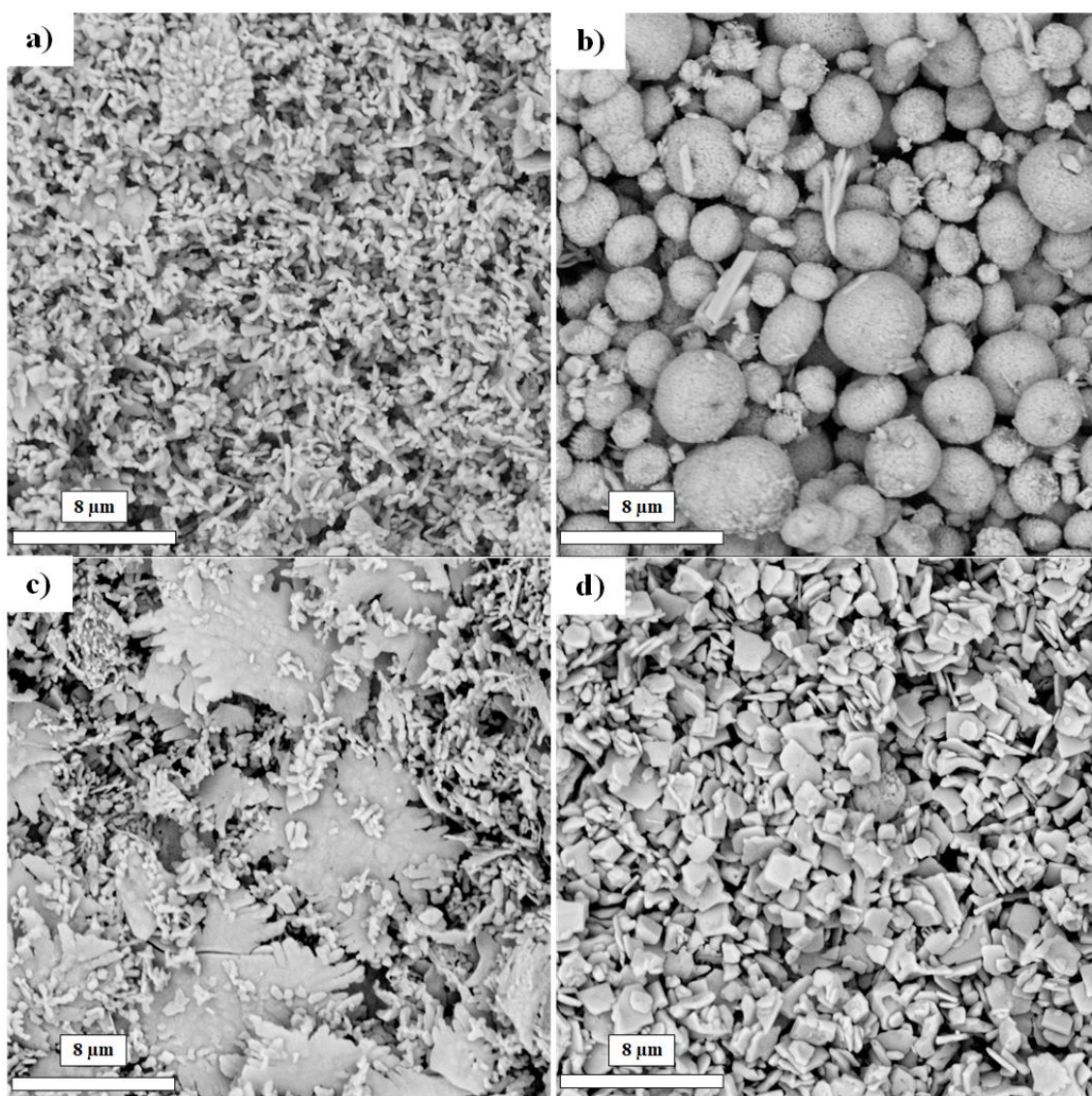
Morfologija i mikrostruktura W-dopiranih BVO-a, solvotermalno sintetisanih tokom 8 h i 20 h prikazani su na slici 31 i slici 32, redom. Dobijeni rezultati su u skladu sa XRD podacima, u smislu da se fazni sastav može koristiti za predviđanje oblika čestica. Uzorak BVO_W_1%_8h, koji je imao dominantnu T fazu, pokazao je karakterističnu sferičnu morfologiju sa veličinom čestica u opsegu od 2-8 μm . Kod mikrografa W-dopiranih uzoraka, koji su pokazali određeni udeo T faze (BVO_W_5%_8h i BVO_W_5%_20h), nisu primećene morfološke karakteristike T faze jer je ona bila prisutna u malim količinama. Uzorak BVO_W_2,5%_8h, koji je pokazao preferentnu orijentaciju duž (040) pravca, prikazao je listoliku morfologiju sa listovima do 10 μm . Što se tiče ostalih M uzoraka, BVO_W_5%_8h je pokazao sličnu prizmatičnu morfologiju kao BVO_Mo_2,5%_20h sa veličinom čestica od ~ 1 μm . Dok je BVO_W_1%_20h zadržao morfologiju nedopiranog BVO-a, uzorci BVO_W_2,5%_20h i BVO_W_5%_20h su pokazali ljuspastu morfologiju sa prosečnom veličinom čestica od ~ 1.5 μm . Slični rezultati su objavljeni od strane Lija (*Li*) i saradnika, koji su sintetisali BVO prahove putem sol-gel metode pri pH=7 i proučavali njihovu efikasnost u razgradnji metilensko plavog [151]. Slični rezultati dobijeni su i od strane Talurija (*Thalluri*) i

saradnika, koji su hidrotermalno sintetisali W-dopirani BVO i dobili listolike strukture čije poreklo može biti povezano sa visokim udelom (040) ravni [60]. Pokazano je da je ovaj tip morfologije veoma koristan za razne PC primene. S druge strane, Lin (*Lin*) i saradnici su uočili listoliku morfologiju kod Ag-dopirani BVO/InVO₄, koji je hidrotermalno sintetisan tokom 12 h ili duže, dok je preferentni rast bio duž (112) pravca [152].

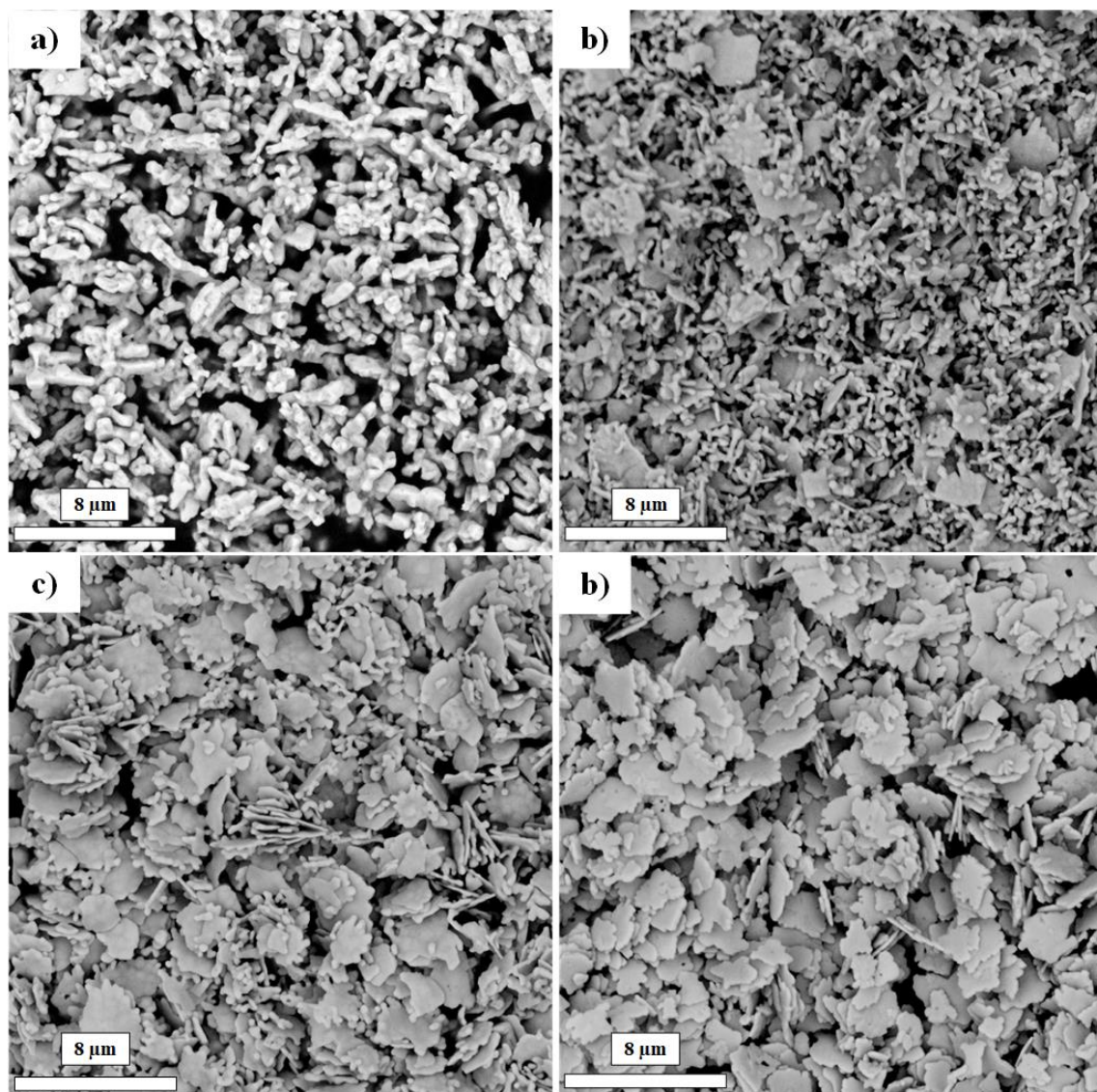
Iz EDS merenja W-dopiranih uzoraka (slika 33 i tabela 4) može se zaključiti da se atomska koncentracija povećala nakon porasta nominalnog dopiranja do vrednosti 4,05% i 3,79% za BVO_W_5%_8h i BVO_W_5%_20h, redom. Takođe, linijsko EDS mapiranje (slika 34) pokazalo je homogen raspored Bi, V, O i W kroz ceo uzorak.



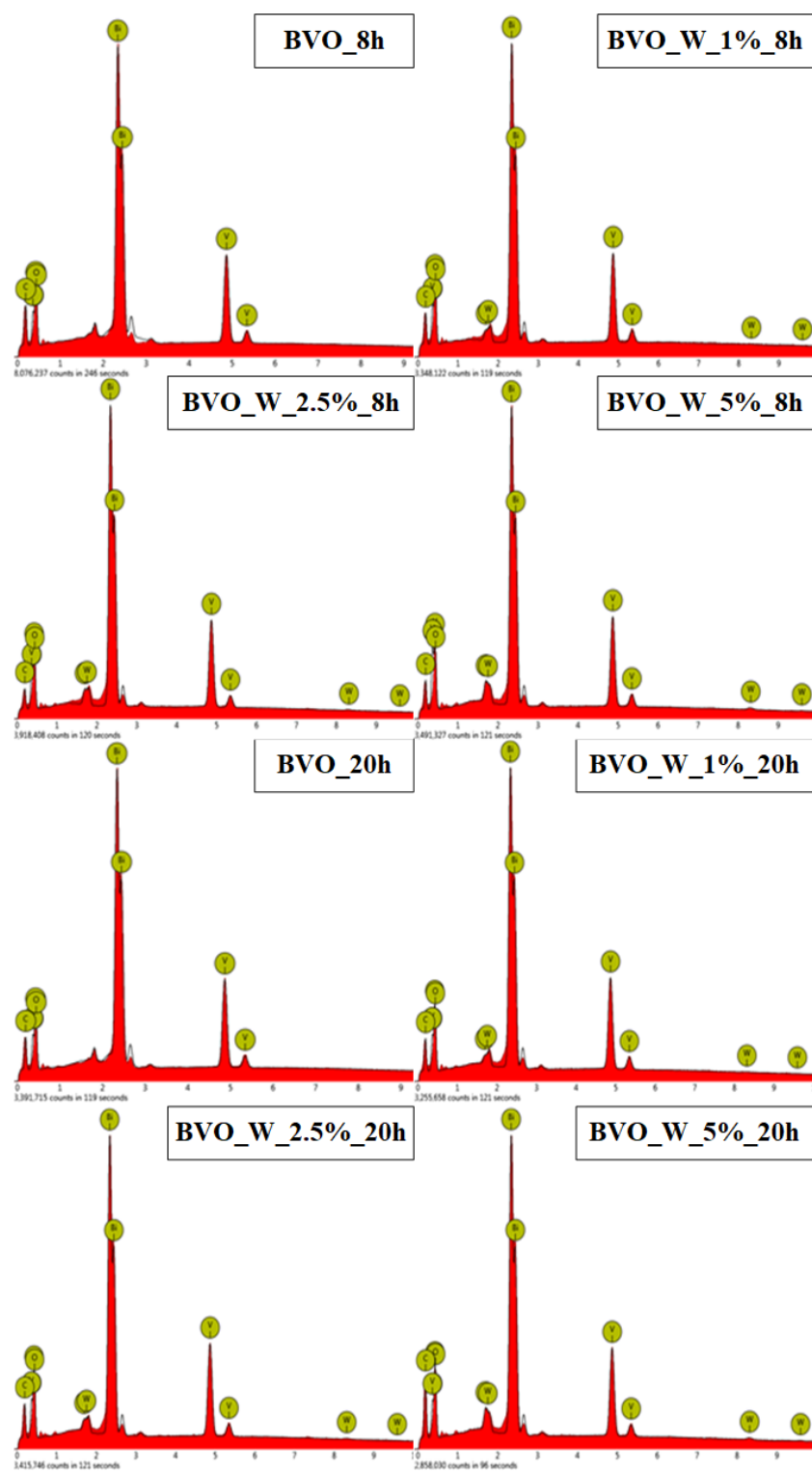
Slika 30. a) DRS spektri; b) Energetski procepi i c) PL spektri nedopiranih i Mo-dopiranih prahova solvotermalno sintetisanih tokom I) 8 h II) 20 h



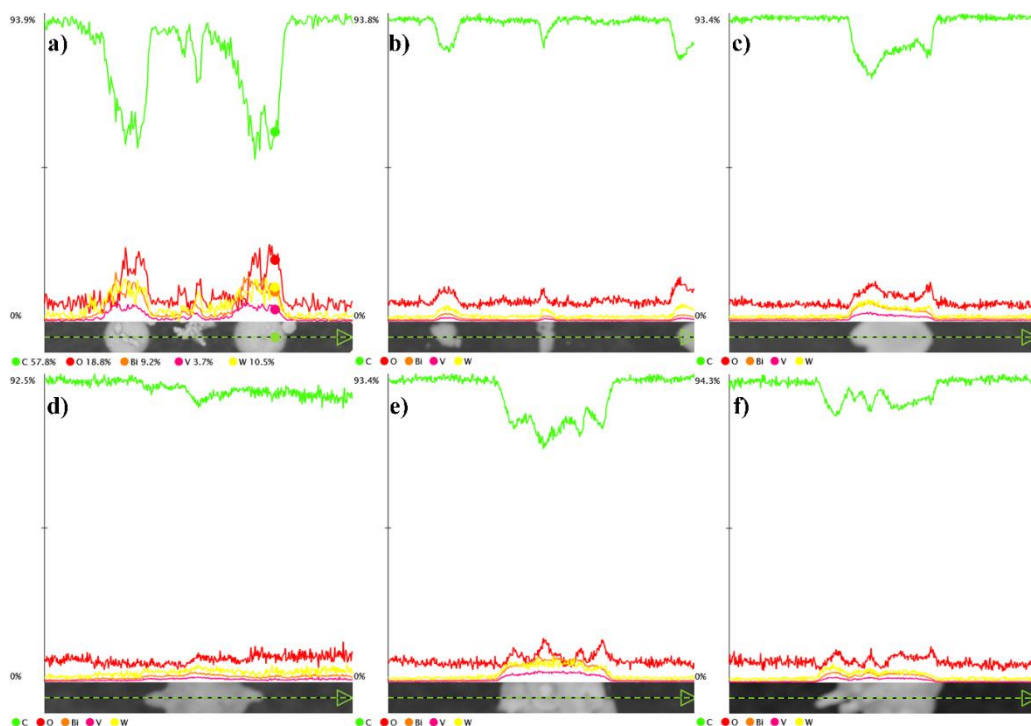
Slika 31. SEM mikrografi a) nedopiranog i b) 1%, c) 2,5%, d) 5% W-dopiranog BVO solvotermalno sintetisanog tokom 8 h.



Slika 32. SEM mikrofotografije a) nedopiranog i b) 1%, c) 2,5%, d) 5% W-dopiranog BVO solvotermalno sintetisanog tokom 20 h.



Slika 33. EDS spektri W-dopiranog BVO solvotermalno sintetisanog tokom 8 h i 20 h

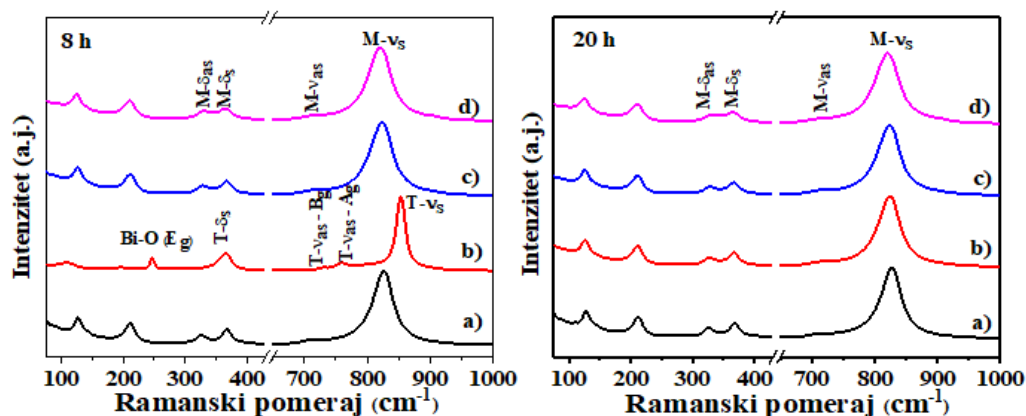


Slika 34. Linijski EDS spektri: a) BVO_W_1%_8h, b) BVO_W_2.5%_8h, c) BVO_W_5%_8h, d) BVO_W_1%_20h, e) BVO_W_2.5%_20h, f) BVO_W_5%_20h;

4.1.4.2. Analiza ramanskom spektroskopijom

Lokalna struktura W-dopiranog BVO-a, solvotermalno sintetisanog tokom 8 h i 20 h analizirana je ramanskom spektroskopijom (slika 35). Rezultati pokazuju da samo uzorak BVO_W_1%_20h, koji poseduje dominantno T fazu, ima drugačiji ramanski spektar u poređenju sa ostalim uzorcima koji su pokazali trake karakteristične za M fazu. Uzorci, koji su XRD analizom pokazali tragove T faze (BVO_W_5%_8h i BVO_W_5%_20h) nisu ispoljili odgovarajuće trake, usled malog udela ove faze.

BVO_W_1%_8h pokazuje značajno uže trake u poređenju sa M uzorcima, što, opet, potvrđuje viši stepen kristalnosti T faze. Takođe, na osnovu povećanja FWHM (tabela 5) sa povećanjem udela dopanta kod M uzoraka, možemo zaključiti da se kristaliničnost smanjuje kako se volfram uvodi u strukturu. Caj (*Tsay*) i saradnici su takođe pokazali da, nakon što je BVO dopiran sa 2 at.% volframa, FWHM simetrične istežuće V-O vibracije raste sa $44,03 \text{ cm}^{-1}$ na $48,37 \text{ cm}^{-1}$, što je slično ovde pokazanim rezultatima [71]. Vreme sinteze nije pokazalo izražen uticaj na navedena svojstva.

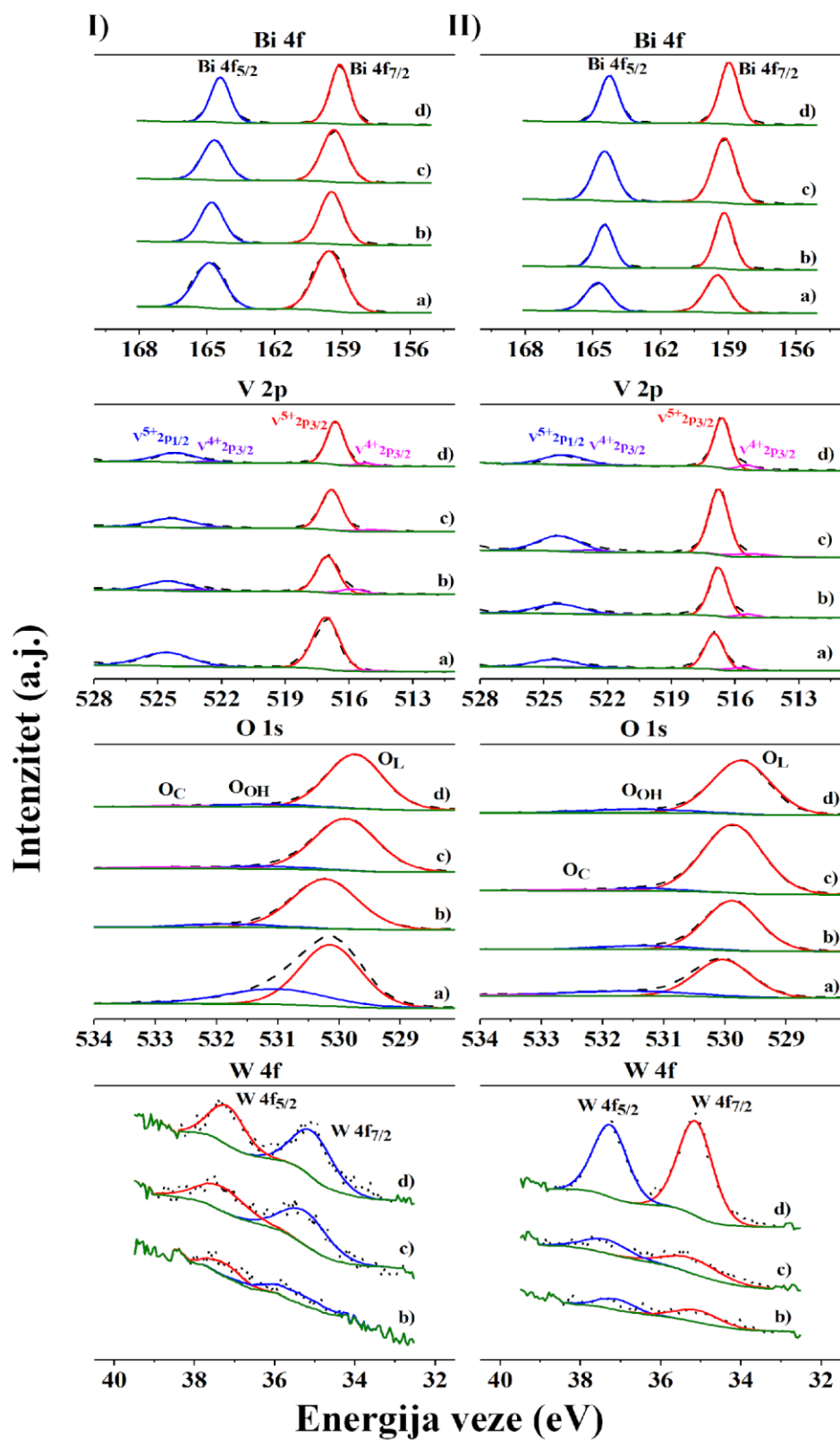


Slika 35. Ramanski spektri a) nedopiranog i b) 1%, c) 2,5%, d) 5% W-dopiranih uzoraka solvotermalno sintetisanih tokom 8 h (levo) i 20 h (desno). M i T označavaju trake koje potiču od monoklinične šelitne i tetragonalne cirkonske faze, redom.

4.1.4.3. Analiza površinske hemije

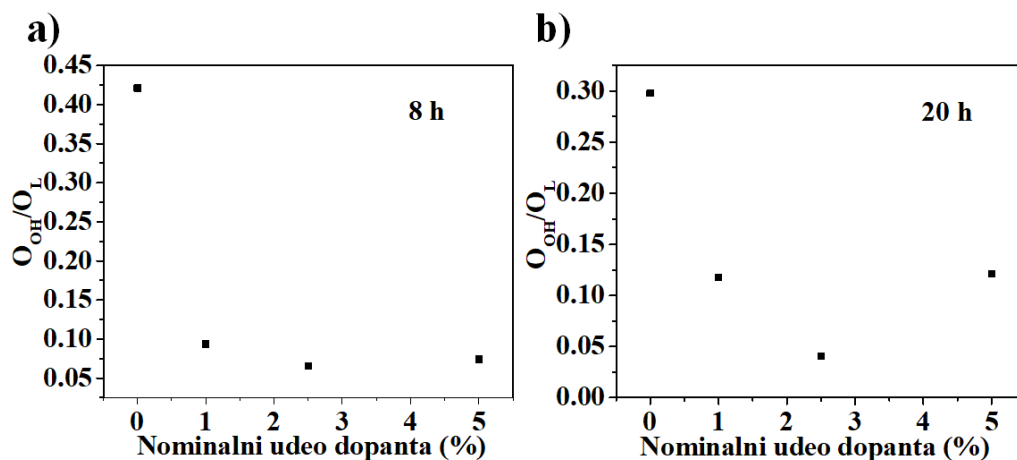
XPS spektri Bi 4f, V 2p, O 1s i W 4f stanja analizirani su kako bi se odredio hemijski sastav površine W-dopiranih BVO uzoraka solvotermalno sintetisanih tokom 8 h i 20 h (slika 36). Spektri Bi 4f stanja, kod svih uzoraka, pokazali su dva maksimuma na oko 160 eV i 165 eV, koji su pripisani Bi 4f_{7/2} i Bi 4f_{5/2}, i potvrdili prisustvo Bi³⁺ oksidacionog stanja bez izraženih pomeranja energija veze i FWHM nakon dopiranja. Dekonvoluisani spektri V 2p_{3/2} i V 2p_{1/2} stanja, koji su locirani na ~ 517 eV i ~ 524 eV, ukazali su na postojanje V⁵⁺ i V⁴⁺ i pokazali zanemarljivo pomeranje energija veze nakon dopiranja. O 1s spektri visoke rezolucije, pokazali su da kiseonik postoji u tri prethodno pomenuta oblika (O_L, O_{OH}, O_C). Smanjenje koncentracije O_{OH} u odnosu na O_L ponovo je pokazatelj smanjenog broja kiseoničnih vakancija nakon dopiranja (slika 37). Ovi rezultati su zanimljivi, uzimajući u obzir da u literaturi broj kiseoničnih vakancija obično raste nakon dopiranja volframom [71], [153]. W 4f se sastoji iz W 4f_{7/2} i W 4f_{5/2}, koji su locirani na ~ 35 eV i ~ 37 eV, i reflektuju prisustvo W⁶⁺. Nije bilo pomeranja pozicija W 4f maksimuma sa povećanjem koncentracije dopanta.

U literaturi, može se pronaći da se volfram na površini BVO-a dominantno nalazi u oksidacionom stanju W⁶⁺, pri čemu stanja W 4f, kao i Bi 4f, V 2p i O 1s, pokazuju minimalna ili nikakva pomeranja u energiji veze nakon supstitucije vanadijuma volframom [154], [155], [156], [157]. Pentavalentni volfram u W-dopiranom BVO-u je takođe zabeležen od strane Šana (*Shan*) i saradnika, gde su W 4f_{7/2} i W 4f_{5/2} bili prisutni na 33,9 eV i 35,7 eV, zajedno sa W⁶⁺ 4f stanjima koja su locirana na 35,4 eV i 37,6 eV [72].



Slika 36. XPS spektri a) nedopiranih i b) 1%, c) 2,5%, d) 5% W-dopiranih uzoraka solvotermalno sintetisanih tokom I) 8 h i II) 20 h

Jedan važan zaključak je da ne postoji korelacija između pozicija stanja Bi, V, O ili W i faznog sastava. Rezultati potvrđuju da su i M i T uzorci pokazali slična XPS svojstva, što ranije nije bilo jasno navedeno u literaturi.



Slika 37. Zavisnost O_{OH}/O_{OL} od nominalnog udela dopanta kod W-dopiranih uzoraka solvotermalno sintetisanih tokom a) 8 h i b) 20 h.

4.1.4.4. Analiza optičkih svojstava

Kao i u prethodnim slučajevima Cu- i Mo-dopiranog BVO, DRS spektri W-dopiranog BVO, solvotermalno sintetisanog tokom 8 h i 20 h, mogu se povezati sa faznim sastavom materijala (slika 38a). Svi uzorci su pokazali prisustvo, u određenoj meri, M faze, što se odražavalo u prisustvu optičkog prelaza koja odgovara ovoj fazi. Jedini uzorak koji je pokazao dominantan udeo T faze bio je BVO_W_1%_8h, koji je u skladu sa tim pokazao optički prelaz koji odgovara ovoj fazi. Na osnovu DRS rezultata, izračunati su energetske procepi prikazani na slici 38b. Za M uzorke, solvotermalno sintetisane tokom 8 h, primećen je trend smanjenja vrednosti energetskog procepa sa povećanjem nominalnog udela volframa. Uzorak sa dominantnom T fazom, BVO_W_1%_8h, pokazao energetski procep $2,88 \pm 0,08$ eV. Trend je bio drugačiji za uzorke solvotermalno sintetisane tokom 20 h, gde je uzorak BVO_W_1%_20h pokazao najnižu vrednost energetskog procepa ($2,41 \pm 0,03$ eV), nakon čega je ponovo došlo do povećanja.

Klaudino (*Claudino*) i saradnici su solvotermalno sintetisali 1, 3 i 5 wt% W-dopiran BVO i pokazali neznatno povećanje vrednosti energetskog procepa nakon dopiranja uz povećanu apsorpciju u opsegu od 400–500 nm [154]. S druge strane, u mnogim studijama dobijeni su suprotni rezultati, gde je energetski procep opadao nakon dopiranja volframom. U jednoj od tih studija, koju su sprovedili Sun (*Sun*) i saradnici, gde je W-dopirani BVO dekorisan sa rGO, vrednosti energetskog procepa su opadale nakon dopiranja usled formiranja energetskih nivoa unutar zabranjene zone [155]. Takođe, Ma (*Ma*) i saradnici su objavili da M BVO uzorci dopirani W-om i heterodopirani Mo/W-om, pokazuju smanjenje vrednosti energetskog procepa sa 2,4 eV na 2,33 eV i 2,30 eV, redom [156].

Dalje, optička svojstva ispitivana su i pomoću PL spektroskopije (slika 38c). Nisu zabeleženi dodatni maksimumi u poređenju sa spektrima dobijenim za uzorke dopirane sa bakrom i molibdenom. Slično kao kod uzoraka dopiranih bakrom, PL spektri solvotermalno

sintetisanih uzoraka tokom 8 h, pokazuju da T uzorci imaju intenzivnije maksimume, a samim tim ukazuju i na veći stepen rekombinacije elektrona i šupljina.

Ovi rezultati se u određenoj meri razlikuju u odnosu na podatke iz literature. Na primer, PL spektri dobijeni pomoću lasera od 325 nm, koje su zabeležili Žu (*Zhou*) i saradnici za kompozite W-dopiranog BVO i rGO, pokazali su prisustvo jednog širokog emisijonog pika koji je pripisan procesu radijativne rekombinacije nosilaca naelektrisanja i čiji se intenzitet smanjivao sa povećanjem koncentracije volframa [108]. Slično, u studiji Šana (*Shan*) i saradnika, gde su analizirani PL spektri sol-gel sintetisanog BVO dopiranog sa 1,6% volframa, zabeležen je smanjeni maksimum na oko 500 nm nakon dopiranja [72].

4.1.5. BVO solvotermalno sintetisan u trajanju od 14 h

Uticaj vremena se može dodatno ispitati fizičko-hemijskom analizom uzoraka sintetisanih tokom 14 h pre i posle dopiranja sa 5% bakra, molibdena i volframa: BVO_14h, BVO_Cu_5%_14h, BVO_Mo_5%_14h, BVO_W_5%_14h, redom. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 39.

XRD analiza je pokazala da svi uzorci poseduju M fazu sa [112] preferentnom orijentacijom (slika 39-I). BVO_14h je, u poređenju sa BVO_8h i BVO_20h, pokazao pomeranje ka nižim 2θ vrednostima, što ukazuje povećanje međuravanskih rastojanja. Nakon dopiranja, nije došlo do promene faze i nije zabeleženo prisustvo oksida dopanata. Glavne promene su se ogledale u spajanju difrakcionih maksimuma, slično onome što je primećeno kod BVO_Mo_5%_8h, BVO_Mo_5%_20h, BVO_W_5%_8h i BVO_W_5%_20h. Prisustvo V_2O_5 i Bi_2O_3 takođe je primećeno za sve uzorke sintetisane tokom 14 sati.

Rezultati ramanske spektroskopije (slika 39-II) za BVO_14h otkrili su prisustvo traka na $\sim 831, 721, 371, 331, 216, 132 \text{ cm}^{-1}$ koji potiču od M faze, sa blagim pomeranjem ($\sim 2 \text{ cm}^{-1}$) ka većim talasnim brojevima u poređenju sa BVO_8h i BVO_20h. Nakon dopiranja, slično 5% Cu-, Mo- i W-dopiranim uzorcima sintetisanim za 8 i 20 sati, primećen je pomak ka manjim talasnim brojevima, što ukazuje na promene u VO_4 tetraedru.

Optička svojstva su ispitivana DRS i PL spektroskopijom (slika 39-III i slika 39-Vd). Slično BVO uzorcima sintetisanim nakon 8 i 20 sati, DRS spektri su pokazali jedan optički prelaz.

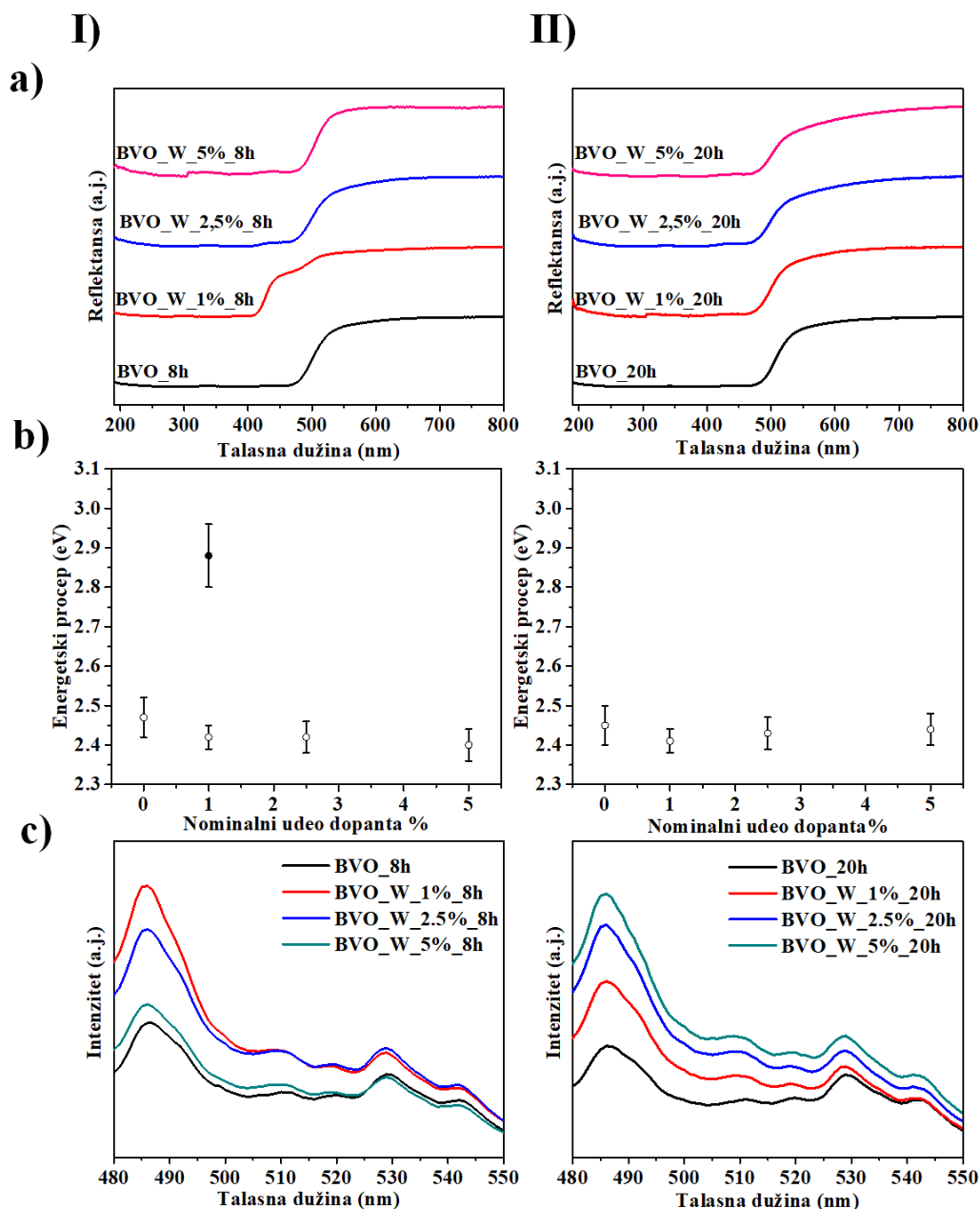
Rezultati ramanske spektroskopije (slika 39-II) za BVO_14h otkrili su prisustvo traka na $\sim 831, 721, 371, 331, 216, 132 \text{ cm}^{-1}$ koji potiču od M faze, sa blagim pomeranjem ($\sim 2 \text{ cm}^{-1}$) ka većim talasnim brojevima u poređenju sa BVO_8h i BVO_20h. Nakon dopiranja, slično 5% Cu-, Mo- i W-dopiranim uzorcima sintetisanim za 8 i 20 sati, primećen je pomak ka manjim talasnim brojevima, što ukazuje na promene u VO_4 tetraedru.

Optička svojstva su ispitivana DRS i PL spektroskopijom (slika 39-III i slika 39-Vd). Slično BVO uzorcima sintetisanim nakon 8 i 20 sati, DRS spektri su pokazali jedan optički prelaz. Na osnovu DRS podataka, izračunat je energetska procep koji iznosi $2.46 \pm 0.03 \text{ eV}$. Nakon dopiranja dolazi do smanjenja vrednosti energetskog procepa na 2,43, 2,42 i 2,41 eV za BVO_Cu_5%_14h, BVO_Mo_5%_14h i BVO_W_5%_14h, redom, slično kao u slučaju 5% Cu-, Mo- i W-dopiranih BVO-a sintetisanih u trajanju od 8 i 20 sati. PL rezultati su pokazali prisustvo intenzivnog maksimuma na 486 nm, koji odgovara relaksaciji nosilaca naelektrisanja između vrha provodne trake i dna valentne trake, kao i četiri manja maksimuma na 510, 520, 530 i 543 nm. Intenziteti maksimuma postepeno opadaju sa povećanjem trajanja sinteze, a rastu nakon nakon dopiranja, slično 5% Cu-, Mo- i W-dopiranim BVO sintetisanih tokom 8 i 20 sati.

