

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**ZnO FILMOVI S 2D NANOSTRUKTURAMA ZA
FOTOKATALITIČKO PROČIŠĆAVANJE VODE**

DIPLOMSKI RAD

ANITA MARKOTA

Matični broj: 106

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

**ZnO FILMOVI S 2D NANOSTRUKTURAMA ZA
FOTOKATALITIČKO PROČIŠĆAVANJE VODE**

DIPLOMSKI RAD

ANITA MARKOTA

Matični broj: 106

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

**ZnO FILMS WITH 2D NANOSTRUCTURES FOR
PHOTOCATALYTIC WATER TREATMENT**

DIPLOMA THESIS

ANITA MARKOTA

Parent number: 106

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Magdy Lučić Lavčević

Pomoć pri izradi: Izv. prof. dr. sc. Magdy Lučić Lavčević

ZnO FILMOVI S 2D NANOSTRUKTURAMA ZA FOTOKATALITIČKO PROČIŠĆAVANJE VODE

Anita Markota, broj indeksa: 106

Sažetak:

Fotokatalitička degradacija metil oranž bojila ispitivana je u vodenim otopinama korištenjem poroznog filma cinkovog oksida, koji čine dvodimenzionalne nanostrukture. Nanostrukture cinkovog oksida, s morfologijom poput listova, dobivene su taloženjem slojevitog prekursora na staklenoj podlozi i naknadnim grijanjem. Dodatno, cinkov oksid je dopiran dušikom kako bi postao pogodan za fotokatalizu na suncu. Detaljna karakterizacija morfologije i strukture filma s hijerarhijskim elementima na mikro- i nanoskali provedena je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa i rentgenske difrakcije. Fotokatalitički pokus je izveden u otvorenom reaktoru pod zračenjem ksenonske svjetiljke. Gotovo potpuna degradacija bojila u relativno kratkom vremenu obećava značajnu fotokatalitičku aktivnost ovih filmova na suncu.

Ključne riječi: ZnO, filmovi, nanostrukture, nanočestice, fotokataliza

Rad sadrži: 35 stranica, 11 slika, 1 tablicu i 19 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|--|-------------|
| 1. Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović | predsjednik |
| 2. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko | član |
| 3. Izv. prof. dr. sc. Magdy Lučić Lavčević | član mentor |

Datum obrane:

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Graduate study of chemical technology

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of faculty of Chemistry and technology, session no. 4.

Mentor: Magdi Lučić Lavčević, PhD, associate professor

Technical assistance: Magdy Lučić Lavčević, PhD, associate professor

ZnO FILMS WITH 2D NANOSTRUCTURES FOR PHOTOCATALYTIC WATER TREATMENT

Anita Markota, index number: 106

Abstract:

Photocatalytic degradation of methyl orange dye was investigated in aqueous solution using a porous film of ZnO, consisting of two-dimensional nanostructures. Leaf-like ZnO nanostructures were obtained by deposition of layered precursor on glass substrate and subsequent heating. Further, ZnO was doped with nitrogen in order to become suitable for photocatalysis in the sun. Detailed characterization of the morphology and structure of the film on micro- and nanoscale is carried out by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Photocatalytic experiment was performed in an open reactor in the light of a xenon lamp. Almost complete degradation of dye in relatively short period indicates the probable significant photocatalytic activity of these films in the sun.

Keywords: ZnO, thin films, nanostructures, nanoparticles, photocatalysis

Thesis contains: 35 pages, 11 figures, 1 table and 19 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---|-------------------|
| 1. Ladislav Vrsalović, PhD, associate professor | chair |
| 2. Ivana Smoljko, PhD, assistant professor | member |
| 3. Magdi Lučić Lavčević, PhD, associate professor | member-supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in: Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za fiziku Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Magdi Lučić Lavčević u razdoblju od rujna 2016. do lipnja 2017. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem, u prvom redu, mentorici izv. prof. dr. sc. Magdy Lučić Lavčević na strpljenju, prenesenom znanju i savjetima prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem mužu Mislavu na pomoći pri izradi rada i sveukupnoj podršci.♥

Od srca zahvaljujem svojim roditeljima ♥ koji su mi financijski i moralno pomagali tijekom svih godina studiranja.

Zadnja, ali jednako važna, jest zahvala svim profesorima i prijateljima, koji su na bilo koji način pomogli da svoje studiranje privedem kraju.

Anita

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Pripraviti uzorke ZnO fimova s 2D nanostrukturama na staklenim podlogama, taloženjem i pirolitičkom transformacijom slojevitog prekursora. Analizirati rezultate karakterizacije elektronskim mikroskopom i rentgenskom difrakcijom. Ispitati mogućnosti dopiranja ZnO, kako bi pripremljeni sustavi bili pogodni za fotokatalitičku reakciju na sunčevom svjetlu. Analizirati rezultate fotokatalitičkog pokusa u otvorenom reaktoru.

SAŽETAK

Fotokatalitička degradacija metil oranž bojila ispitivana je u vodenim otopinama korištenjem poroznog filma cinkovog oksida, koji čine dvodimenzionalne nanostrukture. Nanostrukture cinkovog oksida, s morfologijom poput listova, dobivene su taloženjem slojevitog prekursora na staklenoj podlozi i naknadnim grijanjem. Dodatno, cinkov oksid je dopiran dušikom kako bi postao pogodan za fotokatalizu na suncu. Detaljna karakterizacija morfologije i strukture filma s hijerarhijskim elementima na mikro- i nanoskali provedena je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa i rentgenske difrakcije. Fotokatalitički pokus je izveden u otvorenom reaktoru pod zračenjem ksenonske svjetiljke. Gotovo potpuna degradacija bojila u relativno kratkom vremenu obećava značajnu fotokatalitičku aktivnost ovih filmova na suncu.

Ključne riječi: ZnO, tanki filmovi, nanolistovi, nanočestice, fotokataliza.

ABSTRACT

Photocatalytic degradation of methyl orange dye was investigated in aqueous solution using a porous film of ZnO, consisting of two-dimensional nanostructures. Leaf-like ZnO nanostructures were obtained by deposition of layered precursor on glass substrate and subsequent heating. Further, ZnO was doped with nitrogen in order to become suitable for photocatalysis in the sun. Detailed characterization of the morphology and structure of the film on micro- and nanoscale is carried out by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Photocatalytic experiment was performed in an open reactor in the light of a xenon lamp. Almost complete degradation of dye in relatively short period indicates the probable significant photocatalytic activity of these films in the sun.

Keywords: ZnO, thin films, nanoleaves, nanoparticles, photocatalysis

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. Onečišćenje vode	4
1.2. Sintetička bojila.....	6
1.2.1. Razvoj i podjela bojila.....	6
1.2.2. Azo-bojila	7
1.3. Fotokataliza.....	9
1.4. Degradacija organskih spojeva upotrebom poluvodičkih oksida	11
1.4.1. Poluvodiči.....	12
1.4.2. Fotokatalitički proces uz poluvodički katalizator	14
1.4.3. ZnO i njegove nanostrukture.....	18
2. MATERIJALI I METODE.....	21
2.1. Priprava ZnO filmova s nanostrukturama	22
2.2. Mjerenje morfoloških karakteristika ZnO filmova	22
2.3. Dopiranje ZnO filmova dušikom	23
2.4. Fotokatalitički reaktor	23
3. RASPRAVA	24
3.1. Morfologija ZnO filmova	25
3.1.1. Uvid u morfologiju dobiven FESEM mjerenjima	25
3.1.2. Uvid u morfologiju dobiven XRD mjerenjima.....	27
3.2. Utjecaj dopiranja dušikom.....	29
3.3. Rezultati fotokatalitičke aktivnosti dopiranog ZnO filma	30
4. ZAKLJUČCI.....	31
5. LITERATURA	33

UVOD

Brzi razvoj tehnologije i materijala za obradu vode prisutan je već duže vrijeme. Pritom je jedan od glavnih ciljeva dobivanje postupka pročišćavanja, koji ima malo ili nimalo utjecaja na prirodni okoliš. Fotokataliza¹ ima velik potencijal za ispunjenje tog zahtjeva, jer pruža relativno jednostavna i jeftina rješenja. Obuhvaća kemijski proces, koji se inducira prikladnim vanjskim zračenjem s valnim duljinama u ultraljubičastom, vidljivom i infracrvenom području elektromagnetskog spektra, pomoću krutog katalizatora.

Materijali za katalizatore, koji se dizajniraju za primjenu u fotokatalitičkim sustavima, moraju imati veliku vanjsku površinu, jer se kemijske reakcije odvijaju na sučelju materijala i tekućine. Ako se kao izvor elektromagnetskog zračenja koristi sunce, potrebno je da takav materijal bude funkcionalan u širokom rasponu valnih duljina.

Fotokatalizatori su obično fotostabilni i netoksični poluvodiči, koji mogu apsorbirati ultraljubičastu i/ili vidljivu svjetlost. Najčešće se koriste TiO_2 , ZnO , CeO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , GaN , CdS i ZnS ^{2,3}. Upotrebljavaju se kao čestice u praškastom obliku ili, pak, ili nanešeni na podlogu.

Problemi s česticama u vodenoj otopini uključuju raspršenje i zasjenjenje svjetlosti te aglomeraciju čestica koja smanjuje dostupnu površinu katalizatora i, konačno, odstranjivanje čestica katalizatora. S druge strane, katalizatori nanešeni na podlogu (takozvani poduprti katalizatori) imaju, u pravilu, manju učinkovitost, ali su zato brojnije mogućnosti za dizajn njihove morfologije.