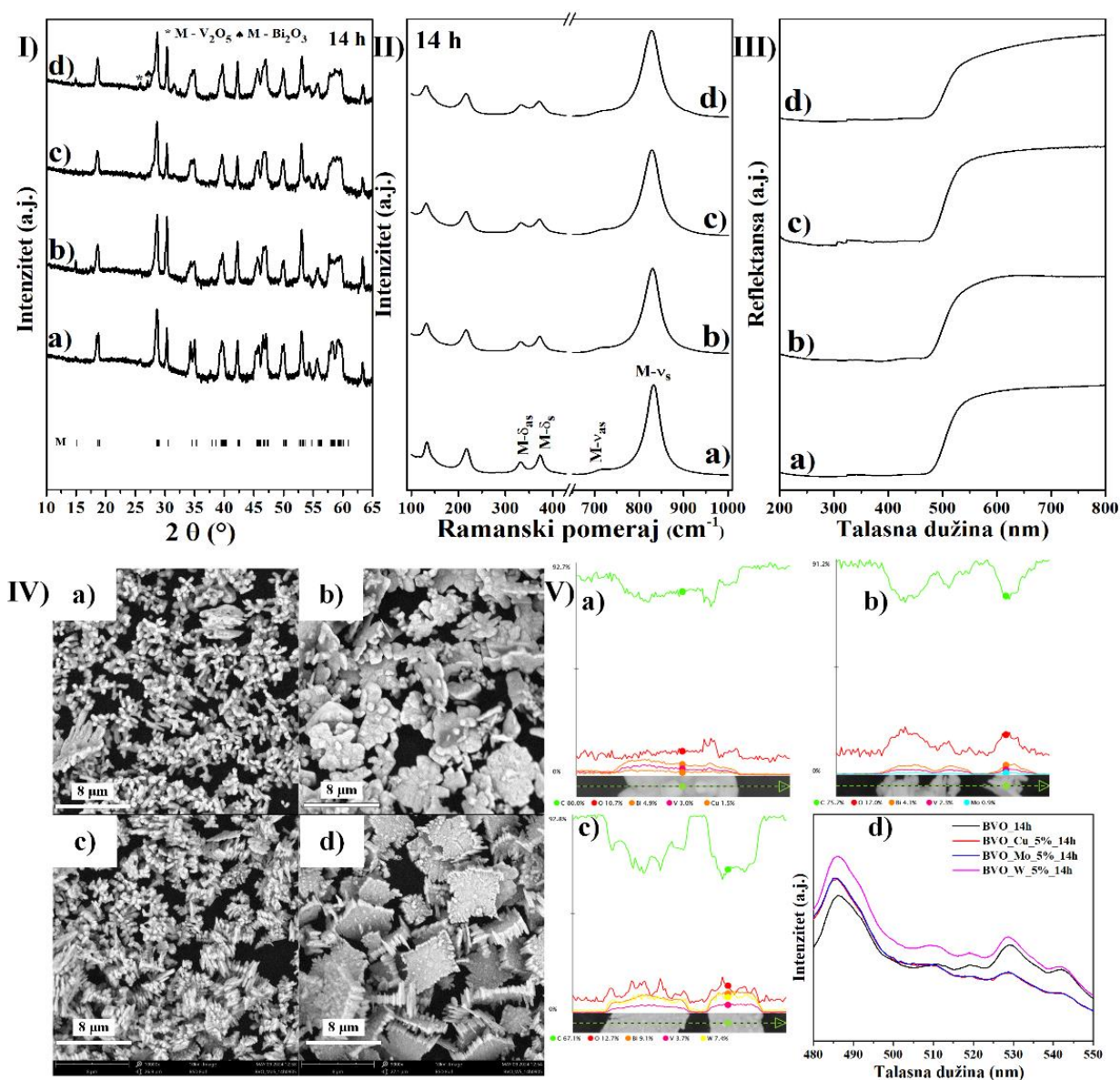
SEM mikrografi kod BVO_14h prikazali su sličnu morfologiju kao i u slučaju ostalih nedopiranih materijala, sa izduženim česticama sastavljenim od manjih, kockastih prosečne veličine oko 500 nm (slika 39-IV). Nakon dopiranja, morfologija se značajno promenila. U slučaju BVO_Cu_5%_14h morfologija je slična BVO_W_2,5%_20h, sa česticama nalik listovima. BVO_Mo_5%_14h je pokazao prisustvo manjih kockastih čestica, slično kao Mo-dopiran uzorci sintetisani tokom 8 i 20 sati. Za BVO_W_5%_14h, čestice pokazuju pločastu morfologiju ($8 \times 2 \mu\text{m}$), sastavljenu od aglomerisanih štapića dužine oko $2 \mu\text{m}$.

EDS merenja (slika 39-Va,b,c) potvrdila su prisustvo nestehiometrijskog Bi:V odnosa, slično kao kod BVO uzoraka sintetisanih tokom 8 i 20 sati. Linijski EDS je pokazao homogenu raspodelu Bi, V, O i atoma dopanata.

Na osnovu gore pomenutih rezultata može se zaključiti da intermedijarno vreme sinteze pogoduje formiranju M BVO-a. Uticaji na fizičko-hemijske osobine bili su u skladu sa onima posmatranim kod nedopiranih i dopiranih uzoraka sintetisanih tokom 8 i 20 sati.



Slika 38. a) DRS spektri; b) Energetski procepi i c) PL spektri nedopiranih i W-dopiranih prahova solvotermalno sintetisanih tokom I) 8 h II) 20 h



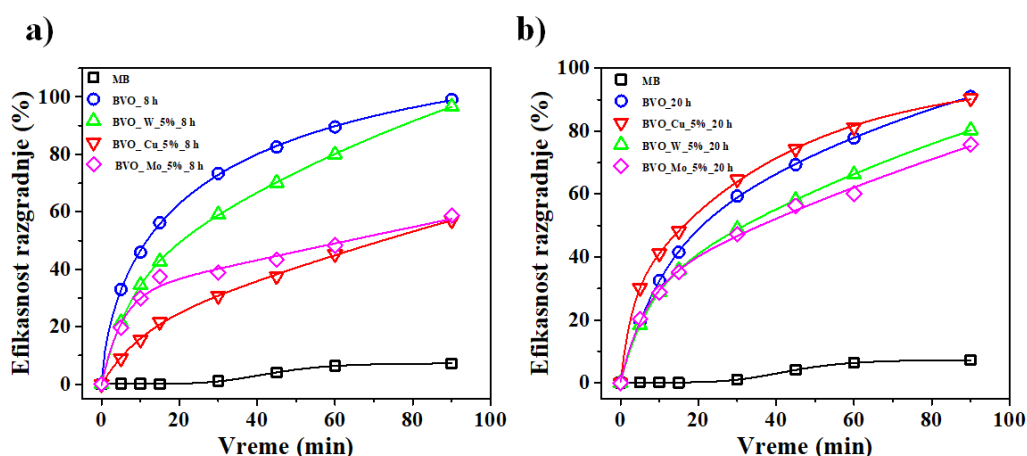
Slika 39. I) Difraktogrami dobijeni XRD-om, II) ramanski spektri, III) DRS spektri, IV) SEM mikrografi BVO_14h, b) BVO_Cu_5%_14h, c) BVO_Mo_5%_14h, BVO_W_5%_14h; V) Linijski EDS a) BVO_Cu_5%_14h, BVO_Mo_5%_14h, BVO_W_5%_14h i d) PL spektri nedopiranog 5% dopiranog BVO

4.1.6. Fotokatalitička razgradnja

Ispitana je fotokatalitička (PC) razgradnja organske boje metilensko plavog (MB) koristeći nedopirane i dopirane BVO uzorke sintetisane tokom 8 i 20 sati u cilju povezivanja faznog sastava sa PC aktivnošću (slika 40). Čist MB rastvor, bez BVO, pokazao je zanemarljivu razgradnju pod simuliranom svetlosti, potvrđujući da fotoliza sama po sebi ne

doprinosi značajno razgradnji MB. BVO_8h je pokazao značajnu PC aktivnost, razgrađujući 99% MB nakon 90 minuta, dok je efikasnost razgradnje za isto vreme kod BVO_20h iznosila 90%. BVO_Cu_5%_8h, sa T fazom, pokazao je značajno nižu PC aktivnost, sa samo 58% razgradnje nakon 90 minuta, dok je BVO_Cu_5%_20h, koji poseduju mešovitu fazu, postigao 90% efikasnost. Za BVO_Mo_5%_8h, efikasnost razgradnje pokazala je umereni porast tokom vremena, dostigavši 60% nakon 90 minuta, dok je BVO_Mo_5%_20h pokazao nešto bolju efikasnost od 68% pri istim uslovima. M BVO_W_5%_8h je pokazao najbolju PC efikasnost među dopiranim uzorcima, dostigavši 98% razgradnje nakon 90 minuta, dok je BVO_W_5%_20h postigao 70% efikasnost u istom vremenskom intervalu.

Rezultati ukazuju da su M uzorci pokazali bolju efikasnost razgradnje MB u poređenju sa njihovim T ekvivalentima. Slični rezultati su dobijeni u literaturi, gde su M uzorci pokazali niži stepen rekombinacije nosilaca naelektrisanja i veću efikasnost apsorpcije svetlosti, što je dovelo do efikasnije PC razgradnje MB [158]. Nasuprot tome, T uzorci su pokazali tendenciju da formiraju centre rekombinacije koji smanjuju PC efikasnost [159]. Zanimljivo je da je BVO_Cu_5%_20h, koji poseduje mešoviti fazni sastav uz dominantnu M fazu, pokazao bolju efikasnost nego čist T BVO_Cu_5%_8h kao i svi monoklinični Mo-dopirani uzorci. Slično je zabeleženo i u literaturi [160].



Slika 40. Efikasnost PC razgradnje MB u slučaju rastvora koji sadrži samo MB kao i rastvora sa nedopiranim BVO i 5% Cu, Mo i W dopiranoim BVO sintetisanog tokom a) 8 h and b) 20 h

4.2. Ozračivanje filmova BVO jonskim snopovima

BVO filmovi su sintetisani prema postupku opisanom u odeljku 3.2, pri čemu su korišćena dva tipa filma, koji su se razlikovali po broju koraka žarenja i režima nakapavanja tokom formiranja klica za rast.

U prvom slučaju, filmovi su dobijeni jednostepenim nakapavanjem 3 ml prekursora bez dodatnih koraka žarenja (BVO_1), nakon čega su ozračeni snopom jona N^{5+} energije 75 keV. Iako je ovaj tip sinteze pokazao dobru PEC aktivnost u poređenju sa vrednostima iz literature, pokrivenost cele površine uzorka bila je nezadovoljavajuća, što je zahtevalo modifikaciju metode sinteze (više o tome u 4.2.2.). Kako bi se poboljšala pokrivenost filma uvedeni su

dodatni koraci žarenja i međukoraci nakapavanja rastvora prekursora na FTO. To je, pored poboljšane pokrivenosti filma, dovelo i do povećanja PEC aktivnosti za ~40 %. Nakon ove optimizacije, uzorci su ozračeni jonima ksenona (Xe^{24+}) energije 150 MeV. Za ovako sintetisane uzorke, ponovno ozračivanje azotnim jonima nije sprovedeno, jer su prethodna ispitivanja pokazala da ozračivanje azotom značajno narušava PEC aktivnost. Više detalja o ovom delu istraživanja može se naći u odeljku 4.2.1.

Sa druge strane, ozračivanje jonima ksenona dovelo je do niza zanimljivih fenomena. Dok je umeren broj defekata bio koristan, prekomerni fluensi izazvali su značajno i nepovratno pogoršanje svojstava BVO. Posebno je uočeno da PEC tretman dovodi do pojave nanometarskih rupa duž jonskih tragova (30 nm široke, 200 nm duboke). Ove promene se mogu povezati sa povećanjem gustine fotostruje: 58,6 % za uzorke ozračene sa 5×10^9 jona cm^{-2} i 25,2 % za uzorke ozračene sa 1×10^{10} jona cm^{-2} . Da bismo uspostavili vezu između formiranih defekata i PEC performansi, sproveli smo detaljnu analizu strukturnih, elektronskih, površinskih i morfoloških svojstava koristeći širok spektar fizičko-hemijskih metoda. Ovi rezultati nude nove uvide i zaključke koji mogu prevazići domene fotoelektrohemijske, otvarajući put za inovativne pristupe morfo-strukturnoj manipulaciji i nano-strukturisanju. Više informacija o ovim efektima može se pronaći u odeljku 4.2.2.

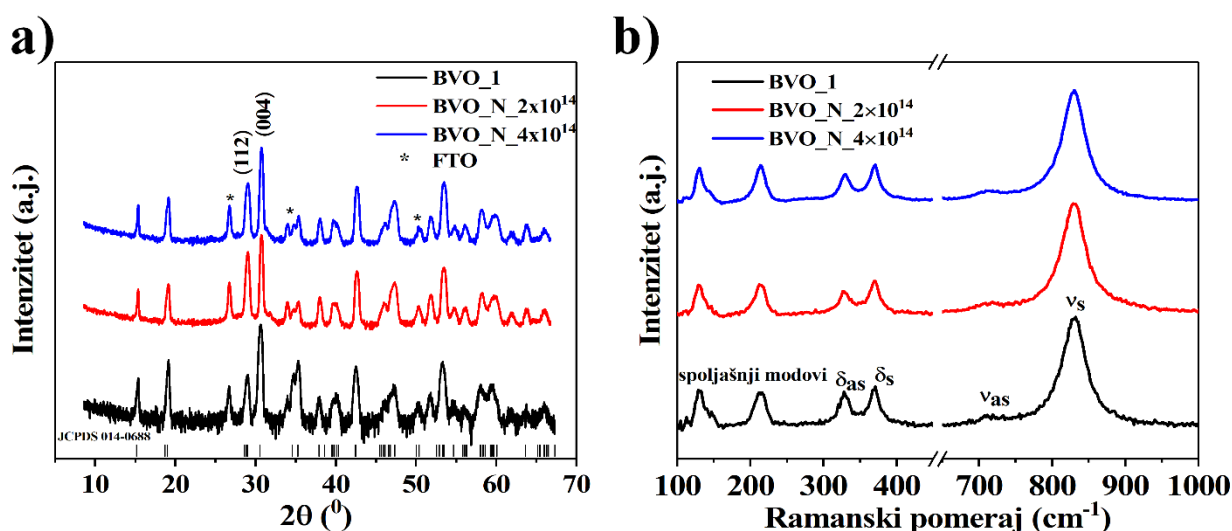
4.2.1. Ozračivanje filmova BVO-a snopovima N^{5+} niskih energija

U narednom tekstu analizirana su strukturna, morfološka, elektronska i PEC svojstva uzoraka ozračenih snopom jona N^{5+} energije 75 keV i fluensa 2×10^{14} i 4×10^{14} jona cm^{-2} .

4.2.1.1. Strukturna i morfološka karakterizacija

Na slici 41a prikazani su difraktogrami uzoraka pre i posle ozračivanja snopom azotnih jona sa difrakcionim maksimumima tipičnim za polikristalni monoklinični BVO (JCPDS 014-0688), kao i za FTO supstrat (JCPDS No. 41-1445), bez prisustva sekundarnih oksida. Izražen i intenzivan maksimum za (004) ravan ukazuje na preferentnu [001] orijentaciju, poznatu po boljoj PEC aktivnosti u poređenju sa [121] orijentacijom [161]. Strukturne modifikacije nakon ozračivanja se ogledaju u opadanju odnosa intenziteta (004)/(112), kao i intenziteta maksimuma ravni (200) i (020) na oko 35°.

Sa slike 41b može se zaključiti da se ramanski spektri sadrže trake karakteristične za monoklinični BVO i ne menjaju značajno nakon ozračivanja. Kao i u slučaju prahova trake na 830, 714, 370, 327, 215, 128 cm^{-1} i odgovaraju simetričnoj V-O istežućoj vibraciji sa A_g simetrijom, antisimetričnom V-O istezanju (B_g), antisimetričnim (B_g) i simetričnim (A_g) O-V-O vibracijama i eksternim modovima (rotacija i translacija), redom.



Slika 41. a) XRD i b) ramanski spektri uzoraka pre i posle ozračivanja jonima azota

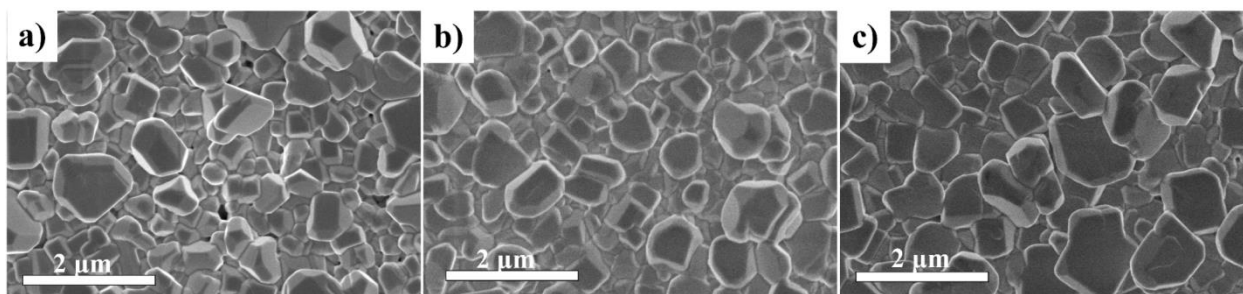
SEM mikrografi neozračenog uzorka (slika 42a) pokazuju dobro pokriven FTO sloj, sa površinskim BVO zrnima koja imaju izometrijsku morfologiju, glatke i dobro definisane ivice i prosečnu veličinu od ~ 600 nm. Ispod njih, nalaze se zrna uniformnije morfologije i manje prosečne veličine ~ 400 nm. Nakon ozračivanja jonima azota, ne dolazi do značajnih morfoloških promena (slika 42b,c).

4.2.1.2. Analiza površinske hemije

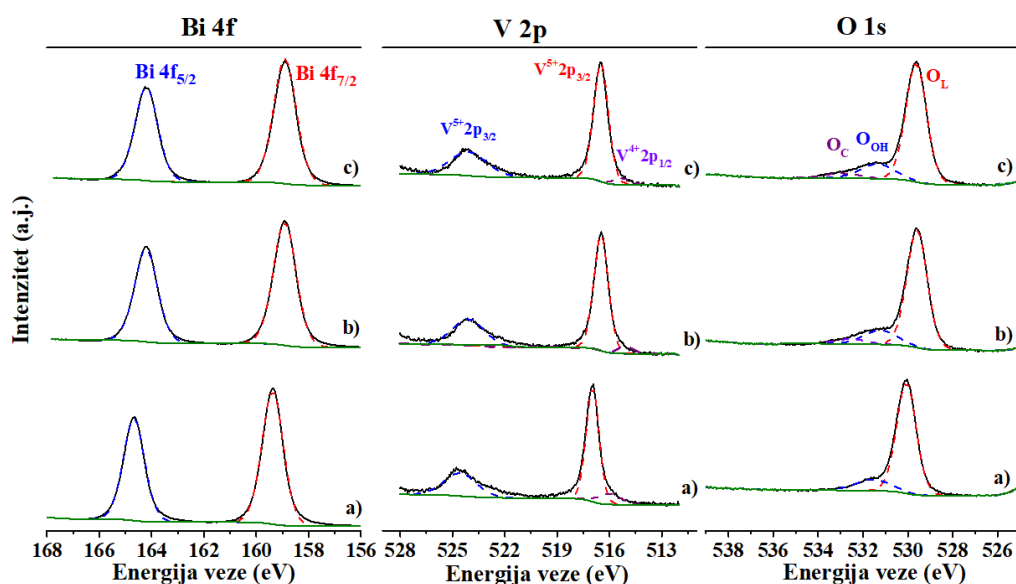
Analiza površinske hemije, slično praškastim uzorcima izvršena je praćenjem Bi 4f, O 1s i V 2p spinskih stanja XPS-om (slika 43). U slučaju neozračenog uzorka, zabeleženi su maksimumi na ~ 159 eV i 164 eV odgovaraju Bi 4f_{7/2} i Bi 4f_{5/2}, i potvrđuju postojanje bizmuta u obliku Bi³⁺ [123]. V 2p_{3/2} detektovan je na ~ 516 eV, a V 2p_{1/2} na ~ 524 eV i njihova dekonvolucija ukazuje na prisustvo dva oksidaciona stanja vanadijuma: V⁵⁺ iz VO₄ tetraedra, uz malu količinu V⁴⁺ na manjim energijama veze [162]. Maksimum koji potiče od O 1s može se razložiti u dve komponente: prva se nalazi na $529,5$ eV i potiče od O²⁻ u rešetki (O_L), dok druga pripada hidroksilnim grupama vezanim za metalne katjone u regionima sa deficitom kiseonika (O_{OH}) [128]. Nakon ozračivanja, nije primećeno značajno pomeranje u položaju praćenih hemijskih stanja, ali je primećeno prisustvo hemisorbovanog ili disociranog kiseonika iz molekula vode (O_C) ukazujući na potencijalne promene u hidrofilnosti nakon ozračivanja [127]. Atomske odnose Bi:V, određeni integracijom odgovarajućih XPS signala, pokazuju značajnu površinsku nestehiometriju (Bi:V = ~ 3) pre i posle ozračivanja ukazujući na veliki površinski gubitak V, što se može objasniti njegovom tendencijom da isparava iz BVO tokom procesa žarenja, što dovodi do formiranja površine bogate bizmutom [163], [164]. Takođe, moguće je da višak Bi migrira ka površini tokom žarenja, nakon čega dolazi do njegove segregacije i formiranja Bi-O slojeva na površini [43], [165], [166], [167], [168].

4.2.1.3. Optička analiza

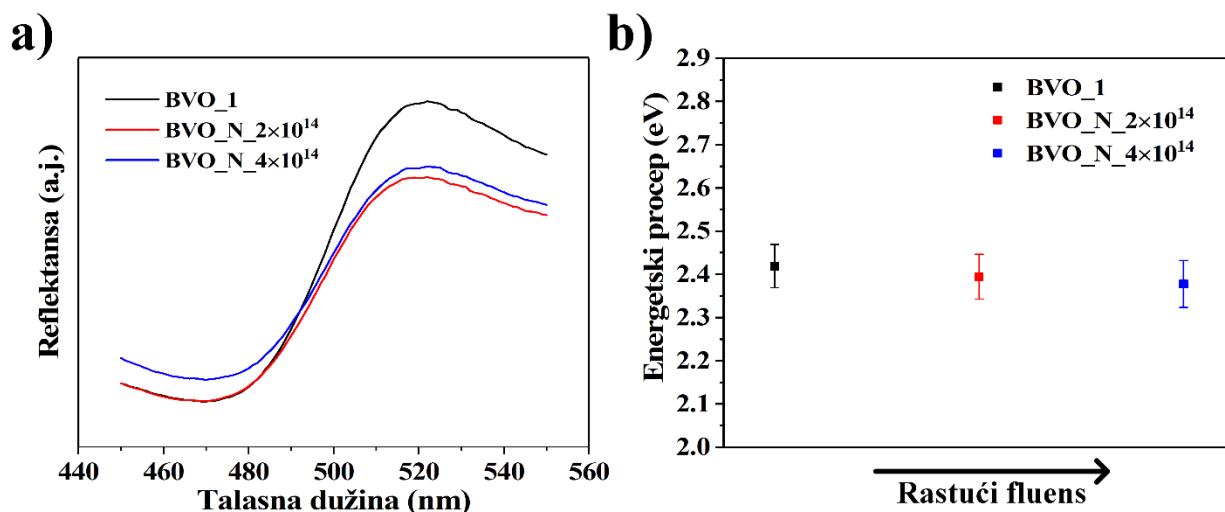
Optička svojstva neozračenog i ozračenih uzoraka analizirana su pomoću UV-vis DRS (slika 44). Spektri pokazuju nagli pad u vrednosti reflektanse na ~ 520 nm karakterističan za monoklinični BVO. Na osnovu ovih podataka su izračunati energetske procepi, po proceduri opisanoj u eksperimentalnom delu i iznose $2,42 \pm 0,05$ eV, $2,39 \pm 0,06$ eV i $2,38 \pm 0,06$ eV za BVO_1, BVO_N_2 $\times 10^{14}$ i BVO_N_4 $\times 10^{14}$, redom (slika 44b). Prisustvo defekata može dovesti do formiranja dodatnih stanja unutar zabranjene zone poluprovodnika, što često vodi smanjenju energetskeg procepa, kao što smo zaključili i pri analizi optičkih svojstava praškastih dopiranih uzoraka [169], [170]. Međutim, s obzirom na izračunate greške, nije moguće sa sigurnošću zaključiti da ozračivanje azotom zaista uzrokuje smanjenje energetskeg procepa.



Slika 42. SEM mikrografi uzoraka a) BVO_1, b) BVO_N_2 $\times 10^{14}$ i c) BVO_N_4 $\times 10^{14}$.



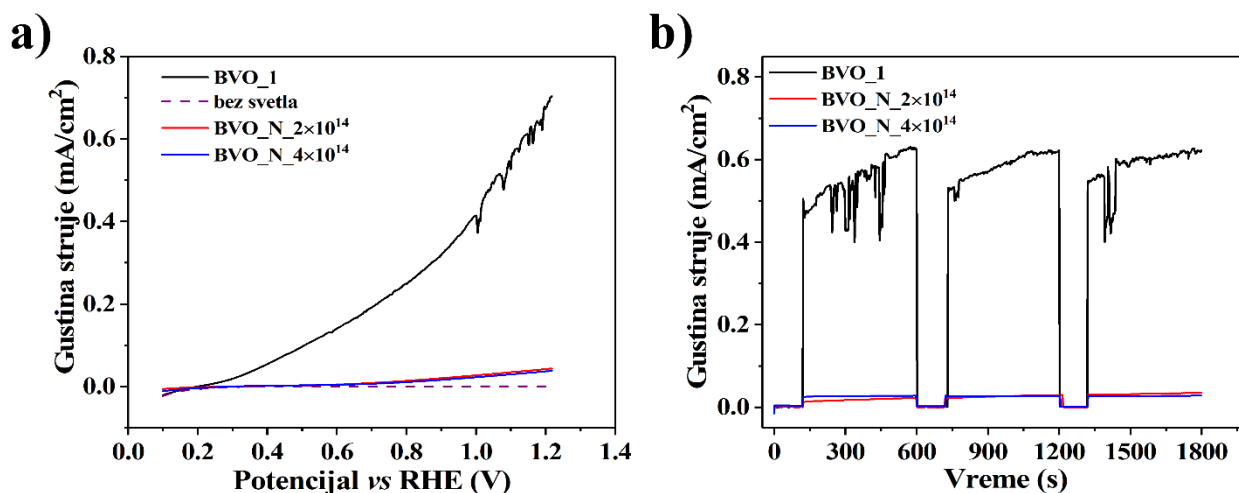
Slika 43. XPS spektri uzoraka a) BVO_1, b) BVO_N_2 $\times 10^{14}$ i c) BVO_N_4 $\times 10^{14}$



Slika 44. a) DRS spektri i b) energetski procepi uzoraka pre i posle ozračivanja snopom N⁵⁺

4.2.1.4. PEC karakterizacija

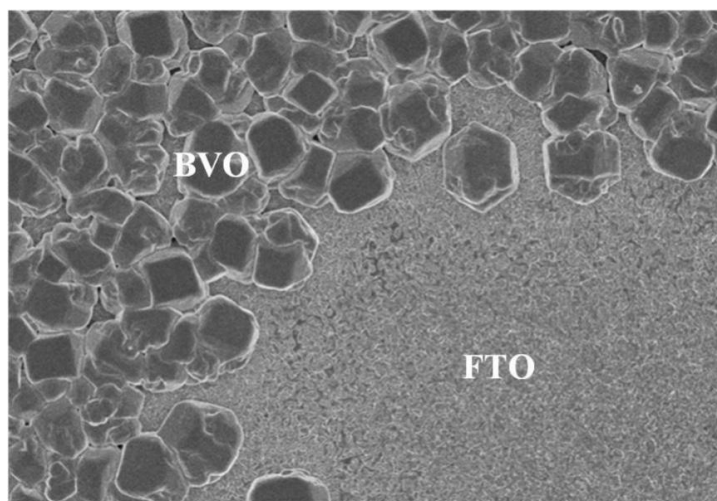
PEC aktivnost je ispitana linearnom voltametrijom (LSV) u 0,1 M natrijum-boratnom puferu koristeći troelektrodni PEC sistem (slika 45a). U mraku, gustina struje je zanemarljiva u celom rasponu ispitivanih potencijala, dok pri osvetljavanju BVO_1 uzorka dolazi do početka izdvajanja kiseonika (*onset* potencijal) oko 0,3 V vs RHE, pri čemu na 1,23 V vs RHE dostiže gustinu struje od 0,6 mA cm⁻². Nasuprot tome, ozračeni uzorci pokazuju znatno slabiju PEC aktivnost, pri čemu se izdvajanje kiseonika javlja tek na oko 0,7 V vs RHE, uz samo neznatno veće gustine struje u odnosu na signal u mraku. Hronoamperometrijska (CA) merenja na 1,23 V vs RHE tokom 30 minuta kod BVO_1 uzorka otkrivaju izražene fluktuacije fotostruje usled formiranja mehurića, ali i blagu aktivaciju materijala u poređenju s početnim trenutkom merenja (slika 45b). S druge strane, ozračeni uzorci tokom celog trajanja eksperimenta pokazuju izuzetno niske gustine struje, bez jasnih naznaka aktivacije.



Slika 45. a) LSV i b) CA merenja uzoraka pre i posle ozračivanja jonskim snopom azota

4.2.2. Ozračivanje filmova BVO-a snopovima Xe^{24+} srednjih energija

Kao što je u prethodnom tekstu napomenuto, zbog nezadovoljavajuće pokrivenosti filma koji je korišćen za ozračivanje jonskim snopom azota, uglavnom po obodima FTO supstrata, (slika 46), sinteza filma je morala biti modifikovana uvođenjem dodatnih koraka žarenja i postepenog nakapavanja rastvora prekursora po proceduri opisanoj u odeljku 3.2 (Slika 55). Nakon modifikacije filmovi su ozračeni jonskim snopom Xe^{24+} , energije 150 MeV koristeći fluense u oblasti $5 \times 10^9 - 5 \times 10^{11}$ jona cm^{-2} . U narednom tekstu opisana je detaljna fizičko-hemijska karakterizacija ovih uzoraka.



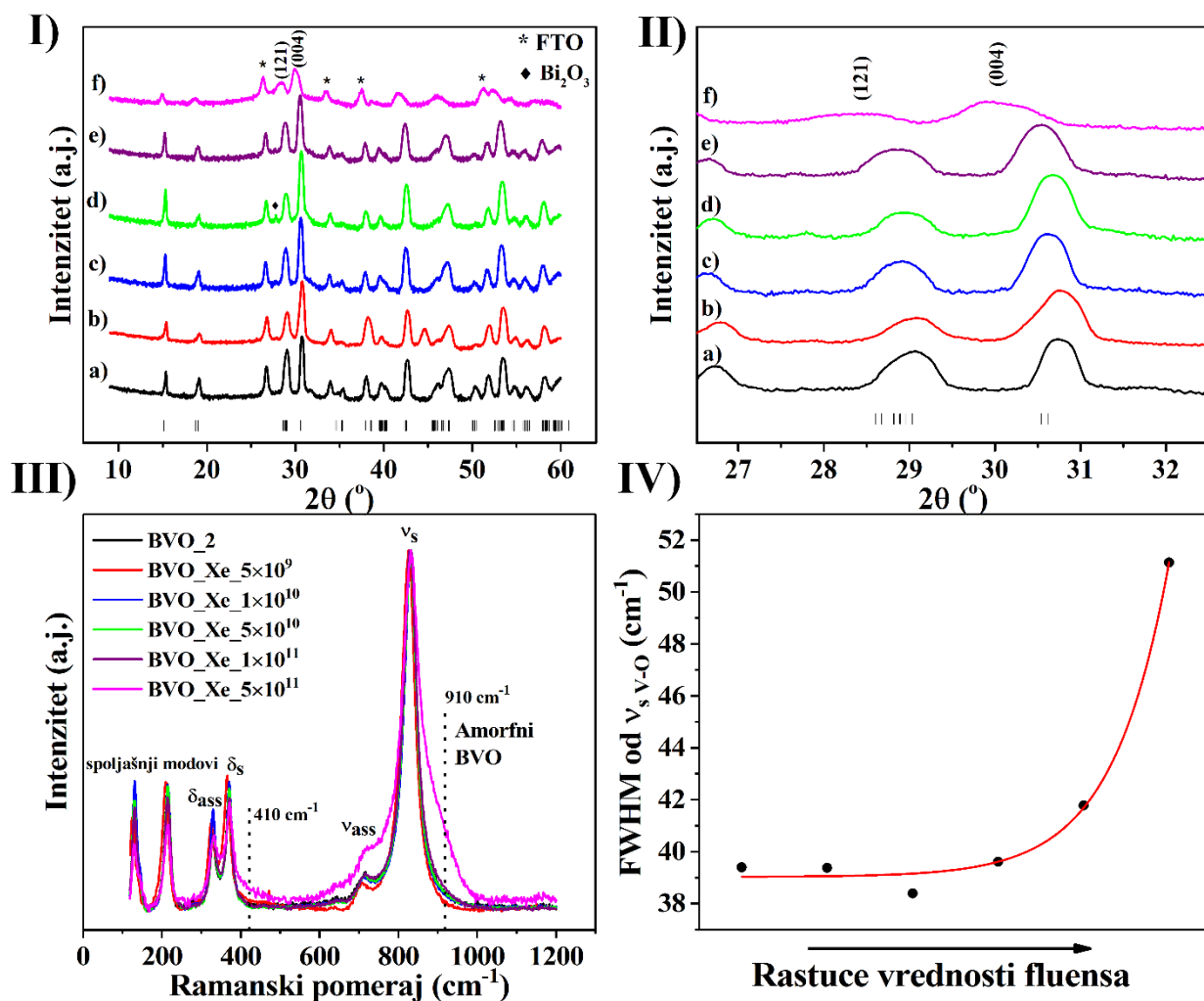
Slika 46. Delimična pokrivenost pojedinih delova BVO_1 filma na FTO supstratu, po proceduri opisanoj u delu 3.2.

4.2.2.1. Strukturna karakterizacija

Na slici 47a prikazani su difraktogrami uzoraka pre i posle ozračivanja jonskim snopom ksenona i odlikuju se maksimumima karakterističnim za monoklinični BVO i FTO supstrat. Takođe, tragovi Bi_2O_3 se mogu primetiti za pojedine ozračene uzorke na $\sim 27^\circ$. Izražen i intenzivan maksimum za (004) ravan ukazuje na preferentnu [001] orijentaciju BVO filma. Primećuje se i promena odnosa intenziteta (004)/(112) nakon SHI ozračivanja, koji raste sa 1,64 za BVO_2 na ~ 6 za ozračene uzorke. Takođe, široki maksimumi ukazuju na visok nivo amorfizacije kod BVO_Xe_5 $\times 10^{11}$. Poređenjem maksimuma između BVO_2 i BVO_Xe_5 $\times 10^{11}$, primetan je pomeraj u uglovima od oko 1° ka nižim 2θ vrednostima ukazujući na povećanje međuravanskih rastojanja (slika 47b). Sa druge strane, uzorci ozračeni intermedijarnim fluensima ne pokazuju očekivani trend pomeraja ka manjim uglovima o čemu će više biti reči u poglavlju 4.2.2.5. Sve navedene promene nastaju usled zaostalog stresa (eng., *residual stress*) indukovanim stvaranjem defekata pri ozračivanju brzim teškim jonima [171], [172], [173].

Dodatna strukturna analiza pre i posle SHI ozračivanja sprovedena je pomoću ramanske spektroskopije (slika 47-III). Svi uzorci pokazuju gotovo identične spektre sa trakama na 130, 215, 331, 371, 715 i 830 cm^{-1} , karakterističnim za monokliničnu fazu. Kod BVO_Xe_5 $\times 10^{11}$

javljaju se nove trake na 410 i 910 cm^{-1} , koje potiču od amornog BVO, kao što je ranije primećeno XRD analizom [117], [174], [175]. Na slici 47-IV prikazano je da, kao posledica indukovanih naprezanja [176], FWHM simetrične V-O istežuće vibracije, čije su vrednosti određene fitovanjem Lorencovom funkcijom, pokazuje slične vrednosti za neozračene i uzorke ozračene niskim fluensima ($\sim 39 \text{ cm}^{-1}$), dok pri ozračivanju višim fluensima značajno raste i dostiže $\sim 51 \text{ cm}^{-1}$ za BVO_Xe_5 $\times 10^{11}$.



Slika 47. Difraktogrami u I) celom i II) odabranom opsegu 2θ za a) BVO_2, b) BVO_Xe_5 $\times 10^9$, c) BVO_Xe_1 $\times 10^{10}$, d) BVO_Xe_5 $\times 10^{10}$, e) BVO_Xe_1 $\times 10^{11}$, f) BVO_Xe_5 $\times 10^{11}$; III) Ramanski spektri i IV) FWHM istežuće simetrične V-O vibracije kod uzoraka pre i posle ozračivanja jonima ksenona.

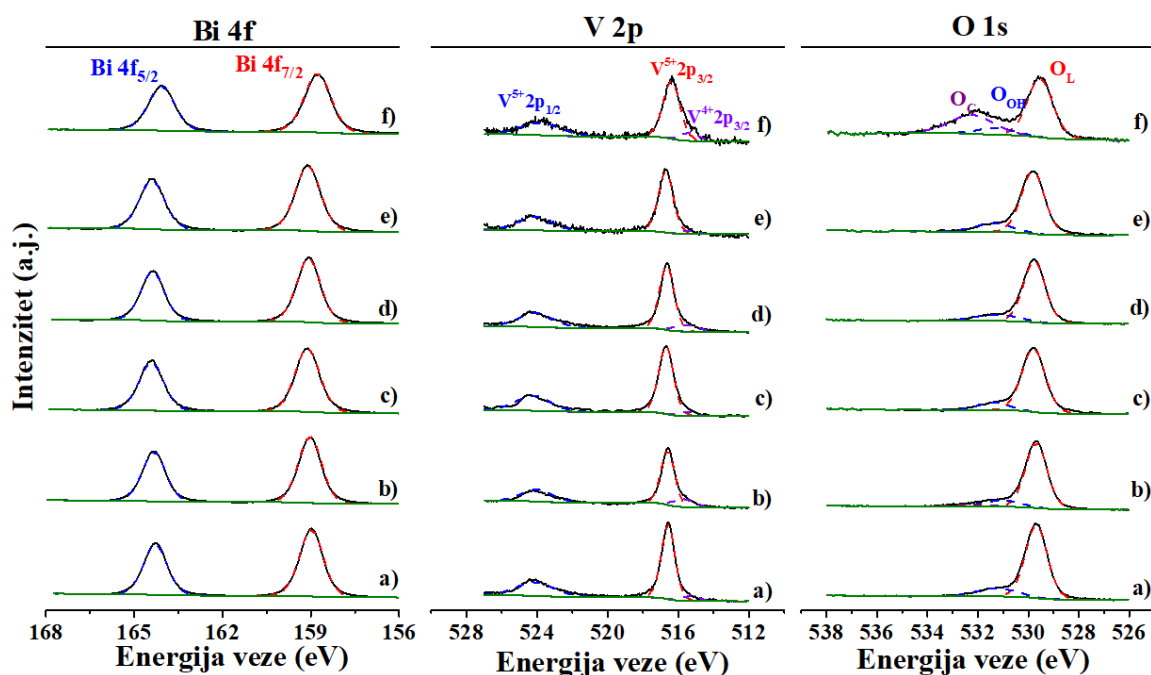
4.2.2.2. Analiza površinske hemije

XPS analiza je izvršena praćenjem spinskih stanja kao i u slučaju uzoraka ozračenih jonima azota (slika 48). U slučaju Bi 4f, kod BVO_2, zabeleženi su maksimumi na $\sim 159 \text{ eV}$ i 164 eV koji odgovaraju Bi 4f $_{7/2}$ i Bi 4f $_{5/2}$, i potvrđuju postojanje bizmuta u obliku Bi $^{3+}$ [123]. V 2p $_{3/2}$ i V 2p $_{1/2}$ detektovani na $\sim 516 \text{ eV}$ i $\sim 524 \text{ eV}$, redom, ukazuju na prisustvo dva

oksidaciona stanja vanadijuma: V^{5+} iz VO_4 tetraedra, uz malu količinu V^{4+} na manjim vrednostima energije veze [162]. Maksimum koji potiče od O 1s se, kao i u slučaju prahova i filmova ozračenih jonima azota, može razložiti na O_L i O_{OH} .

Nakon ozračivanja, nije primećeno značajno pomeranje u položaju praćenih hemijskih stanja. Međutim, BVO_Xe_5 $\times 10^{11}$ pokazuje veću koncentraciju V^{4+} i O_{OH} , kao i značajnu količinu O_C . Formiranje sloja adsorbovane vode ukazuje da su moguće promene u hidrofilnosti pri dovoljno visokim fluensima.

Filmovi sintetisani na ovaj način takođe pokazuju izraženu površinsku nestehiometriju, sa odnosom Bi:V ~ 3 , kao i kod filmova ozračenih jonima azota. Ovo ukazuje na to da dodatni petnaestominutni koraci žarenja na 300 °C, primenjeni tokom formiranja klica za rast filma, ne uzrokuju pojačano isparavanje vanadijuma ili migraciju bizmuta. Umesto toga, ključni uticaj na nestehiometriju površine imaju dva žarenja na 450 °C u trajanju od po dva sata.

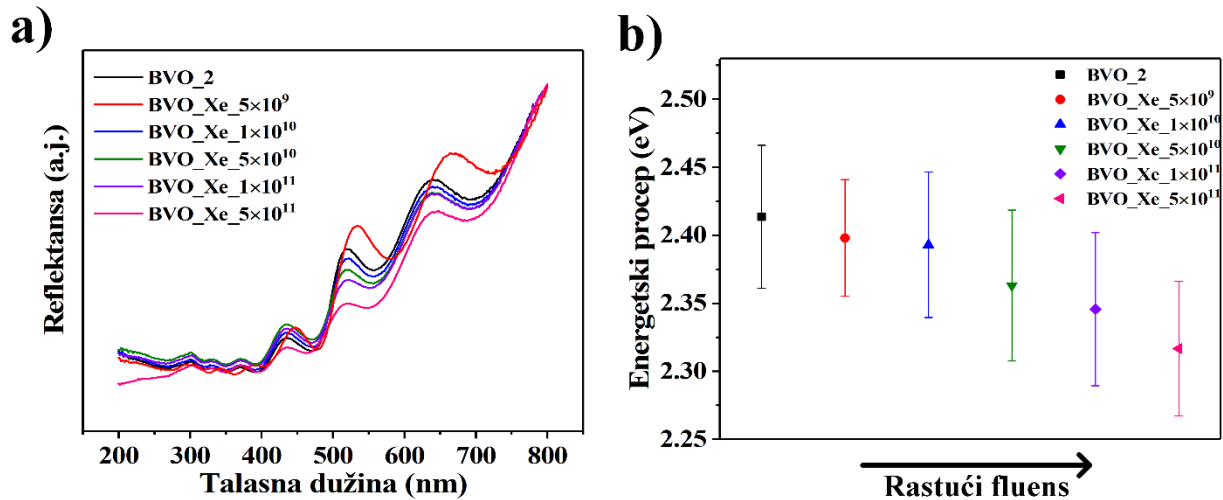


Slika 48. XPS spektri Bi 4f, V 2p i O 1s spinskih stanja za a) BVO_2, b) BVO_Xe_5 $\times 10^9$, c) BVO_Xe_1 $\times 10^{10}$, d) BVO_Xe_5 $\times 10^{10}$, e) BVO_Xe_1 $\times 10^{11}$, f) BVO_Xe_5 $\times 10^{11}$.

4.2.2.3. Optička karakterizacija

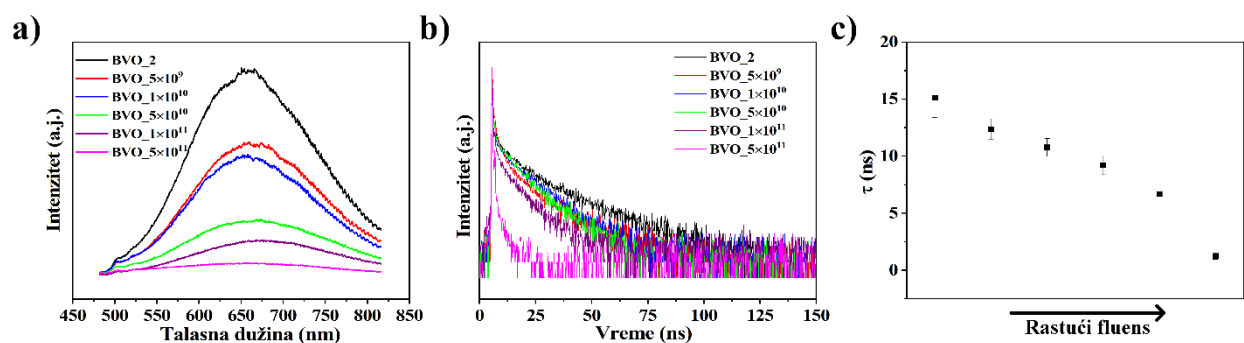
Optička svojstva neozračenih i ozračenih uzoraka analizirana su UV-vis DRS metodom (slika 49a). Spektri pokazuju interferencione šablone karakteristične za transparentne tanke filmove, sa naglim padom reflektanse na ~ 520 nm koji odgovara monokliničnom šelitnom BVO. Izračunati energetske procepi, po prethodno opisanoj proceduri u eksperimentalnom delu, blago opadaju sa povećanjem fluensa, od $2,41 \pm 0,06$ eV za polazni BVO do $2,32 \pm 0,05$ eV za BVO_Xe_5 $\times 10^{11}$ (slika 49b). Ovaj fenomen može se pripisati različitim elektronskim svojstvima materijala nakon SHI ozračivanja, pri čemu povećan broj energetskih stanja, koji

potiču od uvedenih defekata, između granica valentne i provodne zone doprinosi smanjenju energetskog procepa [169], [170].



Slika 49. a) DRS i b) energetski procepi filmova BVO pre i posle ozračivanja jonima ksenona

Elektronska svojstva su dodatno ispitana pomoću stacionarne (PL) i vremenski razložene (TRPL) fotoluminiscencije (slika 50). PL spektar neozačenog uzorka pokazuje širok emisijski maksimum oko 680 nm, karakterističan za radijativnu rekombinaciju nosilaca naelektrisanja (slika 50a). Nakon ozračivanja, intenzitet ovog maksimuma se postepeno smanjuje sa porastom fluensa jona, što ukazuje na sve izraženije neradijativne rekombinacione procese, verovatno izazvane porastom koncentracije stanja defekata koja deluju kao centri za rekombinaciju elektrona i šupljina. TRPL spektri omogućavaju detaljniju analizu dinamike rekombinacije nosilaca naelektrisanja čije vreme života, τ , određeno iz sporije opadajuće komponente u TRPL spektrima (slika 50b). Rezultati pokazuju da vreme života nosilaca naelektrisanja opada sa porastom fluensa, od 15,1 ns za BVO do 1,26 ns za uzorak BVO_Xe_5x10¹¹ (slika 50c). Drastično smanjenje τ ukazuje da pri najvećem fluensu se rekombinacija skoro u potpunosti dešava kroz neradijativne procese uzrokovane povećanim brojem uvedenih defekata.



Slika 50. a) Spektri stacionarne (PL) i b) vremenski razložene (TRPL) fotoluminiscencije; c) zavisnost vremena života nosilaca naelektrisanja od fluensa.

4.2.2.4. PEC karakterizacija

Prethodno opisana karakterizacija je pokazala da ozračivanje teškim brzim jonima indukuje strukturne, hemijske i optičke promene u BVO filmovima, pri čemu su efekti

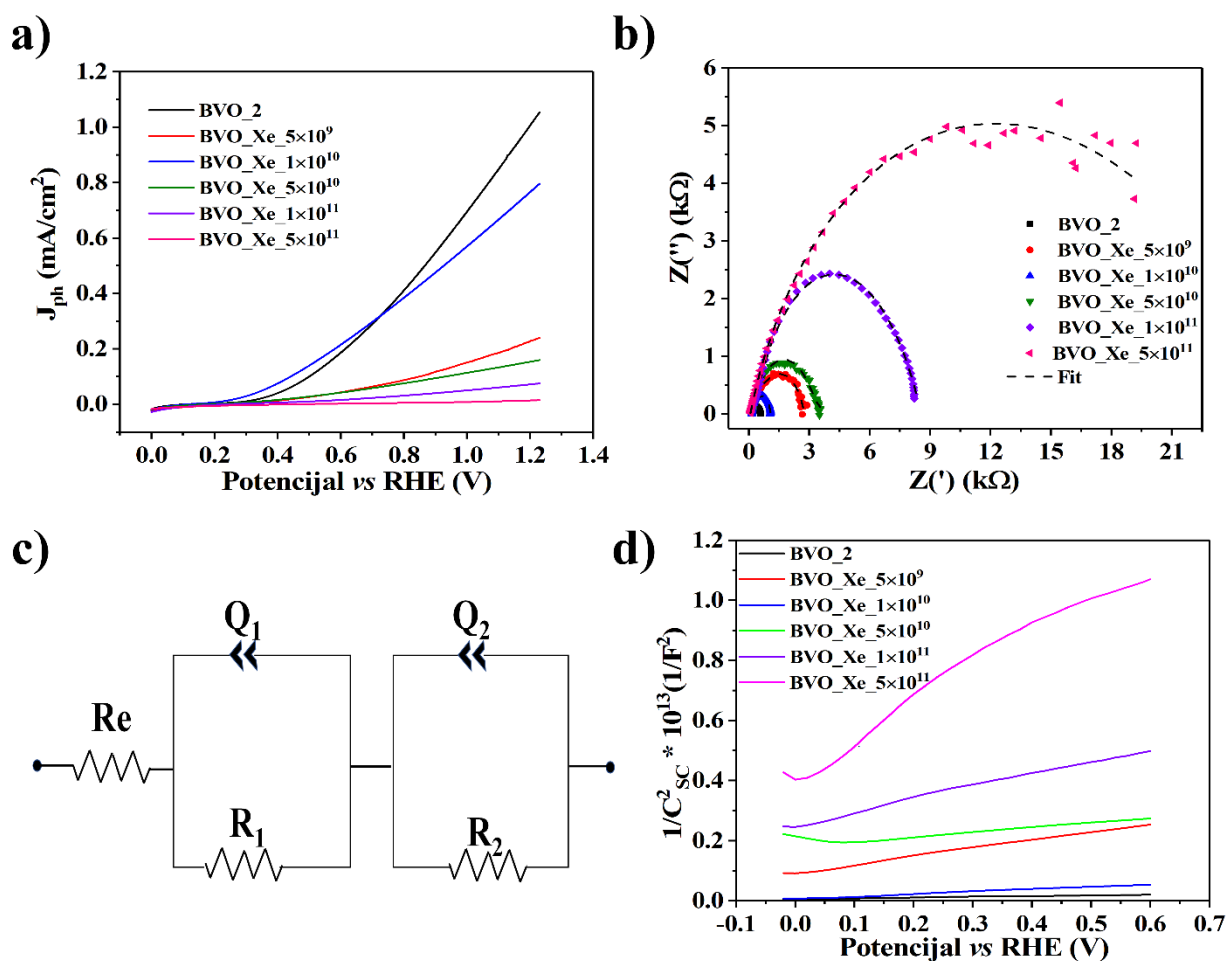
najizraženiji kod uzorka sa najvišim fluensom (BVO_Xe_5×10¹¹). Ove promene utiču na njihovu PEC aktivnost, koja je analizirana u 0,1 M natrijum-boratnom puferu u troelektrodnom elektrohemijском sistemu (slika 51a). U mraku, gustina struje je zanemarljiva u oblasti potencijala koja je ispitivana, dok pri osvetljavanju neozačeni BVO pokazuje gustinu struje od 1,05 mA cm⁻² pri 1,23 V vs. RHE. Pored bolje pokrivenosti ovako sintetisanog filma, primetan je i skok od 40 % u gustini struje u odnosu na filmove BVO_1 (slika 45a). Kod ozračenih uzoraka, PEC aktivnost se značajno smanjuje, osim kod BVO_Xe_1×10¹⁰, koji pokazuje manji *onset* potencijal i bolju aktivnost do 0,7 V vs. RHE.

Različite komponente otpornosti određene su pomoću EIS (slika 51b i tabela 8). Model ekvivalentnog kola, prikazan na slici 51c se sastoji od nekoliko komponenti: serijske otpornosti R_e , koji obuhvata otpornosti FTO supstrata, spoljašnjih električnih kontakata i elektrolita; konstantnog faznog elementa (CPE) Q_1 , koji opisuje kapacitivni odgovor unutar defektnih regiona; otpornosti prenosa naelektrisanja R_1 , koji se odnosi na otpornost pri kretanju šupljina kroz defektne regione; i paralelne kombinacije otpornosti R_2 i CPE Q_2 , koja ilustruje prenos naelektrisanja između površine fotoanode i elektrolita. Sve ispitivane uzorke karakterisale su uporedive vrednosti otpora R_e , budući da su izrađeni na identičnim supstratima i podvrgnuti istim eksperimentalnim uslovima. S druge strane, razlike u vrednostima R_1 i R_2 pokazale su da SHI ozračivanje manjim fluensima dovodi do blagog smanjenja otpornosti za prenos šupljina kroz defektne regione u poređenju sa neozačenim BVO_2, dok je prenos šupljina u elektrolit i odvijanje OER sporije kod svih ozračenih uzoraka i u skladu je sa rezultatima dobijenim korišćenjem LSV.

Gustina nosilaca naelektrisanja (N_d) određena je Mot-Šotkijevom impedansnom spektroskopijom (MS) (jednačina 4). Dobijene krive imaju pozitivne nagibe, što je očekivano za n-tip poluprovodnika (slika 51d) koji se ne menja nakon ozračivanja. Uprkos većem broju kiseoničnih vakancija, određenih XPS analizom, gustina nosilaca naelektrisanja u ozračenim uzorcima je manja (tabela 8). Ovo ukazuje na to da elektroni generisani formiranjem kiseoničnih vakancija se ili rekombinuju ili bivaju zarobljeni u energetskim stanjima defekata, što objašnjava njihovu manju fotoelektrohemijску aktivnost. Među ozračenim uzorcima, BVO_Xe_1×10¹⁰ pokazuje najveću vrednost N_D , što je u skladu sa njegovom većom fotoaktivnošću.

Tabela 8. Parametri izračunati iz elektrohemijske impedansne spektroskopije, Mot-Šotkijeve impedansne spektroskopije i merenja napona otvorenog kola pre i posle ozračivanja snopom ksenona.

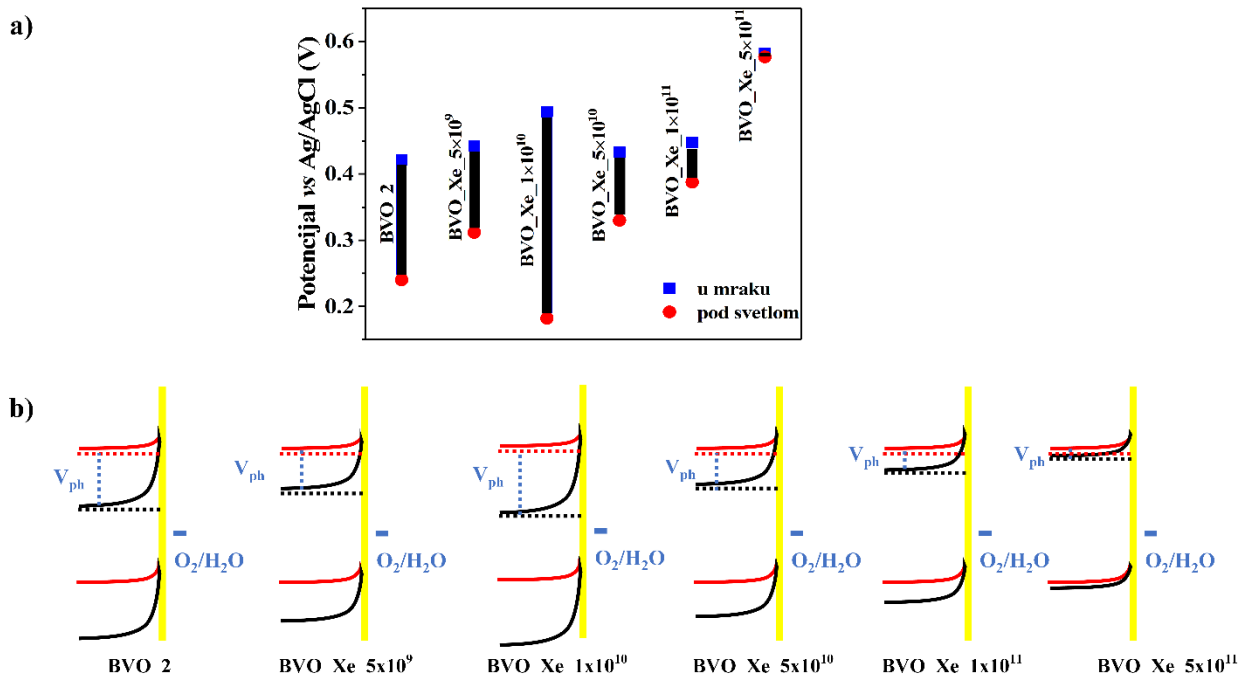
Uzorak	$R_e (\Omega)$	$R_1 (\Omega)$	$R_2 (\Omega)$	$N_D \cdot 10^{17} (\text{cm}^{-3})$	$V_{fn} (\text{mV})$
BVO_2	149,7	54,8	303,1	6,56	181
BVO_Xe_5×10 ⁹	147,5	48,9	863,5	1,22	130
BVO_Xe_1×10 ¹⁰	92,8	28,4	390,3	2,11	312
BVO_Xe_5×10 ¹⁰	100,1	49,5	1320	0,71	103
BVO_Xe_1×10 ¹¹	92,6	90,9	3900	0,42	60
BVO_Xe_5×10 ¹¹	90,7	94,8	13280	0,14	6



Slika 51. Analiza uticaja na PEC svojstva filmova BVO nakon ozračivanja jonima ksenona izvršena korišćenjem a) LSV, b) EIS, c) ekvivalentno kolo korišćeno za modelovanje sistema i d) Mot-Šotkijeva analiza.

Razlika napona otvorenog kola u mraku i pri osvetljavanju predstavlja fotonapon, V_{fn} . Dobijene vrednosti prikazane su na slici 52 i tabeli 8 i daju uvid u stepen savijanja traka, a samim tim i u jačinu električnog polja za razdvajanje nosilaca naelektrisanja [177]. Među ispitivanim uzorcima najveće savijanje traka je zabeleženo kod BVO_Xe_1x10¹⁰ dok je savijanje traka najmanje bilo u slučaju BVO_Xe_5x10¹¹ što je u skladu sa ostalim PEC rezultatima.

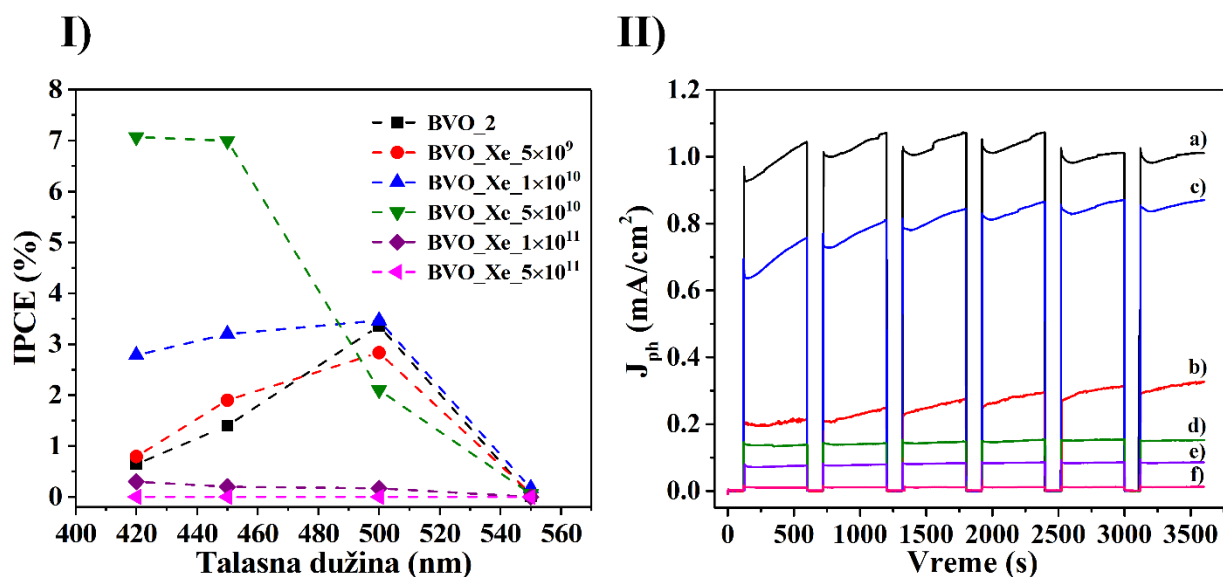
Uticaj SHI ozračivanja na IPCE prikazana je na slici 53a. BVO pokazuje rastuće vrednosti IPCE od 420 nm, sa najvećom vrednosti na 500 nm, nakon čega opada ka nuli jer materijal ne apsorbuje svetlost manjih energija. Uzorci ozračeni manjim fluensima, posebno BVO_Xe_5x10¹⁰, pokazuju poboljšanje IPCE pri nižim talasnim dužinama, dostižući 7,07% na 450 nm, dok se na 500 nm smanjuje na 2,10%. Uzorak BVO_Xe_5x10¹¹ pokazuje vrednosti bliske nuli u celom spektralnom opsegu, što ukazuje na ozbiljno narušavanje PEC aktivnosti usled prekomernih defekata.



Slika 52. a) Razlika u naponu otvorenog kola u mraku i pod svetlom koja odgovara vrednosti fotonapona; b) Šematski prikaz savijanja traka u funkciji fotonapona

S druge strane, dugoročna PEC aktivnost, koja je mnogo bliže povezana sa primenom materijala u konverziji energije, ispitana je hronoamperometrijskim (CA) merenjima u trajanju od jednog sata (slika 53b). Rezultati za BVO pokazuju da, nakon početnog pada gustine struje (J_{ph}), materijal je stabilan i pokazuje povećanu aktivnost tokom prvih 30 minuta, nakon čega aktivnost dostiže maksimum i počinje blago da opada. Nakon 1 h CA merenja primećeno je povećanje J_{ph} od 4,3 %. Uzorci ozračeni manjim fluensima, BVO_Xe_5x10⁹ i BVO_Xe_1x10¹⁰, pokazuju slične oblike CA krive u poređenju sa neozračenim BVO, ali njihovo povećanje aktivnosti nakon jednog sata je znatno veće u poređenju sa početnim materijalom – 58,6 % i 25,2 %, redom. J_{ph} uzoraka BVO_Xe_5x10¹⁰ i BVO_Xe_1x10¹¹ takođe pokazuje povećanje od 7,7 % i 3,6 % sa sličnim oblikom krive, dok BVO_Xe_5x10¹¹ pokazuje smanjenje od 25,7 % sa konstantnim padom J_{ph} tokom celokupnog merenja, što se može pripisati prekomernom broju uvedenih defekata.

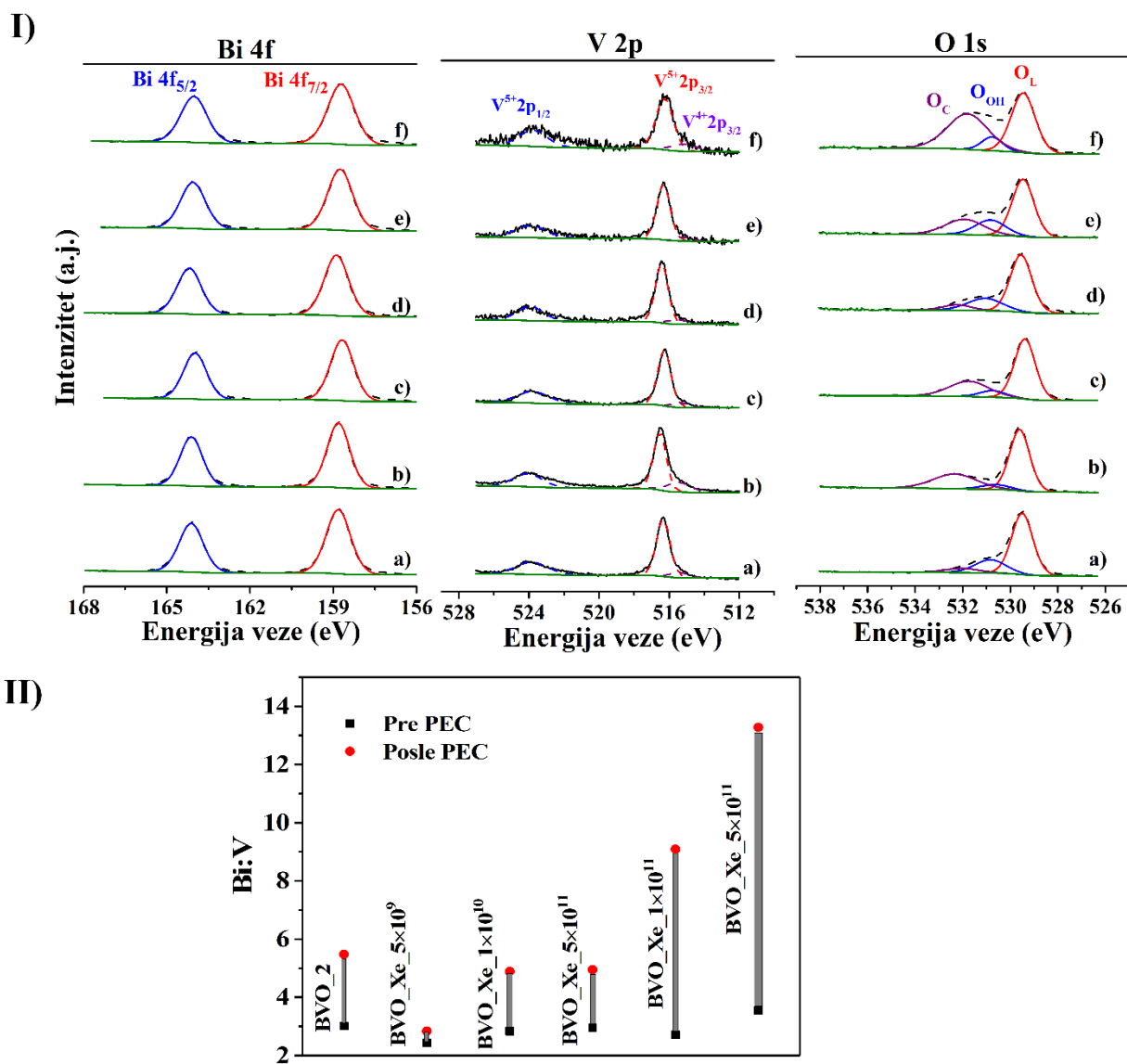
Povećana aktivnost tokom vremena kod BVO_Xe_5x10⁹ i BVO_Xe_1x10¹⁰ može biti posledica dinamičkog procesa u kojem defekti nastali ozračivanjem u početku zarobljavaju nosioce naelektrisanja, ali tokom vremena dolazi do njihovog poboljšanog razdvajanja i smanjene rekombinacije. Pretpostavljamo da je BVO_Xe_1x10¹⁰ mogao da stvori povoljniji balans defekata koji poboljšavaju PEC aktivnost tokom kratkotrajnih merenja, dok je najmanji fluens korišćen kod BVO_Xe_5x10⁹ pogodniji za duža trajanja zbog manjeg strukturnog stresa i manje rekombinacionih centara koji se formiraju tokom vremena.



Slika 53. I) IPCE uzoraka pre i posle ozračivanja jonima ksenona i II) CA krive u trajanju od 1 h za a) BVO, b) BVO_Xe_5 $\times 10^9$, c) BVO_Xe_1 $\times 10^{10}$, d) BVO_Xe_5 $\times 10^{10}$, e) BVO_Xe_1 $\times 10^{11}$, f) BVO_Xe_5 $\times 10^{11}$.

Iako je potencijal oksidacije BVO-a pozitivniji od potencijala oksidacije vode/hidroksilnih jona, što bi impliciralo odsustvo korozije, podaci iz literature ukazuju na nestabilnost materijala u širokom opsegu pH, što se pripisuje „isplavlivanju“ (eng., *leaching*) vanadijuma u elektrolit [29, 178-182]. Slično tome, kako je prikazano na slici 54 i sumirano u tabeli 9, XPS analiza pokazuje da površine postaju obogaćene bizmutom i osiromašene vanadijumom nakon PEC merenja. Neozračeni uzorak i uzorci ozračeni manjim fluensima ne pokazuju značajne razlike u Bi:V u poređenju sa merenjima pre PEC što ukazuje na viši stepen stabilnosti i regeneracije u poređenju sa uzorcima ozračenim većim fluensima, gde je primećena još izraženija površinska nestehiometrija nakon PEC. Povećan sadržaj bizmuta ukazuje na moguću pasivizaciju površine sa oksidima bizmuta, kao što su Bi₂O₃ ili Bi₄O₇, i/ili činjenicu da se aktivna mesta za OER nalaze u blizini atoma vanadijuma, što dovodi do smanjenja njegove koncentracije [183], [184]. Na osnovu analize B 1s stanja i signala koji se ne mogu razdvojiti od pozadinskog šuma (koja ovde nisu prikazana), zaključeno je odsustvo bizmut-boratom sloja koji je prethodno zabeležen u literaturi [185]. Takođe, analizom O 1s stanja, zaključeno je prisustvo O_C kod svih uzoraka nakon PEC, usled kontakta sa vodenim elektrolitom u toku PEC merenja.

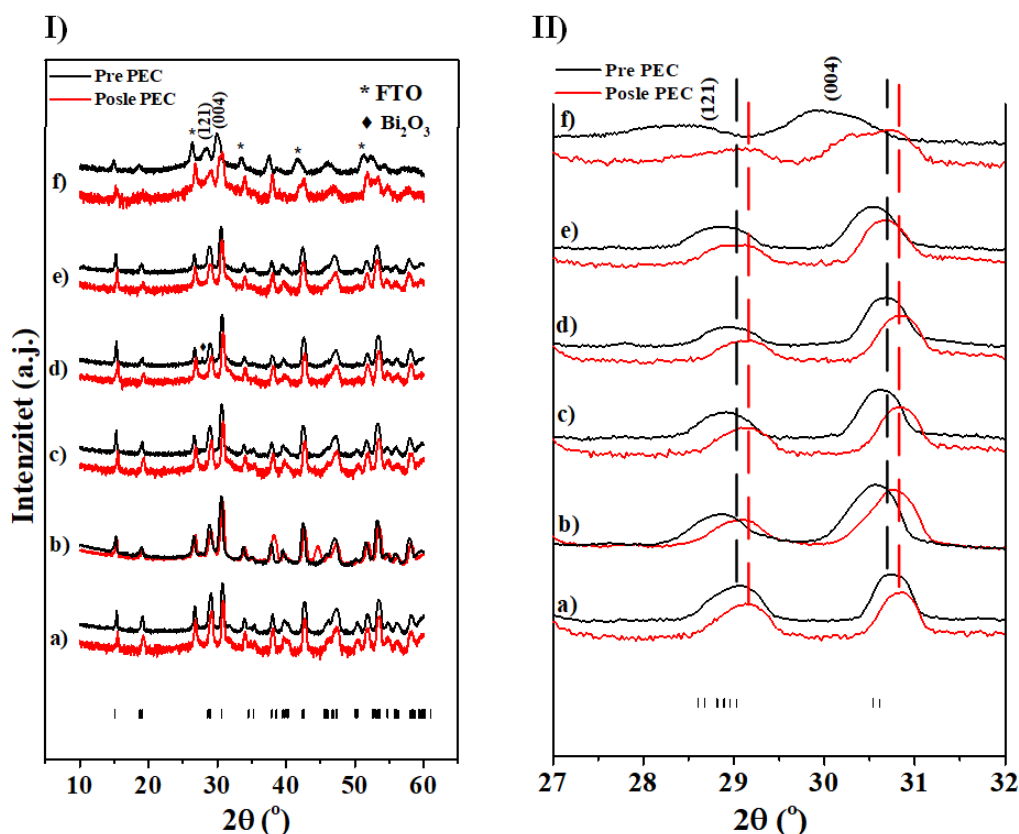
XRD merenja (slika 55a) pokazuju da svi uzorci zadržavaju monokličnu fazu nakon PEC, zajedno sa preferentnom [001] orijentacijom. Takođe, BVO pokazuje zanemarljivo pomeranje ka većim 2 θ vrednostima nakon PEC, dok je kod ozračenih uzoraka ovo pomeranje izraženije, kako za BVO tako i za FTO maksimume (slika 55b). Kao rezultat toga, skoro potpuno poravnati difrakcioni maksimumi ukazuju na relaksaciju strukturnog naprezanja uvedenog SHI ozračivanjem verovatno kao posledica anihilacije defekata tokom PEC merenja.



Slika 54. I) XPS spektri i II) izračunati odnosi Bi:V pre i posle PEC-a za a) BVO_2, b) BVO_Xe_5 $\times$ 10⁹, c) BVO_Xe_1 $\times$ 10¹⁰, d) BVO_Xe_5 $\times$ 10¹⁰, e) BVO_Xe_1 $\times$ 10¹¹, f) BVO_Xe_5 $\times$ 10¹¹.

Tabela 9. Atomski odnos Bi:V dobijen integracijom odgovarajućih maksimuma iz XPS spektara

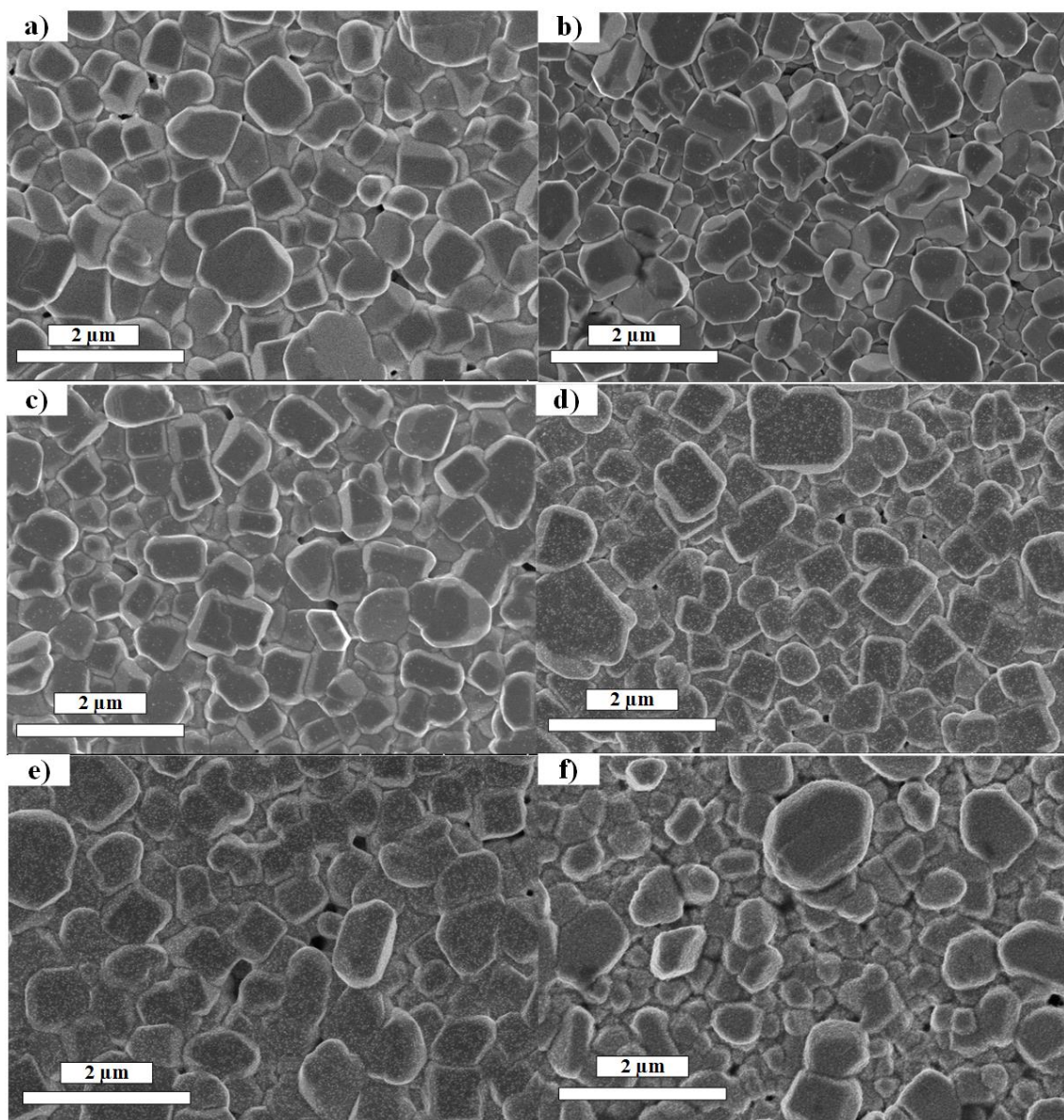
Uzorak	Bi:V	
	Pre PEC	Posle PEC
BVO_2	3,00	5,48
BVO_Xe_5×10 ⁹	2,44	2,84
BVO_Xe_1×10 ¹⁰	2,84	4,89
BVO_Xe_5×10 ¹⁰	2,95	4,95
BVO_Xe_1×10 ¹¹	3,54	9,09
BVO_Xe_5×10 ¹¹	2,72	13,28



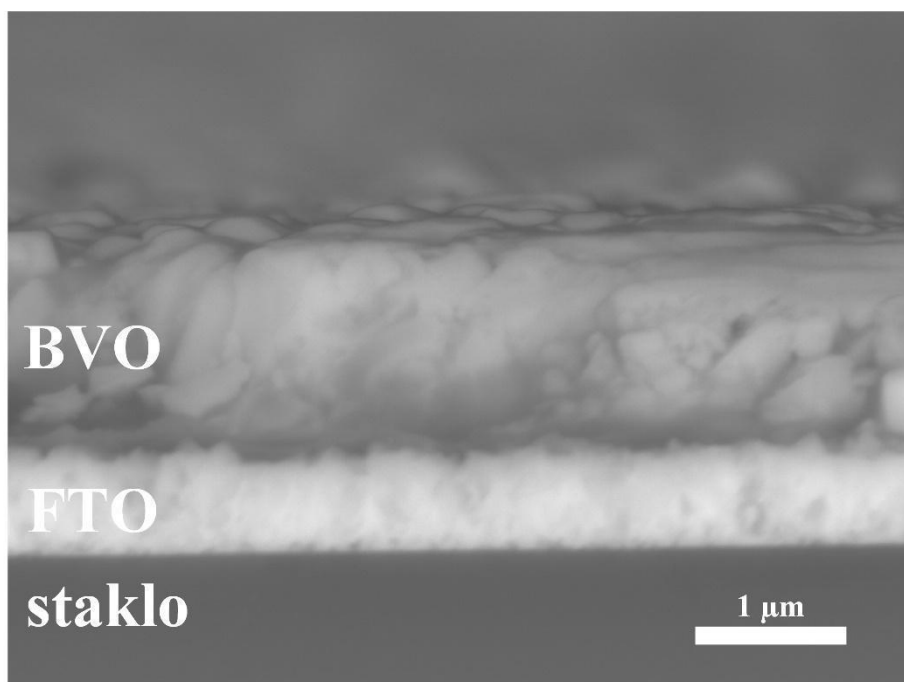
Slika 55. Poređenje difraktograma celom I) i izdvojenom II) opsegu 2θ pre i posle PEC merenja za a) BVO_2, b) BVO_Xe_5 $\times 10^9$, c) BVO_Xe_1 $\times 10^{10}$, d) BVO_Xe_5 $\times 10^{10}$, e) BVO_Xe_1 $\times 10^{11}$, f) BVO_Xe_5 $\times 10^{11}$.