U novije vrijeme posebno su zanimljivi nanostrukturirani fotokatalizatori, koji zbog jedinstvene morfologije i svojstava, predstavljaju korak naprijed u daljnjem poboljšanju učinkovitosti u pročišćavanju vode. Nanostrukturirani poluvodiči čine raznovrsne oblike, poput nanočestica, nanoštapova, nanožica, nanocjevčice, nanopločica i nanocvjetova. Svojstva takvih nanomaterijala razlikuju se od masivnih materijala istog kemijskog sastava. Tako, naprimjer, zbog velikog omjera površine i volumena, materijali s dimenzijama na nanoskali pružaju više aktivnih mjesta za reakcije, a mogu iskazivati i kvantnomehanička svojstva⁴.

ZnO je poznat kao poluvodički materijal koji se može sintetizirati u brojnim morfologijama na mikro- i nanoskali⁵. ZnO nanostrukture pokazuju izmijenjena električna, optička i magnetska svojstva. Ekološki je prihvatljiv materijal, jer je

kompatibilan sa živim organizmima. Kao fotokatalizator, učinkovit je u UV području, tj. području ultraljubičastog zračenja (engl. ultraviolet, UV). Međutim, ima ograničenu apsorpciju zračenja u VIS području, tj. u području vidljive svjetlosti (engl. visible, VIS), jer mu je širina zabranjenog pojasa oko 3,26 eV. Stoga za eventualnu upotrebu u fotokatalitičkim sustavima koji se koriste sunčevom svjetlošću, ZnO treba (pomoću morfologije i/ili dopiranja) modificirati kako bi se optimizirala njegova optička svojstva.

U ovom radu ZnO je prepariran u obliku filmova na podlozi, s hijerarhijskim strukturnim elementima na mikro- i nanoskali. Filmovi se sastoje od dvodimenzionalnih listolikih elemenata, mikrometarske veličine, koji su, pak, sastavljeni od nanočestica. Takve, ZnO nanočestice (s promjerima oko 20 nm) mogu se i same koristiti kao praškasti fotokatalizator u vodenoj otopini. Ovdje su, međutim, bile u čvrstoj, jako poroznoj matrici kao poduprti fotokatalizator – film s velikom unutaršnjom i vanjskom površinom za reakcije. Veliku površinu ovi filmovi duguju mikroporoznosti (zbog rasporeda listova na podlozi), ali i mezoporoznosti (nanoporama u listovima).

Pored velike površine, na fotokatalitičku aktivnost utječu i ostali morfološki elementi (veličina, oblik i kristalografska struktura listova i čestica).

Za filmove koji se uključuju u funkcionalni fotokatalitički sustav, ključno je važno izvršiti preciznu karakterizaciju njihove morfologije. Određivanje morfologije filmova obrađenih u ovom radu temeljilo se na pretražnoj elektronskoj mikroskopiji (engl. scanning electron microscopy, SEM) i rentgenskoj difrakciji (engl. X-ray diffraction, XRD). Difrakcijska mjerenja su obavljena pomoću sinhrotronskog rentgenskog zračenja, posebno pogodnog za karakterizaciju tankih filmova^{6,7}. Tako je dobiven je detaljan opis morfologije filma na mikro i nanoskali.

Filmovi su korišteni u fotokatalitičkom pokusu, izvedenom u otvorenom reaktoru sa svjetlošću ksenonske svjetiljke i modelnim (metil oranž) bojilom⁸. Prije uključivanja u fotokatalitički sustav, s ciljem povećanja učinkovitosti, dopirani su dušikom.

1. OPĆI DIO

1.1. Onečišćenje vode

Voda ima širok utjecaj na sve aspekte ljudskog života, uključujući zdravlje, hranu i gospodarstvo. Prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije (engl. World Health Organization - WHO), oko milijardu ljudi nema pristup čistoj vodi za piće, a oko dva milijuna ljudi svake godine umre zbog posljedica infektivnih bolesti koje se prenose vodom.

Onečišćivači vode štetno djeluju na vodu i na one koji je koriste. Mogu biti fizikalni (primjerice toplina i radijacija), biološki (primjerice mikroorganizmi koji uzrokuju bolesti) i kemijski onečišćivači. Kemijski spojevi, poput hlapljivih halogeniranih ugljikovodika te policikličkih aromatskih ugljikovodika, nastaju ljudskom djelatnošću i nemaju prirodne izvore, a u okoliš dolaze uslijed uporabe pesticida ili kao rezultat industrijskih procesa. Ukoliko se opasne tvari ne uklone iz otpadnih voda, oni zbog svoje slabe razgradivosti, mogu dospjeti u površinske vode te time ugroziti opskrbu pitke vode. Posebno važni zagađivači voda su industrijski pogoni, koji proizvode sintetička bojila, ili ih koriste u odabranom tehnološkom procesu. Veliki dio prirodnih ili sintetskih organskih bojila se gubi tijekom procesa i otpušta u otpadne vode. Stoga su otpadne vode, primjerice tekstilne industrije jako zagađene. Tijekom proizvodnje bojila u otpadnoj vodi završi 10 % do 15 %, a tijekom obrade tekstila 30 % do 70 % bojila. Industrijske otpadne vode se često nedostavno pročišćavaju. U gradskim kanalizacijama, pored takve vode, završava i zagađena voda iz kućanstava.

Osim nepovoljnih učinaka na zdravlje, opasni spojevi u otpadnim vodama nepovoljno utječu i na okoliš i to već pri jako malim koncentracijama. Ove su činjenice potaknule brojna istraživanja vezana za obradu otpadnih voda. Obrada vode je bilo koji proces koji vodu čini prihvatljivom za specifičnu uporabu. Krajnja uporaba može biti za piće, opskrbu industrije, navodnjavanje, ili sigurno vraćanje u okoliš. Obrada vode uklanja onečišćenja i nepoželjne komponente, ili smanjuje njihovu koncentraciju. To se ostvaruje primjenom jednog ili više procesa obrade.

Metode obrade vode dijele se na fizikalne, biološke, i kemijske. Fizikalne metode (primjerice adsorpcija, sedimentacija, ionska izmjena, flokulacija) primjenjuju se prve, nakon mehaničke obrade, kojom se iz voda uklanjaju eventualne krupnije krute i netopljive tvari. Biološkim metodama se djelovanjem mikroorganizama uklanja organsko onečišćenje (ugljik, dušikovi spojevi). Kemijskim metodama se štetne tvari u

vodi reduciraju ili oksidiraju. Klasični oksidacijski procesi podrazumijevaju razgradnju uz dodavanje oksidansa (poput klora).

Novija istraživanja u području tehnologije obrade pitkih i otpadnih voda sve više se usmjeravaju na poboljšanje ekonomičnosti postojećih procesa i njihovu ekološku prihvatljivost. Tako utrošena energija i sporedni produkti koji nastaju postaju ključni parametri u ocjenjivanju prihvatljivosti odgovarajuće tehnologije. Sve stroži zakonski propisi nameću potrebu daljnjeg razvoja optimalnih tehnologija i odgovarajućih metoda, a sve veća pozornost posvećuje se takozvanim naprednim oksidacijskim procesima (engl. Advanced Oxidation Processes, AOPs). Ovim procesima uspješno se provodi razgradnja biološki toksičnih te postojanih organskih onečišćivača⁹.

Napredni oksidacijski procesi predstavljaju alternativu tradicionalnim metodama obrade otpadnih voda te se mogu definirati i kao procesi u kojima pod utjecajem energije (kemijske, električne ili energije zračenja) dolazi do nastajanja vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala, koji sudjeluju u razgradnji kemijskih spojeva prisutnih u otpadnim vodama. Nastali radikali, s visokim oksidacijskim potencijalom, reagiraju brzo i neselektivno s većinom organskih tvari i razgrađuju ih sve do vode, ugljikovog dioksida i mineralnih soli.

Ovisno o značajkama otpadne vode, napredni oksidacijski procesi se mogu primjenjivati samostalno ili kao dio integralnog procesa obrade voda. Ovi procesi uključuju različite procese, a najčešći su:

- a) procesi koji se provode u prisutnosti UV zračenja (UV fotoliza),
- b) procesi koji se zasnivaju na primjeni ozona, O₃ (ozonoliza),
- c) procesi koji se zasnivaju na kombinaciji fotolize i ozonolize (UV/O₃),
- d) fotokataliza koja se zasniva na primjeni poluvodiča uz prisustvo UV ili VIS zračenja (UV-VIS/poluvodič),
- e) fotokataliza uz vodikov peroksid (UV/ poluvodič/ H₂O₂),
- f) Fentonovi procesi (oksidacija s vodikovim peroksidom katalizirana željezovim solima, Fe(II)/H₂O₂),
- g) procesi slični Fentonovima (Fe(III)/H₂O₂, Fe(0)/H₂O₂)¹⁰.