4.2.2.5. Morfološka analiza pre i posle PEC merenja

SEM mikrofotografije (slika 56) pokazuju uniformno pokriven FTO sloj, sa debljinom BVO filma od oko 1,5 μm (slika 57). Površinska BVO zrna imaju izometrijsku morfologiju, glatke i dobro definisane ivice i prosečnu veličinu od ~ 600 nm (slika 58). Nakon SHI ozračivanja, svetle tačke, čija gustina odgovara primenjenom fluensu, pojavljuju se po površini uzorka i ukazuju na formiranje jonskih tragova. SEM analiza nakon PEC-a u slučaju BVO (slika 58d) pokazuje slabije definisanu strukturu ivica zrna u poređenju sa uzorkom pre PEC-a (slika 58a). Ozračeni uzorci pokazuju hrapavije površine zajedno sa formiranjem otvora različitih prečnika na mestima koja odgovaraju poziciji jonskog traga (slika 58e, f, j, k, l). Pri manjim fluensima, broj otvora odgovara broju jonskih tragova. Kako se fluens povećava i približava režimu preklapanja (3×10^{11} jona cm^{-2}), broj formiranih rupa je manji od broja jonskih tragova. Za BVO_Xe_5 $\times 10^{11}$, režim preklapanja je postignut, a morfologija u blizini jonskih tragova značajno se razlikuje u poređenju sa ostalim uzorcima, pokazujući nepravilno oblikovane rupe (slika 58l).



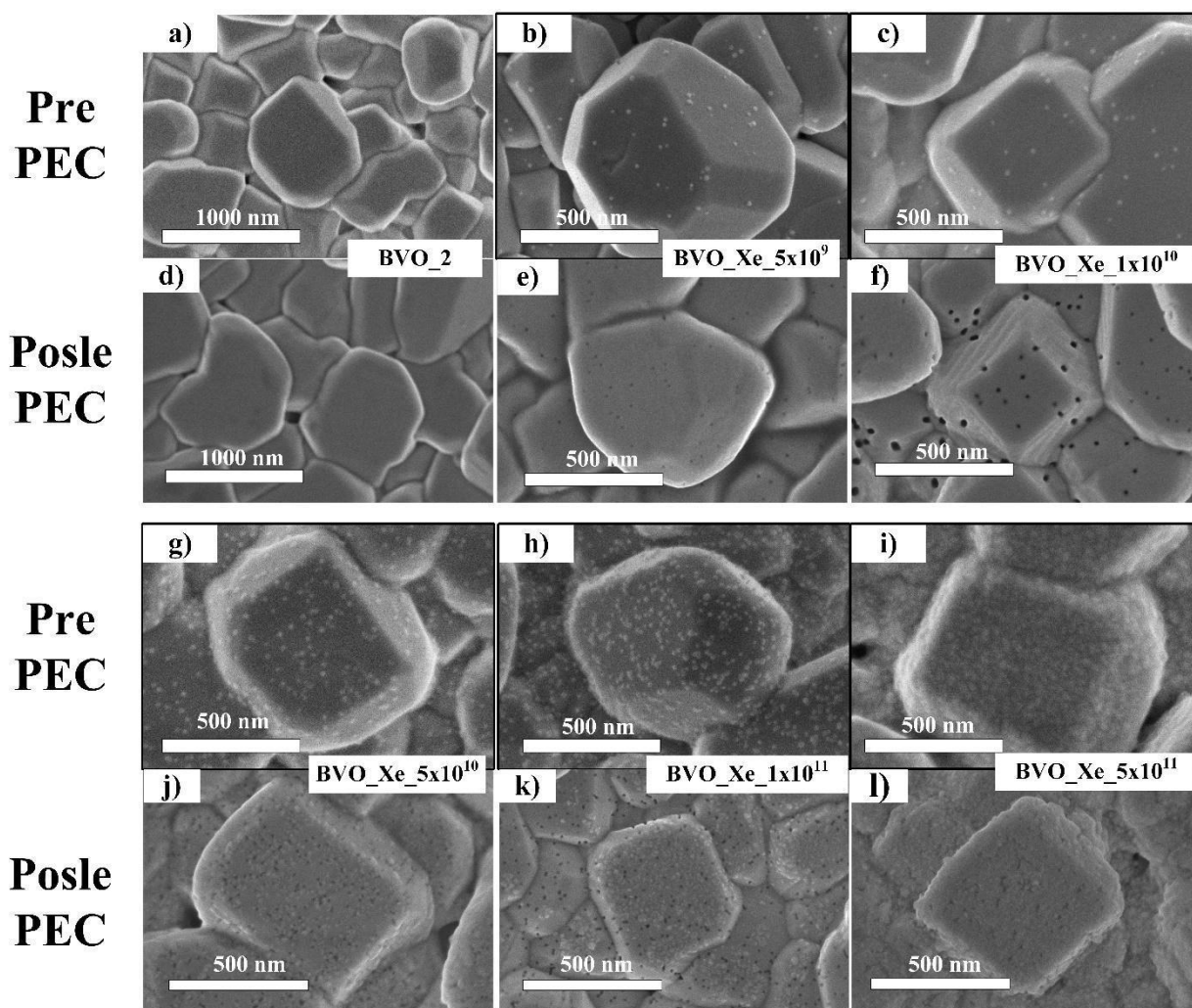
Slika 56. SEM mikrografi a) BVO, b) BVO_Xe_5×10⁹, c) BVO_Xe_1×10¹⁰, d) BVO_Xe_5×10¹⁰, e) BVO_Xe_1×10¹¹, f) BVO_Xe_5×10¹¹.



Slika 57. Poprečni presek uzorka BVO_2

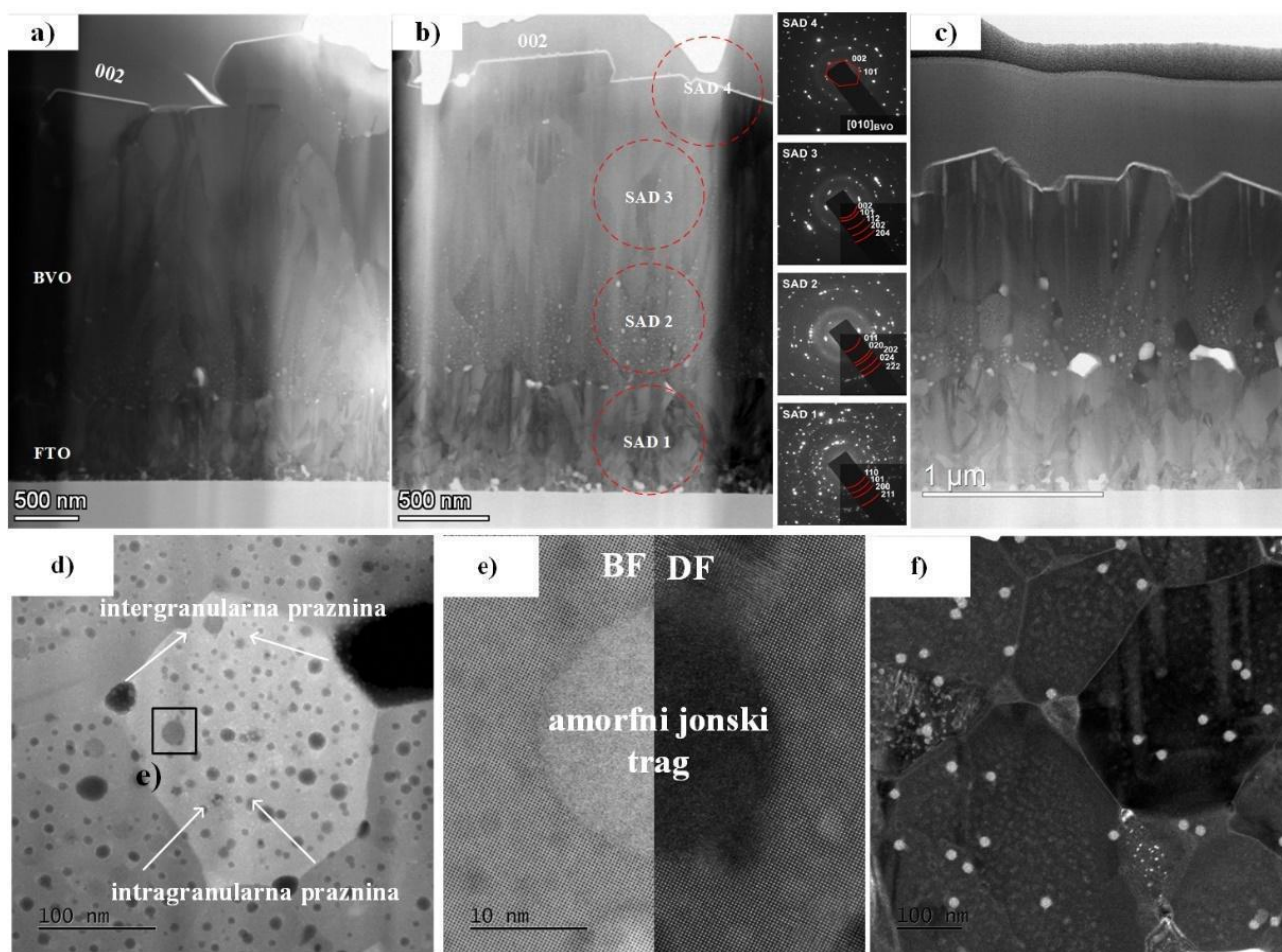
STEM analiza tri BVO filma (BVO_2, BVO_Xe_1×10¹⁰ i BVO_Xe_1×10¹⁰ nakon PEC u poprečnom preseku prikazuje ključne sličnosti i razlike između uzoraka (slika 59a, b, c). SAED analiza urađena je na različitim dubinama uzorka BVO_Xe_1×10¹⁰ i pokazuje da se FTO sloj sastoji od sitnih zrna, sa nasumičnom orijentacijom kristalita. BVO, neposredno iznad kontakta sa FTO, sastoji se od manjih kristalita čija veličina raste ka površini, pri čemu se površinski kristaliti završavaju (002) ravnima. Takođe, SAED analiza potvrđuje da kristaliti imaju preferentnu orijentaciju površinskih zrna duž [001] pravca. Takođe, može se zaključiti da, kod sva tri filma, sloj BVO neposredno iznad FTO sloja se sastoji od manjih kristalita koji sadrži intergranularne i intragranularne praznine dok blizu površine dominiraju veći kristaliti sa intergranularnim prazninama.

Kako bi se stekao detaljniji uvid u posmatrane praznine, izvedena je STEM analiza posmatrajući uzorak odozgo u režimu ADF mikroskopije. Ova analiza ukazuje na postojanje zrna sa velikim brojem struktura sa kružnim poprečnim presekom. Među njima razlikujemo dva tipa – intragranularne praznine i jonske tragove (slika 59d,e,f i slika 60). Takođe, prisutne su i intergranularne praznine nepravilnog oblika na granicama zrna. Sferne intragranularne praznine verovatno nastaju tokom brzog rasta filma kada dolazi do enkapsulacije parne faze [186], [187]. Takve enkapsulirane šupljine (zelene strelice na slici 60a) razlikuju se od amorfnih jonskih tragova (crne strelice na slici 60a) kako po obliku, tako i po poreklu. Intragranularne praznine obično imaju prečnike manje od 10 nm i u TEM lameli ostaju zarobljene unutar kristalne matrice. S druge strane, jonski tragovi se prostiru kroz materijal i pokazuju potpuno amorfne poprečne preseke (slika 59e,f). BF TEM otkriva brojne planarne defekte u kristalu (gornji umetak na slici 60b), prisutne zajedno sa jakim kontrastom vidljivim na granici jonskih tragova, što ukazuje na naprezanje kristalne rešetke u ovom regionu. Na slici 60b se može videti i brza Furijeova transformacija (eng., *Fast Fourier Transform*, FFT) u regionu oko intragranularnih praznina koja pokazuje da praznine imaju kristalnu strukturu čije su ravni poravnate glavnim kristalnim ravnima BVO-a, zajedno sa jakim difrakcionim kontrastom vidljivim na granicama praznina.



Slika 58. Uvećani mikrografi uzoraka pre i posle PEC merenja, redom: a, d) BVO_2, b, e) BVO_Xe_5 $\times 10^9$, c, f) BVO_Xe_1 $\times 10^{10}$, g, j) BVO_Xe_5 $\times 10^{10}$, h, k) BVO_Xe_1 $\times 10^{11}$, i, l) BVO_Xe_5 $\times 10^{11}$.

Na slici 60c preklapanje intragranularnih praznina sa jonskim tragovima (plave strelice) ukazuje da dinamički procesi u materijalu koji su izazvani SHI ozračivanjem ne uklanjaju intragranularne praznine. Moireove pruge u blizini praznina (umetak na slici 60c) dodatno ukazuju na to da dolazi do lokalnih varijacija u kristalnoj rešetki. Bragovo filtriranje (slika 60d) pokazuje slabije lokalne maksimume na granicama jonskih tragova i jače maksimume oko praznina, što ukazuje na širenje rešetke u tim oblastima. Ovo širenje je, verovatno, rezultat lokalne relaksacije naprezanja koje uzrokuju razlike u parametru rešetke. Tipično, niža gustina amorfne faze indukuje naprezanje i kontrakciju rešetke na granicama jonskih tragova [188].



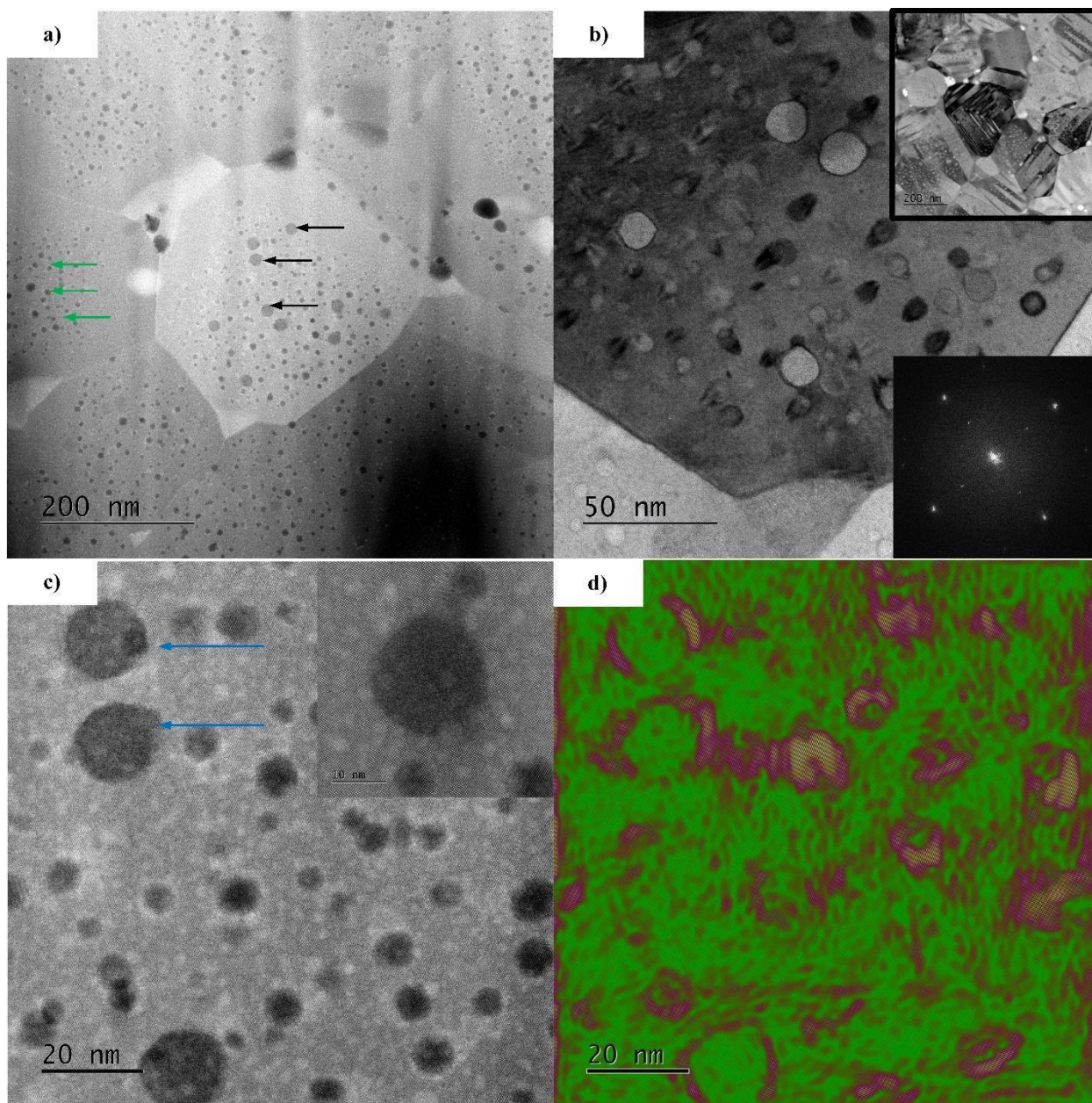
Slika 59. STEM mikrografi a) BVO₂, b) BVO_Xe_{1×10¹⁰} sa odgovarajućim SAED merenjima na 4 mesta u okviru filma, c) BVO_Xe_{1×10¹⁰} nakon PEC, d) TEM analiza u *top-view* režimu uzorka BVO_Xe_{1×10¹⁰}, koja prikazuje intra- i inter-granularne praznine zajedno sa amorfnim jonskim tragom, detaljno ispitanim u e) pomoću BF i DF STEM-a; f) DF TEM analiza uzorka BVO_Xe_{1×10¹⁰}, koja ukazuje na prisustvo amorfnih jonizovanih tragova (beli krugovi).

Analizirajući položaje XRD maksimuma pre i posle ozračivanja, primećeno je odstupanje od linearnog pomeranja ka manjim vrednostima uglova koje bi se očekivalo uzimajući u obzir amorfnu strukturu formiranih jonskih tragova i njihovu tendenciju da dovedu do širenja kristalne rešetke (slika 47-II). Može se pretpostaviti da porozna struktura tj. postojanje praznina unutar BVO stvara zaostali stres (eng., *residual stress*) u materijalu. Nakon ozračivanja najmanjim fluensom dolazi do blagog smanjenja naprezanja uzrokovanog postojanjem praznina i pomeraja maksimuma ka većim vrednostima uglova (slika 47-IIb). Daljim povećanjem fluensa, kod uzorka BVO_Xe_{1×10¹⁰} vidimo pomeraj ka manjim 2θ , a onda opet ka većim 2θ kod BVO_Xe_{5×10¹⁰} iako je za očekivati linearan pomeraj usled dominantnih efekata širenja kristalne rešetke usled sve veće amorfizacije. Slično odstupanje za BVO_Xe_{1×10¹⁰} je primećeno i u slučaju analize FWHM maksimuma unutar ramanskog spektra (slika 47-IV) ukazujući na specifičnu prirodu ovog uzorka. Daljim povećanjem fluensa dolazi do očekivanih širenja difrakcionih maksimuma i pomeraja ka manjim vrednostima uglova. Dakle, može se reći da se pri fluensu 5×10^9 jona/cm² početni uzorak relaksira, a zatim, povećanjem korišćenog fluensa, raste unutrašnji stres, a opada stepen kristaliničnosti kao

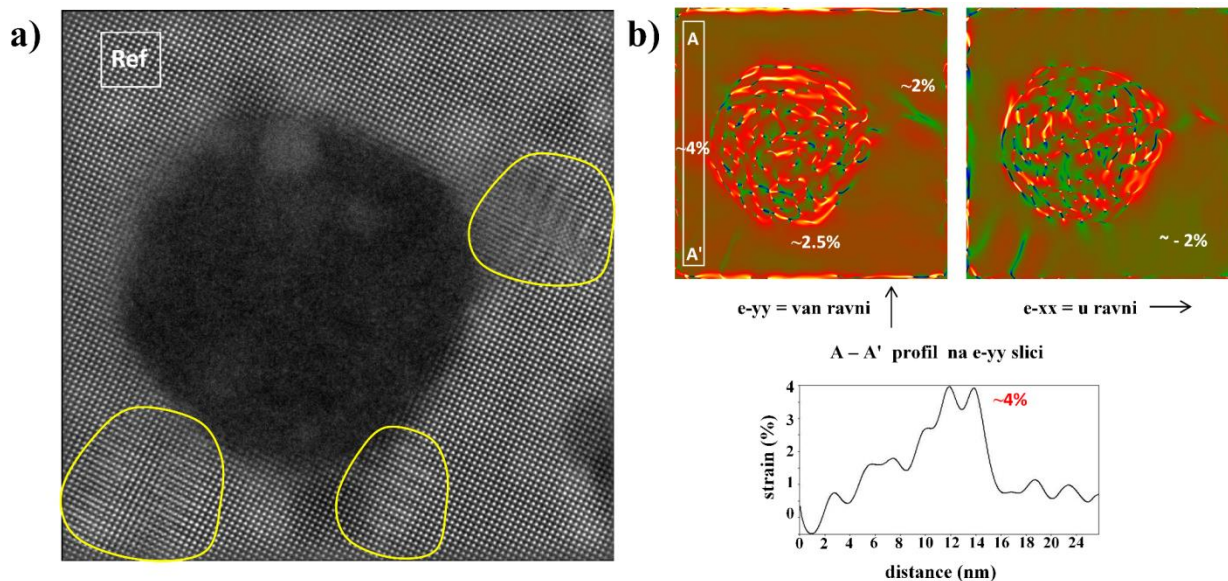
posledica ozračivanja. Može se pretpostaviti da, kod uzorka BVO_Xe_1×10¹⁰, korišćeni fluens je takav da je ozračivanje upravo dovoljno da se postigne željeno stanje naprezanja, bez stvaranja prekomernih defekata koji bi narušili strukturna svojstva materijala. Uspostavljanje definitivne veze između fluensa i međuravanskih rastojanja zahteva zasebnu studiju u budućim istraživanjima. Kao ilustraciju, koristeći geometrijsku faznu analizu (GPA), na osnovu HAADF mikrografa u okolini jonskog traga u uzorku BVO_Xe_1×10¹⁰, primetne su lokalne promene naprezanja u ravni i van ravni i do 4% (slika 61). Iako nije moguće izmeriti apsolutne vrednosti međuravanskih rastojanja zbog nedostatka odgovarajućeg unutrašnjeg standarda sa poznatim parametrom rešetke, ove promene izazvane naprežanjem ukazuju na to da su međuravanska rastojanja lokalno izmenjena u blizini jonskog traga.

Nakon PEC merenja, XRD maksimumi pokazuju mnogo veći stepen poravnanja ukazujući na relaksaciju strukturnog naprezanja uvedenog SHI ozračivanjem (slika 55-II). Ovo se može objasniti SEM mikrofotima posle PEC merenja, gde se vide formirane šupljine na mestima prvobitnih jonskih tragova i gubitak amorfnih struktura koje su vršile naprežanje. To vodi smanjenju naprežanja i ukazuje na njegovu elastičnu prirodu.

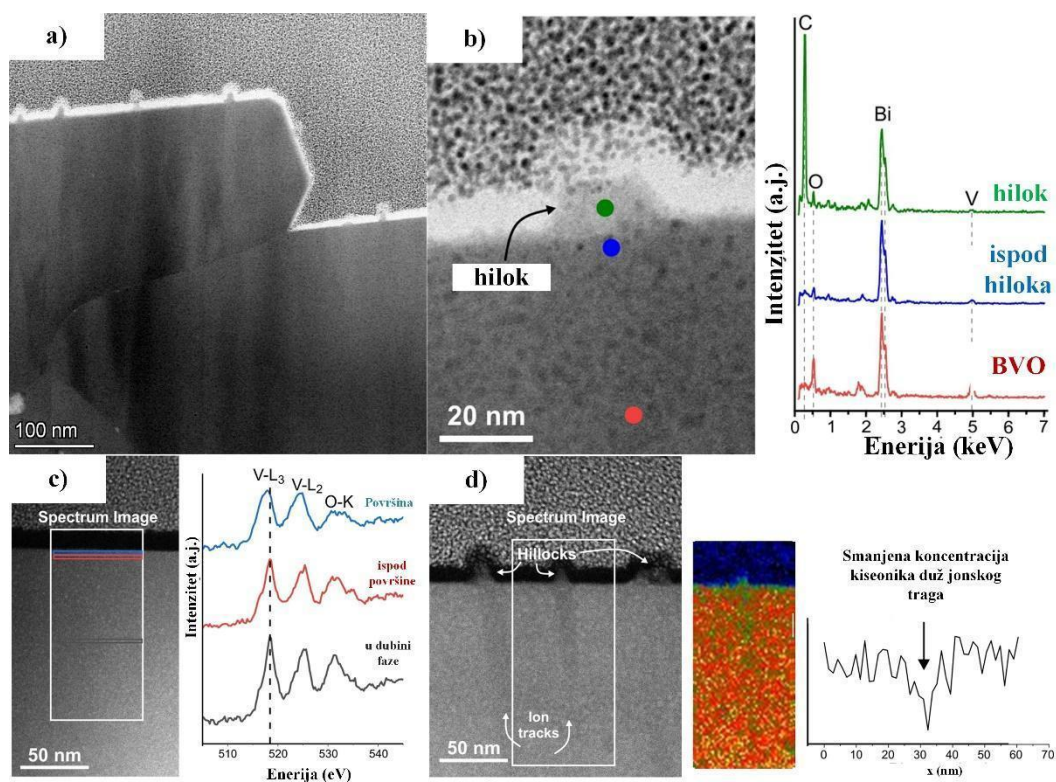
Cilindrični jonski tragovi uzrokovani SHI postaju vidljivi na STEM-u BVO_Xe_1×10¹⁰ (slika 62a). Ovi tragovi se prostiru duboko u film BVO i imaju prečnik od približno 20 nm. Pored toga, na površini BVO kristala mogu se primetiti specifične strukture u vidu brežuljka, prethodno zabeležene kao svetle tačke na slici 56b-f i slici 58b, c, g, h, i. Ove strukture, koje se prostiru ~10 nm u visinu (slici 62a, b), predstavljaju takozvane hiloke (eng., *hillocks*) koji nastaju usled lokalizovane sublimacije i kondenzacije materijala mete tokom interakcije sa SHI [189]. EDS analiza površine materijala u tri tačke ukazuje da se hiloci primarno sastoje od bizmuta, dok se koncentracije kiseonika i vanadijuma povećavaju ka dubini faze (slika 62b). EELS analiza BVO_2 pokazuje povećanje količine V⁴⁺ blizu površine, što je vidljivo iz pomeranja V L₂ i V L₃ signala ka manjim energijama (slika 62c). Takođe, EELS analiza BVO_Xe_1×10¹⁰ otkriva smanjenu koncentraciju kiseonika duž jonskih tragova (slika 62d), i u skladu je sa povećanom koncentracijom kiseoničnih vakancija kod ozračenih uzoraka, u prethodno opisanoj XPS analizi.



Slika 60. *Top-view* morfološka analiza BVO_Xe_1 $\times$ 10¹⁰, koja prikazuje razliku u prirodi intra- i inter-granularnih praznina i jonskih tragova; a) ADF i b) BF TEM; c) HAADF STEM zajedno sa njegovim Bragovim filtriranjem d).

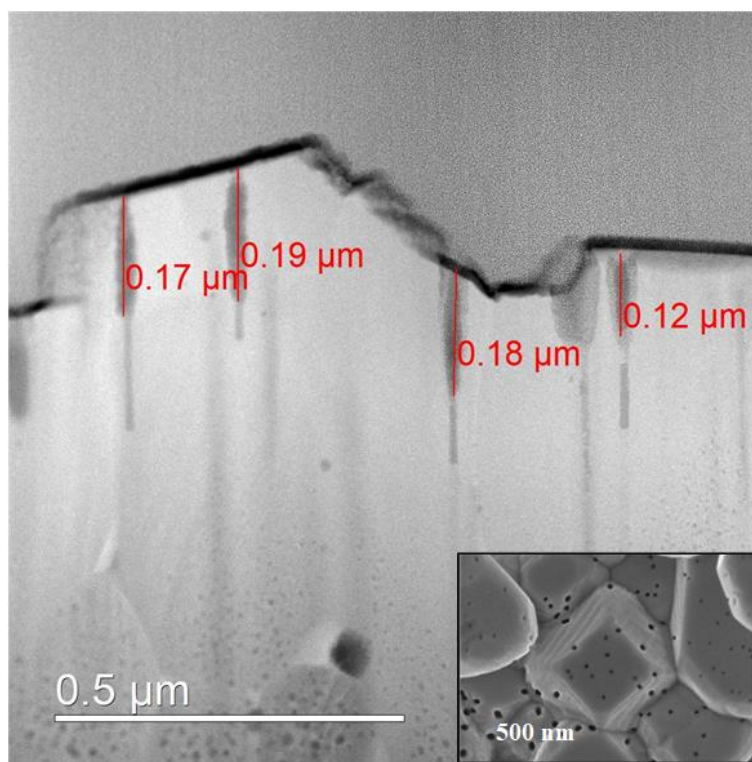


Slika 61. a) HAADF mikrografi u okolini jonskog traga kod BVO_Xe_1 $\times 10^{10}$; b) Geometrijska fazna analiza (GPA) sa izračunatim napreznjima u ravni i van ravni.



Slika 62. a) STEM analiza BVO_Xe_1 $\times 10^{10}$ koja prikazuje hiloke; zajedno sa b) EDS mapiranjem na tri različita mesta u blizini hiloka; c) EELS spektri BVO_2 sa V-L₃, V-L₂ i O-K trakama; d) EELS mapiranje raspodele kiseonika u uzorku BVO_Xe_1 $\times 10^{10}$ duž jonskog traga.

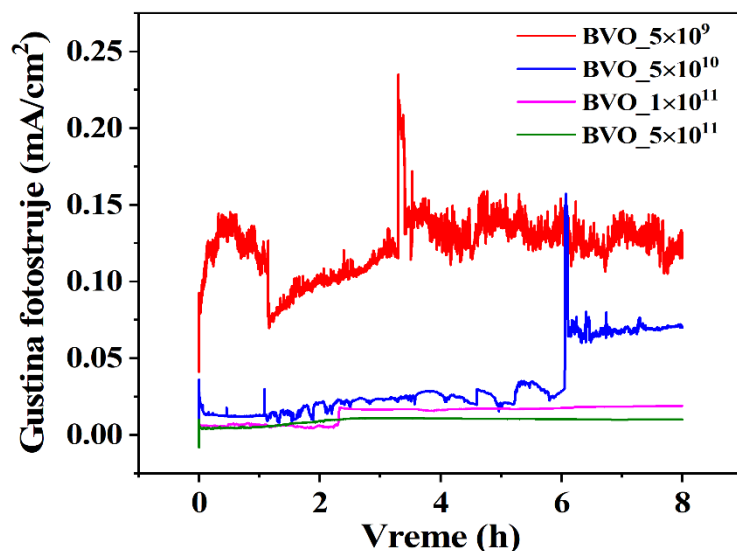
Kod uzorka BVO_Xe_1×10¹⁰, nakon PEC, uočeno je formiranje rupa nastalih kao posledica otvaranja jonskih tragova i do 200 nm u dubinu (slika 63). Ovako otvoreni jonski tragovi su prethodno bili zabeleženi na slici 57f kao otvori širine ~30 nm. Formiranje različitih tipova otvora, u zavisnosti od korišćenog fluensa, verovatno je povezano sa lokalizovanim deformacijama i hemijskim promenama koje prate SHI ozračivanje i PEC tretman. Uzorci ozračenim fluensima preko 1 × 10¹⁰ jona/cm² ne pokazuju velike otvore nakon PEC merenja, što može biti posledica ravnomerne degradacije koja sprečava nastanak lokalizovanih strukturnih deformacija odgovornih za njihovo formiranje. U slučaju uzorka BVO_Xe_5×10⁹, gustina defekata je dovoljna da poboljša razdvajanje nosilaca naelektrisanja, što dovodi do poboljšanja PEC aktivnosti tokom vremena, ali bez izazivanja lokalizovanih strukturnih oštećenja čime se postiže optimalna ravnoteža između broja formiranih defekata i očuvanja integriteta materijala. Nešto veći fluensi, kao što je kod uzorka BVO_Xe_1×10¹⁰, mogu indukovati veći broj defekata koji i dalje poboljšavaju aktivnost, ali istovremeno stvaraju kritičan broj lokalizovanih strukturnih deformacija koje na kraju dovode do formiranja većih rupa. Stoga fluens 5×10⁹ jona/cm² verovatno predstavlja granicu pri kojoj su prednosti formiranja defekata maksimalne za PEC aktivnost, ali bez prelaska u oblast gde strukturna oštećenja postaju značajna.



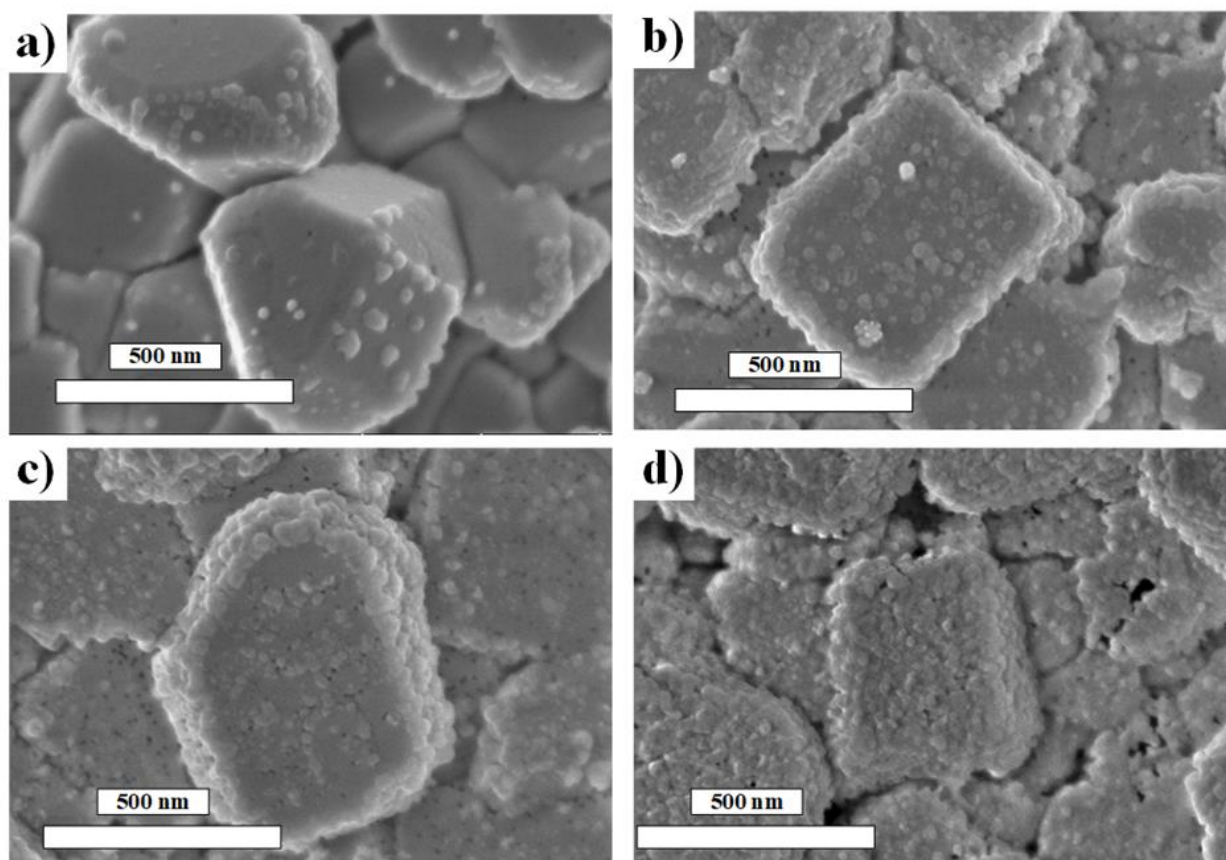
Slika 63. STEM mikrograf BVO_Xe_1×10¹⁰ nakon PEC merenja koji jasno ukazuje na formiranje otvora u uzorku, na mestu koje odgovara jonskom tragu

Kako bi se ispitalo da li produžena CA merenja dovode do otvaranja jonskih kanala i kod drugih uzoraka, sprovedena su 8-časovna CA merenja (slika 64). Zabeležen je vrlo nestabilan signal, posebno kod manjih fluensa. SEM mikrografi uzoraka nakon CA merenja (slika 65) ne pokazuju da je došlo do otvaranja kanala, ali pokazuju prisustvo segregiranih struktura čiji je

udeo veći kod većih fluenasa. U slučaju BVO_Xe_5×10⁹, uočena je preferencijalna segregacija na ravnima {110} i {011} što ukazuje na to da su ove ravni fotoelektrohemijski aktivnije. Nestabilan CA signal je najverovatnije posledica dinamičkog procesa formiranja segregiranih struktura koje dovode do konstantne promene u broju aktivnih centara.



Slika 64. 8-časovna hronoamperometrijska merenja na potencijalu 1,23 V vs RHE u 0,1 M natrijum boratnom puferu.



Slika 65. SEM mikrografi nakon 8-časovnih hronoamperometrijskih merenja u slučaju a) BVO_Xe_5×10⁹, b) BVO_Xe_5×10¹⁰, c) BVO_Xe_1×10¹¹, d) BVO_Xe_5×10¹¹

4.2.3. Depozicija kokatalizatora na površinu filmova BVO

Da bi se izvršila efikasna depozicija kokatalizatora za PEC razlaganje vode, bilo je neophodno modifikovati sintezu filmova koji su prethodno ozračeni jonima ksenona. Naime, prisustvo kokatalizatora zbog intenzivne refleksije umanjuje udeo svetlosti koji će biti apsorbovan od strane BVO kada se osvetljavanje vrši sa njegove prednje strane, kroz elektrolit, kako su prvobitno izvođena PEC merenja na ozračenim uzorcima. Zbog toga je snimanje moralo biti sprovedeno sa zadnje strane, odnosno kroz podlogu (FTO staklo). Međutim, ovakav režim osvetljavanja nameće problem transporta nosilaca naelektrisanja. S obzirom na to da se šupljine formiraju pri ozračivanju sa zadnje strane filma, njihov put do površine je duži, što povećava verovatnoću rekombinacije. Kako bi se umanjio ovaj efekat i poboljšala efikasnost transporta, bilo je neophodno smanjiti debljinu BVO_2 filma. Modifikacija sinteze izvedena je redukovanjem količine prekursora korišćenih pri hidrotermalnoj sintezi BVO_2, čime su dobijeni tanji filmovi (BVO_3), pogodniji za razdvajanje nosilaca naelektrisanja kada se osvetljavanje vrši sa zadnje strane. Na ovako sintetisane filmove, metodom katodnog raspršivanja su deponovani slojevi Ni, Co i njihovih kombinacija, debljine oko 3 nm.

Rezultati ukazuju na to da ovako deponovani kokatalizatori povoljno utiču na PEC performanse, posebno kada su Ni i Co zajedno prisutni. Poboljšane karakteristike, a naročito kod uzorka BVO_Ni_Co, gde je prvo deponovan Ni, mogu se objasniti kombinacijom veće elektronske provodljivosti, optimizovanih katalitičkih aktivnih mesta i smanjene rekombinacije nosilaca naelektrisanja. Detaljna fizičko-hemijska analiza, sa posebnim osvrtom na analizu površinske hemije data je u nastavku.

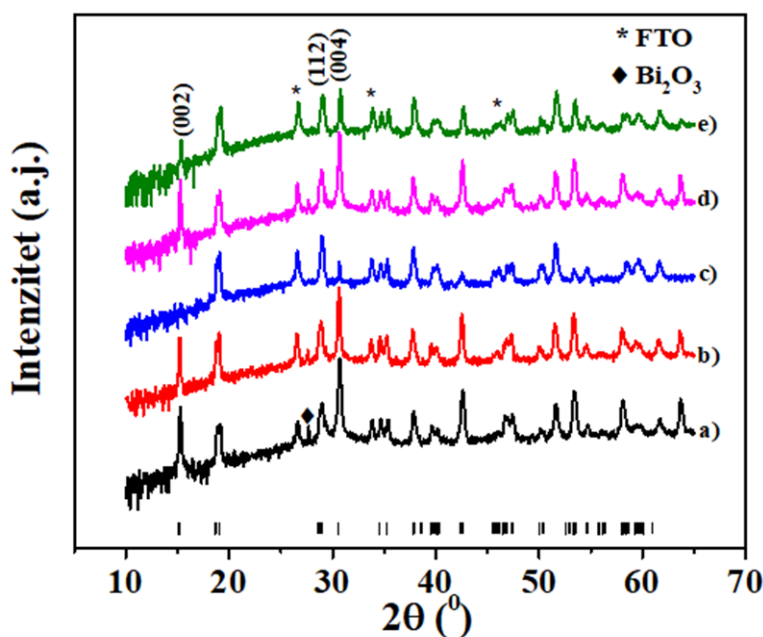
4.2.3.1. Strukturna, morfološka i optička karakterizacija

Novosintetisani tanji filmovi BVO_3, kao i prethodna dva tipa nemodifikovanih filmova (BVO_1 i BVO_2), pokazuju difrakcione maksimumime tipične za polikristalni monoklinični BVO i FTO supstrat uz izražen i intenzivan maksimum koji potiče od (004) ravni i koji ukazuje na preferencijalnu [001] orijentaciju (slika 66). Sa druge strane, prisustvo sekundarnog oksida, Bi_2O_3 se može primetiti na oko 27° [100].

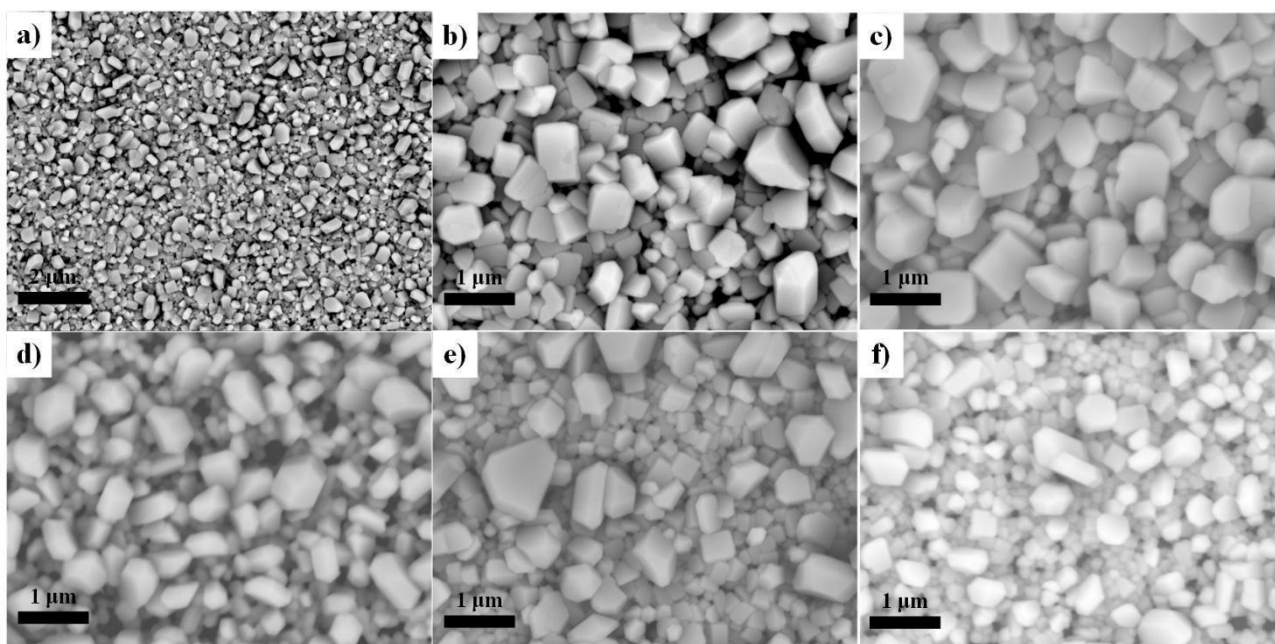
Nakon depozicije kokatalizatora ne dolazi do promene položaja difrakcionih maksimuma. Takođe, odnosi dva najintenzivnija maksimuma, (004)/(121), se ne menjaju značajno kod uzoraka gde je izvršena direktna depozicija kobalta na BVO_3 (BVO_Co i BVO_Co_Ni). Sa druge strane, kod filmova na koje je deponovan Ni dolazi do promene preferencijalne orijentacije. U slučaju BVO_Ni, difrakcioni maksimumi koji potiču od refleksije od ravni (121) potpuno dominiraju u odnosu na (004), dok kod BVO_Ni_Co odnos intenziteta ova dva maksimuma je približno jednak. Takođe, može se primetiti da se, kod oba uzorka gde je Ni deponovan direktno na BVO, gubi prisustvo Bi_2O_3 kao i refleksije koja potiče od (002) ravni na $\sim 15^\circ$. Uočene neuniformnost preferencijalne orijentacije najverovatnije je posledica smanjene količine prekursora tokom hidrotermalne sinteze, u odnosu na prethodno sintetisane tanke filmove BVO. Kao posledica smanjene koncentracije jona u reakcionom medijumu menjaju se uslovi nukleacije i rasta kristala čime utiču na strukturnu uniformnost produkta sinteze.

Iako je za hidrotermalni rast filma korišćena duplo manja koncentracija prekursora, SEM mikrografi uzorka pre depozicije kokatalizatora (slika 67a) pokazuju dobro pokriven FTO sloj, sa površinskim BVO zrnima koja su slična kao i u slučaju BVO_1 i BVO_2 i imaju izometrijsku morfologiju, glatke i dobro definisane ivice i prosečnu veličinu od ~ 600 nm (slika 68b). Na osnovu toga se može zaključiti da nije doslo do drugih morfoloških promena kod uzoraka, osim debljine filma. Nakon depozicije kokatalizatora, ne dolazi do značajnih morfoloških promena niti do pojave većih metalnih struktura (slika 67c-f). Može se primetiti smanjenje kompozicijskog kontrasta u odnosu na uzorak pre depozicije kao posledica povećane električne provodljivosti i homogenizacije površine nakon depozicije kokatalizatora.

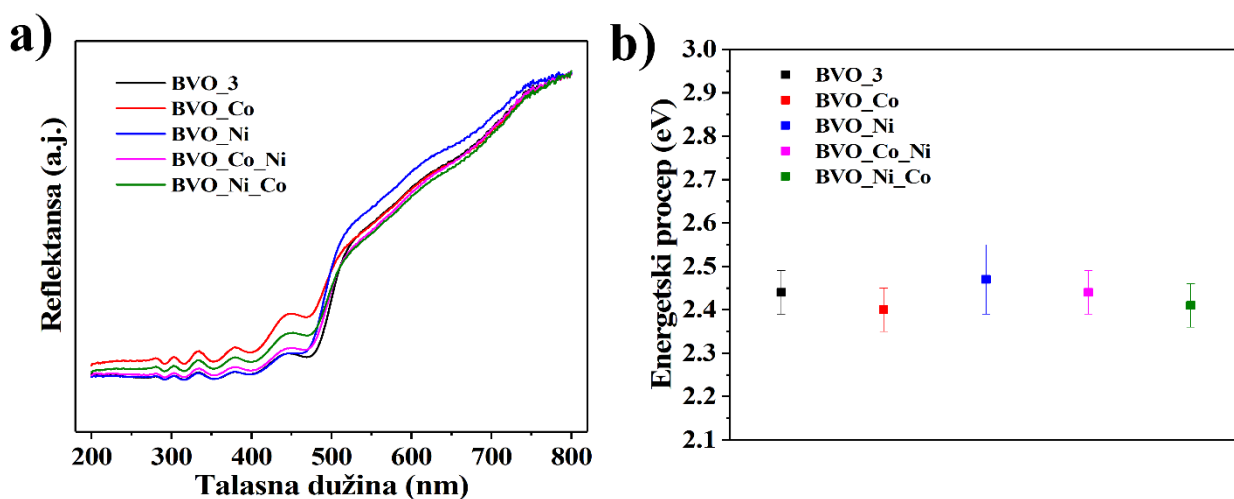
Optička svojstva uzoraka pre i posle depozicije kokatalizatora analizirana su pomoću UV-Vis DRS (slika 68a). Slično kao i u slučaju prethodno analiziranih filmova, spektri pokazuju nagli pad reflektanse na ~ 520 nm karakterističan za monoklinični BVO uz pojavu interferencionog signala karakterističnog za transparentne filmove. Na osnovu ovih podataka su izračunati energetske procepi, po proceduri opisanoj u eksperimentalnom delu (slika 68b). Dobijene vrednosti su u opsegu 2,4 – 2,5 eV i u skladu su sa očekivanim vrednostima za monoklinični BVO i odgovaraju optičkom prelazu između njegovih granica valentne i provodne trake. Nakon depozicije, pre svega pri talasnim dužinama manjim od 500 nm, reflektansa se blago povećava, pri čemu je ova promena najizraženija kod uzoraka koji sadrže kobalt na površini, BVO_Co i BVO_Ni_Co.



Slika 66. Difraktogrami a) BVO_3, b) BVO_Co, c) BVO_Ni, d) BVO_Co_Ni i e) BVO_Ni_Co



Slika 67. SEM mikrografi a), b) BVO_3, c) BVO_Co, d) BVO_Ni, e) BVO_Co_Ni i f) BVO_Ni_Co. Pravougaonik koja označava skalu iznosi 2 μm na mikrografu pod a) i 1 μm na ostalim mikrografima (b-f).



Slika 68. a) DRS spektri i b) izračunati energetske procepi uzoraka pre i posle depozicije kokatalizatora

4.2.3.2. PEC karakterizacija

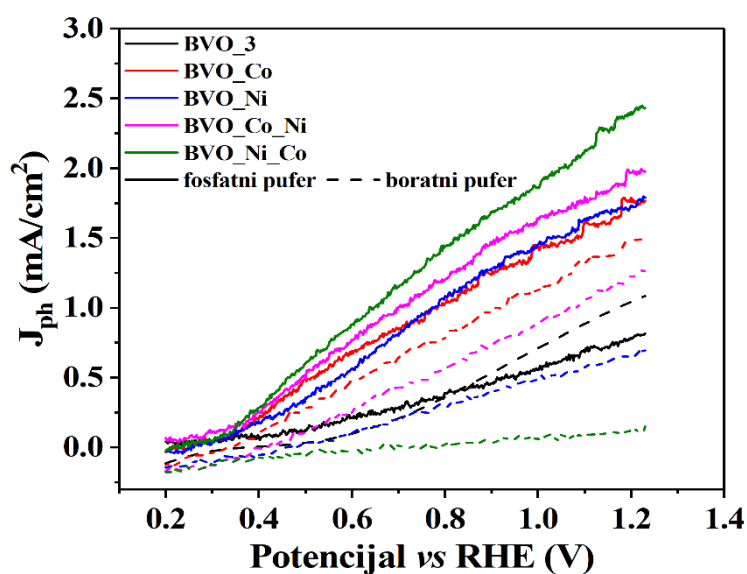
Kao što je u uvodnom delu naponenuto, osvetljavanje je kod ovog tipa uzoraka izvršeno sa zadnje strane (kroz FTO) u istom troelektrodnom elektrohemijском sistemu kao u slučaju uzoraka ozračenih jonskim snopovima. Dodatna razlika u odnosu na prethodni sistem jeste to što je ispitivanje vršeno u 0,1 M kalijum fosfatnom puferu gde su uzorci na koje su deponovani kokatalizatori pokazali bolje PEC aktivnosti, iako je čist BVO_3 pokazao bolju aktivnost u 0,1 M boratnom puferu (slika 69).

Vrednosti gustina struje u mraku za sve uzorke, dobijeni linearnom voltametrijom (LSV), su zanemarljivi u ispitivanom opsegu potencijala (nije prikazano na slici). Sa druge strane, nakon osvetljavanja, možemo videti da BVO_3 pokazuje gustinu struje od 0,8 mA/cm² na 1,23 V vs RHE, a potencijal na kome počinje reakcija izdvajanja kiseonika je oko 0,45 V vs RHE. Nakon depozicije kokatalizatora, dolazi do značajnog povećanja gustina struje. Depozicija kobalta i nikla kod uzoraka BVO_Co i BVO_Ni pokazala su slična poboljšanja gustina struje sa vrednostima oko 1,8 mA/cm². Najveće poboljšanje pokazuje uzorak BVO_Ni_Co sa gustinom struje trostruko većom od polaznog BVO_3 (2,43 mA/cm² na 1,23 vs RHE). Takođe, drugi uzorak koji sadrži oba kokatalizatora je pokazao značajno poboljšanje fotoaktivnosti pri čemu je gustina struje iznosila 2,0 mA/cm² na 1,23 vs RHE. Svi uzorci na kojima je izvršena depozicija kokatalizatora pokazuju pomeraj od oko 0,15 V u potencijalu pri kojem počinje izdvajanje kiseonika.

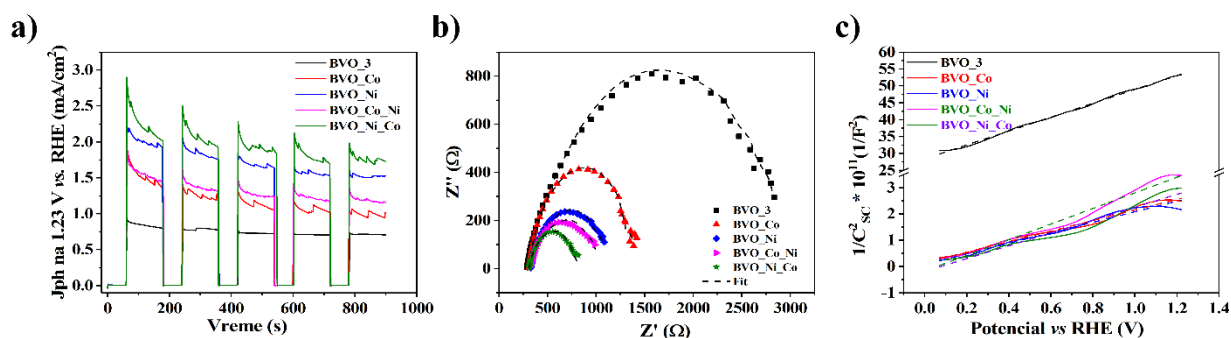
Stabilnost uzoraka je ispitana 15-minutnim hronoamperometrijskim (CA) merenjima na 1,23 V vs RHE (slika 70a). Dok uzorak pre depozicije pokazuje dobru stabilnost, nakon depozicije kokatalizatora dolazi do značajnog pada u gustini struje. Ovaj pad je najizraženiji kod BVO_Co. Takva nestabilnost predstavlja mogući uzrok značajnih promena u XRD-u opisanih u narednom poglavlju. Elektrohemijskom impedansnom spektroskopijom (EIS) je dalje ispitana kinetika ovih reakcija koristeći ekvivalentno kolo prikazano na slici 51c. Ovakvo kolo je služilo za opis dva interfejsa: BVO-kokatalizator (R1 i Q1) i kokatalizator-elektrolit (R2 i Q2), dok je otpor elektrolita, supstrata i metalnog dela kola predstavljen sa R_e . EIS spektri i odgovarajuće vrednosti dobijenih otpornosti su prikazane na slici 70b i tabeli 10. Rezultati ukazuju na ubrzani prenos šupljina sa fotoanode u elektrolit nakon depozicije kokatalizatora pri čemu najmanje otpornosti pokazuje BVO_Ni_Co što je u skladu sa rezultatima linearne voltametrije. Vrednosti R_e su približne za svaki od uzoraka jer su merenja izvršena pod istim uslovima. Rezultati Mot-Šotkijeve impedansne spektroskopije (MS) su iskorišćeni za računanje gustine nosilaca naelektrisanja, N_D i potencijala ravnih traka, E_{fb} (jednačina 5) i rezultati su prikazani na slici 70c i tabeli 10. Svaki uzorak je pokazao krive koje imaju pozitivan nagib čime se potvrđuje da je ispitivana fotoanoda n-tip poluprovodnika. N_D i E_{fb} u slučaju BVO_3 iznose $3,58 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ i -1,38 V, redom. Nakon depozicije kokatalizatora gustina nosilaca naelektrisanja se povećava za red veličine, nezavisno od tipa kokatalizatora, dok potencijal ravnih traka pokazuje pozitivnije vrednosti pri čemu kod BVO_Ni_Co iznosi 77 mV. Uočene razlike u E_{fb} , nakon depozicije kokatalizatora, su posledica postojanja 3 nm sloja kokatalizatora na površini koji u najvećoj meri određuju svojstva granice faze sa elektrolitom. Vrednosti fotonapona (V_{fn}) određene su na osnovu razlike napona otvorenog kola pre i nakon osvetljavanja, a primećene razlike, posebno kod BVO_Co su posledica nestabilnosti materijala u fosfatnom puferu. Dobijeni rezultati, prikazani su u tabeli 10.

Tabela 10. Parametri izračunati iz elektrohemijske impedansne spektroskopije, Mot-Šotkijeve imedansne spektroskopije i merenja napona otvorenog kola za uzorke pre i posle depozicije kokatalizatora.

Uzorak	$R_e (\Omega)$	$R_1 (\Omega)$	$R_2 (\Omega)$	$N_D \cdot 10^{17} (cm^{-3})$	$E_{fb} (mV)$	$V_{fn} (mV)$
BVO_3	279	/	2314	3,58	-1380	258,85
BVO_Co	311	90	1074	36,7	-72,5	110,26
BVO_Ni	325	460	1240	36,7	-39,7	328,75
BVO_Co_Ni	314	142	628	24,7	57,3	330,42
BVO_Ni_Co	310	400	312	30,1	77,0	260,36



Slika 69. Rezultati a) LSV u 0,1 M kalijum-fosfatnom puferu (pH=8) i poređenje sa rezultatima LSV merenja u 0,1 M natrijum-boratnom puferu (pH=9,2) pre i posle depozicije kokatalizatora



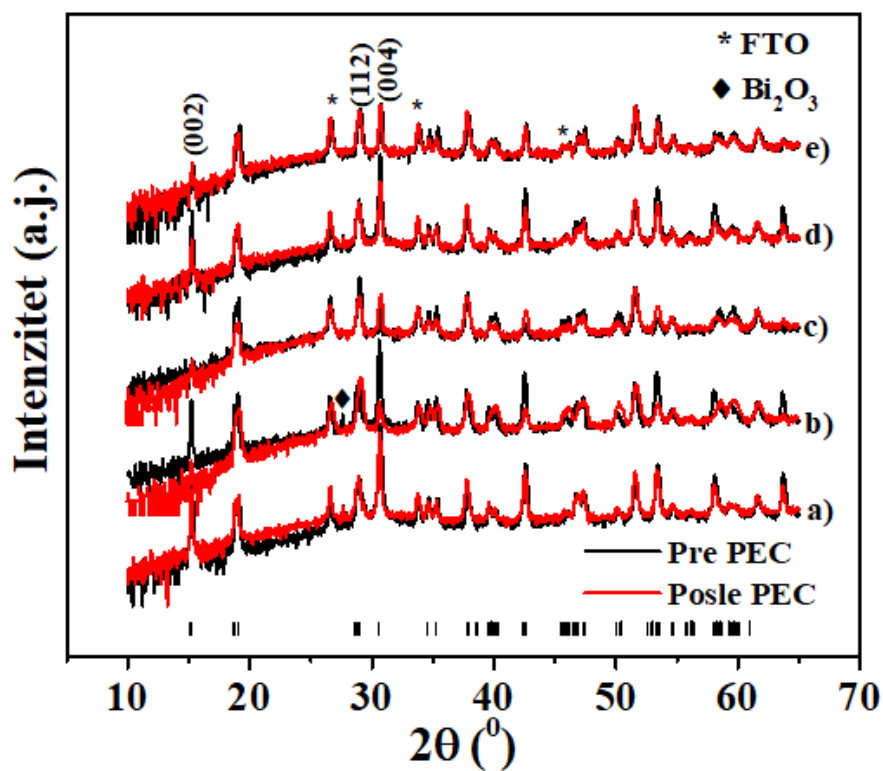
Slika 70. Rezultati a) CA, b) EIS i c) MS karakterizacije u 0,1 M kalijum-fosfatnom puferu (pH=8) pre i posle depozicije kokatalizatora.

4.2.3.3. Strukturna, morfološka i optička svojstva nakon PEC merenja

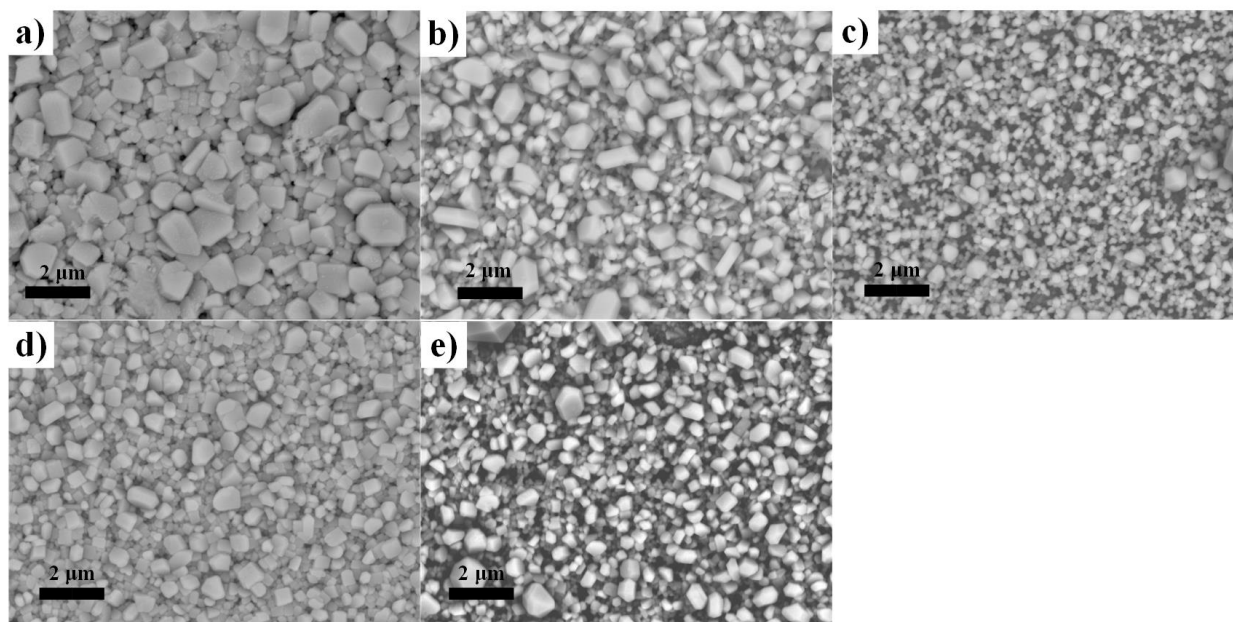
Rezultati XRD analize nakon PEC merenja (slika 71), sugerišu da uzorci zadržavaju monokliničnu strukturu uz primetno smanjenje intenziteta fotokatalitički aktivnih kristalografskih ravni {001} kao i uklanjanje Bi_2O_3 , koji je verovatno bio dominantno iskristalisan na istim ravnim. U slučaju BVO i BVO_Ni_Co, strukturne promene nakon PEC-a su minimalne.

SEM mikrografi nakon PEC merenja pokazuju da zrna zadržavaju izometrijsku morfologiju i prosečnu veličinu od oko 600 nm (slika 72).

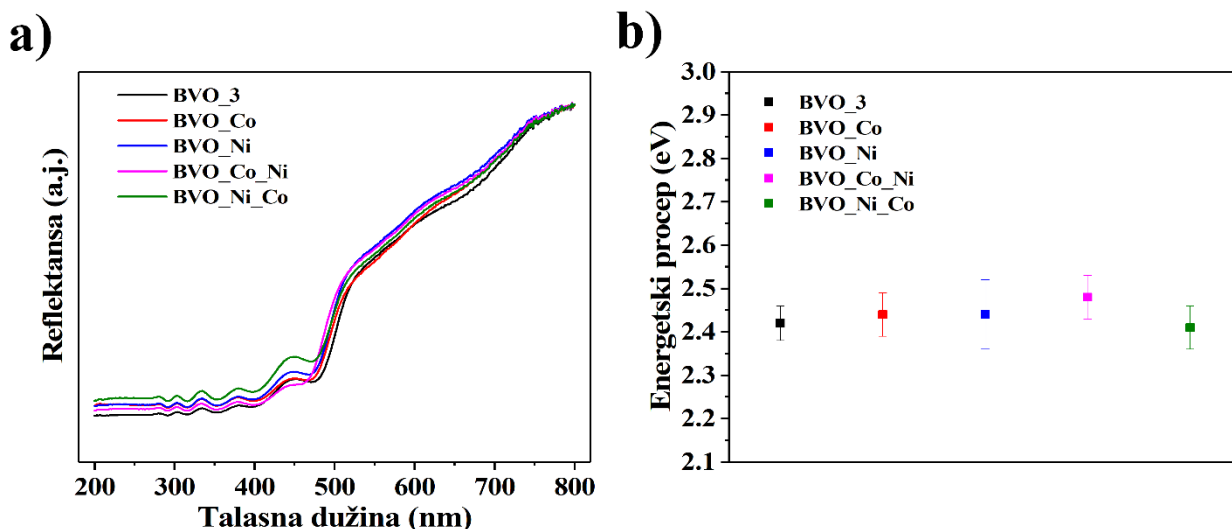
Optička svojstva nakon PEC merenja, analizirana DRS spektroskopijom, ukazuju da PEC ne dovodi do značajnih promena u reflektansi i energetsom procepu (slika 73). Kao i pre PEC karakterizacije, vrednosti energetskega procepa su u opsegu 2,4 – 2,5 eV, a uzorci sa kokatalizatorima pokazuju nešto veće vrednosti reflektanse na talasnim dužinama manjim od ~ 500 nm.



Slika 71. Difraktogrami pre (crna linija) i posle (crvena linija) PEC merenja kod a) BVO_3, b) BVO_Co, c) BVO_Ni, d) BVO_Co_Ni i e) BVO_Ni_Co.



Slika 72. SEM mikrografi a) BVO_3, b) BVO_Co, c) BVO_Ni, d) BVO_Co_Ni, e) BVO_Ni_Co nakon PEC merenja.



Slika 73. a) DRS spektri i b) energetski procepi uzoraka pre i posle depozicije kokatalizatora nakon PEC merenja

4.2.3.4. Analiza površinske hemije

4.2.3.4.1. Visokorezolucioni XPS spektri uzoraka pre i posle PEC merenja

XPS analiza uzoraka pre PEC merenja je izvršena praćenjem stanja Bi 4f, V 2p, O 1s i Co 2p i Ni 2p (slika 74). U slučaju uzorka BVO_3 (slika 74a), Bi 4f spektar pokazuje dva jasno definisana maksimuma (Bi 4f_{7/2} i Bi 4f_{5/2}), karakteristična za Bi³⁺, dok V 2p spektar sa maksimumima na 516,5 i 524 eV koji potvrđuje prisustvo V⁵⁺ [123], [162]. Dekonvolucija maksimuma V 2p na većim energijama veze je izostavljena usled preklapanja sa O 1s spektrom koji ukazuje na prisustvo četiri različite komponente: O_L (~529,5 eV), dominantnu, koja potiče iz VO₄ tetraedra, O_{OH1} (~531 eV) i O_{OH2} (~532 eV) vezane za kiseonik iz hidroksilnih grupa u oblastima deficitarnim kiseonikom, i O_C (~533 eV), koja odgovara hemisorbovanom kiseoniku iz vode. Nakon PEC, kod ovog uzorka, jedina značajna promena je povećanje udela O_{OH1,2} i O_C, ukazujući na porast površinske hidroksilacije nakon interakcije materijala sa vodenim elektrolitom (slika 75a).

Kod uzorka BVO_Co pre PEC merenja (slika 74b), promene u odnosu na BVO_3 su najočiglednije u O 1s spektru, gde dominira O_{OH1} karakterističan za kiseonik iz kobalt-hidroksida [196]. Co 2p spektar pokazuje četiri maksimuma (778,5, 780,7, 782,8 i 786,36 eV), što ukazuje na dominantno prisustvo kobalt-hidroksida i metalnog kobalta [190]. Maksimumi na najvećim vrednostima energije veze odgovaraju satelitskim maksimumima (Co_{SAT1} i Co_{SAT2}) [191]. Nakon PEC merenja, intenzitet Co 2p signala značajno opada (slika 75b) i ne razlikuje se mnogo od pozadinskog signala ukazujući na veliki gubitak kokatalizatora nakon PEC merenja.

U slučaju BVO_Ni, kao i kod BVO_Co, Bi 4f i V 2p spektri ostaju nepromenjeni u odnosu na BVO_3, dok Ni 2p spektar, sa maksimumima na ~854,1, 855,8, 857,9, 861,1 i 864,2 eV, potvrđuje dominantno prisustvo Ni u formi nikl oksida (slika 74c) [192], [193]. O 1s spektar dominiraju O_L i O_{OH_2} komponente. Nakon PEC, kao i u slučaju depozicije kobalta kod BVO_Co, dolazi do značajnog smanjenja koncentracije Ni, opet, ukazujući na veliki gubitak kokatalizatora nakon PEC (slika 75c).

Kod uzorka BVO_Co_Ni, primetan je manje intenzivan signal za Bi 4f i V 2p stanja u poređenju sa BVO_Co i BVO_Ni ukazujući na veću debljinu sloja kokatalizatora (6 nm, po 3nm za svaki od pojedinačnih kokatalizatora) (slika 74d). O 1s spektar pokazuje veće sličnosti sa uzorkom BVO_Ni jer je kod oba nikl deponovan na površini. Co 2p spektri pokazuju zanemarljiv signal i nisu prikazani, dok Ni pokazuje prisustvo NiO kao i u slučaju BVO_Ni uz pojavu metalnog nikla na nižim vrednostima energije veze (Ni_M) [194]. Nakon PEC, intenziteti Bi 4f i V 2p stanja se pojačavaju, a O 1s spektar ostaje delimično nepromenjen (slika 75d). Spektri Ni 2p i Co 2p pokazuju gotovo potpunu eliminaciju kokatalizatora nakon PEC. U slučaju BVO_Ni_Co, Bi 4f i V 2p spektri ne razlikuju značajno u odnosu na BVO_Co_Ni, ali O 1s spektar pokazuje veće sličnosti sa BVO_Co ukazujući na to da će spektri prvenstveno zavisiti od kokatalizatora koji je poslednji deponovan (slika 74e). Slično kao kod BVO_Co_Ni, ovde je prikazan samo spektar Co 2p zbog zanemarljivog signala koji potiče od Ni 2p i ukazuje na dominantno prisustvo $Co(OH)_2$ uz smanjenje koncentracije metalnog kobalta u poređenju sa BVO_Co. Nakon PEC, kao i u slučaju BVO_Co_Ni, povećavaju se signali Bi 4f i V 2p, a O_L komponenta u O 1s spektru postaje dominantna. Ni 2p potpuno nestaje, dok Co 2p i dalje ostaje prisutan, ali sa značajno smanjenim intenzitetom ukazujući, opet, na veliki gubitak kokatalizatora tokom PEC merenja (slika 75e).

Na osnovu preglednih spektara (nisu prikazani ovde) izračunate su atomske koncentracije i predstavljene u tabeli 11. Prisutne su i male koncentracije azota, najverovatnije kao deo organskih nečistoća na površini ili kao zaostatak od bizmut nitrata korišćenog tokom sinteze. Na osnovu odnosa atomskih koncentracija Bi:V primetna je površinska nestehiometrija koja je izraženija kod uzoraka sa deponovanim kokatalizatorima. Nakon PEC merenja ovaj odnos se smanjuje i približava vrednosti koja je primetna kod početnog BVO_3 ukazujući na njihovo uklanjanje. Atomske koncentracije deponovanih kokatalizatora iznose oko 15 at.% (uzimajući i koncentraciju ugljenika u obzir).

4.2.3.4.2. XPS dubinski profil uzoraka pre i posle PEC merenja

Na osnovu rezultata dubinske profilne analize, dobijene korišćenjem argonskog snopa, izračunate su atomske koncentracije konstituenata (Bi, V, O, C, Co i Ni) koje su predstavljene na slici 75, dok su promene odgovarajućih hemijskih stanja predstavljene na slikama 76-80.

U slučaju BVO_3 pre PEC merenja (slika 76a), na početku spaterovanja (do ~ 550 sekundi) atomske koncentracije svih konstituenata rastu na račun smanjenja koncentracije ugljenika koji potiče od organskih nečistoća na površini uzorka. Takođe, uočava se višak bizmuta u odnosu na vanadijum (odnos ~60:40), što se može pripisati Bi_2O_3 , dok kiseonik pokazuje oko četiri puta veću koncentraciju u odnosu na vanadijum. Nakon toga, do ~2500 sekundi opada atomska koncentracija Bi uz istovremeni porast koncentracije vanadijuma, kada se njihovi udeli izjednačavaju. Atomska koncentracija kiseonika pokazuje konstantnu vrednost od oko 60 at%. Nakon 2500 s, do kraja merenja, koncentracija Bi nastavlja da se smanjuje, ali u manjoj meri, i materijal počinje da pokazuje višak V u odnosu na Bi, dok koncentracija

kiseonika ostaje relativno nepromenjena. Nakon PEC merenja (slika 76b) promene u atomskim koncentracijama kod BVO_3 pokazuju iste trendove uz nešto ranije izjednačavanje koncentracija Bi i V.

Dubinska profilna analiza uzorka BVO_Co izvedena je na isti način, pri čemu, kao i kod BVO_3, do ~ 500 sekundi, dolazi do brzog smanjenja koncentracije ugljenika, što ukazuje na uklanjanje površinskih organskih nečistoća (slika 76c). Odnos Bi:V:O je sličan kao kod BVO_3, uz to da bizmut, koji je u višku u odnosu na vanadijum na površini, ne pokazuje pad između 500-2500 sekundi koji je pokazivao kod BVO_3, već nakon početnog rasta dostiže atomsku koncentraciju koja se ne menja značajno do kraja spaterovanja i koja je sličnija atomskoj koncentraciji V u dubini faze nego kod BVO_3. Koncentracija kobalta raste do ~ 500 sekundi kada dostiže maksimum od oko 20 at% nakon čega konstantno opada i oko 3000 sekundi postaje vrlo bliska 0. Nakon PEC merenja, promena koncentracije Bi, V, O i C se ne menja značajno (slika 76d), dok je koncentracija kobalta bliska nuli i ukazuje na to da PEC procesi dovode do značajnog uklanjanja kobalta sa površine materijala.

Rezultati dubinske profilne analize za BVO_Ni pre PEC merenja su prikazani na slici 76e i pokazuju slične trendove kao i prethodna dva uzorka. Naime, u prvih 500 sekundi opada koncentracija ugljenika, dok koncentracije drugih konstituenata rastu. Bizmut je u visku na površini i nakon 500 sekundi spaterovanja pokazuje konstantnu koncentraciju, kao i kiseonik, dok udeo V pokazuje rast do izjednačenja sa at. % Bi (oko 3000 s) nakon čega nisu primetne značajne promene. Profil atomske koncentracije Ni je sličan onom koji je pokazao Co kod BVO_Co i pokazuje maksimalnu koncentraciju na oko 500 sekundi (~15 %), nakon čega konstantno opada. Nakon PEC merenja, promena koncentracija pokazuje iste trendove kao i kod BVO_3 (slika 76a,b) gde je, između 500-2500 sekundi, došlo do izraženog pada koncentracije Bi, nakon čega je ona pokazivala usporeni pad i manje vrednosti nego at. % vanadijuma. Koncentracija nikla je vrlo bliska 0 u toku svih 6000 sekundi, slično kao u slučaju Co kod BVO_Co ukazujući na uklanjanje kokatalizatora nakon PEC procesa.

U slučaju uzoraka kod kojih su deponovana oba metala, BVO_Co_Ni (slika 76g) i BVO_Ni_Co (slika 76i), promene Bi, V, O i C su slične kao kod prethodnih uzoraka dok se maksimumi koncentracije Co i Ni razlikuju tako da se kod BVO_Co_Ni maksimum Ni javlja na samoj površini i iznosi oko 10 %, dok se maksimum Co, od oko 15 % nalazi na ~ 500 s. Kod BVO_Ni_Co, situacija je obrnuta, ali se maksimum Co ne nalazi na samoj površini već se javlja na oko 400 s i iznosi oko 25 %, dok je maksimum Ni na oko 500 s i iznosi ~ 15 %. Nakon PEC merenja, zabeleženi su slični trendovi u promeni atomskih koncentracija kao kod prethodnih uzoraka sa kokatalizatorima, gde se u odnosu na profile pre PEC merenja javlja razlika u promeni Bi između 500-2500 sekundi koja nakon PEC merenja pokazuje izraženiji pad, karakterističan za uzorke kod kojih nisu prisutni deponovani metali (slika 76h, j). Takođe, nakon PEC procesa koncentracija oba metala je bliska nuli.

Tabela 11. Atomske koncentracije uzoraka pre i posle depozicije kokatalizatora

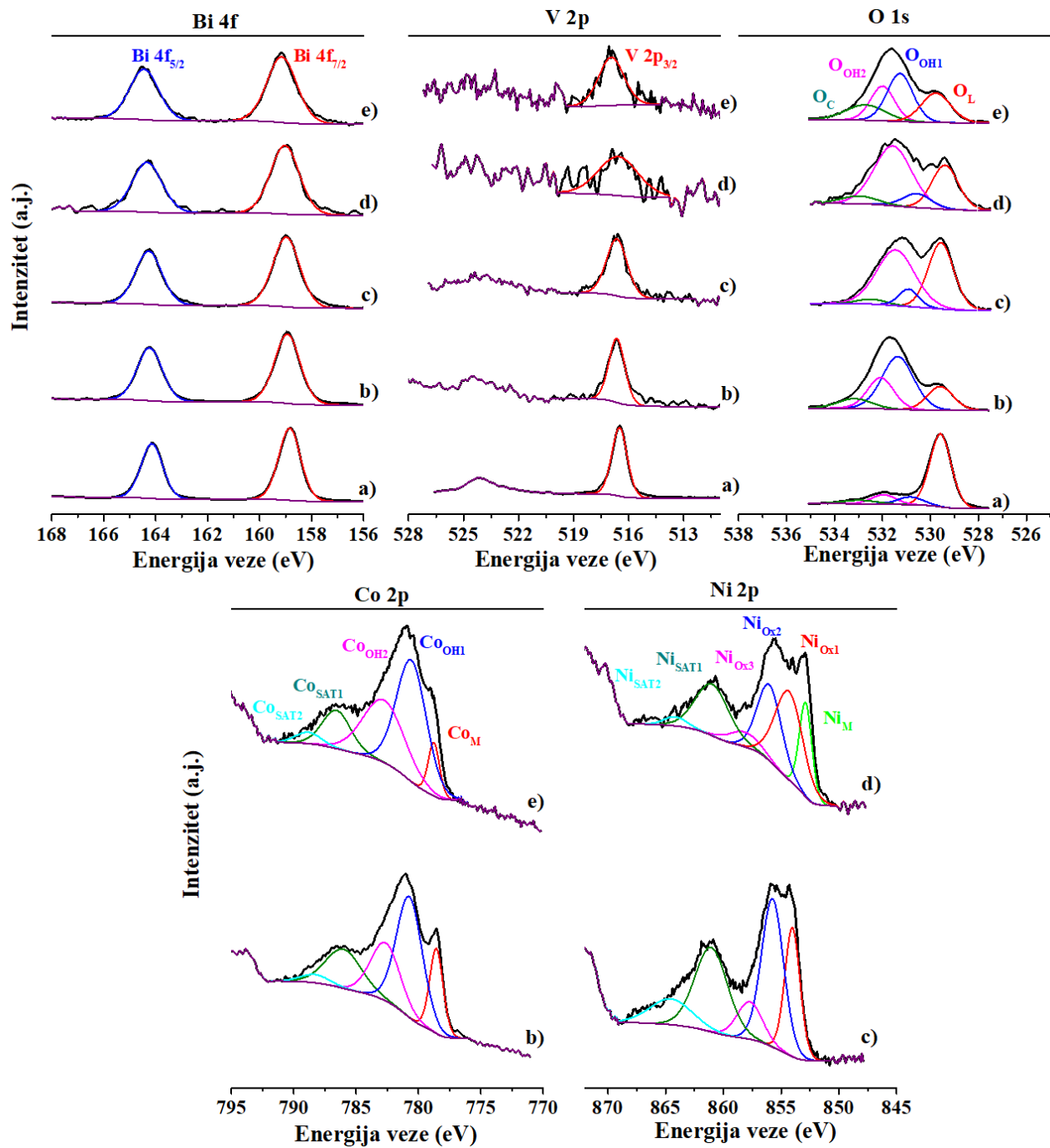
Uzorak	C 1s	N 1s	O 1s	Bi 4f	V 2p	Co 2p	Ni 2p	Bi/V
BVO_3	43,5	1,5	37,3	10,7	7,0	/	/	1,54
BVO_3_posle PEC	58,9	2,9	30,1	2,1	3,1	/	/	1,64
BVO_Co	37,8	3,6	39,7	2,1	0,7	16,0	/	3,15
BVO_Co_posle PEC	59,8	2,7	28,6	4,7	2,8	1,4	/	1,69
BVO_Ni	40,5	/	41,1	2,3	1,1	/	15,0	2,04
BVO_Ni_posle PEC	48,8	1,5	39,9	6,4	3,5	/	/	1,85
BVO_Co_Ni	40,4	3,2	37,9	1,6	0,6	2,1	14,2	2,78
BVO_Co_Ni_posle PEC	51,2	3,6	38,5	4,0	2,1	0,4	0,3	1,92
BVO_Ni_Co	44,3	2,7	38,2	0,8	0,3	13,5	0,3	2,86
BVO_Ni_Co_posle PEC	51,0	4,1	35,0	5,5	2,9	1,5	/	1,85

Kako bi se dobio detaljniji uvid u hemijsko okruženje pojedinačnih elemenata, snimljeni su visokorezolucioni spektri u četiri različita vremena spaterovanja. Ova vremena su odabrana na osnovu dubinskih profila prikazanih na slici 76, jer predstavljaju karakteristične pozicije za praćenje promene sastava u zavisnosti od dubine.