Upravo fotokatalitički procesi imaju sve važniju ulogu u zaštiti okoliša. Fotokataliza ima vrlo široku primjenu, a najznačajnija područja, pored pročišćavanja vode, su primjerice pročišćavanje zraka, uklanjanje metala u tragovima te razgradnja prirodnih organskih spojeva (npr. humusnih tvari). Tako se, slučaju pročišćavanja zraka, fotokatalitički mogu razgraditi različiti hlapljivi organski spojevi. Kod obrade otpadnih voda, fotokatalizom se uspješno vrši pretvorba metalnih iona (poput onih srebra, kroma, žive i platine), izuzetno opasnih za zdravlje ljudi, u manje toksične i netoksične tvari reakcijama redukcije. Nadalje, fotokatalitički se mogu razgraditi i postojeći spojevi kao što su alkoholi, karboksilne kiseline, fenolni derivati ili klorirani aromatski spojevi. U ovom radu fokus je na primjeni fotokatalize d) - tipa u razgradnji sintetičkih bojila.

1.2. Sintetička bojila

1.2.1. Razvoj i podjela bojila

Boja je u užem smislu osjet vida kojeg izaziva nadražaj mrežnice oka elektromagnetskim zračenjem u području vidljive svjetlosti, koje odgovara valnim duljinama između 380 nm i 780 nm. Neka tvar ima vlastitu boju ako apsorbira dio svjetlosti koja na nju pada. O preostalom dijelu svjetlosti, koju tvar propušta ili difuzno reflektira, ovisi njena obojenost. Bojila su tvari koje imaju sposobnost obojenja tekstilnih vlakana ili drugih materijala vežući se na njih fizikalnim silama ili uspostavljajući s materijalom kemijsku vezu. Zajedničko kemijsko svojstvo svih tvari koje pokazuju obojenost jest nezasićenost veza. Sama obojenost ovisi o broju i razmještanju dvostrukih veza i kromofora, odnosno o kemijskoj strukturi molekule tvari. Prema podrijetlu bojila se dijele na prirodna i sintetička.

Prirodna bojila i postupci bojenja stari su koliko i sam tekstil. Bojila mogu biti izolirana iz biljaka, životinja ili minerala. Bojenje se u Europi prakticalo još u brončano doba. Najstariji zapisi o uporabi prirodnih bojila pronađeni su u Kini, a datiraju iz vremena 2.600. godine p.n.e. Zbog premalo spoznaja o njihovoj ekstrakciji i učinkovitosti bojenja, netoksična i ekološki prihvatljiva prirodna bojila nisu na današnjem tržištu ni približno zastupljena kao sintetička bojila. Većina bojila koja se danas rabe u komercijalne svrhe su sintetičkog podrijetla, jer pružaju ekonomski isplativu postojanost i učinkovitost. Trend porasta uporabe sintetičkih bojila pratio je

razvoj sintetičkih vlakana. Danas je registrirano oko 8.000 kemijski različitih tipova bojila. Na tržištu je dostupno više od 100.000 sintetičkih bojila, a godišnje se ih se u svijetu proizvede oko milijun tona.

Sintetička bojila se mogu klasificirati prema kemijskom karakteru i prema svojstvima vezanima uz samo bojanje. Kemijska klasifikacija uzima u obzir konstituciju, kromoforne grupe i postupak dobivanja te dijeli bojila u sljedeće grupe: nitrozo-, nitro-, azo-, pirazolonska, tiazolna, trifenilmetanska, ketonimidna, ksantenska, antrakinonska, kinoniminska, akridinska, kinolinska, sumporna i indigoidna bojila¹⁰. Kromoforne grupe sadržavaju dvostruke i trostruke veze, što znači da su obojene tvari uvijek nezasićeni spojevi.

Prema načinu primjene bojila mogu biti kisela, bazna, direktna ili supstantivna, reaktivna, močilna, metalkompleksna, disperzna, leukoesteri, reduktivna, sumporna, disperzna, naftolna i pigmentna. Prema topljivosti dijele se na topljiva i netopljiva u vodi. Topljiva bojila su obojene organske soli koje u vodi disociraju na obojeni anion, odnosno kation. U skupinu anionskih bojila spadaju kisela, metalkompleksna, reaktivna i direktna. Za njih je karakteristično da sadrže jednu ili više anionskih skupina, najčešće sulfo-skupinu. Kationska bojila imaju pozitivan naboj smješten na kvaternom amonijevom ionu, ili unutar molekule bojila.

Od svih nabrojanih skupina, najveću i najraznovrsniju skupinu sintetičkih organskih bojila čine azo bojila.

1.2.2. Azo-bojila

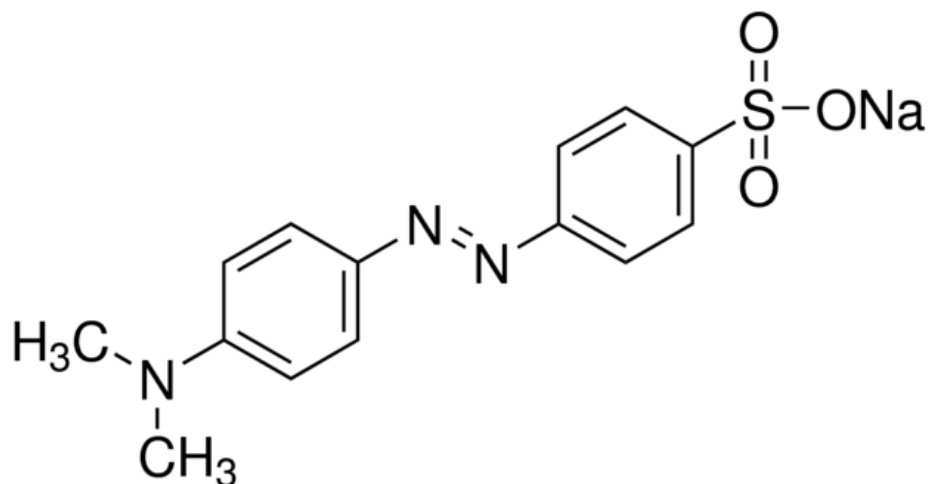
Azo-bojila (prema franc. azote = dušik) su skupina sintetičkih organskih bojila, s širokom primjenom, ponajprije za bojanje vune i pamuka, ali i svile, kemijskih vlakana i živežnih namirnica. Čini ih 2.000 strukturno različitih spojeva, a pripadaju skupini umjetnih bojila, s jednom ili više dušikovih veza (-N=N-) između aromatskih prstenova, uz prisutnost aoksokromnih hidroksilnih, sulfonskih ili amino skupina. Prema broju azo-veza u molekulskoj strukturi dijele se na: monoazo, diazo, triazo, tetraazo i poliazo boje.

Primjenom azo-bojila u praksi, dobivena obojenja imaju vrlo širok raspon tonova. Pri tome, najznačajniju komercijalnu uporabu imaju ona bojila koja daju žuto, narančasto i crveno obojenje (apsorbicija pri kraćim valnim duljinama) nego bojila plavih i zelenih tonova. Usprkos tome, najnovijim istraživanjima omogućena je uporaba azo-bojila koja apsorbiraju pri većim valnim duljinama. To je dovelo do značajnog porasta u broju komercijalno važnih plavih azo-bojila. Najvažniji razlog za komercijalnu uporabu azo-bojila je njihova ekonomska opravdanost koja leži u samom postupku njihovog dobivanja korištenjem višenamjenskih kemijskih postrojenja. Sirovine za sintezu su lako dostupni organski spojevi, kao što su aromatski amini i fenoli, dok se kao otapalo koristi voda¹¹.

Sva se azo-bojila sintetiziraju tako da budu postojana tijekom pranja, na kemijsko i mikrobiološko djelovanje, kao i na djelovanje svjetlosti. Zahvaljujući svojstvima postojanosti, teško su biorazgradiva i sklona nakupljanju u prirodi. Kako se više od 10 % azo-bojila tijekom procesa bojenja ne uspije vezati na vlakna, goleme količine tih bojila dospijevaju u okoliš i postaju veliki ekološki problem.

Stoga je kvalitetna obrada voda onečišćenih azo-bojilima izuzetno važna za zaštitu okoliša. Ova se bojila teško razgrađuju zbog izrazito složene strukture, a njihova nepotpuna razgradnja može pridonijeti mutagenosti tla te podzemnih i površinskih voda s kojima dolaze u dodir. Pored direktnog toksičnog djelovanja na organizme, bojila u vodi utječu i na prijenos svjetla, što izaziva promjene na organizmima koji čine početak hranidbenog lanca u prirodi.

Metil oranž (MO) je jedno od najvažnijih azo-bojila, koje se zbog posebne, karakteristične boje uveliko koristi u tekstilnoj i fotografskoj industriji, a također i u kemijskim laboratorijima kao indikator. Razvrstava se kao anionsko monoazo bojilo. Empirijska formula mu je $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, a njegova struktura je prikazana na slici 1.



Slika 1. *Struktura metil oranž bojila*

U ovom radu smo upravo metil oranž bojilo koristili kao modelni zagađivač za ispitivanje učinkovitosti razgradnje u prisustvu odabranog fotokatalizatora.

1.3. Fotokataliza

Reakcije koje započinju apsorpcijom svjetlosti, zovu se fotokemijske reakcije. Kad molekula apsorbira svjetlost, to može uzrokovati njenu fotokemijsku pretvorbu¹². Monomolekulsku fotokemijsku reakciju, kod koje fotoaktivni dio molekule (kromofor) apsorbira svjetlosnu energiju, pri čemu dolazi do homolitičkog cijepanja veze i nastajanja slobodnih radikala, nazivamo fotolizom¹³. Pritom jakost kemijske veze koja se razbija određuje koju valnu duljinu emitirana svjetlost maksimalno može imati, da bi imala dovoljno energije prekinuti tu vezu. Za elektromagnetske valove, naime, vrijedi pravilo: što im je kraća valna duljina to im je veća frekvencije, a time i energija koja se može prenijeti po fotonu. (Energija kvanta svjetlosti (fotona) jednaka je umnošku Planckove konstante i frekvencije, $h\nu$.)

Ako proces započinje pod utjecajem vidljive svjetlosti, koja ima valne duljine od 380 nm do 780 nm, govorimo o tzv. VIS fotolizi (engl. visible, VIS). Ako se, pak, apsorbira svjetlost u ultraljubičastom području valnih duljina (od 10 nm do 400 nm), radi se o UV fotolizi (engl. ultraviolet, UV). UV fotoliza se često se koristi za

ozračivanje vode u svrhu uklanjanja onečišćivača. Onečišćivač apsorbira UV zračenje što ga dovodi u pobuđeno stanje pri čemu može doći do njegove razgradnje¹⁴.

Za apsorpciju ultraljubičastog i vidljivog zračenja u organskim molekulama odgovorne su dvije vrste elektrona¹⁵:

- Zajednički (podijeljeni) elektroni koji izravno sudjeluju u stvaranju veze te su stoga pridijeljeni više nego jednom atomu,
- Nepodijeljeni vanjski elektroni koji su uglavnom smješteni oko jednog atoma kao što su kisik, halogeni elementi, sumpor i dušik.

Podijeljeni elektroni u jednostrukim vezama kao što su ugljik-ugljik ili ugljik-vodik su tako čvrsto vezani da njihovo pobuđivanje zahtjeva energije koje odgovaraju valnim duljinama u ultraljubičastom području s valnim dužinama ispod 180 nm. Organski spojevi s dvostrukim ili trostrukim vezama imaju relativno slabo vezane elektrone u nezasićenim vezama te se lako pobuđuju¹⁵. Kako bi se takve organske molekule pobudile, moraju se ozračiti ultraljubičastim zračenjem valnih duljina između 200 nm i 400 nm.

Pojam fotokataliza podrazumijeva kombinaciju fotokemijske reakcije i katalizatora, tj. podrazumijeva da su za početak ili ubrzanje kemijske transformacije potrebni i svjetlost i katalizator. Prema tome, fotokataliza je proces pri kojem se postiže promjena u kinetici kemijske reakcije, potaknuta djelovanjem svjetlosti u kontaktu s aktivnim tvarima – promotorima - nazvanim fotokatalizatori. Katalizirana fotoliza (fotoreakcija) povećava učinkovitosti fotokemijskih reakcija zbog neposredne pobude fotokemijski aktivnih reaktanata (koji se lako adsorbiraju), reakcijom tih reaktanata s tvarima koje djeluju kao katalizatori kemijskih pretvorbi spomenutih reaktanata. Ako se početna fotoaktivacija zbiva na katalizatoru, a zatim fotoaktivirani katalizator reagira s adsorbiranom molekulom, tada govorimo o aktiviranoj fotoreakciji¹⁶.

Fotokatalizator je, dakle, aktivna tvar koja može mijenjati brzinu kemijske reakcije upotrebom svjetlosnog zračenja. Nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju, sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti. Od fotokatalizatora se zahtijeva velika fotoaktivnost, biološka

i kemijska inertnost i otpornost prema fotokoroziji, a također treba biti netoksičan i jeftin.

Dvije su vrste fotokatalize:

- Homogena fotokataliza, u kojoj su fotokatalizatori i reaktanti u istoj fazi.
- Heterogena fotokataliza, u kojoj su fotokatalizatori u jednoj, a reaktanti u drugoj fazi¹⁶.

Heterogena fotokataliza uključuje dvofazni ili višefazni sustav u kojem se reakcije odigravaju na graničnoj površini između fotokatalizatora i kapljevite ili plinovite faze, a fotokatalizator je u čvrstom stanju. Dok proces homogene fotokatalize zahtjeva pripremu suspenzije katalizatora i otopine, pri provođenju heterogenih fotokatalitičkih reakcija, fotokatalizator može biti prisutan u obliku praha čestica ili nanesen kao film na čvrstu podlogu. Upravo takav fotokatalizator, u obliku filma, koristili smo u ovom radu.

U slučaju aktivirane fotoreakcije, heterogena fotokataliza izravno upućuje na poluvodičke fotokatalizatore¹⁷.

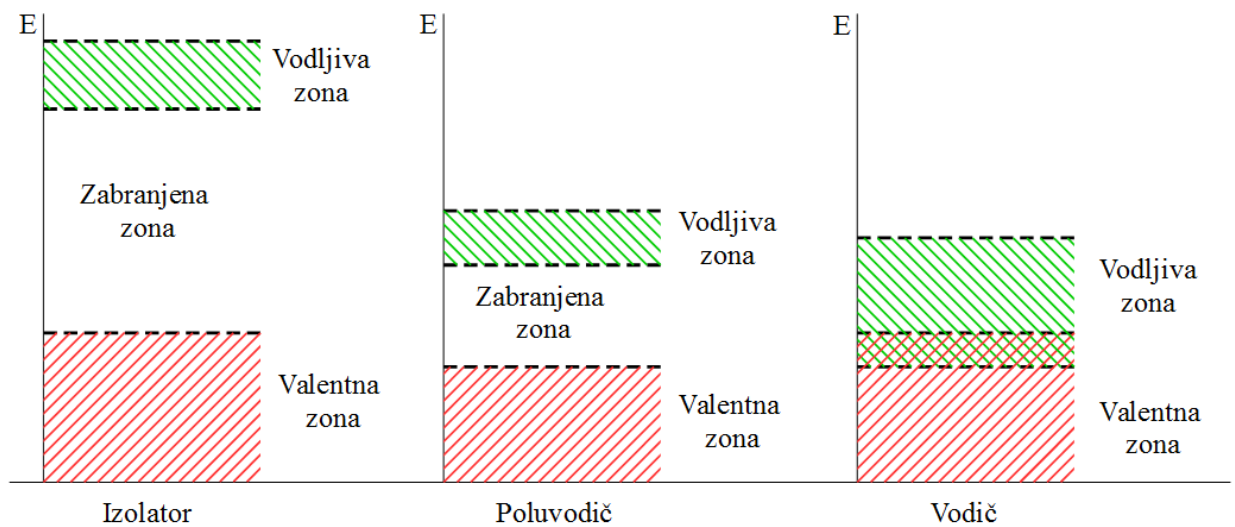
1.4. Degradacija organskih spojeva upotrebom poluvodičkih oksida

Postoji više poluvodiča koji se mogu ponašati kao fotokatalizatori, primjerice TiO₂, ZnO, MgO, WO₃, Fe₂O₃, CdS.

Većinom postaju aktivni kad se izlože UV zračenju. Fotokataliza se može odvijati i na sunčevoj svjetlosti, jer je 4 % - 5 % zračenja koje dolazi sa Sunca u području od 300 nm do 400 nm, a to je dovoljno za aktivaciju poluvodičkog katalizatora. Ovo svojstvo poluvodiča određuje njihova kristalna i elektronska struktura. Pogledat ćemo поближе o čemu se radi.

1.4.1. Poluvodiči

Moguća energijska stanja naboja u tvari grade takozvane dozvoljene energijske zone, u pravilu odvojene područjima energije u kojima nije dozvoljeno ni jedno energijsko stanje elektrona. Takva zabranjena područja se nazivaju zabranjenim zonama ili energijskim procijepima. Ako je broj elektrona takav da su dozvoljene energijske zone popunjene ili prazne, elektroni se ne mogu kretati u električnom polju i tvar se ponaša kao izolator. Posljednja popunjena dozvoljena zona naziva se valentnom zonom (oznaka VB, prema engl. valence band), a prazna se naziva vodljivom zonom (oznaka VC, prema engl. conduction band). Puna valentna i prazna vodljiva zona odvojene su energijskim procjepom širine E_g (oznaka g, prema engl. gap). Ako je barem jedna dozvoljena zona djelomično popunjena, naprimjer u slučaju preklopljene valentne i vodljive zone, tvar se ponaša kao vodič. Prikaz energijskih zona za izolatore, poluvodiče i vodiče dan je na slici 2.



Slika 2. *Energijske zone u izolatoru, poluvodiču i vodiču.*

Tipičan iznos E_g za izolatore je oko 5 eV, a za poluvodiče je taj iznos puno manji – najčešće je između 0,1 eV i 3 eV.

Pri sobnoj temperaturi vrlo je malo elektrona u poluvodiču termički dovoljno pobuđeno da bi prešli iz valentne u vodljivu vrpcu. Ako im se, međutim dovede dovoljna energija, naprimjer elektromagnetskim zračenjem, taj se prijelaz može pobuditi. Energija fotona potrebna za pobudu elektrona treba, dakle, biti jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča.

Zbog apsorpcije fotona, dolazi do razdvajanja naboja¹⁸: elektroni (e^-) prelaze u vodljivu zonu, a u valentnoj zoni zbog toga nastaju praznine – šupljine (h^+). Nastaju, dakle, parovi elektron-šupljina. Elektroni u vodljivoj zoni mogu se slobodno gibati unutar poluvodiča. Šupljine u valentnoj zoni (u atomima koje su napustili elektroni) mogu popunjavati elektroni susjednih atoma, ostavljajući pritom šupljine u atomima iz kojih dolaze, pa se šupljine gibaju kao pozitivno nabijeni elektroni. Slobodni elektroni i šupljine zajedničkim se imenom nazivaju nositeljima naboja.