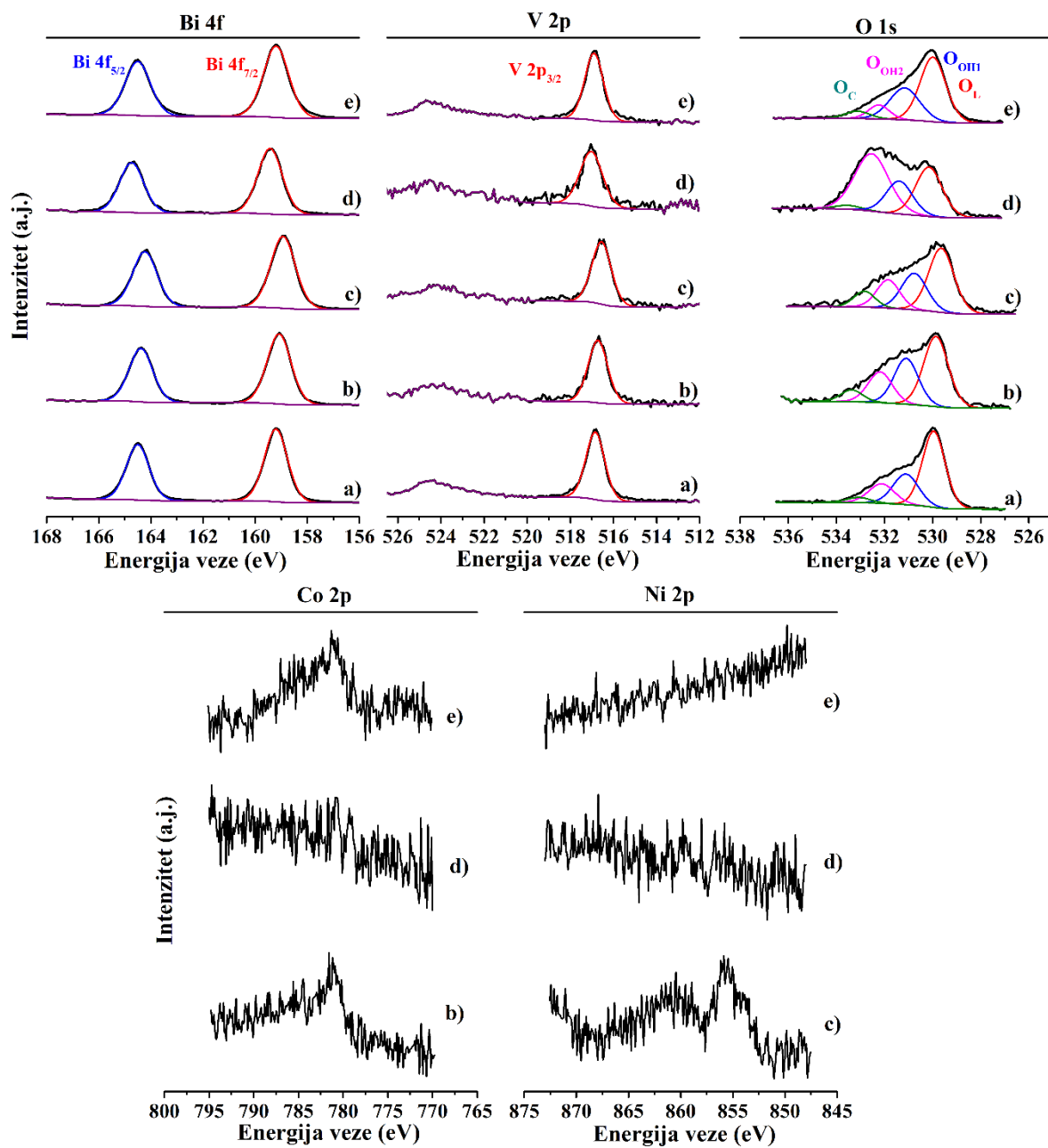
Slika 77-Ia pokazuje promene u Bi 4f kod uzorka BVO_3 pre PEC merenja. Može se primetiti da ispod površine dolazi do redukcije Bi^{3+} do elementarnog Bi^0 , što se ogleda u pojavi novog maksimuma na manjim energijama veze [195]. Ova redukcija je posledica interakcije argonskog snopa sa materijalom tokom spaterovanja. Poređenjem spektara pre i posle depozicije kokatalizatora može se zaključiti da prisustvo kokatalizatora potpomaže njegovu redukciju. Nakon PEC merenja (slika 77-II), Bi 4f spektri se ne razlikuju mnogo od uzoraka pre PEC merenja osim kod uzorka BVO_Ni_Co gde je zabeležena mnogo manja koncentracija Bi^0 (slika 77-IIj).

Po sličnom principu, na slici 78 su prikazane promene u V 2p spektrima sa vremenom spaterovanja. U slučaju uzorka BVO_3 pre PEC merenja (slika 78-Ia), u početnoj tački (crna kriva), spektar ukazuje na prisustvo V^{5+} , dok sa povećanjem vremena spaterovanja dolazi do pojave i redukovanih formi V^{4+} i V^{3+} koje se karakteristično javljaju na manjim energijama veze [196]. Kao i u slučaju Bi 4f, ova redukcija je posledica interakcije argonskog snopa sa materijalom tokom spaterovanja. Kod uzoraka nakon depozicije kokatalizatora (slika 78-Ib, c, d, e), spektri na početku merenja (crna kriva) su malog intenziteta kao posledica površinske osiromašenosti vanadijumom koja je još izraženija nakon depozicije dodatnih slojeva kokatalizatora. Nakon PEC merenja (slika 78-II), kod svih uzoraka, takođe, dolazi do redukcije vanadijuma argonskim snopom, koja je izraženija na većim dubinama, ali je i signal u početnoj tački, kod uzoraka sa kokatalizatorima, veći nego pre PEC merenja, opet ukazujući da visok stepen uklanjanja kokatalizatora nakon PEC procesa.

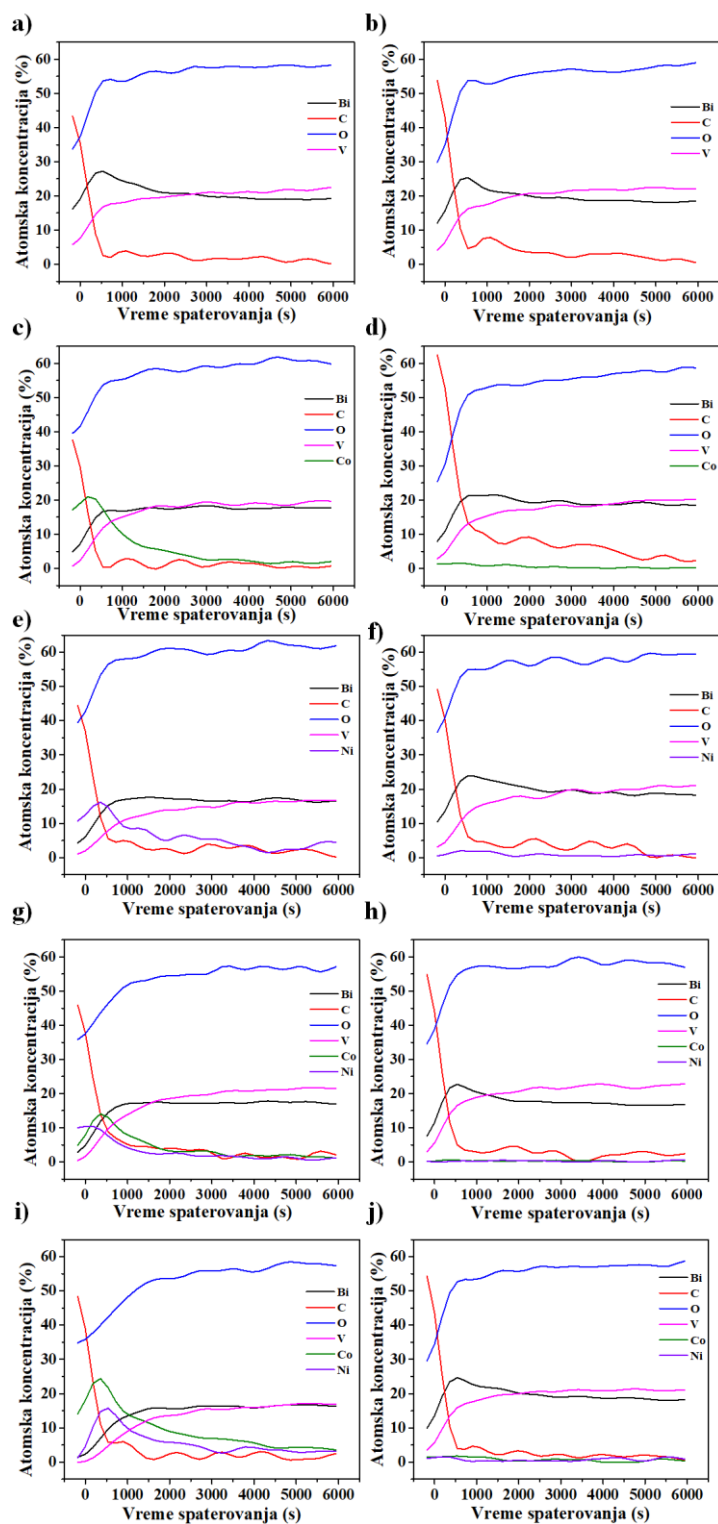
U slučaju O 1s stanja (slika 79), kao što je prethodno analizirano na slici 74, kiseonik na samoj površini postoji u četiri oblika čiji se udeo i pozicija blago razlikuju kod BVO_3 i uzoraka sa kokatalizatorima uz dominantno prisustvo O_L komponente. U tački nakon 540 s spaterovanja (crvena kriva), dolazi do promena koje se ogledaju u nestajanju komponenata O_{OH_2} i O_C uz povećanje koncentracije O_{OH_1} tako da se rezultujući maksimum sastoji od O_L i O_{OH_1} . Komponenta O_{OH_1} se može dovesti u vezu sa prisustvom kiseoničnih vakancija [127]. Ovo je najverovatnije posledica preferentnog uklanjanja kiseonika jonskim snopom argona pri spaterovanju [197]. Uklanjanjem atoma kiseonika, radi očuvanja elektroneutralnosti, dolazi do redukcije Bi i V koje je prethodno opisano. Uočene promene su slične pre i posle PEC merenja.



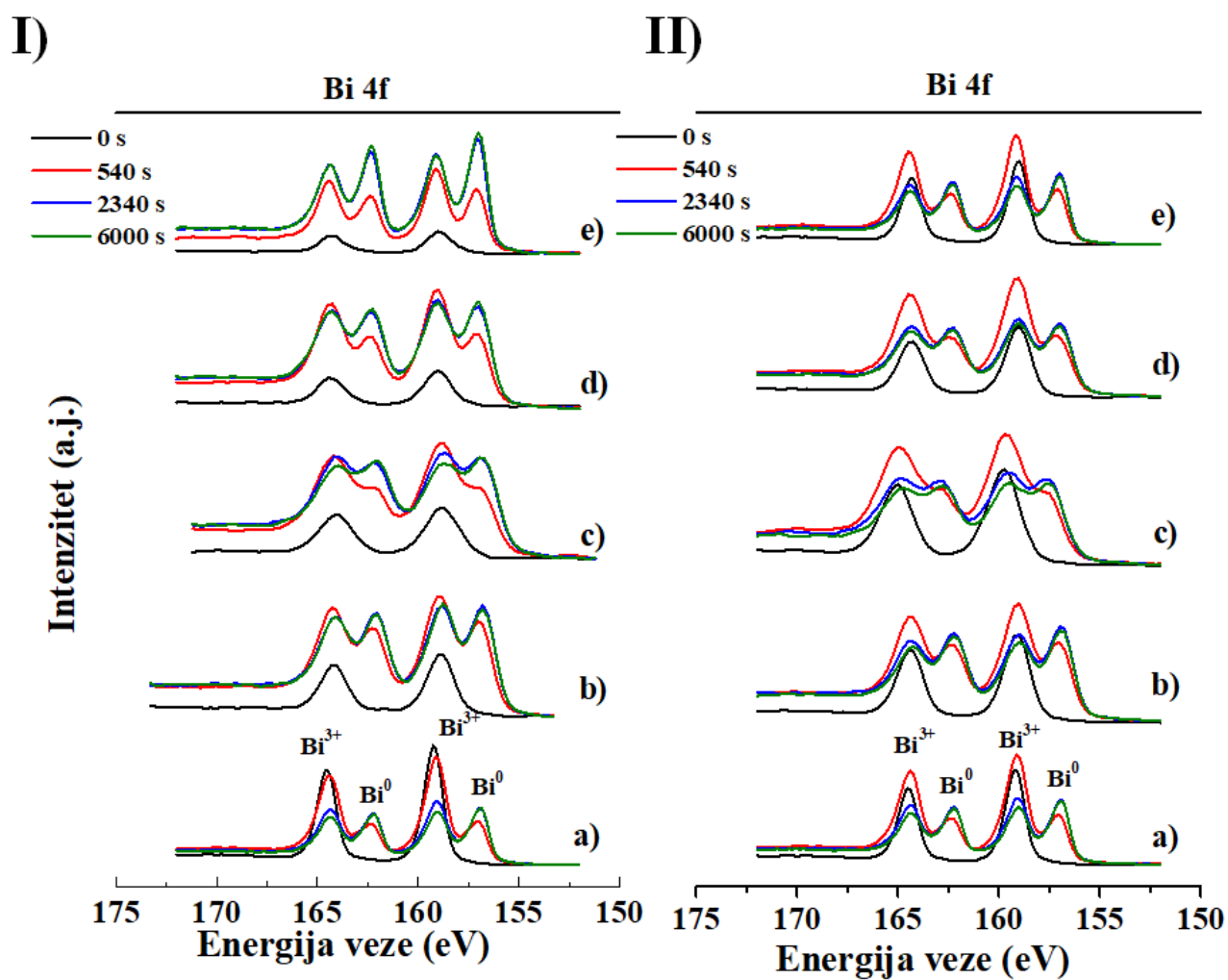
Slika 74. XPS spektri Bi 4f, V 2p, O 1s, Co 2p i Ni 2p stanja uzoraka a) BVO_3, b) BVO_Co, c) BVO_Ni, d) BVO_Co_Ni i e) BVO_Ni_Co pre PEC merenja



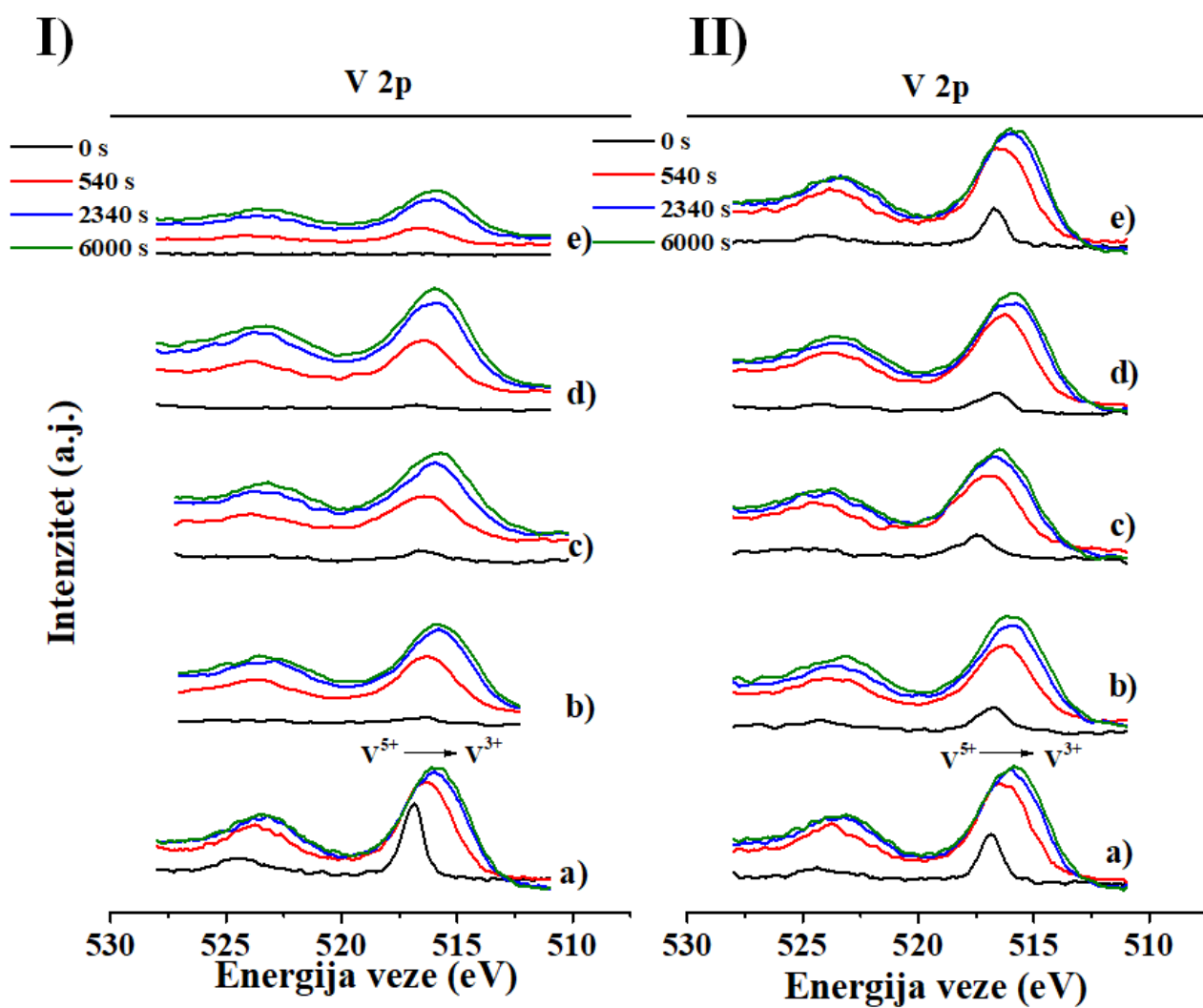
Slika 75. XPS spektri Bi 4f, V 2p, O 1s, Co 2p i Ni 2p stanja uzoraka a) BVO_3, b) BVO_Co, c) BVO_Ni, d) BVO_Co_Ni i e) BVO_Ni_Co nakon PEC merenja



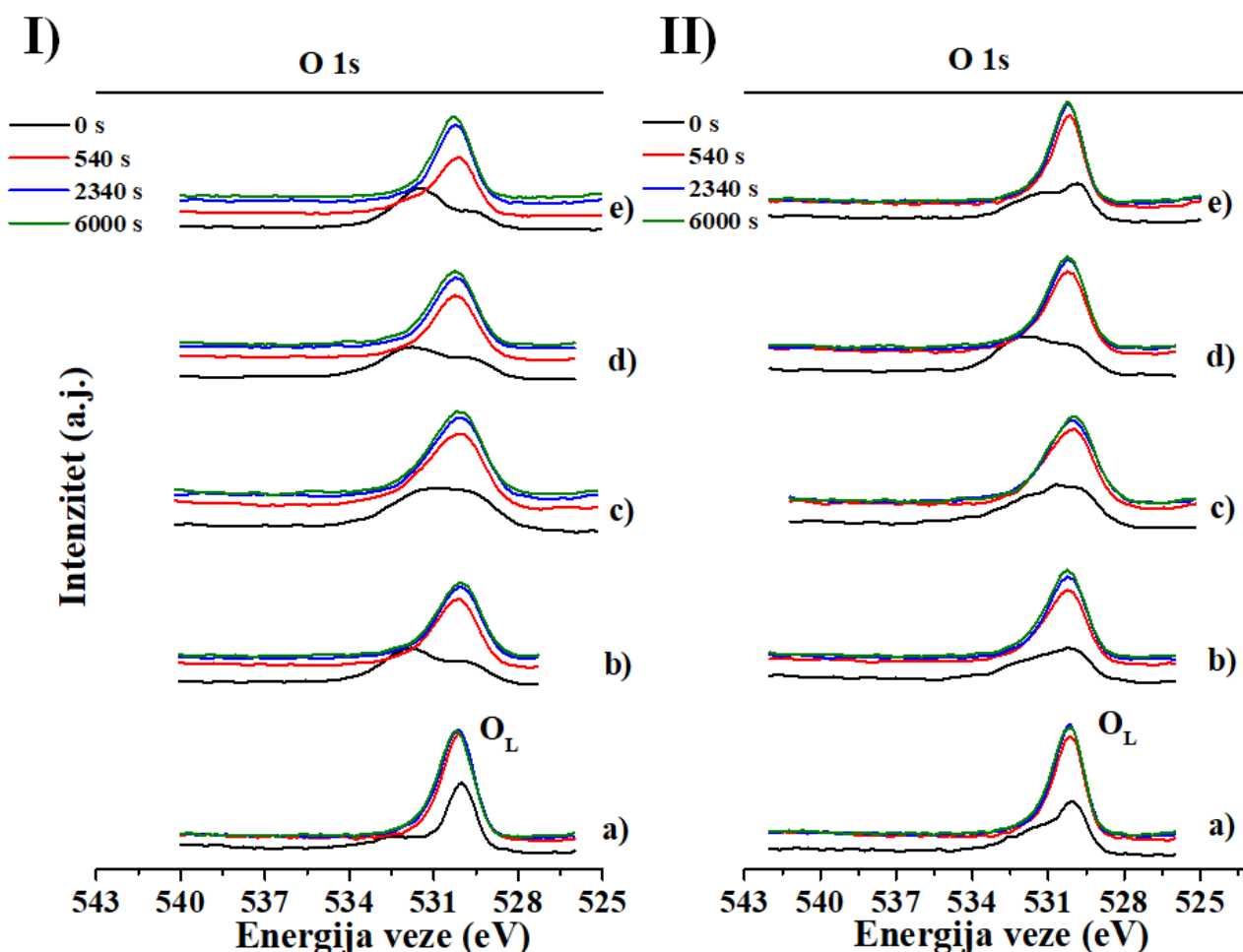
Slika 76. Dubinski XPS profili dobijeni spaterovanjem jonskim snopom argona u trajanju od 6000 s za a) BVO_3, c) BVO_Co, e) BVO_Ni, g) BVO_Co_Ni i i) BVO_Ni_Co pre PEC merenja i b) BVO_3, d) BVO_Co, f) BVO_Ni, h) BVO_Co_Ni i j) BVO_Ni_Co nakon PEC merenja.



Slika 77. Visokorezolucioni XPS spektri Bi 4f stanja na 4 različita mesta koja odgovaraju vremenu spaterovanja 0, 540, 2340 i 6000 s za a) BVO_3, b) BVO_Co, c) BVO_Ni, d) BVO_Co_Ni i e) BVO_Ni_Co pre I) i II) PEC merenja.



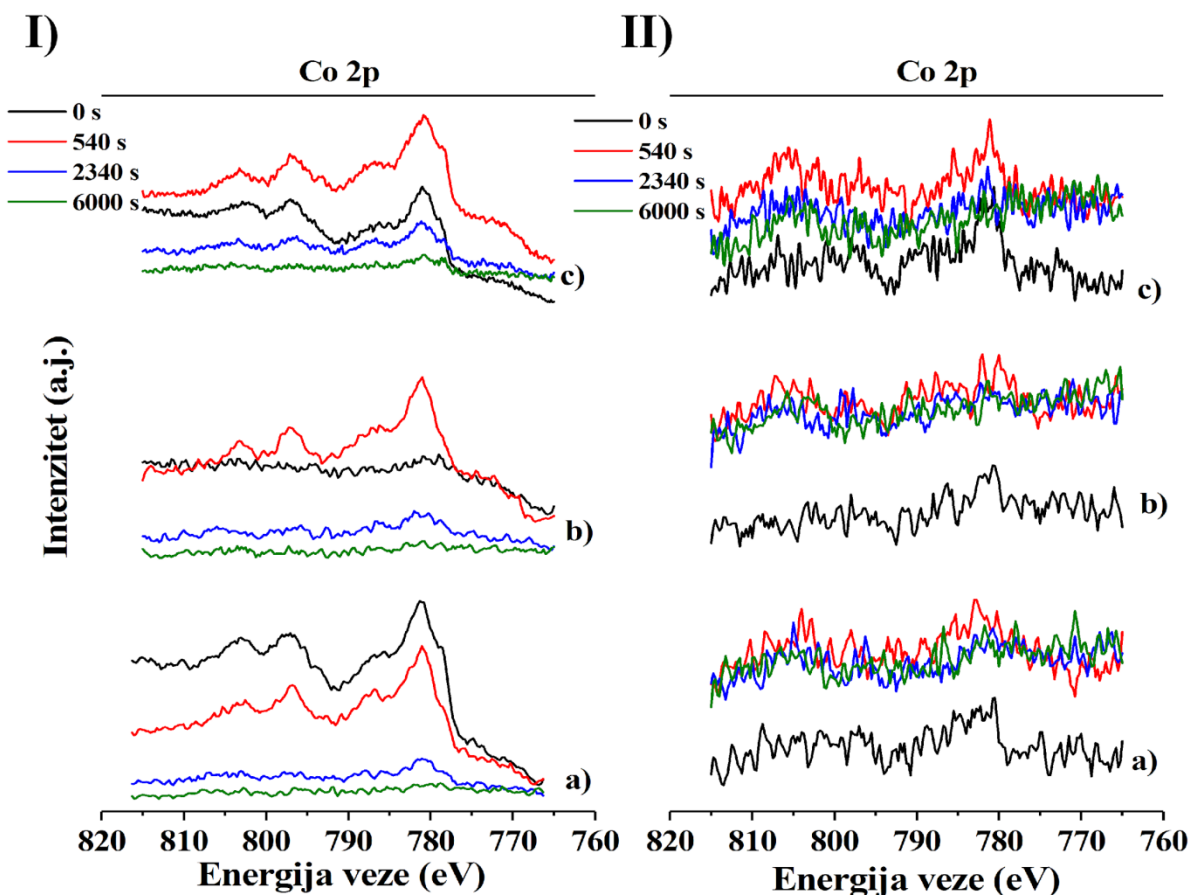
Slika 78. Visokorezolucioni XPS spektri V 2p stanja na 4 različita mesta koja odgovaraju vremenu spaterovanja 0, 540, 2340 i 6000 s za a) BVO_3, b) BVO_Co, c) BVO_Ni, d) BVO_Co_Ni i e) BVO_Ni_Co pre I) i II) PEC merenja.



Slika 79. Visokorezolucioni XPS spektri O 1s stanja na 4 različita mesta koja odgovaraju vremenu spaterovanja 0, 540, 2340 i 6000 s za a) BVO_3, b) BVO_Co, c) BVO_Ni, d) BVO_Co_Ni i e) BVO_Ni_Co pre I) i II) PEC merenja.

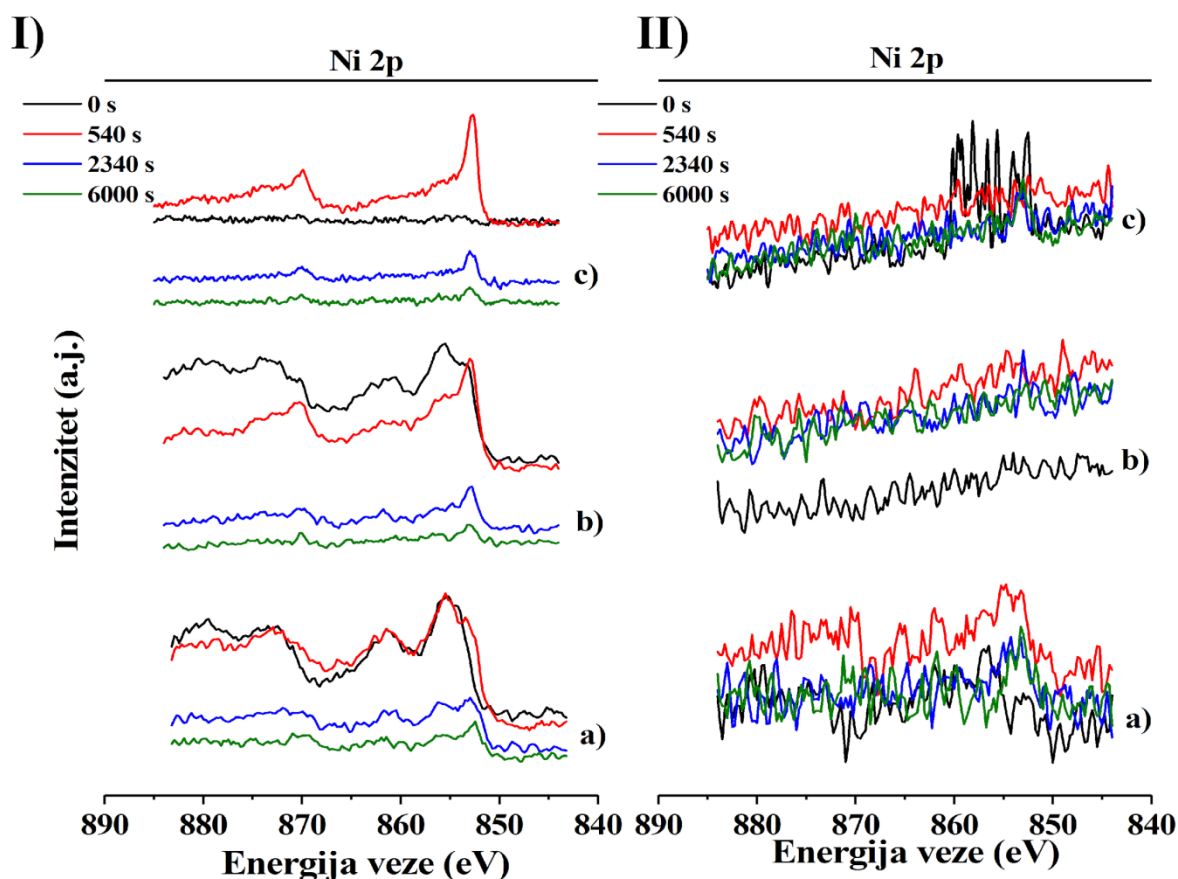
Na slici 80 su prikazane promene u Co 2p spektrima kod uzoraka BVO_Co, BVO_Co_Ni i BVO_Ni_Co pre i posle PEC merenja. U slučaju BVO_Co, pre PEC merenja, na samoj površini (crna kriva) može se primetiti jasna struktura maksimuma karakterističnih za metalni kobalt i kobalt hidroksid, kako je već bilo reči kod slike 74. U početnim stadijumima spaterovanja (crvena kriva) zadržava se jasna struktura prethodno pomenutih hemijskih sastava, dok se analizom dubljih slojeva (plava kriva) može primetiti značajno slabiji signal, koji nestaje na kraju spaterovanja (zelena kriva) što u skladu sa dubinskim profilima na slici 76c, ukazujući da je Co dominantno deponovan u prvih nekoliko nanometara uz delimičnu difuziju u dublje slojeve. U slučaju BVO_Co_Ni, na površini nije detektovan signal kobalta, dok se u narednoj tački (crvena kriva) može naći u formi kobalt hidroksida i metalnog kobalta kao u prethodnom slučaju nakon čega se njegova koncentracija smanjuje. Kod BVO_Ni_Co, vidi se mnogo veći udeo kobalta u poređenju sa ostalim uzorcima što je u skladu sa dubinskim profilima na slici 75c gde je njegova koncentracija na površini dostizala 25 at%. Nakon PEC merenja (slika 80-II), koncentracija kobalta se značajno smanjuje, i može se detektovati značajnije jedino kod BVO_Ni_Co, ali struktura signala nije dovoljno jasno definisana da bi se dekonvolucijom odredio njegov hemijski sastav. Ovo ukazuje na visoku nestabilnost kobalta

pri fotoelektrohemijskim uslovima oksidacije vode kao što je primećeno i kod PEC analize na slici 70a.



Slika 80. Visokorezolucioni XPS spektri Co 2p stanja na 4 različita mesta koja odgovaraju vremenu spaterovanja 0, 540, 2340 i 6000 s za a) BVO_Co, b) BVO_Co_Ni i c) BVO_Ni_Co pre I) i II) posle PEC merenja.

Ni 2p spektri u četiri različite tačke određene vremenom spaterovanja su prikazani na slici 81 za uzorke BVO_Ni, BVO_Co_Ni i BVO_Ni_Co. Kod prvog (slika 81-Ia), na početku (crna kriva) se primećuje nikl u formi nikl-oksida, kako je već bilo diskutovano kod analize slike 76. Ali, sa povećanjem dubine raste udeo metalnog nikla određenog oštrim maksimumom na manjim energijama veze. U slučaju BVO_Co_Ni (slika 81-Id) promene su slične, na površini (crna kriva) dominira nikla u formi nikl-oksida, ali je primetan i metalni nikl za razliku od BVO_Ni. Sa druge strane, već nakon 540 s spaterovanja (crvena kriva) spektar Ni 2p ukazuje na dominantno prisustvo Ni u metalnoj formi koja se zadržava i na većim dubinama (plava i zelena kriva). U slučaju BVO_Ni_Co (slika 81I-e) crna kriva ukazuje da je koncentracija nikla minimalna na površini nakon čega raste sa vremenom spaterovanja tako da u na dubini određenoj crvenom krivom pokazuje izražen maksimum koji dominantno odgovara metalnom niklu nakon čega mu se koncentracija smanjuje, ali je postojeća i na kraju spaterovanja uz zadržavanje hemijske strukture metalnog nikla. Ovi rezultati ukazuju da nikl preferentno formira nikl-oxid kada se nalazi na samoj površini, dok u dubini faze ima veću tendenciju da formira metalni nikl. Nakon PEC merenja (slika 81-II) koncentracija nikla je bliska nuli kako na površini tako i u dubini faze ukazujući na izraženu nestabilnost ovog kokatalizatora pri uslovima PEC razlaganja vode.



Slika 81. Visokorezolucioni XPS spektri Ni 2p stanja na 4 različita mesta koja odgovaraju vremenu spaterovanja 0, 540, 2340 i 6000 s za a) BVO_Ni, b) BVO_Co_Ni i c) BVO_Ni_Co pre I) i II) posle PEC merenja.

Analiza površinske hemije uzoraka pre i posle PEC merenja pokazala je da filmovi nakon sinteze sadrže značajan višak bizmuta na površini, dok se njegova koncentracija smanjuje u dubljim slojevima, gde postaje deficitaran u odnosu na vanadijum. Primećena nestehiometrija filma, je najverovatnije posledica sinteze. Žarenje dovodi do migracije bizmuta ka površini i isparavanja vanadijuma što može objasniti višak bizmuta na površini. Pritom Bi^{3+} ima tendenciju da formira hidroksidne ili oksihidroksidne vrste, što može objasniti njegovu dominantnu prisutnost kao Bi^{3+} na površini [43, 165-168, 184]. S druge strane, V^{5+} je rastvorljiviji u vodenim rastvorima tako da površinski formiran V^{5+} ostaje u rastvoru nakon sinteze [29], [178-182]. Hemijska svojstva kiseonika na površini su u velikoj meri određena prisustvom kokatalizatora i organskih nečistoća.

Iako postoji značajna nestehiometrija u materijalu, prisustvo BVO_3 kao dominantne faze nije neočekivano jer se kristalna rešetka BVO_3 može prilagoditi velikoj količini defekata [37]. Međutim, ovi defekti mogu igrati ključnu ulogu u modifikaciji elektronskih i katalitičkih svojstava, što može biti razlog specifičnih PEC performansi uzoraka.

Razlika u kinetici redukcije bizmuta u prisustvu kokatalizatora ogleda se u promenljivom povećanju udela Bi^0 , što sugerise da prisutnost kokatalizatora modifikuje elektronsku strukturu površine i olakšava redukcione procese.

Što se tiče raspodele kokatalizatora, kobalt se dominantno zadržava na površini u obliku kobalt-hidroksida, dok se nikl, kada je deponovan bez kobalta, javlja u formi nikl-oksida kako na površini, tako i u dubini faze uz pojavu metalnog nikla na većim dubinama. Međutim, kada su zajedno deponovani, nikl primarno ostaje u metalnoj formi, osim na samoj površini BVO_Co_Ni gde se pojavljuje i kao NiO. Ovo može biti posledica veće tendencije kobalta ka oksidaciji (~300 kJ/mol u poređenju sa ~240 kJ/mol za Ni), zbog čega apsorbuje više kiseonika i time onemogućava oksidaciju nikla koji ostaje u metalnoj formi i zahvaljujući malom radijusu migrira ka unutrašnjosti [198, 199].

Na osnovu analize površinske hemije mogu se pretpostaviti razlozi za trendove u PEC aktivnosti. Kada su Co i Ni deponovani pojedinačno dovode do poboljšavanja PEC aktivnosti u odnosu na početni materijal formirajući odgovarajuće hidrokside i okside koji su dobri katalizatori za oksidaciju OH⁻ jona. Međutim, kada su Ni i Co deponovani zajedno, dolazi do stabilizacije Ni u metalnoj formi u unutrašnjosti filma, dok se Co zadržava na površini u hidroksidnoj formi, kao posledica različitih tendencija metala ka oksidaciji. Na ovaj način, metalni Ni može služiti kao elektronski most između BVO i površinskog Co(OH)₂, smanjujući otpor prenosa naelektrisanja i poboljšavajući efikasnost razlaganja nosilaca naelektrisanja. Prisustvo Ni može dodatno olakšati prelazak Co između različitih oksidacionih stanja ($\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{4+}$), što može doprineti većoj katalitičkoj aktivnosti. Zbog toga, kod uzorka BVO_Ni_Co, gde je prvo deponovan Ni, a zatim Co, za razliku od BVO_Co_Ni, raspored kokatalizatora omogućava bolju stabilizaciju površinskih katalitičkih centara i poboljšanu mobilnost elektrona između kokatalizatora i BVO matrice. Ni, koji se nalazi dublje, može funkcionisati kao elektronski akceptor i poboljšati prenos naelektrisanja, dok Co na površini omogućava efikasniju katalizu OER reakcije.