Nositelji naboja se u poluvodiču stvaraju apsorpcijom elektromagnetskog zračenja. Ako se, međutim slobodni elektron vrati iz vodljive u zabranjenu zonu, energija zračenja se oslobađa. Kažemo da je došlo do rekombinacije elektron-šupljina para.

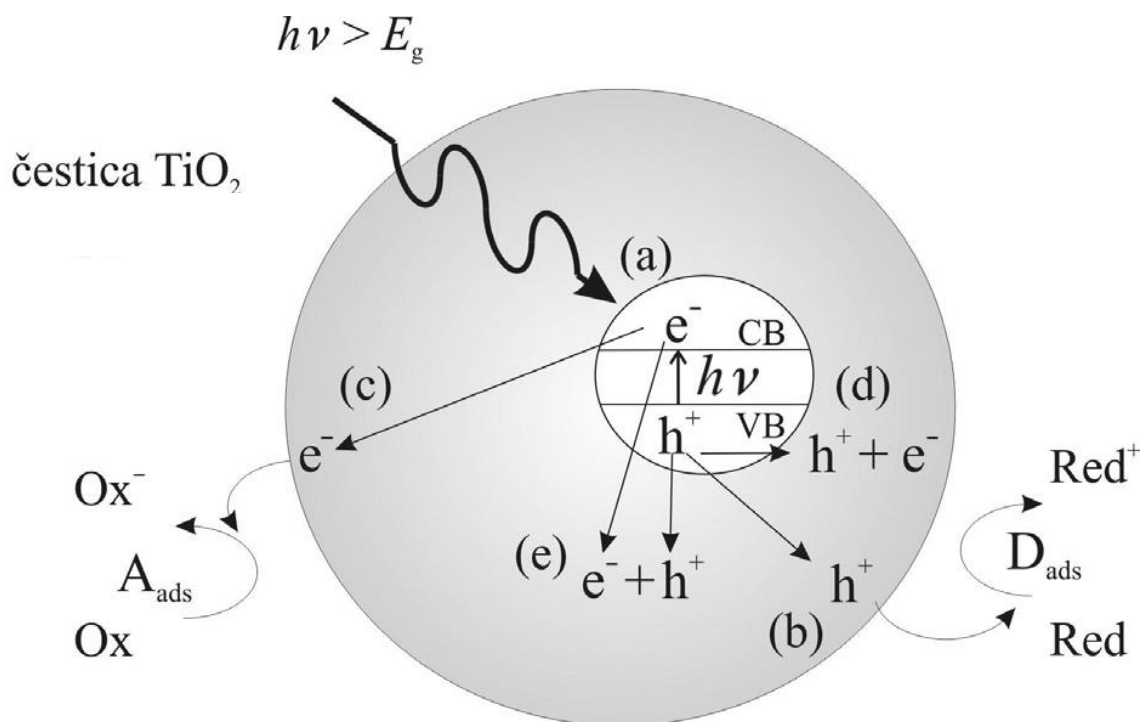
U čistom poluvodiču (bez primjesa), koji se sastoji samo od istovrsnih atoma ili molekula, jednak je broj slobodnih elektrona i šupljina. Primjesni poluvodiči nastaju dopiranjem, tj. dodavanjem primjesa željenih svojstava u čisti poluvodič. Dodavanjem primjesa mijenja se raspodjela elektronskih stanja u poluvodiču.

Navedene karakteristike poluvodiča definiraju njihova svojstva (optička, električna, kemijska) i osnova su za njihovu primjenu u raznovrsnim uređajima.

Ukoliko se poluvodič koristi kao fotokatalizator, fotokatalitička reakcija se odvija s reaktantima, na njegovom sučelju s kapljevinom (ili plinom). Jedan od osnovnih preuvjeta uspješne fotokatalize jest da reakcije oksidansa ili reducensa s elektronima ili šupljinama budu brže od rekombinacije elektrona i šupljine, tj. učinkovitost fotokatalizatora ovisi o vremenu života nastalih elektron-šupljina parova.

1.4.2. Fotokatalitički proces uz poluvodički katalizator

Na slici 3 je shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na poluvodičkom katalizatoru¹⁶. Za prikaz je odabran TiO_2 , kao najpopularniji predstavnik u fotokatalizi najčešće korištene skupine koju čine poluvodički metalni oksidi. Ako je poluvodič inertan, tj. kemijski neaktivan, a pobudom se održava stalan prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog procesa koji nazivamo heterogenim fotokatalitičkim procesom. Prvi korak u heterogenoj fotokatalizi na poluvodičima je nastajanje parova elektron–šupljina unutar poluvodiča, prikazan procesom a na slici 3.

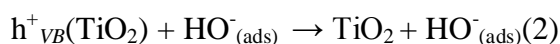


Slika 3. Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO_2 :

- (a) nastajanje para elektron–šupljina;
- (b) oksidacija adsorbirane molekule D;
- (c) redukcija adsorbirane molekule A;
- (d) rekombinacija na površini čestice;
- (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice.

Elektron i šupljina mogu nakon pobude reagirati na nekoliko načina. Rekombinacija se može dogoditi na površini poluvodiča (proces d na slici 3), unutar poluvodiča (proces e na slici 3) ili do nje pak može doći oslobađanjem topline. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča. Na površini elektron može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda) (proces c na slici 3), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda) (proces b na slici 3). Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča. Vjerojatnost i brzina prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce, te o redoks-potencijalu adsorbirane molekule.

Dva su osnovna načina na koja mogu nastati hidroksilni radikali: reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini TiO_2 ¹⁶:



Molekularni kisik također može djelovati kao elektron-akceptor prilikom prijenosa elektrona:



Nastali superoksidi mogu biti uključeni u sljedeće reakcije:



Fotolizom vodikova peroksida mogu nastati dodatni hidroksilni radikali. U razgradnji organskih spojeva hidroksilni je radikal primarni oksidans, a kisik u velikoj koncentraciji može spriječiti rekombinaciju parova elektron–šupljina. U slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije konačni produkti su CO_2 i H_2O .

U literaturi se navode dva osnovna mehanizma fotokatalitičkih reakcija za poluvodičke katalizatore. Prema jednom od pretpostavljenih mehanizama, šupljine

valentne vrpce poluvodičkog katalizatora izravno reagiraju s organskim spojevima, a prema drugom mehanizmu hlapljive organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali vezani na površini. Prema mišljenju većine istraživača do fotokatalitičke oksidacije dolazi na površini poluvodiča (Langmuir-Hinshelwoodovi mehanistički modeli), a prema drugim tumačenjima pretpostavlja se da hidroksilni radikali difundiraju u masu fluida, gdje reagiraju sa spojevima koji se razgrađuju (Eley-Ridealovovi mehanistički modeli)¹⁶.

Spomenuli smo da se u počecima primjene poluvodiča u procesima fotokatalitičke oksidacije najviše koristio TiO₂. Broj istraživanja u području fotokatalize naglo je porastao nakon otkrića njegovih fotokatalitičkih svojstava, te njegove učinkovitosti pri stvaranju hidroksilnih radikala u prisutnosti UV zračenja.

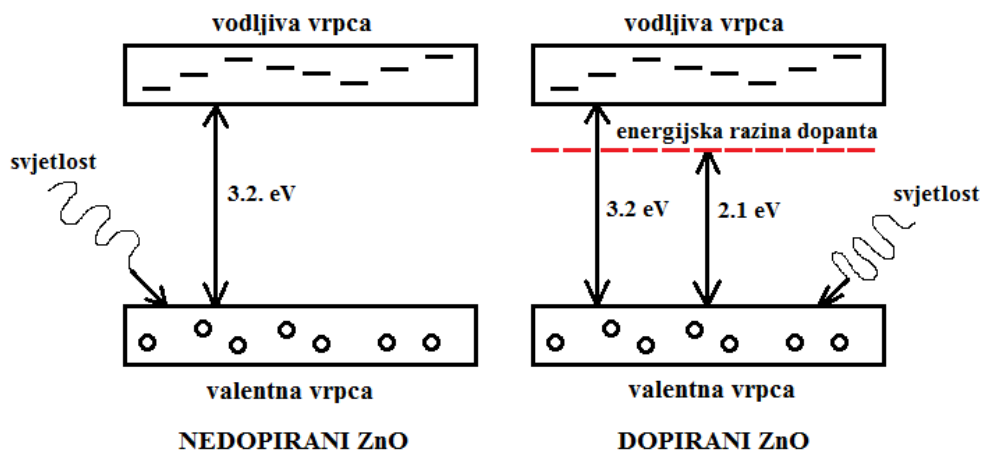
TiO₂ fotokatalizator na površinama materijala djeluje antibakterijski te se stoga može koristiti u pripravi samosterilizirajućih materijala. Takvi materijali naročito su korisni u bolnicama i ustanovama za starije osobe, gdje je kontrola bakterija i virusa na površinama i u zraku vrlo važna. Jedna od prednosti fotokatalitičke sterilizacije površina očituje se u tome što nema potrebe za primjenom električne energije ili kemijskih reagensa, a za postizanje željenog učinka dovoljna je samo svjetlost i kisik.

U ovom radu predmet interesa bilo je fotokatalitičko djelovanje drugog popularnog poluvodiča - cinkovog oksida, koji je već duže vrijeme predmet brojnih istraživanja u području znanosti o materijalima. Primjena ZnO u fotokatalitičkim procesima degradacije onečišćivača okoliša također je opsežno proučavana, zbog njegove netoksične prirode, niske cijene i visoke fotokemijske reaktivnosti. Poput TiO₂, ZnO ima takav energijski procjep da se lako aktivira UV zračenjem. Kako bi se omogućila fotokataliza na sunčevoj svjetlosti, jeftinom i "zelenom" izvoru energije, važno je proširiti njegov apsorpcijski spektar i na područje vidljive svjetlosti. Kad bi se energijski procjep ZnO smanjio na oko 2,5 eV, ili bi se u njemu generirala lokalizirana energijska stanja, uvjeti za fotokatalizu na vidljivoj svjetlosti bili bi ispunjeni. Kako bi postao pogodan za pobudu vidljivom svjetlošću, ZnO je potrebno modificirati.

Među najčešćim metodama modifikacije, radi utjecaja na energijska stanja elektrona u ZnO, je dopiranje metalima ili nemetalima. Tako dopiranje ZnO nemetalima, kao što su

ugljik, dušik i sumpor, dovodi do formiranja lokaliziranih energijskih stanja u energijskom procjepu, omogućujući apsorpciju vidljive svjetlosti¹⁸.

Primjer jedne takve promjene u energijskom procjepu cinkovog oksida prilikom dopiranja prikazan je na slici 4.



Slika 4. Usporedba energijskih procijepa u nedopiranom i odabranom dopiranom cinkovom oksidu.

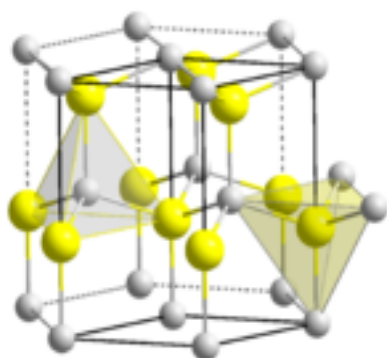
Drugi način modifikacije odnosi se na promjenu morfologije poluvodičkog materijala. Unapređenje fotokatalitičke učinkovitosti poluvodiča (uključujući i promjene u energijskom procjepu) može se, naime, postići i nanostrukturiranjem poluvodičkih materijala.

Ukupna fotoaktivnost ne ovisi samo o energijskom procjepu, već i o ostalim značajkama morfologije fotokatalizatora kao što su veličina i oblik čestica, poroznost, veličina površine, specifične površine, kristalografska struktura i orijentacija. Defekti koji se nanostrukturiranjem uvode u poluvodič povezani su s rekombinacijom elektrona i šupljina, koja dramatično utječe na fotoaktivnost. Stoga su nanostrukturirani poluvodiči izuzetno učinkovita skupina fotokatalizatora.

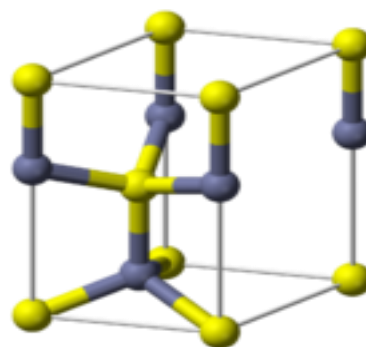
ZnO je poznat po brojnim morfološkim inačicama u kojima se pojavljuje, a svojstva mu jako ovise o morfologiji. Također je posebno pogodan i za formiranje brojnih i raznovrsnih nanostrukture.

1.4.3. ZnO i njegove nanostrukture

ZnO je anorganski spoj II-VI skupine poluvodiča (Zn pripada drugoj, a O šestoj skupini periodnog sustava elemenata) s 55 % ionskih veza uslijed velikih razlika u elektronegativnosti između cinka i kisika. Kristalizira u tri forme: heksagonskoj (vurcit), kubičnoj sfaleritskoj i (rijetko) u kubičnoj (poput strukture kamene soli). Na sobnoj temperaturi najstabilnija je struktura vurcita (prikazana na slici 5) i zbog toga je i najčešća. Heksagonalna struktura vurcita ima dva parametra rešetke: $a = 0,324$ nm i $c = 0,5207$ nm. Jedinična ćelija je na slici 6. Struktura se sastoji od dvije prožimajuće gusto pakirane heksagonalne podrešetke kisikovih iona koje su razmještene po 0,375 duž trostruke c-osi u odnosu na Zn ione. Svaka podrešetka ima četiri O^{2-} iona po jediničnoj ćeliji. Svaki Zn^{2+} ion je tetraedarski okružen sa četiri O^{2-} iona na rubovima tetraedra i obrnuto. Drugim riječima Zn^{2+} zauzima tetraedarske strane u gusto pakiranoj heksagonalnoj rešetki kisikovih aniona.



Slika 5. *Struktura vurcita*



Slika 6. *Jedinična ćelija vurcita*

Ovakva struktura se može jednostavno objasniti kao niz naizmjenično poslaganih ravnih tetraedarski koordiniranih iona cinka odnosno kisika duž c-osi, zbog čega ZnO ima polarnu površinu. Na taj način ioni formiraju pozitivno naelektriziranu Zn ravninu (0001) i negativno naelektriziranu O ravninu (000 $\bar{1}$) što dovodi do pojave spontane polarizacije duž c-osi i konačnog dipolnog momenta. Tetraedarska koordinacija u ZnO vodi do nedostatka u inverziji simetrije pa ZnO pokazuje piezoelektricitet i piroelektricitet. ZnO zahvaljujući svojoj strukturi pokazuje i dielektrična, akustičko-optička i fotoelektrokemijska svojstva. Zbog izvrsnih poluvodičkih svojstava, ZnO ima mnoge primjene u elektronici i optoelektronici.

Zahvaljujući upravo kristalografskoj polarnosti i brzim smjerovima rasta, ZnO se formira u niz nanostrukture sa različitom morfologijom upravo zahvaljujući kristalografskom polaritetu i brzim smjerovima rasta.

Pod nanostrukturama podrazumijevamo sve tvari čija je barem jedna dimenzija na nanoskali, odnosno u području 0.1 i 100 nm. Nanomaterijali, kojima su nanostrukture gradbeni elementi, imaju veliku površinu u odnosu na volumen. Upravo zbog dimenzija nanostrukture, takvi materijali posjeduju neka svojstva koja nemaju tvari mikroskopskih ili makroskopskih dimenzija. Često su ta svojstva izazvana kvantnim pojavama.

Nanostrukture susrećemo kao nanožice, nanoploče i nanočestice, a po dimenzionalnosti ih možemo podijeliti na:

- nultodimenzionalne (0D)
- jednodimenzionalne (1D)
- dvodimenzionalne (2D)

0D nanostrukture nemaju ni jednu dimenziju koja nije na nanoskali, tj. koja nije veća od 100 nm.

1D nanostrukture, kao što su nanožice, imaju samo jednu dimenziju koja se ne nalazi na nanoskali. Promjer im se nalazi na nanoskali dok duljina može biti mnogo veća.

2D nanostrukture imaju dvije dimenzije koje se ne nalaze na nanoskali. Tako se debljina nanoploča se nalazi na nanoskali, ali širina im može biti mnogo veća.

U ovom radu, kao fotokatalizator, koristili smo tanki film s hijerarhijskim elementima na mikro- i nanoskali. Takav film se sastoji od nanostrukture u obliku lišća (2D), koje su izgrađene od mreže ZnO nanočestica i nanopora.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Priprava ZnO filmova s nanostrukturama

ZnO filmovi su pripremljeni u dva koraka. Najprije su na staklenim podlogama istaloženi filmovi, koji su bili predlošci za konačne filmove. Predlošci su $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ filmovi, a dobiveni su iz otopine cink nitrat heksahidrata i uree u deioniziranoj vodi. Podloge su, pri taloženju, bile uronjene u boce s otopinom, koja se zagrijavala u peći. U drugom koraku, istaloženi i osušeni predlošci filmova su žareni u zraku na 633 K, kako bi se transformirali u ZnO filmove.

2.2. Mjerenje morfoloških karakteristika ZnO filmova

Uvid u opće morfologije prepariranih podloga i filmova napravljen je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa FESEM Jeol 7000F.

Daljnja analiza morfologije odnosila se na značajke kristalne strukture ZnO filmova, a zasnovana je na XRD mjerenjima. Ako se difrakcija na tankim filmovima mjeri na standardan način, tj. u transmisijskoj geometriji, signal od filma može biti prigušen signalom od podloge na koju je film nanešen. Jedan od načina da se izbjegne miješanje signala podloge i signala filma je korištenje metode pri kojoj rentgenske zrake upadaju na uzorak pri malom kutu. Upadni kut zračenja je tek malo veći od kritičnog kuta totalne refleksije. Tako se poveća put zračenja kroz uzorak, a dio uzorka obasjan rentgenskim zrakama može se kontrolirati kutom upada. Mjerenja su izvršena korištenjem sinkrotronskog izvora rentgenskog zračenja, koji daje izvrsno kolimiran snop izuzetnog intenziteta. Valna duljina rentgenskih zraka iznosila je 0,1554 nm, a dimenzije snopa rentgenskih zraka bile su 4 mm x 0,150 mm (horizontalno x vertikalno). Kritični kut za ZnO određen je eksperimentalno.