Prisustvo kokatalizatora na površini je značajno smanjeno nakon PEC procesa, što ukazuje na njihovu nestabilnost u ispitivanim uslovima razlaganja vode.

5. Zaključci

U okviru ove doktorske disertacije optimizovana je solvothermalna sinteza prahova i tankih filmova BVO-a, uz detaljno ispitivanje uticaja različitih parametara sinteze na njihova strukturna, morfološka i funkcionalna svojstva. Pored toga, sprovedena je modifikacija oba sistema – prahovi su dopirani jonima bakra, molibdena i volframa, dok su tanki filmovi ozračeni jonima srednjih i visokih energija i dodatno funkcionalizovani kokatalizatorima na bazi kobalta i nikla.

Kod praškastih uzoraka, rezultati su pružili sveobuhvatan uvid u povezanost faznog sastava i fizičko-hemijskih svojstava solvothermalno sintetisanog BVO-a, pre i nakon dopiranja sa nominalnih 1%, 2,5% i 5% bakra, molibdena i volframa. Pokazano je da kombinacija solvothermalne sinteze u voda/pentanol medijumu (2:1) i ciljano dopiranje omogućava dobijanje raznovrsnog faznog sastava, što potvrđuje prisustvo čiste monoklinične šelitne i tetragonalne cirkonske BVO faze, kao i njihovih mešovitih kombinacija. Uzorci dopirani bakrom pokazali su najveću raznovrsnost faznog sastava, dok je dopiranje molibdenom i volframom dominantno pogodovalo formiranju monoklinične šelitne faze. Ključni faktor u kontroli faznog sastava Cu- i W-dopiranog BVO-a pokazalo se vreme sinteze, dok je dopiranje molibdenom, bez obzira na trajanje sinteze, dovodilo do formiranja monoklinične faze.

Pored XRD analize, pokazano je da i druge fizičko-hemijske metode mogu značajno doprineti razlikovanju ove dve faze. SEM analiza je otkrila karakteristične morfološke razlike: izdužene aglomerate ili prizmatične čestice kod monoklinične faze, dok su kod tetragonalne cirkonske faze prisutne porozne sferne čestice. Ramanska spektroskopija je jasno razlikovala faze, naročito u uzorcima sa značajnim udelom određene faze. XPS analiza je pokazala da monoklinični Cu-dopirani uzorci sadrže bakar u obliku Cu^+ , dok kod tetragonalnih cirkonskih uzoraka postoji i Cu^+ i Cu^{2+} . DRS analiza je takođe potvrdila fazni sastav, prikazujući jedan ili dva optička prelaza u zavisnosti od broja prisutnih faza. Sa tim u vezi, vrednosti energetskog procepa su bile fazno zavisne: 2,35–2,52 eV za monokliničnu i 2,80–3,00 eV za tetragonalnu cirkonsku fazu. PC razgradnja MB pokazala se posebno efikasnom kod uzoraka sa čistom monokliničnom fazom ili mešovitom fazom u kojoj monoklinična struktura dominira.

Ovo istraživanje pokazuje da se precizna kontrola faznog sastava BVO-a može postići sinergističkim pristupom, selektivnim izborom tipa i koncentracije dopanta sa novopredloženom kombinacijom rastvarača tokom solvothermalne sinteze. Dobijeni rezultati ne samo da otvaraju nove mogućnosti za različite tehnike površinske funkcionalizacije i dekoracije, već i omogućavaju lakše povezivanje fizičko-hemijskih svojstava BVO-a sa njegovim faznim sastavom, čime se stvara osnova za racionalni dizajn materijala prilagođenih specifičnim primenama.

Hidrotermalno sintetisani filmovi BVO su ozračeni jonskim snopom srednjih energija (N^{5+} , 75 keV, fluensi: 2×10^{14} i 4×10^{14} jona/ cm^2) i visokih energija (Xe^{24+} , 150 MeV, 5×10^9 – 5×10^{11} jona/ cm^2) i analiziran je njihov uticaj na fizičko-hemijska svojstva BVO, sa posebnim osvrtom na PEC razlaganje vode. Ozračivanje jonskim snopom niskih energija nije dovelo do značajnih promena strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava BVO, ali je imalo izrazito negativan uticaj na PEC aktivnost. Takođe, pokazalo se da pokrivenost FTO supstrata nije bila adekvatna, što je zahtevalo modifikaciju korišćene metode sinteze uvođenjem dodatnih koraka žarenja i promenom režima nakapavanja prilikom *spin-coating*-a.

Nakon modifikacije sinteze, filmovi su ozračeni jonskim snopom srednjih energija, koristeći 150 MeV Xe jone. Pokazalo se da se tom prilikom značajno modifikuju strukturna i elektronska svojstva BVO-a, uz poboljšanje PEC aktivnosti koje zavisi od primenjenog fluensa. Pri velikim fluensima, 5×10^{11} jona/cm², dolazi do prekomernog stvaranja defekata i preklapanja jonskih tragova, što dovodi do strukturne amorfizacije i značajnog narušavanja PEC performansi. S druge strane, pri manjim fluensima, kao što su 5×10^9 i 1×10^{10} jona cm⁻², defekti izazvani ozračivanjem inicijalno zarobljavaju nosioce naelektrisanja, ali se vremenom primećuje poboljšanje aktivnosti, sa povećanjem fotostruje do 58,6% i 25,2%, redom.

Karakterizacija filmova nakon PEC merenja ukazuju na prisustvo rupa različitih dimenzija na mestima originalnih jonskih tragova. Posebno se ističe uzorak ozračen sa 1×10^{10} jona cm⁻², kod kojeg su formirane rupe duboke ~200 nm i široke ~30 nm, verovatno kao rezultat kritične ravnoteže između gustine defekata i mehaničke stabilnosti materiala. Formiranje ovih rupa u BVO-u otvara mogućnosti za morfo-strukturni inženjering, uključujući inkorporaciju kokatalizatora ili plazmonske materijale, što bi moglo dodatno poboljšati PEC efikasnost ili omogućiti nove primene.

Pored toga, ova studija pruža uvid u to kako ozračivanje jonima visoke energije može uticati na strukturni integritet i funkcionalnost materijala poput BVO-a, što može biti značajno za dugoročnu održivost i strategije proizvodnje/konverzije energije u svemiru. Prikazani rezultati doprinose boljem razumevanju modifikacija izazvanih ozračivanjem jonima visokih energija i postavljaju temelje za unapređenje efikasnosti PEC primena oksidnih materijala.

Dalja optimizacija sinteze filmova omogućila je efikasnu depoziciju kokatalizatora na bazi kobalta i nikla primenom metode katodnog raspršivanja. Debljina BVO filmova na koje su naneti kokatalizatori, smanjena je u poređenju sa filmovima ozračenim jonskim snopovima, što je postignuto preciznom kontrolom koncentracije prekursora tokom hidrotermalnog rasta.

Rezultati pokazuju poboljšanje PEC aktivnosti kod svih uzoraka sa deponovanim kokatalizatorima, pri čemu su najvišu efikasnost ostvarili oni sa kombinacijom oba kokatalizatora. Posebno se ističe uzorak na kojem je najpre nanesen Ni, a zatim Co, postižući čak trostruko veće gustine struja u poređenju sa početnim materijalom.

Depozicija kokatalizatora nije značajno uticala na strukturna, morfološka i optička svojstva uzoraka, kako pre, tako i nakon PEC merenja.

Površinska analiza XPS metodom otkrila je izraženu nestehiometriju na površini fotoanode. Pored toga, XPS analiza otkriva razloge poboljšanja PEC aktivnosti kod uzoraka na koje su deponovani kokatalizatori. Kada je Co deponovan sam, dominantno se javlja u obliku Co(OH)₂, što dovodi do poboljšanja PEC aktivnosti. S druge strane, kada je Ni deponovan sam, prisutan je kao NiO na površini, što poboljšava PEC aktivnost u poređenju sa početnim materijalom. Kada su Ni i Co deponovani zajedno, dolazi do stabilizacije Ni u metalnoj formi unutar filma, dok Co ostaje na površini u hidroksidnoj formi. Na ovaj način, metalni Ni može funkcionisati kao elektronski most između BVO i površinskog Co(OH)₂, smanjujući otpor prenosa naelektrisanja i poboljšavajući efikasnost razlaganja nosilaca naelektrisanja. Zbog toga, kod uzorka BVO_Ni_Co, gde je Ni prvo deponovan, a zatim Co, raspored kokatalizatora omogućava bolju stabilizaciju površinskih katalitičkih centara i poboljšanu elektronsku komunikaciju između kokatalizatora i BVO. Takođe, XPS analiza nakon PEC merenja pokazuje da prisustvo kokatalizatora na površini značajno opada nakon PEC procesa, što ukazuje na njihovu nestabilnost u uslovima razlaganja vode.

Ovi rezultati po prvi put istražuju uticaj kokatalizatora na bazi kobalta i nikla, deponovanih metodom katodnog raspršivanja, na površinske karakteristike BVO fotoanode. Takođe, pružaju detaljnu analizu veze između svojstava materijala na površini i u dubini, pre i posle depozicije kokatalizatora, što otvara mogućnosti za predlaganje preciznijih mehanizama koji objašnjavaju poboljšanje PEC aktivnosti i njene stabilnosti.

6. Literatura

- [1] R. Offermann, T. Seidenberger, D. Thrän, M. Kaltschmitt, S. Zinoviev, and S. Miertus, Assessment of global bioenergy potentials, *Mitig Adapt Strateg Glob Chang*, 16, 1, 103–115, 2010, doi: 10.1007/s11027-010-9247-9.
- [2] Q. Hassan, P. Viktor, T. Al-Musawi, B. M. Ali, S. Algburi, H. M. Alzoubi, A. K. Al-Jiboory, A. Z. Sameen, H. M. Salman, M. Jaszczur, The renewable energy role in the global energy Transformations,” *Renewable Energy Focus*, 48, 100545, 2024, doi: 10.1016/j.ref.2024.100545.
- [3] IEA (2010), World Energy Outlook 2010, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2010>, Licence: CC BY 4.0
- [4] IEA (2024), World Energy Outlook 2024, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024>, Licence: CC BY 4.0 (report); CC BY NC SA 4.0 (Annex A).
- [5] A. M. Oliveira, R. R. Beswick, Y. Yan, A green hydrogen economy for a renewable energy society, *Curr Opin Chem Eng*, 33, 100701, 2021, doi: 10.1016/j.coche.2021.100701.
- [6] Z. Chen, H. N. Dinh, E. Miller, Photoelectrochemical water splitting Standards, Experimental methods and protocols. Springer New York, NY, 2013. doi: [10.1007/978-1-4614-8298-7](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7).
- [7] A. Manzardo, J. Ren, A. Mazzi, A. Scipioni, A grey-based group decision-making methodology for the selection of hydrogen technologies in life cycle sustainability perspective, *Int J Hydrogen Energy*, 37, 23, 17663–17670, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.137.
- [8] S. Niaz, T. Manzoor, A. H. Pandith, Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 457–469, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.05.011.
- [9] M. Melaina, O. Sozinova, M. Penev, Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues. 2013.
- [10] W. Liu, H. Zuo, J. Wang, Q. Xue, B. Ren, F. Yang, The production and application of hydrogen in steel industry, *Int J Hydrogen Energy*, 46, 17, 10548–10569, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.123.
- [11] X. Liu, Y. Ryabenkova, M. Conte, Catalytic oxygen activation versus autoxidation for industrial applications: a physicochemical approach, *Phys Chem Chem Phys*, 17, 2, 715–731, 2015, doi: 10.1039/c4cp03568b.
- [12] T. J. Jacobsson, V. Fjällström, M. Edoff, T. Edvinsson, Sustainable solar hydrogen production: from photoelectrochemical cells to PV-electrolyzers and back again, *Energy Environ Sci*, 7, 7, 2056–2070, 2014, doi: 10.1039/C4EE00754A.
- [13] Z. Wang, R. R. Roberts, G. F. Naterer, K. S. Gabriel, Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies, *Int J Hydrogen Energy*, 37, 21, 16287–16301, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.03.057.
- [14] J. A. Martens, The bright future of solar-driven hydrogen production, *Frontiers in Science*, 2, 2024, doi: 10.3389/fsci.2024.1532051.
- [15] P. V Kamat, K. Sivula, Photoelectrochemical and Photocatalytic Hydrogen Generation: A Virtual Issue, *ACS Energy Lett*, 7, 12, 4379–4380, 2022, doi: 10.1021/acsenerylett.2c02492.
- [16] R. Dillert, D. H. Taffa, M. Wark, T. Bredow, D. W. Bahnemann, Research Update: Photoelectrochemical water splitting and photocatalytic hydrogen production using ferrites (MFe₂O₄) under visible light irradiation, *APL Mater*, 3, 10, 2015, doi: 10.1063/1.4931763.

- [17] M. Walter, E. Warren, J. McKone, S. Boettcher, Q. Mi, E. Santori, N. Lewis, Solar Water Splitting Cells,” *Chem Rev*, 110, no. 11, 6446–6473, Nov. 2010, doi: 10.1021/cr1002326.
- [18] J. R. Bolton, S. J. Strickler, and J. S. Connolly, “Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water,” *Nature*, 316, no. 6028, 495–500, 1985, doi: 10.1038/316495a0.
- [19] S. Mentus, *Elektrohemija*. Fakultet za fizičku hemiju, 2001. ISBN 8682139200
- [20] A. Hankin, F. E. Bedoya-Lora, J. C. Alexander, A. Regoutz, G. H. Kelsall, Flat band potential determination: avoiding the pitfalls, *J Mater Chem A Mater*, 7, 45, 26162–26176, 2019, doi: 10.1039/c9ta09569a.
- [21] M. F. Weber, M. J. Dignam, Efficiency of Splitting Water with Semiconducting Photoelectrodes, *J Electrochem Soc*, 131, 6, 1258, 1984, doi: 10.1149/1.2115797.
- [22] U. G. Akpan, B. H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review, *J Hazard Mater*, 170, 2–3, 520–529, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.039.
- [23] S. H. S. Chan, T. Yeong Wu, J. C. Juan, C. Y. Teh, Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86, 9, 1130–1158, 2011, doi: 10.1002/jctb.2636.
- [24] A. Kumar, A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials, *Material Science & Engineering International Journal*, 1, 3, 2017, doi: 10.15406/mseij.2017.01.00018.
- [25] C. Jiang, S. J. A. Moniz, A. Wang, T. Zhang, J. Tang, Photoelectrochemical devices for solar water splitting - materials and challenges, *Chem Soc Rev*, 46, 15, 4645–4660, 2017, doi: 10.1039/c6cs00306k.
- [26] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M. S. Gürses, *Dyes and Pigments: Their Structure and Properties*, Eds., Cham: Springer International Publishing, 2016, 13–29. doi: 10.1007/978-3-319-33892-7_2.
- [27] T. W. Kim, Y. Ping, G. A. Galli, K. S. Choi, Simultaneous enhancements in photon absorption and charge transport of bismuth vanadate photoanodes for solar water splitting, *Nat Commun*, 6, 8769, 2015, doi: 10.1038/ncomms9769.
- [28] N. S. Lewis, Chemical Control of Charge Transfer and Recombination at Semiconductor Photoelectrode Surfaces, *Inorg Chem*, 44, 20, 6900–6911, 2005, doi: 10.1021/ic051118p.
- [29] S. Chen, L.-W. Wang, Thermodynamic Oxidation and Reduction Potentials of Photocatalytic Semiconductors in Aqueous Solution, *Chemistry of Materials*, 24, 18, 3659–3666, 2012, doi: 10.1021/cm302533s.
- [30] S. Chen, D. Huang, P. Xu, W. Xue, L. Lei, M. Cheng, R. Wang, X. Liu, R. Deng, Semiconductor-based photocatalysts for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting: will we stop with photocorrosion?, *J Mater Chem A Mater*, 8, 5, 2286–2322, 2020, doi: 10.1039/c9ta12799b.
- [31] N. S. Hassan, A. A. Jalil, N. F. Khusnun, A. Ahmad, T. A. T. Abdullah, R. M. Kasmani, N. Norazahar, M. F. A. Kamaroddin, D. V. N. Vo, Photoelectrochemical water splitting using post-transition metal oxides for hydrogen production: a review, *Environ Chem Lett*, 20, 1, 311–333, 2021, doi: 10.1007/s10311-021-01357-x.
- [32] M. H. Lee, K. Takei, J. Zhang, R. Kapadia, M. Zheng, Y. Z. Chen, J. Nah, T. S. Matthews, Y. L. Chueh, J. W. Ager, A. Javey., p-Type InP nanopillar photocathodes for efficient solar-driven hydrogen production, *Angew Chem Int Ed Engl*, 51, 43, 10760–10764, 2012, doi: 10.1002/anie.201203174.

- [33] Z. Luo, T. Wang, J. Gong, Single-crystal silicon-based electrodes for unbiased solar water splitting: current status and prospects, *Chem Soc Rev*, 48, 7, 2158–2181, 2019, doi: 10.1039/c8cs00638e.
- [34] M. Kumar, B. Meena, P. Subramanyam, D. Suryakala, C. Subrahmanyam, Emerging Copper-Based Semiconducting Materials for Photocathodic Applications in Solar Driven Water Splitting, *Catalysts*, 12, 10, 1198, 2022, doi: 10.3390/catal12101198.
- [35] J. L. Young, Y. Yang, M. A. Steiner, D. T. LaFehr, D. J. Friedman, M. Beard, T. G. Deutsch, T. F. Jaramillo, Interfacial engineering of gallium indium phosphide photoelectrodes for hydrogen evolution with precious metal and non-precious metal based catalysts, *J Mater Chem A Mater*, 7, 28, 16821–16832, 2019, doi: 10.1039/c9ta05247j.
- [36] I. V Bagal, N. R. Chodankar, M. A. Hassan, A. Waseem, M. A. Johar, D. H. Kim, S. W. Ryu, Cu₂O as an emerging photocathode for solar water splitting - A status review, *Int J Hydrogen Energy*, 44, 39, 21351–21378, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.184.
- [37] J. H. Kim, J. S. Lee, Elaborately Modified BiVO₄ Photoanodes for Solar Water Splitting, *Adv Mater*, 31, 20, 1806938, 2019, doi: 10.1002/adma.201806938.
- [38] M. B. Costa, M. A. de Araújo, M. V. de L. Tinoco, J. F. de Brito, L. H. Mascaro, Current trending and beyond for solar-driven water splitting reaction on WO₃ photoanodes, *Journal of Energy Chemistry*, 73, 88–113, 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2022.06.003.
- [39] A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W. N. Su, B. J. Hwang, Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges, *Nanoscale Horiz*, 1, 4, 243–267, 2016, doi: 10.1039/c5nh00098j.
- [40] K. Arifin, R. M. Yunus, L. J. Minggu, M. B. Kassim, Improvement of TiO₂ nanotubes for photoelectrochemical water splitting: Review, *Int J Hydrogen Energy*, 46, 7, 4998–5024, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.063.
- [41] A. Kudo, K. Omori, H. Kato, A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO₄ Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties, *J Am Chem Soc*, 121, 49, 11459–11467, Dec. 1999, doi: 10.1021/ja992541y
- [42] J. D. Bierlein, A. W. Sleight, Ferroelasticity in BiVO₄, *Solid State Commun*, 16, 1, 69–70, 1975, doi: 10.1016/0038-1098(75)90791-7.
- [43] A. K. Bhattacharya, S. F. Forster, D. R. Pyke, K. K. Mallick, R. Reynolds, Surface segregation and phase separation in bismuth–tin pyrochlores, *J Mater Chem*, 7, 5, 837–841, 1997, doi: 10.1039/A606941J.
- [44] Dreyer, G., E. Tillmanns (1981) Dreyerit: ein natürliches, tetragonales Wismutvanadat von Hirschhorn/Pfalz. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 151–154
- [45] A. W. Sleight, H. y. Chen, A. Ferretti, and D. E. Cox, “Crystal growth and structure of BiVO₄,” *Mater Res Bull*, 14, no. 12, 1571–1581, Dec. 1979, doi: 10.1016/0025-5408(72)90227-9.
- [46] S. Tokunaga, H. Kato, A. Kudo, Selective Preparation of monoclinic and tetragonal BiVO₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4624–4628. doi: 10.1021/cm0103390
- [47] D. Dai, X. Liang, B. Zhang, Y. Wang, Q. Wu, X. Bao, Z. Wang, Z. Zheng, H. Cheng, Y. Dai, B. Huang, P. Wang, Strain adjustment realizes the photocatalytic overall water splitting on tetragonal zircon BiVO₄, *Adv. Sci. (Weinh)*. 9 (2022) <https://doi.org/10.1002/advs.202105299>

- [48] Q. Jia, G. Ma, T. Hisatomi, T. Minegishi, H. Nishiyama, M. Nakabayashi, N. Shibata, T. Yamada, A. Kudo, K. Domen., Ultrastable low-bias water splitting photoanodes via photocorrosion inhibition and in situ catalyst regeneration, *Nat Energy*, 2, 1, 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.191.
- [49] Y. Pihosh, I. Turkevych, K. Mawatari, J. Uemura, Y. Kazoe, S. Kosar, K. Makita, T. Sugaya, T. Matsui, D. Fujita, M. Tosa, M. Kondo, T. Kitamori, Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell WO(3)/BiVO(4) nanorods with ultimate water splitting efficiency, *Sci Rep*, 5, p. 11141, 2015, doi: 10.1038/srep11141.
- [50] S. J. Hong, S. Lee, J. S. Jang, J. S. Lee, Heterojunction BiVO₄/WO₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation, *Energy Environ Sci*, 4, 5, 1781, 2011, doi: 10.1039/c0ee00743a.
- [51] Y. Park, K. J. McDonald, K. S. Choi, Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation, *Chem Soc Rev*, 42, 6, 2321–2337, 2013, doi: 10.1039/c2cs35260e.
- [52] V. I. Merupo, Synthesis and characterization of metal doped BiVO₄ nanostructured materials for photocatalytic applications, *Physics*, Université du Maine, 2016.
- [53] S. K. Cho, H. S. Park, H. C. Lee, K. M. Nam, A. J. Bard, Metal Doping of BiVO₄ by Composite Electrodeposition with Improved Photoelectrochemical Water Oxidation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 44, 23048–23056, 2013, doi: 10.1021/jp408619u.
- [54] E. Aguilera-Ruiz, P. Zambrano-Robledo, J. Vazquez-Arenas, B. Cruz-Ortiz, J. Peral, U. M. García-Pérez, Photoactivity of nanostructured spheres of BiVO₄ synthesized by ultrasonic spray pyrolysis at low temperature, *Mater Res Bull*, 143, 111447, 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111447.
- [55] L. Zhang, G. Tan, S. Wei, H. Ren, A. Xia, Y. Luo, Microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of TiO₂/BiVO₄ composite photocatalysts, *Ceram Int*, 39, 8, 8597–8604, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.03.106.
- [56] R. Razi, S. Sheibani, Photocatalytic activity enhancement by composition control of mechano-thermally synthesized BiVO₄-Cu₂O nanocomposite, *Ceram Int*, 47, 21, 29795–29806, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.07.151.
- [57] S. Bai, Q. Li, N. Han, K. Zhang, P. Tang, Y. Feng, R. Luo, D. Li, A. Chen, Synthesis of novel BiVO₄/Cu₂O heterojunctions for improving BiVO₄ towards NO₂ sensing properties, *J. Colloid Interface Sci.* 567 (2020) 37-44. doi: 10.1016/j.jcis.2020.01.104
- [58] H. Jiang, H. Dai, X. Meng, K. Ji, L. Zhang, J. Deng, Porous olive-like BiVO₄: Alcohohydrothermal preparation and excellent visible-light-driven photocatalytic performance for the degradation of phenol, *Appl Catal B*, 105, no. 3–4, 326–334, 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.04.026.
- [59] G. Tan, L. Zhang, H. Ren, S. Wei, J. Huang, A. Xia, Effects of pH on the hierarchical structures and photocatalytic performance of BiVO₄ powders prepared via the microwave hydrothermal method, *ACS Appl Mater Interfaces*, 5, 11, 5186–5193, 2013, doi: 10.1021/am401019m.
- [60] S. M. Thalluri, S. Hernández, S. Bensaid, G. Saracco, N. Russo, Green-synthesized W- and Mo-doped BiVO₄ oriented along the {0 4 0} facet with enhanced activity for the sun-driven water oxidation, *Appl Catal B*, 180, 630–636, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.07.029.
- [61] L. Zhou, C. Zhao, B. Giri, P. Allen, X. Xu, H. Joshi, Y. Fan, L. V. Titova, P. M. Rao, High Light Absorption and Charge Separation Efficiency at Low Applied Voltage from Sb-Doped SnO₂/BiVO₄ Core/Shell Nanorod-Array Photoanodes,” *Nano Lett*, 16, 6, 3463–3474, 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b05200.

- [62] S. Y. Ren, J. D. Dow, J. Shen, Deep impurity levels in semiconductor superlattices, *Phys Rev B Condens Matter*, 38, 15, 10677–10692, 1988, doi: 10.1103/physrevb.38.10677.
- [63] W.-J. Yin, S.-H. Wei, M. M. Al-Jassim, J. Turner, Y. Yan, Doping properties of monoclinic BiVO₄ studied by first-principles density-functional theory, *Phys Rev B*, 83, 15, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.155102.
- [64] J. K. Cooper, S. Gul, F. M. Francesca, L. Chen, P. Glans, J. Guo, J. W. Joel, J. Yano, I. D. Sharp, Electronic Structure of Monoclinic BiVO₄, *Chem. Mater.* 2014. 26, 5365, doi: 10.1021/cm5025074.
- [65] J. Wang, D. N. Tafen, J. P. Lewis, Z. Hong, A. Manivannan, M. Zhi, M. Li, N. Wu, Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanobelts, *J Am Chem Soc*, 131, 34, 12290–12297, 2009, doi: 10.1021/ja903781h.
- [66] B. Liu, X. Yan, H. Yan, Y. Yao, Y. Cai, J. Wei, S. Chen, X. Xu, L. Li, Preparation and characterization of Mo doped BiVO₄ with enhanced photocatalytic properties, *Materials* 10 (2017) 976. doi: 10.3390/ma10080976 .
- [67] S. Bakhtiarnia, S. Sheibani, A. Nadi, E. Aubry, H. Sun, P. Briois, M.A.P. Yazdi, Preparation of sputter-deposited Cu-doped BiVO₄ nanoporous thin films comprised of amorphous/crystalline heterostructure as enhanced visible-light photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* 608 (2023) 155248. doi: 10.1016/j.apsusc.2022.155248
- [68] P. Stathi, M. Solakidou, Y. Deligiannakis, Lattice Defects Engineering in W-, Zr-doped BiVO(4) by Flame Spray Pyrolysis: Enhancing Photocatalytic O₂ Evolution, *Nanomaterials* (Basel), 11, 2, 2021, doi: 10.3390/nano11020501.
- [69] F. F. Abdi, N. Firet, R. van de Krol, Efficient BiVO₄ Thin Film Photoanodes Modified with Cobalt Phosphate Catalyst and W-doping, *ChemCatChem*, 5, 2, 490–496, 2012, doi: 10.1002/cctc.201200472.
- [70] B. Zhang, H. Zhang, Z. Wang, X. Zhang, X. Qin, Y. Dai, Y. Liu, P. Wang, Y. Li, B. Huang, Doping strategy to promote the charge separation in BiVO₄ photoanodes, *Appl. Catal. B*, 211, 2017, 258-265, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.03.078.
- [71] C.-Y. Tsay, C.-Y. Chung, C.-Y. Chen, Y.-C. Chang, C.-J. Chang, J. J. Wu, Enhanced Photocatalytic Performance of Visible-Light-Driven BiVO₄ Nanoparticles through W and Mo Substituting, *Catalysts*, 13, 3, 475, 2023, doi: 10.3390/catal13030475.
- [72] L. Shan, H. Liu, G. Wang, Preparation of tungsten-doped BiVO₄ and enhanced photocatalytic activity, *Journal of Nanoparticle Research*, 17, no. 4, 2015, doi: 10.1007/s11051-015-2996-3.
- [73] Y. Zhou, M. Lu, Z. Jiang, L. Xu, C. Liu, L. Zhang, Y. Chen, Hydrothermal synthesis of Zn-doped BiVO₄ with mixed crystal phase for enhanced photocatalytic activity, *Opt. Mater.* 119 (2021) 111398, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111398.
- [74] P. Chen, A promising strategy to fabricate the Cu/BiVO₄ photocatalysts and their enhanced visible-light-driven photocatalytic activities, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 3, 2394–2403, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-4037-5.
- [75] C. Regmi, Y. K. Kshetri, R. P. Pandey, T. H. Kim, G. Gyawali, S. W. Lee, Understanding the multifunctionality in Cu-doped BiVO(4) semiconductor photocatalyst, *J Environ Sci (China)*, 75, 84–97, 2019, doi: 10.1016/j.jes.2018.03.005.
- [76] Y. C. Zhang, N. Afzal, L. Pan, X. Zhang, J. J. Zou, Structure-Activity Relationship of Defective Metal-Based Photocatalysts for Water Splitting: Experimental and Theoretical Perspectives, *Adv Sci (Weinh)*, 6, 10, 1900053, 2019, doi: 10.1002/adv.201900053.

- [77] X. Wang, W. Wan, S. Shen, H. Wu, H. Zhong, C. Jiang, F. Ren, Application of ion beam technology in (photo)electrocatalytic materials for renewable energy, *Appl Phys Rev*, 7, 4, 041303, 2020, doi: 10.1063/5.0021322
- [78] Ž. Mravik, Physicochemical properties of graphene oxide, 12-tungstophosphoric acid and their composites irradiated with ion beams of middle and high energies, *Fakultet za fizičku hemiju*, 2023.
- [79] D. K. Avasthi, Some interesting aspects of swift heavy ions in materials science, *Curr Sci*, 78, 11, 1297–1303, 2000
- [80] A. M. Stoneham, N. Itoh, Materials modification by electronic excitation, *Appl Surf Sci*, 168, 1–4, 186–193, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0169-4332(00)00587-0.
- [81] W. Huang, Q. Zhou, S. Su, J. Li, L. Xubin, X. Gao, X. Wang, M. Jin, G. Zhou, Z. D. Zhang, J. M. Liu, Ion Beam Defect Engineering on ReS₂/Si Photocathode with Significantly Enhanced Hydrogen Evolution Reaction, *Adv Mater Interfaces*, 6, 3, 2018, doi: 10.1002/admi.201801663.
- [82] Z. He, R. Zhao, X. Chen, H. Chen, Y. Zhu, H. Su, S. Huang, J. Xue, J. Dai, S. Cheng, M. Liu, X. Wang, Y. Chen, Defect Engineering in Single-Layer MoS₂ Using Heavy Ion Irradiation, *ACS Appl Mater Interfaces*, 10, 49, 42524–42533, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b17145.
- [83] Q. Wang, K. Cui, J. Li, Y. Wu, Y. Yang, X. Zhou, G. Ma, Z. Yang, Z. Lei, S. Ren, Iron ion irradiated Bi(2)Te(3) nanosheets with defects and regulated hydrophilicity to enhance the hydrogen evolution reaction, *Nanoscale*, 12, 30, 16208–16214, 2020, doi: 10.1039/d0nr03256e.
- [84] C. Sun, P. Wang, C. Xu, J. Zhu, Y. Liang, Y. Su, Y. Jiang, W. Wu, E. Fu, G. Zhou, Defect engineering of molybdenum disulfide through ion irradiation to boost hydrogen evolution reaction performance, *Nano Res*, 12, 7, 1613–1618, 2019, doi: 10.1007/s12274-019-2400-1.
- [85] Y. Liang, Y. Sun, X. Wang, E. Fu, J. Zhang, J. Du, X. Wen, S. Guo, High electrocatalytic performance inspired by crystalline/amorphous interface in PtPb nanoplate, *Nanoscale*, 10, 24, 11357–11364, 2018, doi: 10.1039/c8nr02527d.
- [86] A. Srivastav, A. Verma, S. A. Khan, Y. R. Smith, V. R. Satsangi, R. Shrivastav, S. Dass, Photoelectrochemical water splitting with 600 keV N₂⁺ ion irradiated BiVO₄ and BiVO₄/Au photoanodes, *Int J Hydrogen Energy*, 44, 26, 13061–13070, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.211.
- [87] H. Duan, H. Wu, H. Zhong, X. Wang, W. Wan, D. Li, G. Cai, C. Jiang, F. Ren, Improving PEC Performance of BiVO₄ by Introducing Bulk Oxygen Vacancies by He⁺ Ion Irradiation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 126, 17, 7688–7695, 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c00433.
- [88] S. Wang, D. Cui, W. Hao, Y. Du, Roles of Cocatalysts on BiVO₄ Photoanodes for Photoelectrochemical Water Oxidation: A Minireview, *Energy & Fuels*, 36, 19, 11394–11403, 2022, doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c01391.
- [89] Y. Qi, J. Zhang, Y. Kong, Y. Zhao, S. Chen, D. Li, W. Liu, Y. Chen, T. Xie, J. Cui, C. Li, K. Domen, F. Zhang, Unraveling of cocatalysts photodeposited selectively on facets of BiVO₄ to boost solar water splitting, *Nat Commun*, 13, 1, 484, 2022, doi: 10.1038/s41467-022-28146-6
- [90] M. Kumar, B. Meena, P. Subramanyam, D. Suryakala, C. Subrahmanyam, Recent trends in photoelectrochemical water splitting: the role of cocatalysts, *NPG Asia Mater*, 14, 1, 2022, doi: 10.1038/s41427-022-00436-x.

- [91] Y.-M. Zhang, Z. Y. Zhao, W. Tang, J. Y. Feng, J. Zhang, Q. J. Liu, Z. S. Li, Z. G. Zoub, CuCoO₂/CuO heterostructure: understanding the role of band alignment in selective catalysis for overall water splitting, *J Mater Chem A*, 11, 37, 20151–20164, 2023, doi: 10.1039/d3ta04684b.
- [92] J. Zhang, Y. Huang, X. Lu, J. Yang, Y. Tong, Enhanced BiVO₄ Photoanode Photoelectrochemical Performance via Borate Treatment and a NiFeOx Cocatalyst, *ACS Sustain Chem Eng*, 9, 24, 8306–8314, 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c03055.
- [93] K. Dang, X. Chang, T. Wang, J. Gong, Enhancement of photoelectrochemical oxidation by an amorphous nickel boride catalyst on porous BiVO(4), *Nanoscale*, 9, 42, 16133–16137, 2017, doi: 10.1039/c7nr06636h.
- [94] P. Yue, H. She, L. Zhang, B. Niu, R. Lian, J. Huang, L. Wang, Q. Wang, Super-hydrophilic CoAl-LDH on BiVO₄ for enhanced photoelectrochemical water oxidation activity, *Appl Catal B*, 286, p. 119875, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.119875.
- [95] C. Zachaus, F. F. Abdi, L. M. Peter, R. van de Krol, Photocurrent of BiVO(4) is limited by surface recombination, not surface catalysis, *Chem Sci*, 8, 5, 3712–3719, 2017, doi: 10.1039/c7sc00363c.
- [96] N. Nešković, FAMA - Facility for Modification and Analysis of Materials with Ion Beams, in *Proceedings of the III Advanced Ceramics and Applications Conference*, Paris: Atlantis Press, 2016, 59–68.
- [97] J. T. Gudmundsson, *Physics and technology of magnetron sputtering discharges*, 2020, IOP Publishing Ltd. doi: 10.1088/1361-6595/abb7bd.
- [98] P. M. F. Kubelka, Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche, *Z. Techn. Phys*, 12, 593–601, 1931.
- [99] D. Govindarajan, V. Uma Shankar, R. Gopalakrishnan, Supercapacitor behavior and characterization of RGO anchored V₂O₅ nanorods, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 17, 16142–16155, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01984-9.
- [100] H. Oudghiri-Hassani, S. Rakass, F.T. Al-Wadaani, K.J. Al-Ghamdi, A. Omer, M. Messali, M. Abboudi, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α -Bi₂O₃ nanoparticles, *J. Taibah Univ. Medical Sci.* 9 (2015) 508-512, doi: 10.1016/j.jtusci.2015.01.009.
- [101] B. Jia, J. Zhang, J. Luan, F. Li, J. Han, Synthesis and growth mechanism of various structures Bi₂O₃ via chemical precipitate method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 15, 11084–11090, 2017, doi: 10.1007/s10854-017-6893-7.
- [102] A. Iwase, S. Nozawa, S. Adachi, A. Kudo, Preparation of Mo- and W-doped BiVO₄ fine particles prepared by an aqueous route for photocatalytic and photoelectrochemical O₂ evolution, *J Photochem Photobiol A Chem*, 353, 284–291, 2018, doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.11.025.
- [103] V. I. Merupo, S. Velumani, G. Oza, M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, Structural, electronic and optical features of molybdenum-doped bismuth vanadium oxide, *Mater Sci Semicond Process*, 31, 618–623, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2014.12.057.
- [104] M.W. Kim, K. Kim, T.Y. Ohm, B. Joshi, E. Samuel, M.T. Swihart, H. Yoon, H. Park, S.S. Yoon, Mo-doped BiVO₄ nanotextured pillars as efficient photoanodes for solar water splitting, *J. Alloys Compd.* 726 (2017) 1138-1146, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.07.260.
- [105] K. Ding, B. Chen, Z. Fang, Y. Zhang, Z. Chen, Why the photocatalytic activity of Mo-doped BiVO₄ is enhanced: a comprehensive density functional study, *Phys Chem Chem Phys*, 16, 26, 13465–13476, 2014, doi: 10.1039/c4cp01350f.

- [106] Z. Zhao, W. Luo, Z. Li, Z. Zou, Density functional theory study of doping effects in monoclinic clinobisvanite BiVO₄, *Phys Lett A*, 374, 48, 4919–4927, 2010, doi: 10.1016/j.physleta.2010.10.014.
- [107] L. Zhou, W. Wang, L. Zhang, H. Xu, W. Zhu, Single-crystalline BiVO₄ microtubes with square cross-sections: microstructure, growth mechanism, and photocatalytic property, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13659–13664, doi: 10.1021/jp065155t
- [108] F. Zhou, Y. Min, J. Fan, Q. Xu, Reduced graphene oxide-grafted cylindrical like W doped BiVO₄ hybrids with enhanced performances for photocatalytic applications, *Chemical Engineering Journal*, 266, 48–55, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.12.056.
- [109] A. Zhang, J. Zhang, N. Cui, X. Tie, Y. An, L. Li, Effects of pH on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst, *J Mol Catal A Chem*, 304, 1–2, 28–32, 2009, doi: 10.1016/j.molcata.2009.01.019.
- [110] C. Zhang, Y. Zhu. Synthesis of square Bi₂WO₆ nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3537–3545, doi: 10.1021/cm0501517
- [111] X. Gao, Z. Wang, F. Fu, W. Li, Effects of pH on the hierarchical structures and photocatalytic performance of Cu-doped BiVO₄ prepared via the hydrothermal method, *Mater Sci Semicond Process*, 35, 197–206, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2015.03.012.
- [112] M. Wang, P. Guo, T. Chai, Y. Xie, J. Han, M. You, Y. Wang, T. Zhu, Effects of Cu dopants on the structures and photocatalytic performance of cocoon-like Cu-BiVO₄ prepared via ethylene glycol solvothermal method, *J Alloys Compd*, 691, 8–14, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.198.
- [113] H. Xu, H. Li, C. Wu, J. Chu, Y. Yan, H. Shu, Z. Gu, Preparation, characterization and photocatalytic properties of Cu-loaded BiVO₄, *J Hazard Mater*, 153, 1–2, 877–884, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.039.
- [114] H. Jiang, H. Dai, X. Meng, L. Zhang, J. Deng, Y. Liu, C.T. Au, Hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic properties of bismuth vanadate with multiple morphologies and/or porous structures for methyl orange degradation, *J Environ Sci (China)*, 24, 3, 449–457, 2012, doi: 10.1016/s1001-0742(11)60793-6.
- [115] H. D. Frost, R. Weier, M. Martens, Raman spectroscopy of three polymorphs of BiVO₄: clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to (VO₄)₃-bearing minerals: namibite, pottsite and schumacherite, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 722–732, 2006, doi: 10.1002/jrs.1499.
- [116] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, H. Eckert, D.A. Jefferson, Vanadium (V) environments in bismuth vanadates: A structural investigation using raman spectroscopy and solid state ⁵¹V NMR, *J. Solid State Chem.* 90 (1991) 194–210, doi: 10.1016/S1001-0742(11)60793-6
- [117] J. Yu, A. Kudo, Effects of Structural Variation on the Photocatalytic Performance of Hydrothermally Synthesized BiVO₄, *Adv Funct Mater*, 16, 16, 2163–2169, 2006, doi: 10.1002/adfm.200500799.
- [118] A. Moral-Rodríguez, M. Quintana, R. Leyva-Ramos, H.J. Ojeda-Galván, S. Oros-Ruiz, R. D. Peralta-Rodríguez, E. Mendoza-Mendoza, Novel and green synthesis of BiVO₄ and GO/BiVO₄ photocatalysts for efficient dyes degradation under blue LED illumination, *Ceram Int*, 48, 1, 1264–1276, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.09.211.
- [119] B. Zhou, X. Zhao, H. Liu, J. Qu, C. P. Huang, Visible-light sensitive cobalt-doped BiVO₄ (Co-BiVO₄) photocatalytic composites for the degradation of methylene blue dye in dilute aqueous solutions, *Appl Catal B*, 99, 1–2, 214–221, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.06.022.

- [120] Z. J. Zhang, Q. C. Zheng, L. Sun, Synthesis of 2-D nanostructured BiVO₄:Ag hybrid as an efficient electrode material for supercapacitors, *Ceram Int*, 43, 18, 16217–16224, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.200.
- [121] M. Gotić, S. Musić, M. Ivanda, M. Šoufek, S. Popović, Synthesis and characterisation of bismuth(III) vanadate, *J Mol Struct*, 744–747, 535–540, 2005, doi: 10.1016/j.molstruc.2004.10.075.
- [122] L. Sandhya Kumari, P. Prabhakar Rao, A. Narayana Pillai Radhakrishnan, V. James, S. Sameera, P. Koshy, Brilliant yellow color and enhanced NIR reflectance of monoclinic BiVO₄ through distortion in VO₄³⁻ tetrahedra, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 112, 134–143, 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2013.01.022.
- [123] Y. Hermans, S. Murcia-López, A. Klein, W. Jaegermann, BiVO₄ Surface Reduction upon Water Exposure, *ACS Energy Lett*, 4, 10, 2522–2528, 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.9b01667.
- [124] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Appl Surf Sci*, 257, 3, 887–898, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086.
- [125] N.J. Firet, A. Venugopal, M.A. Blommaert, C. Cavallari, C.J. Sahle, A. Longo, W.A. Smith, Chemisorption of Anionic Species from the Electrolyte Alters the Surface Electronic Structure and Composition of Photocharged BiVO₄, *Chemistry of Materials*, 31, 18, 7453–7462, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b02121.
- [126] S. K. Sengar, B. R. Mehta, Govind, Size and alloying induced shift in core and valence bands of Pd-Ag and Pd-Cu nanoparticles, *J Appl Phys*, 115, 12, 2014, doi: 10.1063/1.4869437.
- [127] S. Wang, P. Chen, Y. Bai, J. H. Yun, G. Liu, L. Wang, New BiVO(4) Dual Photoanodes with Enriched Oxygen Vacancies for Efficient Solar-Driven Water Splitting, *Adv Mater*, 30, 20, e1800486, 2018, doi: 10.1002/adma.201800486.
- [128] S. Wang, T. He, P. Chen, A. Du, K.K. Ostrikov, W. Huang, L. Wang, In Situ Formation of Oxygen Vacancies Achieving Near-Complete Charge Separation in Planar BiVO(4) Photoanodes, *Adv Mater*, 32, 26, 2001385, 2020, doi: 10.1002/adma.202001385.
- [129] W. Wang, P.J. Strohbeen, D. Lee, C. Zhou, J.K. Kawasaki, K.S. Choi, M. Liu, G. Galli, The Role of Surface Oxygen Vacancies in BiVO₄, *Chemistry of Materials*, 32, 7, 2899–2909, 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b05047.
- [130] S. Bakhtiarnia, S. Sheibani, A. Nadi, E. Aubry, H. Sun, P. Briois, M.A.P. Yazdi, Preparation of sputter-deposited Cu-doped BiVO₄ nanoporous thin films comprised of amorphous/crystalline heterostructure as enhanced visible-light photocatalyst,” *Appl Surf Sci*, 608, p. 155248, 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.155248.
- [131] A. Walsh, Y. Yan, M.N. Huda, M.M. Al-Jassim, S.H. Wei, Band edge electronic structure of BiVO₄: Elucidating the role of the Bi s and V d orbitals, *Chem. Mater.* 21 (2009) 547–551, doi: 10.1021/cm802894z
- [132] Y. Ying, F. Tao, T. Hong, L. Wang, Controlled fabrication of bismuth vanadium oxide hierarchical microtubes with enhanced visible light photocatalytic activity, *Mater Sci Semicond Process*, 32, 82–89, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2015.01.009.
- [133] M. Ou, Q. Zhong, S. Zhang, L. Yu, Ultrasound assisted synthesis of heterogeneous g-C₃N₄/BiVO₄ composites and their visible-light-induced photocatalytic oxidation of NO in gas phase, *J Alloys Compd*, 626, 401–409, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.11.148.

- [134] X. Wu, J. Zhao, L. Wang, M. Han, M. Zhang, H. Wang, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang, Carbon dots as solid-state electron mediator for BiVO₄/CDs/CdS Z-scheme photocatalyst working under visible light, *Appl Catal B*, 206, 501–509, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.01.049.
- [135] Y. Lin, C. Lu, C. Wei, Microstructure and photocatalytic performance of BiVO₄ prepared by hydrothermal method, *J Alloys Compd*, 781, 56–63, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.071.
- [136] S. N. F. M. Nasir, H. Ullah, M. Ebadi, A. A. Tahir, J. S. Sagu, M. A. Mat Teridi, New Insights into Se/BiVO₄ Heterostructure for Photoelectrochemical Water Splitting: A Combined Experimental and DFT Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 11, 6218–6228, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b01149.
- [137] J.K. Cooper, S. Gul, F.M. Toma, L. Chen, Y.S. Liu, J. Guo, J.W. Ager, J. Yano, I.D. Sharp, Indirect Bandgap and Optical Properties of Monoclinic Bismuth Vanadate,” *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 6, 2969–2974, 2015, doi: 10.1021/jp512169w.
- [138] K. Ding, B. Chen, Z. Fang, Y. Zhang, Density functional theory study on the electronic and optical properties of three crystalline phases of BiVO₄, *Theor Chem Acc*, 132, 5, 2013, doi: 10.1007/s00214-013-1352-x.
- [139] Z. Zhao, Z. Li, Z. Zou, Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite BiVO₄, *Phys Chem Chem Phys*, 13, 10, 4746–4753, 2011, doi: 10.1039/c0cp01871f.
- [140] L.E. Smart, E.A. Moore, Solid state chemistry - An introduction, third ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005
- [141] H. L. Tan, X. Wen, R. Amal, Y. H. Ng, BiVO₄ 010 and 110 Relative Exposure Extent: Governing Factor of Surface Charge Population and Photocatalytic Activity, *J Phys Chem Lett*, 7, 7, 1400–1405, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b00428.
- [142] V. Klimov, P.H. Bolivar, H. Kurz, Ultrafast carrier dynamics in semiconductor quantum dots, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 1463, doi: 10.1103/PhysRevB.53.1463.
- [143] M. Guo, Y. Wang, Q. He, W. Wang, W. Wang, Z. Fu, H. Wang, Enhanced photocatalytic activity of S-doped BiVO₄ photocatalysts, *RSC Adv*, 5, 72, 58633–58639, 2015, doi: 10.1039/c5ra07603j.
- [144] K. Hakouk, D. Giaume, P. Barboux, J. Sablayrolles, Solution synthesis of Y_{1-x}BixVO₄ for optical applications, *J Lumin*, 132, 6, 1389–1393, 2012, doi: 10.1016/j.jlumin.2012.01.045.
- [145] S. Phanichphant, A. Nakaruk, K. Chansaenpak, D. Channei, Evaluating the photocatalytic efficiency of the BiVO₄/rGO photocatalyst, *Sci Rep*, 9, 1, 16091, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-52589-5.
- [146] M. M. Sajid, S. B. Khan, N. A. Shad, N. Amin, Z. Zhang, Visible light assisted photocatalytic degradation of crystal violet dye and electrochemical detection of ascorbic acid using a BiVO₄/FeVO₄ heterojunction composite, *RSC Adv*, 8, 42, 23489–23498, 2018, doi: 10.1039/c8ra03890b.
- [147] S. Chala, K. Wetchakun, S. Phanichphant, B. Inceesungvorn, N. Wetchakun, Enhanced visible-light-response photocatalytic degradation of methylene blue on Fe-loaded BiVO₄ photocatalyst, *J Alloys Compd*, 597, 129–135, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.01.130.
- [148] M. Wang, Q. Liu, Y. Che, L. Zhang, D. Zhang, Characterization and photocatalytic properties of N-doped BiVO₄ synthesized via a sol–gel method, *J Alloys Compd*, 548, 70–76, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.08.140.

- [149] S. Tekin, Y. Tutel, A. Karatay, H. E. Unalan, A. Elmali, Defect assisted enhanced nonlinear optical performance and optical limiting of pure and doped BiVO₄ powders and nanocomposite films, *J Lumin*, 252, 119362, 2022, doi: 10.1016/j.jlumin.2022.119362.
- [150] W. Yao, H. Iwai, J. Ye, Effects of molybdenum substitution on the photocatalytic behavior of BiVO₄, *Dalton Trans*, 11, 1426–1430, 2008, doi: 10.1039/b713338c.
- [151] X. Li, Z. Zhang, F.-J. Zhang, J. Liu, J. Ye, W.-C. Oh, Synthesis and Photocatalytic Activity of TiO₂/BiVO₄ Layered Films under Visible Light Irradiation, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 53, 6, 665–669, 2016, doi: 10.4191/kcers.2016.53.6.665.
- [152] X. Lin, X. Guo, W. Shi, L. Zhao, Y. Yan, Q. Wang, Ternary heterostructured Ag–BiVO₄/InVO₄ composites: Synthesis and enhanced visible-light-driven photocatalytic activity, *J Alloys Compd*, 635, 256–264, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.02.063.
- [153] 53. L.G. Oktariza, Y. Sato, S. Gofurov, K. Ozawa, M.M. Islam, S. Ikeda, T. Sakurai, Characterization of the electronic structure of sputter-deposited Mo-doped BiVO₄ thin-film photoanodes, *Jpn J Appl Phys*, 63, 2, 02SP41, 2024, doi: 10.35848/1347-4065/ad12ac.
- [154] C. H. Claudino, M. Kuznetsova, B. S. Rodrigues, C. Chen, Z. Wang, M. Sardela, J. S. Souza., Facile one-pot microwave-assisted synthesis of tungsten-doped BiVO₄/WO₃ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity, *Mater Res Bull*, 125, 110783, 2020, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.110783.
- [155] 115. L. Sun, J. Sun, N. Han, D. Liao, S. Bai, X. Yang, R. Luo, D. Li, A. Chen, rGO decorated W doped BiVO₄ novel material for sensing detection of trimethylamine, *Sens Actuators B Chem*, 298, 126749, 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.126749.
- [156] J.-S. Ma, L.-Y. Lin, and Y.-S. Chen, Facile solid-state synthesis for producing molybdenum and tungsten co-doped monoclinic BiVO₄ as the photocatalyst for photoelectrochemical water oxidation, *Int J Hydrogen Energy*, 44, 16, 7905–7914, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.077.
- [157] W. Luo, J. Wang, X. Zhao, Z. Zhao, Z. Li, Z. Zou, Formation energy and photoelectrochemical properties of BiVO₄ after doping at Bi³⁺ or V⁵⁺ sites with higher valence metal ions, *Phys Chem Chem Phys*, 15, 3, 1006–1013, 2013, doi: 10.1039/c2cp43408c.
- [158] W. Ma, Z. Li, W. Liu, Hydrothermal preparation of BiVO₄ photocatalyst with perforated hollow morphology and its performance on methylene blue degradation, *Ceram Int*, 41, 3, 4340–4347, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.11.123.
- [159] T. S. Dabodiya, P. Selvarasu, A. V Murugan, Tetragonal to Monoclinic Crystalline Phases Change of BiVO₄ via Microwave-Hydrothermal Reaction: In Correlation with Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance, *Inorg Chem*, 58, 8, 5096–5110, 2019, doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b00193.
- [160] 124. L. Zhang, J. Long, W. Pan, S. Zhou, J. Zhu, Y. Zhao, X. Wang, G. Cao, Efficient removal of methylene blue over composite-phase BiVO₄ fabricated by hydrothermal control synthesis, *Mater Chem Phys*, 136, 2–3, 897–902, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.08.016.
- [161] H. S. Han, S. Shin, D. H. Kim, I. J. Park, J. S. Kim, P. S. Huang, J. K. Lee, I. S. Cho, X. Zheng, Boosting the solar water oxidation performance of a BiVO₄ photoanode by crystallographic orientation control, *Energy Environ Sci*, 11, no. 5, 1299–1306, 2018, doi: 10.1039/c8ee00125a.

- [162] M. D. Rossell, P. Agrawal, A. Borgschulte, C. Hébert, D. Passerone, R. Erni, Direct Evidence of Surface Reduction in Monoclinic BiVO₄, *Chemistry of Materials*, 27, 10, 3593–3600, 2015, doi: 10.1021/cm504248d.
- [163] M. Lamers, S. Fiechter, D. Friedrich, F. F. Abdi, R. van de Krol, Formation and suppression of defects during heat treatment of BiVO₄ photoanodes for solar water splitting, *J. Mater. Chem. A*, 6, 38, 18694–18700, 2018, doi: 10.1039/C8TA06269B.
- [164] T. Tran-Phu, Z. Fusco, I. Di Bernardo, J. Lipton-Duffin, C. Y. Toe, R. Daiyan, T. Gengenbach, C. H. Lin, R. Bo, H. T. Nguyen, G. M. J. Barca, T. Wu, H. Chen, R. Amal, A. Tricoli, Understanding the Role of Vanadium Vacancies in BiVO₄ for Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation, *Chemistry of Materials*, 33, 10, 3553–3565, 2021, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c04866.
- [165] L. Chen, E. Alarcon-Llado, M. Hettick, I. D. Sharp, Y. Lin, A. Javey, J. W. Ager, Reactive Sputtering of Bismuth Vanadate Photoanodes for Solar Water Splitting, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 42, 21635–21642, 2013, doi: 10.1021/jp406019r.
- [166] D. H. Galvan, F. F. Castillon, L. A. Gomez, M. Avalos-Borja, L. Cota, S. Fuentes, P. Bartolo-Perez, M. B. Maple, Influence of preparation on the structure and co conversion of γ -Bi₂MoO₆ catalysts, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 67, 1, 205–211, 1999, doi: 10.1007/BF02475849.
- [167] H. Bea, M. Bibes, S. Cherifi, F. Nolting, B. Warot-Fonrose, S. Fusil, G. Herranz, C. Deranlot, E. Jacquet, K. Bouzehouane, A. Berthelemy, Tunnel magnetoresistance and robust room temperature exchange bias with multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films, *Appl Phys Lett*, 89, 24, 2006, doi: 10.1063/1.2402204.
- [168] C. Liu, J. Zhou, J. Su, L. Guo, Turning the unwanted surface bismuth enrichment to favourable BiVO₄/BiOCl heterojunction for enhanced photoelectrochemical performance, *Appl Catal B*, 241, 506–513, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.09.060.
- [169] R. Kumaravel, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, I. Sulania, D. Kanjilal, K. Asokan, D. K. Avasthi., Effect of swift heavy ion irradiation on structural, optical and electrical properties of Cd₂SnO₄ thin films, *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, 268, 15, 2391–2394, 2010, doi: 10.1016/j.nimb.2010.04.029.
- [170] K. Senthil, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, B. Hong, Y. Roh, C. S. Park, J. Yi, Argon and nitrogen implantation effects on the structural and optical properties of vacuum evaporated cadmium sulphide thin films, *Semicond Sci Technol*, 17, 2, 97, 2002, doi: 10.1088/0268-1242/17/2/302
- [171] S. Chandramohan, R. Sathyamoorthy, P. Sudhagar, D. Kanjilal, D. Kabiraj, K. Asokan, Swift heavy ion beam irradiation induced modifications in structural, morphological and optical properties of CdS thin films, *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, 254, 2, 236–242, 2007, doi: 10.1016/j.nimb.2006.11.041.
- [172] S. Eve, A. Ribet, J.-G. Mattei, C. Grygiel, E. Hug, I. Monnet, Structural and mechanical modifications of GaN thin films by swift heavy ion irradiation, *Vacuum*, 195, 110639, 2022, doi: 10.1016/j.vacuum.2021.110639.
- [173] T. T. Thabethe, S. A. Adejo, M. N. Mirzayev, V. A. Skuratov, E. G. Njoroge, O. S. Odutemowo, T. T. Hlatshwayo, The effects of 167 MeV Xe²⁶⁺ swift heavy ions irradiation on chemical vapour deposited silicon carbide, *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, 527, 58–64, 2022, doi: 10.1016/j.nimb.2022.07.013.

- [174] K. Trzcinski, R. D. Rodriguez, C. Schmidt, M. Rahaman, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, J. Gasiorowski, D. R. T. Zahn, Micropatterning of BiVO₄ Thin Films Using Laser-Induced Crystallization, *Adv Mater Interfaces*, 3, 4, 2015, doi: 10.1002/admi.201500509.
- [175] S. H. Lee, H. M. Cheong, M. J. Seong, P. Liu, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, S. K. Deb, Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films, *Solid State Ion*, 165, 1–4, 111–116, 2003, doi: 10.1016/j.ssi.2003.08.022.
- [176] S. Miro, J. M. Costantini, J. F. Bardeau, D. Chateigner, F. Studer, E. Balanzat, Raman spectroscopy study of damage induced in fluorapatite by swift heavy ion irradiations, *Journal of Raman Spectroscopy*, 42, 11, 2036–2041, 2011, doi: 10.1002/jrs.2955.
- [177] C. Du, X. Yang, M. T. Mayer, H. Hoyt, J. Xie, G. McMahon, G. Bischooping, D. Wang, Hematite-based water splitting with low turn-on voltages, *Angew Chem Int Ed Engl*, 52, 48, 12692–12695, 2013, doi: 10.1002/anie.201306263.
- [178] M. T. McDowell, M. F. Lichterman, J. M. Spurgeon, S. Hu, I. D. Sharp, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis, Improved Stability of Polycrystalline Bismuth Vanadate Photoanodes by Use of Dual-Layer Thin TiO₂/Ni Coatings, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 34, 19618–19624, 2014, doi: 10.1021/jp506133y.
- [179] C. Ding, J. Shi, D. Wang, Z. Wang, N. Wang, G. Liu, F. Xiong, C. Li, Visible light driven overall water splitting using cocatalyst/BiVO₄ photoanode with minimized bias, *Phys Chem Chem Phys*, 15, 13, 4589–4595, 2013, doi: 10.1039/c3cp50295c.
- [180] S. Zhang, I. Ahmet, S. H. Kim, O. Kasian, A. M. Mingers, P. Schnell, M. Kolbach, J. Lim, A. Fischer, K. J. J. Mayrhofer, S. Cherevko, B. Gault, R. van de Krol, C. Scheu, Different Photostability of BiVO(4) in Near-pH-Neutral Electrolytes, *ACS Appl Energy Mater*, 3, 10, 9523–9527, 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c01904.
- [181] D. K. Lee, K.-S. Choi, Enhancing long-term photostability of BiVO₄ photoanodes for solar water splitting by tuning electrolyte composition, *Nat Energy*, 3, 1, 53–60, 2017, doi: 10.1038/s41560-017-0057-0.
- [182] S. Zhang, M. Rohloff, O. Kasian, A. M. Mingers, K. J. J. Mayrhofer, A. Fischer, C. Scheu, S. Cherevko, Dissolution of BiVO₄ Photoanodes Revealed by Time-Resolved Measurements under Photoelectrochemical Conditions, *The Journal of Physical Chemistry C*, 123, 38, 23410–23418, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b07220.
- [183] X. Yao, X. Zhao, J. Hu, H. Xie, D. Wang, X. Cao, Z. Zhang, Y. Huang, Z. Chen, T. Sritharan The Self-Passivation Mechanism in Degradation of BiVO(4) Photoanode, *iScience*, 19, 976–985, 2019, doi: 10.1016/j.isci.2019.08.037.
- [184] I. D. Sharp, J. K. Cooper, F. M. Toma, R. Buonsanti, Bismuth Vanadate as a Platform for Accelerating Discovery and Development of Complex Transition-Metal Oxide Photoanodes, *ACS Energy Lett*, 2, no. 1, 139–150, 2016, doi: 10.1021/acsenenergylett.6b00586.
- [185] Q. Meng, B. Zhang, L. Fan, H. Liu, M. Valvo, K. Edstrom, M. Cuartero, R. de Marco, G. A. Crespo, L. Sun, Efficient BiVO(4) Photoanodes by Postsynthetic Treatment: Remarkable Improvements in Photoelectrochemical Performance from Facile Borate Modification, *Angew Chem Int Ed Engl*, 58, 52, 19027–19033, 2019, doi: 10.1002/anie.201911303.
- [186] P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, and M. Panjan, Review of Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques, *Coatings*, 10, 5, 447, 2020, doi: 10.3390/coatings10050447.
- [187] H. K. Kannoja, P. Dixit, A review of intermetallic compound growth and void formation in electrodeposited Cu–Sn Layers for microsystems packaging, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 6, 6742–6777, 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05412-9.

- [188] C. L. Tracy, M. Lang, J. Zhang, F. Zhang, Z. Wang, R. C. Ewing, Structural response of A_2TiO_5 ($A = La, Nd, Sm, Gd$) to swift heavy ion irradiation, *Acta Mater*, 60, 11, 4477–4486, Jun. 2012, doi: 10.1016/J.ACTAMAT.2012.05.005.
- [189] J. Lan, P. Zhai, S. Nan, L. Xu, J. Niu, C. Tian, Z. Li, W. Li, J. Liu, R. C. Ewing, Phase stability of pre-irradiated CeO_2 with swift heavy ions under high pressure up to 45 GPa, *Journal of the American Ceramic Society*, 105, 4, 2889–2902, 2021, doi: 10.1111/jace.18273.
- [190] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, R. L. Frost, Synthesis and characterization of Cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs, *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 1, 111–119, 2010, doi: 10.1021/jp908548f.
- [191] B. Laïk, M. Richet, N. Emery, S. Bach, L. Perrière, Y. Cotrebil, V. Russier, I. Guillot, P. Dubot, XPS Investigation of Co–Ni Oxidized Compounds Surface Using Peak-On-Satellite Ratio. Application to $Co_{20}Ni_{80}$ Passive Layer Structure and Composition, *ACS Omega*, 9, 39, 40707–40722, 2024, doi: 10.1021/acsomega.4c05082.
- [192] V. Biju, M. A. Khadar, Electronic structure of nanostructured nickel oxide using Ni 2p XPS analysis, *Journal of Nanoparticle Research*, 4, 247–253, 2002, doi: 10.1023/A:1019949805751
- [193] H. W. Nesbitt, D. Legrand, G. M. Bancroft, Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators, *Phys Chem Min* 27, 357–366, 2000, doi: 10.1007/s002690050265
- [194] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. C. Smart, N. S. McIntyre, New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides, *Surf Sci*, 600, 9, 1771–1779, 2006, doi: 10.1016/j.susc.2006.01.041.
- [195] V. S. Dharmadhikari, S. R. Sainkar, S. Badrinarayan, A. Goswami, Characterisation of thin films of bismuth oxide by X-ray photoelectron spectroscopy, *J Electron Spectros Relat Phenomena*, 25, 2, 181–189, 1982, doi: 10.1016/0368-2048(82)85016-0
- [196] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Appl Surf Sci*, 257, 3, 887–898, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086.
- [197] M. A. Langell, Preferential sputtering in the 3d transition metal monoxides, *Surf Sci*, 186, 1–2, 323–338, 1987, doi: 10.1016/S0039-6028(87)80052-3
- [198] S.-L. Shang, S. Lin, M. C. Gao, D. G. Schlom, Z.-K. Liu, Ellingham diagrams of binary oxides, *APL Mater*, 12, 8, 081110, 2024, doi: 10.1063/5.0216426.
- [199] N. A. Mayer, D. M. Cupid, R. Adam, A. Reif, D. Rafaja, H. J. Seifert, Standard enthalpy of reaction for the reduction of Co_3O_4 to CoO , *Thermochim Acta*, 652, 109–118, 2017, doi: 10.1016/J.TCA.2017.03.011.

7. Biografija autora

Marko Jelić, rođen 15.12.1996. godine, osnovnu i srednju medicinsku školu završio je u Kraljevu. Školske 2015/2016 godine upisuje osnovne akademske studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, koji završava u julu 2019. godine sa prosečnom ocenom 9,65 i ocenom 10 na diplomskom radu sa temom „Analiza antioksidativnih svojstava vitamina C korišćenjem teorije funkcionala gustine“. Master akademske studije upisuje školske 2019/2020 godine na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, na smeru fizička hemija materijala, koje završava u septembru 2020. godine sa prosečnom ocenom 9,75 i ocenom 10 na master radu „Molekulska adsorpcija na grafenskim površinama – teorijska analiza“. Školske 2020/2021 upisuje doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, a od januara 2021. godine je zaposlen u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, Institutu od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerziteta u Beogradu, u Laboratoriji za fiziku.

Dobitnik je specijalnog priznanja za izuzetan uspeh u toku studija na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, od strane Srpskog hemijskog društva (2020). Tokom školovanja je bio korisnik stipendije Fonda za mlade talente – Dositeja, stipendije Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja i stipendije Hemofarm fondacije. Dobitnik je nagrade za najbolju prezentaciju na Dvadesetoj konferenciji mladih istraživača, održanoj u Beogradu 2022. godine. Učestvovao je u više naučnih projekata, uključujući projekat ASPIRE finansiran od strane Fonda za nauku kroz program PRIZMA, saradnju sa Objedinjenim institutom za nuklearna istraživanja u Dubni (OINI), kao i bilateralne projekte Srbija–Slovenija (2023–2024) i Srbija–Nemačka (2024–2025). U okviru ovih aktivnosti, stručno se usavršavao u više renomiranih naučnih institucija, među kojima su: Fljorova laboratorija nuklearnih reakcija pri OINI, Odsek za napredne materijale Instituta Jožef Stefan u Ljubljani, kao i Odsek za elektronske materijale u Istraživačkom centru Julih u Julihu.

Bibliografija – Kandidat je koautor 3 naučna rada objavljenih u međunarodnim časopisima i 27 saopštenja sa međunarodnog skupa štampanih u izvodu.

Naučni radovi i saopštenja proistekli iz doktorske disertacije:

M21a:

1. **M. Jelić**, Z. Jovanovic, E. Korneeva, N. Daneu, S. Gupta, J. O'Connell, T. Vershinina, N. Kirilkin, O. Orelovitch, I. Stojković Simatović, V. Skuratov, S. Jovanović, *Defect Engineering and Opening of the Ion tracks in the Swift Heavy Ion Irradiated Thin Films of Bismuth Vanadate: Impact on Oxygen Evolution Reaction for Solar Water Splitting*, Journal of Materials Chemistry A (2025), <https://doi.org/10.1039/D4TA09066G>

M21:

1. **M. Jelić**, E. Korneeva, D. Bajuk-Bogdanović, I. Pašti, J. Erčić, M. Stoiljković, Z. Jovanović, V. Skuratov, S. Jovanović, *Correlation between phase composition and physicochemical properties in Cu-, Mo-, and W- doped bismuth vanadate*, Ceramics International, (2024), 50, 19, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.06.374>

M34:

1. **M. Jelić**, I. Pašti, B. Nedić Vasiljević, J. Erčić, D. Bajuk-Bogdanović, Z. Jovanović, S. Jovanović, *Physicochemical properties of copper-doped bismuth vanadate nanoparticles*, 23rd annual conference YUCOMAT 2022 & 12th world round table conference on sintering XII WRTCS, Avgust 29 - Septembar 2, 2022, Herceg Novi, Crna Gora, ISBN 978-86-919111-7-1, 132.
2. **M. Jelić**, I. Pašti, B. Nedić Vasiljević, J. Erčić, D. Bajuk-Bogdanović, Z. Jovanović, S. Jovanović, *The effect of Cu doping on physicochemical properties of bismuth vanadate*, 26th International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2022), October 24-28, 2022, Dubna, Rusija. <https://indico.jinr.ru/event/3154/contributions/17968/>
3. **M. Jelić**, I. Pašti, B. Nedić Vasiljević, J. Erčić, D. Bajuk-Bogdanović, Z. Jovanović, S. Jovanović, *The role of copper doping on physicochemical properties of bismuth vanadate*, 20th Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, Novembar 30 - Decembar 2, 2022, Beograd, Srbija, ISBN 978-86-80321-37-0, 30.
4. **M. Jelić**, E. Korneeva, N. Kirilkin, T. Vershinina, O. Orelovich, V. Skuratov, Z. Jovanović, S. Jovanović, *Influence of swift heavy ion irradiation on physicochemical properties of bismuth-vanadate*, 7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials (7CSCS-2023), Jun 14-16, 2023, Beograd, Srbija, ISBN 978-86-80109-24-4, 109.
5. **M. Jelić**, E. Korneeva, N. Kirilkin, T. Vershinina, O. Orelovich, V. Skuratov, Z. Jovanović, S. Jovanović, *The effect of swift heavy ion irradiation on physicochemical properties of monoclinic bismuth vanadate*, 24th annual conference YUCOMAT 2023, Septembar 4-8, 2023, Herceg Novi, Crna Gora, ISBN 978-86-919111-8-8, 95.
6. **M. Jelić**, E. Korneeva, N. Kirilkin, T. Vershinina, O. Orelovich, V. Skuratov, Z. Jovanović, S. Jovanović, *Influence of N^{5+} ion irradiation on physicochemical properties of bismuth vanadate*, Serbian Ceramic Society Conference ADVANCED CERAMICS AND APPLICATION XI (ACA 2023), Septembar 18-20, 2023, Beograd, Srbija, ISBN 978-86-905714-0-6, 67-68.
7. **M. Jelić**, E. Korneeva, N. Kirilkin, T. Vershinina, O. Orelovich, V. Skuratov, Z. Jovanović, S. Jovanović, *The impact of swift heavy ion irradiation on bismuth vanadate photoanode for photoelectrochemical water oxidation*, The XXVII International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2023), 30. Oktobar – 3. Novembar, Dubna, Rusija, <https://indico.jinr.ru/event/3792/contributions/23266/>.
8. **M. Jelić**, E. Korneeva, N. Kirilkin, T. Vershinina, O. Orelovich, V. Skuratov, Z. Jovanović, S. Jovanović, *Photoelectrochemical water oxidation properties of bismuth vanadate photoanode irradiated by swift heavy ions*, Twenty-First Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering (21 YRC), 29. novembar - 1. decembar, Beograd, Srbija, 2023, ISBN 978-86-80321-38-7, 53.
9. **M. Jelić**, E. Korneeva, N. Kirilkin, T. Vershinina, O. Orelovich, V. Skuratov, Z. Jovanović, S. Jovanović, *Physicochemical properties of bismuth vanadate photoanode irradiated by swift heavy ions*, 2nd International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions (IMEC 2024), Mart 20-22, 2024, Beograd, Srbija, ISBN 978-86-7306-171-9, 41.
10. **M. Jelić**, D. Bajuk-Bogdanović, I. Pašti, J. Erčić, Z. Jovanović, S. Jovanović, *Photocatalytic properties of Mo, W and Cu-doped bismuth vanadate*, Twenty-fifth Jubilee Annual Conference on Material Science YUCOMAT 2024 & Thirteenth World Round Table Conference on Sintering XIII WRTCS 2024, Septembar 2-6, 2024, Herceg Novi, Crna Gora, ISBN 978-86-919111-9-5, 86.
11. **M. Jelić**, E. Korneeva, N. Daneu, N. Kirilkin, T. Vershinina, J. O'Connell, O. Orelovich, V. Skuratov, Z. Jovanović, S. Jovanović, *Defect Engineering in Bismuth Vanadate Photoanodes via Swift Heavy Ion Irradiation for Optimized Photoelectrochemical Performance*, 28th International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists

(AYSS-2024), 28. oktobar – 1. novembar, 2024, Rusija, <https://indico.jinr.ru/event/4343/contributions/28978/>.

12. **M. Jelić**, Z. Jovanović, E. Korneeva, N. Daneu, S. Gupta, J. O'Connell, T. Vershinina, N. Kirilkin, O. Orelovich, I. Stojković-Simatović, V. Skuratov, S. Jovanović, *Defect engineering and hole formation in the swift heavy ion irradiated thin films of bismuth vanadate: Impact on oxygen evolution reaction for solar water splitting*, Twenty-Second Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering (22 YRC), Decembar 4-6, Beograd, Srbija, 2024, ISBN 978-86-80321-39-4, 76.

M64:

1. **M. Jelić**, Ž. Mravik, Z. Jovanović, S. Jovanović, *Solvothermally synthesized copper doped bismuth vanadate*, 8th Conference of Young Chemists of Serbia, Octobar 29, 2022, Beograd, Srbija, ISBN 978-86-7132-080-1, 124.

Ostali naučni radovi i saopštenja na kojima je kandidat koautor:

M23:

1. V. Anićijević, **M. Jelić**, A. Jovanović, N. Potkonjak, I. Pašti, T. Lazarević-Pašti, *Organophosphorous pesticide removal from water by graphene-based materials -Only adsorption or something else as well?*, Journal of the Serbian Chemical Society, (2021), 86(7-8), <https://doi.org/10.2298/JSC210108012A>

M33:

1. P. Stolić, D. Milošević, Ž. Mravik, M. Grujić, **M. Jelić**, *Expanding the Possibility of Performing Laboratory Exercises Using Solutions Based on the use of SCPI and LoRa Networks*, 10th International Scientific Conference Technics, Informatics and Education – TIE 2024, septembar 20-22, Čačak, Srbija, ISBN: 978-86-7776-275-9, 364-371.
2. M. Pejčić, Ž. Mravik, M. Grujić, **M. Jelić**, D. Petković, J. Rmuš Mravik, P. Stolić, N. Filipović, S. Jovanović, Z. Jovanović, *Influence of modification methods on the surface chemistry of graphene oxide composite with perylenetetracarboxylic dianhydride*, 17th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry - Physical Chemistry 2024, Proceedings, Volume I, pages 389-392. ISBN ISBN-978-86-82475-45-3.
3. P. Stolić, Z. Jovanović, Ž. Mravik, **M. Jelić**, S. Jovanović, *Selected aspects of sensor application in the design and implementation of intelligent instrumentation for recycling systems*, Proceedings of XVI International Mineral Processing and Recycling Conference 2025, Papers, 652-658
4. P. Stolić, Z. Jovanović, S. Jovanović, Ž. Mravik, M. Grujić, **M. Jelić**, *Improving the quality of practical teaching by applying elements of machine learning and predictive analytics*, 1st International Scientific Conference Education and Artificial Intelligence (EDAI 2024), Proceedings of the 1st international scientific conference on education and artificial intelligence (EDAI 2024), 129-137.

M34:

1. **M. Jelić**, A. Jovanović, I. Pašti, *The role of defects in graphene for removal of toxic compounds*, The XXV International Scientific Conference of Young Scientists and

- Specialists (AYSS-2021), Oktobar 11-15, 2021, Almati, Kazakhstan.
<https://indico.jinr.ru/event/2338/sessions/1527/#20211012>
2. *The role of defects in graphene for removal of toxic compounds – Theoretical analysis*, **M. Jelić**, A. Jovanović, I. Pašti; 20th Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, 1-3 December, 2021, Belgrade, Serbia. Program and the Book of Abstracts (ISBN 978-86-80321-36-3), page 44
 3. M. Grujičić, **M. Jelić**, M. Vukomanović, M. Spreitzer, M. Maček-Kržmanc, D. Peddis, *Solvothermal synthesis of zinc- and gallium-substituted cobalt ferrite nanoparticles*, S. Jovanović, 1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions (IMEC2022), Mart 22 – 23, 2022, Beograd, Srbija, ISBN 978-86-7306-158-0, 57.
 4. Ž. Mravik, M. Pejčić, D. Bajuk-Bogdanović, J. Rmuš, **M. Jelić**, M. Grujičić, M. V. Nikolić, N. Gavrilov, Z. Jovanović, *Thermally treated and Ion Beam Irradiated Graphene Oxide for Supercapacitor Application*, COIN 2022 - Contemporary Batteries and Supercapacitors - International Symposium, Jun 1-2, 2022, Beograd, Srbija, ISBN 978-86-82139-86-7, 39.
 5. S. Jovanović, Ž. Mravik, J. Rmuš, M. Grujičić, **M. Jelić**, M. Pejčić, Z. Jovanović, *Cobalt Ferrite Nanospheres for Removal of Cr⁶⁺ Ions from Waste Water*, 2nd International Conference on Electron Microscopy of Nanostructures ELMINA 2022, Avgust 22-26, 2022, Beograd, Srbija, ISBN 978-86-7025-943-0, 204-205.
 6. M. Pejčić, Ž. Mravik, M. Grujičić, **M. Jelić**, D. Petković, S. Jovanović, Z. Jovanović, *Oxygen moieties on GO and GO/WPA nanocomposites after thermal treatment and chemical titrations*, 26th International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2022), Oktobar 24-28, 2022, Dubna, Rusija.
<https://indico.jinr.ru/event/3154/contributions/17967/>
 7. M. Grujičić, **M. Jelić**, I. Stojković Simatović, D. Bajuk Bogdanović, D. Petković, Z. Jovanović, S. Jovanović, *Enhanced electrochemical detection of gallic acid using modified glassy carbon electrodes with Zn/Ga-doped cobalt ferrite*, Twenty-First Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, 29. novembar – 1. decembar, 2023, Beograd, Srbija, ISBN 978-86-80321-38-7, 44.
 8. M. Grujičić, M. Pejčić, D. Bajuk-Bogdanović, **M. Jelić**, Z. Jovanović, I. Stojković Simatović, S. Jovanović, *Modified glassy carbon electrodes with Zn/Ga-substituted cobalt ferrite for electrochemical detection of gallic acid*, Twenty-fifth Jubilee Annual Conference on Material Science YUCOMAT 2024 & Thirteenth World Round Table Conference on Sintering XIII WRTCS 2024, Septembar 2-6, 2024, Herceg Novi, Crna Gora, ISBN 978-86-919111-9-5, 63.
 9. Ž. Mravik, S. Jovanović, M. Grujičić, **M. Jelić**, V. Rajić, A. Sohatsky, M. Stöger-Pollach, R. Wilhelm, Z. Jovanović, *The Influence of Ion Beam Irradiation on Nanoscale Properties of Graphene Oxide-Based Nanocomposites*, Third International Conference On Electron Microscopy Of Nanostructures, Elmina 2024, Septembar 9-13, 2024, Beograd, Srbija, ISBN 978-86-6184-056-2, 142
 10. M. Pejčić, Ž. Mravik, **M. Jelić**, M. Grujičić, J. Rmuš Mravik, D. Petković, S. Jovanović, Z. Jovanović, *Enhanced supercapacitor performance of GO-based nanocomposite with WPA and PTCDA*, Twenty-Second Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering (22 YRC), Decembar 4-6, Beograd, Srbija, 2024, ISBN 978-86-80321-39-4, 70

8. Prilozi

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада _____

Ментор _____

Потписани/а _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис

докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.