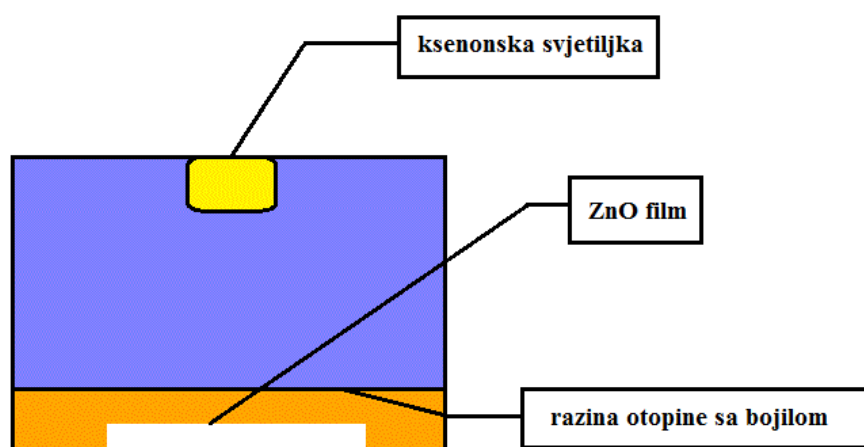
Difrakcijska mjerenja zabilježena su jednodimenzionalnim (1D) položajnim detektorom, koji je obuhvatio kutni raspon (2θ) od 25° do 50° . Identificiranje kristalne faze pojedinog uzorka izvedeno je usporedbom mjerenih intenziteta difrakcije s podacima (JCPD kartica broj 01-075-9187) za standardne polikristalne praškaste uzorke cinkovog oksida.

2.3. Dopiranje ZnO filmova dušikom

Pripravu filmova s nanolistovima na staklenim podlogama slijedilo je dopiranje cinkovog oksida dušikom, koje je izvedeno u otopini sa heksametilentetraminom (HMT). ZnO filmovi s listovima su u toj otopini grijani 24 sata pri temperaturi od 363 K, a potom su isprani i osušeni. Tako su dobiveni ZnO-N filmovi.

2.4. Fotokatalitički reaktor

Fotokatalitički eksperiment proveden je u otvorenom reaktoru, prikazanom shemom na slici 7. Dopirani ZnO-N film s nanolistovima na staklenoj ploči uronjen je u otopinu s bojilom kao modelnim onečišćivačem vode. Upotrebjeno je metil oranž bojilo, pri koncentraciji od 10 mg/L. Za obasjavanje reaktora korištena je ksenonska svjetiljka, koja simulira sunčevu svjetlost. Uzorci filmova su obasjavani u intervalima od 10 do 60 minuta. Apsorpcija otopine s MO bojom mjerena je pomoću spektrofotometra (Cary 4000).



Slika 7. Glavni dijelovi reaktora za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti ZnO-N filma u otopini s bojilom

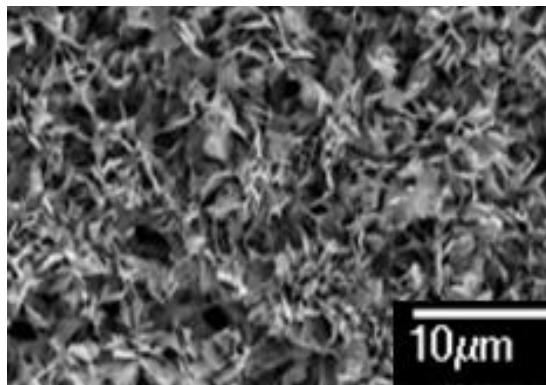
3. RASPRAVA

3.1. Morfologija ZnO filmova

Rezultati analize morfologije uzoraka, ispitivanih pretražnim elektronskim mikroskopom i difrakcijom rentgenskih zraka, prikazani za reprezentativni uzorak dopiranog ZnO filma na staklenoj podlozi.

3.1.1. Uvid u morfologiju dobiven FESEM mjerenjima

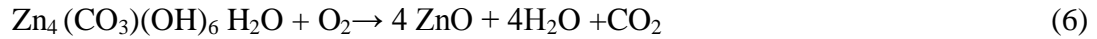
Opća morfologije uzorka analiziranog pretražnim elektronskim mikroskopom dana je na slici 8. Jasno je vidljivo da je podloga prekrivena nanostrukturama, koje imaju oblik poput lista. Pojedini listovi uglavnom su uspravni, tj. postavljeni su okomito na podlogu. Visina i širina listova je oko $1\ \mu\text{m}$, a debljina oko $60\ \text{nm}$. Kako im je debljina na nanoljestvici, možemo ih klasificirati kao nanolistove, tj. dvodimenzionalne nanostrukture.



Slika 8. FESEM snimka ZnO filma s 2D nanostrukturama.

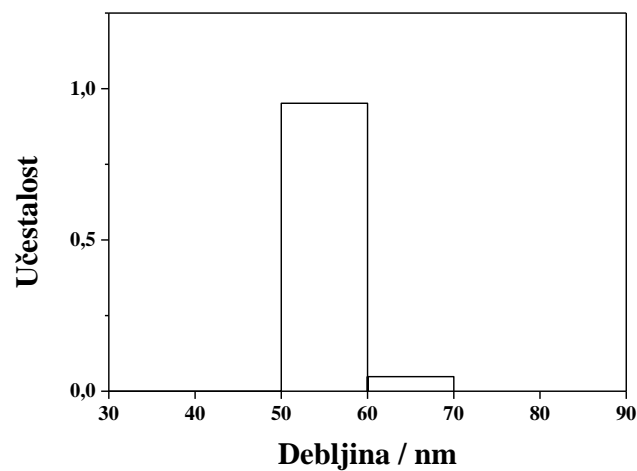
Dodatni, nanoskopski uvid u listove, koji ovdje nije prikazan, pokazuje da se listovi mogu opisati kao porozne mreže sastavljene od primarnih nanostrukture, i to

nanočestica i nanopora. Takva mreža stvara se tijekom pretvorbe $Zn_4(CO_3)(OH)_6$ prekursora u ZnO, prema sljedećoj kemijskoj reakciji:



Za vrijeme termičke obrade filma s prekursorom, stvaraju se malene ZnO jedinice i šupljine. Šupljine se potom spajaju u veće praznine i rupe, formirajući mezoporozni sustav, tj. sustav sa porama nanometarske veličine.

Relativno uska raspodjela po debljinama nanolistova, izračunata pomoću FESEM slika, prikazana je na slici 9:

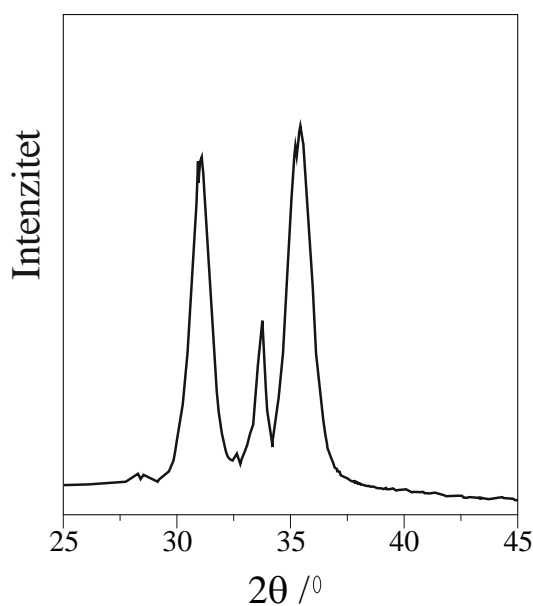


Slika 9. *Raspodjela nanolistova po debljinama*

FESEM slike sugeriraju da se morfologija filma može razmatrati u okviru četiri hijerarhijska elementa i to nanočestice kao primarnog bloka, nanolista kao elementa strukture, te prostornog rasporeda listova i prostornog rasporeda nanočestica.

3.1.2. Uvid u morfologiju dobiven XRD mjerenjima

XRD krivulja prikazana je na slici 10, a daje ovisnost intenziteta (I) o kutu difrakcije (2θ). Pomoću te krivulje ispitana je kristalografska struktura uzoraka. Sve snimljene difrakcijske linije odgovaraju heksagonalnoj kristalnoj strukturi vurcita (PDF kartica br. 36-1451). Na slici su difrakcijske linije, koje redom odgovaraju (100), (002) i (101) ravninama ZnO.



Slika 10. Difrakcijske linije ZnO filma s nanolistovima; 2θ je kut difrakcije, a intenzitet je u proizvoljnim jedinicama.

Širenje difrakcijskih linija/vrhova otkriva da su monokristalne domene nanometarskih dimenzija pa ih nadalje zovemo nanokristalima.

Prosječna veličina nanokristala može se izračunati iz širine profila difrakcijskih linija, koristeći Debye-Scherrerovu jednadžbu:

$$L = \frac{K \lambda}{\Delta \cos \theta} \quad (7)$$

U njoj je K Scherrerova konstantna, koja ovisi o obliku i raspodjeli po veličini kristala ($K \approx 1$), λ je valna duljina rentgenskog zračenja ($\lambda = 0,1554$ nm), θ je Braggov kut (pola difrakcijskog), a Δ je širina linije, izražena u radijanima te izmjerena na visini, na kojoj je vrijednost intenziteta jednaka polovici najveće. Kod izračuna veličine, u obzir je uzeto i instrumentalno širenje linija. Ovako dobivene veličine nanokristala navedene su u tablici 1.

Tablica 1. Veličine kristalita, $L(hkl)$ u ZnO filmu, procijenjene iz XRD podataka za linije (100), (002) i (101).

$L(100)$	$L(002)$	$L(101)$
9 nm	5 nm	8 nm

Procijenjene veličine nanokristala mnogo su manje od bilo koje dimenzije listova. Zaključujemo da listovi imaju polikristalnu strukturu. Relativni intenziteti glavnih vrhova na slici 9 pokazuju različite stupnjeve kristalografske orijentacije u filmu. Tako je (002) linija relativno malog intenziteta te se čini da je većina kristala u uzorku ima (100) i (101) preferirane orijentacije.

Nanoskopska FESEM analiza sugerira da prosječna veličina nanočestica (primarnih građevnih blokova) odgovara procijenjenoj prosječnoj veličini nanokristala. Stoga, ZnO nanočestice u mezoporoznim listovima možemo smatrati monokristalima.

Očekuje se da hijerarhijski sustavi poput ispitivanih dopiranih ZnO filmova s nanolistovima, opisanih morfoloških karakteristika na nanoskali, imaju povećan broj defekata kisika, cinka i dušika pa za poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti, pored velike površine za reakciju i nude i povećanu apsorpciju vidljive svjetlosti te poboljšano razdvajanje i transport generiranih naboja.

3.2. Utjecaj dopiranja dušikom

ZnO filmovi se mogu uspješno modificirati s raznim anionskim i kationskim dopantima. Prethodna istraživanja su pokazala da, ako se za dopiranje upotrijebi HMT u otopini niske koncentracije, veličina, morfologija i kristalografska struktura postojećih nanočestica u nanolistovima nisu bitno izmijenjeni. Hidrotermalna reakcija između HMT i ZnO uzrokuje razbijanje veze između cinka i kisika i zamjenu kisika dušikom.

Analiza XRD podataka filmova s dušikom ugrađenim u ZnO kristalnu rešetku pokazala je slabi pomak difrakcijskih linija prema nižim vrijednostima difrakcijskih kutova kao i male promjene u veličini nanokristala.

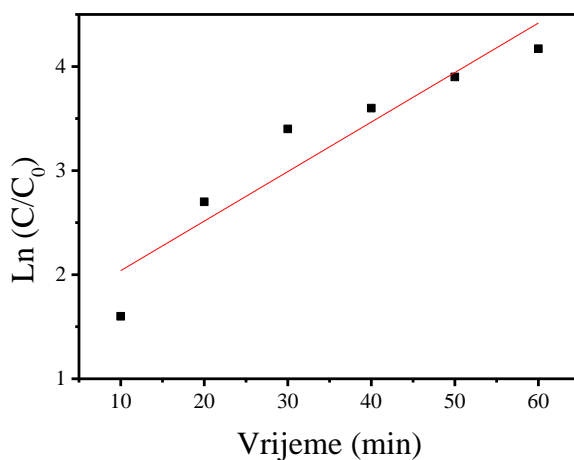
Prethodna spektroskopska mjerenja su pokazala da ugradnja dušika znatno poboljšava apsorpcijske sposobnosti ZnO u vidljivom području svjetlosti. To je vjerojatno uzrokovano novonastalim defektima, koji dovode do izoliranih stanja dušika iznad maksimuma valentne vrpce. Za precizniju analizu promjena u vrpce pod utjecajem dopiranja potrebna su dodatna ispitivanja.

3.3. Rezultati fotokatalitičke aktivnosti dopiranog ZnO filma

Dobiveni ZnO-N filmovi su korišteni za proučavanje fotokatalitičke degradacije metil oranž bojila, kao modelne onečišćujuće tvari u vodenim otopinama pod simuliranom sunčevom svjetlošću. Za procjenu fotokatalitičke aktivnosti koristi se udio koncentracije bojila u otopini, izračunat u skladu sa sljedećom formulom¹⁹:

$$\text{Degradacija modelnog onečišćivača} = (C/C_0) = (A/A_0) \quad (8)$$

A_0 je apsorbancija štetnih tvari prije ozračivanja, a A je apsorbancija izmjerena nakon određenog vremena ozračivanja; C_0 je početna koncentracija onečišćujuće tvari, a C je koncentracija preostala nakon vremena ozračivanja. Promjena koncentracije metil oranža bojila u vremenu prikazan je na slici 11:



Slika 11. Promjena koncentracije MO bojila s vremenom izlaganja zračenju svjetiljke

Omjer C_0/C mjeri relativnu koncentraciju; C_0 je početna koncentracija boje, a C je koncentracija nakon određenog vremena izlaganja. Iz grafičkog prikaz je očigledno da se dušikom-dopirani ZnO filmovi sa 2D nanostrukturama na podlogama djeluju kao učinkovit fotokatalizator - gotovo potpuna razgradnja metil oranža bojila desila se za manje od 60 minuta.

4. ZAKLJUČCI

- Sintetizirani su uzorci poroznih ZnO filmova s 2D nanostrukturama u obliku listova na staklenim podlogama, taloženjem i pirolitičkom transformacijom slojevitog prekursora.
- FESEM analiza je pokazala da se listovi sastoje od nanočestica, veličine oko 10 nm, koji su prethodno prepoznati kao pogodan materijal za fotokatalizu.
- XRD analizom su određeni parametri kristalografske strukture, potrebni za kompletiranje morfološke analize filmova: većina čestica može se smatrati nanokristalima, njihov prostorni raspored doprinosi mezoporoznosti, a raspored nanolistova mikroporoznosti filmova.
- Naknadnim dopiranjem ZnO dušikom je postignuta je potrebna sinergija da bi ovaj nanosustav bio pogodan za poboljšanu fotokatalitičku aktivnost na suncu.
- Poboljšana aktivnost pripisuje se velikoj površini i brojnim defektima koji nastaju pri formiranju specifične morfologije filmova, a koja omogućuju poboljšanu apsorpciju zračenja i učinkovitog odvajanja i transporta naboja.
- Konačna degradacija modelne onečišćujuće tvari u prisustvu dušikom dopiranih ZnO filmova sa 2D strukturama u obliku mezoporoznih listova okončava se nakon otprilike 60 minuta pa je zaključak da se ovi sustavi mogu se smatrati obećavajućim kandidatima za učinkovito pročišćavanje vode.

5. LITERATURA

-
1. *N. Serpone, E. Pelizzetti*, Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Wiley Interscience, New York, 1989
 2. *T. L. Thompson, J. T. Yates*, Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ - new photochemical processes, Chem. Rev. **106** (2006) 4428
 3. *N. J. Serpone*, Is the band gap of pristine TiO(2) narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? Phys. Chem. **B 110** (2006) 24287
 4. *G. Colon, C. Belver, M. Fernandez-García*, Nanostructured Oxides in Photocatalysis, in J. A. Rodríguez and M. Ferandez-García, (Ur.), Synthesis, Properties and Applications of Solid Oxides, Wiley, New York, 2007.
 5. *L. Kumari, W. Z. Li, C. H. Vannoy, R. M. Leblanc, D. Z. Wang*, Zinc oxide micro- and nanoparticles: synthesis, structure and optical properties, Mater. Res. Bull. **45** (2010) 190
 6. *M. L. Lavčević, A. Turković*, Small-angle X-ray scattering and wide-angle X-ray diffraction on thermally annealed nanostructured TiO₂ films, Thin Solid Films **419** (2002)105
 7. *M. Lučić Lavčević, P. Dubček, S. Bernstorff, M. Pavlović, L. Šilović*, A Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering View of Vertically Aligned ZnO Nanowires, J. Nanomater. **2013** (2013) 381519
 8. *M. Lučić Lavčević, A. Markota*, Photocatalytic activity of nitrogen-doped ZnO films with nanoleaves, Book of Proceedings of SEM 2016, International Symposium on Environmental Management -Towards Circular Economy, Zagreb, Croatia, 2016.
 9. *J. B. Nešić*, Sinteza i karakterizacija dopiranog mezoporoznog TiO₂ sa unapređenim fotokatalitičkim osobinama za tretman otpadnih voda, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Kemijski fakultet, 2014.

-
10. *Đ. Parac-Osterman, B. Karaman*, Osnove teorije bojenja tekstila, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, 2013.
 11. *P. Meštrović*, Sinteza novih heterocikličkih azo naftosulfonskih bojila i njihova primjena na tekstilnim supstratima, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, 2013.
 12. *R. Brdička*, Osnove fizikalne kemije, Zagreb: Školska knjiga, 1969., str. 850.
 13. *S. H. Pine*, Organska kemija, 3. izd., Školska knjiga, Zagreb, 1994., str. 883.
 14. *M. Harvey*, The impacts of UV direct photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes on the formation of nitrosamines and organic chloramines from subsequent chlor(am)ination, magistarski rad, University of Toronto, 2009.
 15. *D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler*, Osnove analitičke kemije, Zagreb: Školska knjiga, 1999., str. 544, 692
 16. *F. Jović i V. Tomašić*: Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* **60** (7-8), (2011) 387.
 17. *A. Kubacka, M. Fernandez-García, G. Colon*, Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications, *Chem. Rev.* **112** (2012) 1555.
 18. *T.V. Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz*, Chemical Engineering and Processing, **46** (2007) 81.
 19. *Z. Tang, H. An*, UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere* **46** (1995) 905.