

ZnO nanostrukturirani fotokatalizatori za primjenu u obradi vode

Penava, Antonio

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:617933>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**ZnO NANOSTRUKTURIRANI FOTOKATALIZATORI ZA
PRIMJENU U OBRADI VODE**

DIPLOMSKI RAD

ANTONIO PENA VA

Matični broj: 189

Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
MATERIJALI

ZnO NANOSTRUKTURIRANI FOTOKATALIZATORI ZA PRIMJENU
U OBRADI VODE

DIPLOMSKI RAD

ANTONIO PENA VA

Matični broj: 189

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
MATERIALS

**ZnO NANOSTRUCTURED PHOTOCATALYSTS FOR WATER
TREATMENT APPLICATIONS**

DIPLOMA THESIS

ANTONIO PENA VA

Parent number: 189

Split, October 2018

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

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

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

ZnO NANOSTRUKTURIRANI FOTOKATALIZATORI ZA PRIMJENU U OBRADI VODE

Antonio Penava, 189

Sažetak:

Poluvodički materijali metalnih oksida, dizajnirani za primjenu u fotokatalitičkim sustavima za pročišćavanje vode, moraju imati veliku specifičnu površinu jer se kemijske reakcije inducirane odgovarajućim zračenjem odvijaju na sučelju površine i tekućine. Cinkov oksid poznat je po mnoštvu morfologija na mikro- i nanoskali, koje lako mogu ispuniti ovaj zahtjev pod utjecajem ultraljubičastog zračenja. Neke morfologije na nanoskali čine cinkov oksid funkcionalnim fotokatalizatorom i na suncu. Fotokatalitička degradacija organske boje, kao modelnog onečišćivača, proučavana je u vodenim otopinama korištenjem struktura cinkovog oksida sintetiziranih u obliku prizmi, štapova i vlati (žica). Rasle su iz otopine, a njihova je cjelovita morfologija kontrolirana uvjetima rasta. Njihova morfologija na mikro- i nanoskalidetaljno je karakterizirana pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije te difrakcije raspršenja X-zraka. Sve strukture pokazale su značajnu fotokatalitičku aktivnost. Međutim, izuzetni rezultati postignuti su s nanostrukturama u obliku vlati, koje su pokazale pojačanu fotokatalitičku aktivnost na sunčevom svjetlu. To je pripisano njihovoj specifičnoj morfologiji s defektima i visokim stupnjem mezoporoznosti.

Ključne riječi: ZnO, nanostrukture, fotokatalizator, mezoporoznost

Rad sadrži: 33 stranice, 11 slika, 1 tablicu, 39 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko- predsjednik
2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - član
3. Izv. prof. dr. sc. Magdy Lučić Lavčević- član-mentor

Datum obrane:

29. listopada 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate Study of Chemical Technology, orientation: Materials

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no.III.

Mentor: Magdy Lučić Lavčević, PhD, associate professor

ZnO NANOSTRUCTURED PHOTOCATALYSTS FOR WATER TREATMENT APPLICATIONS

Antonio Penava, 189

Abstract:

Metal oxide semiconductor materials, designed to be applied in photocatalytic systems for water purification, are required to have large specific surface areas, because chemical reactions induced by suitable irradiation take place by contact between their surface and fluid. Zinc oxide is well known as a material that forms various morphologies at the micro- and nanoscale, which can easily fulfill this requirement in the case of ultraviolet irradiation. However, some nanoscaled morphologies can also provide zinc oxide catalysts that are functional in the sunlight. Photocatalytic degradation of an organic dye, as a model pollutant, was studied in aqueous solutions using structures of zinc oxide synthesized in the form of prism, spiky stick and grass blade. They were grown from a solution and their entire morphology was simply controlled by varying the growth conditions. Detailed characterization of their morphology on the micro- and nanoscale was performed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction and scattering measurements. All structures exhibited notable photocatalytic activity. However, remarkable results were achieved with nanostructures in the form of grass blade, which exhibited enhanced photocatalytic activity in sunlike light. This was ascribed to their specific morphology characterized with defects and a high degree of mesoporosity.

Keywords: ZnO, nanostructures, photocatalyst, mesoporosity

Thesis contains: 33 pages, 11 figures, 1 table, 39 literary references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ivana Smoljko PhD, assistant professor - chair person
2. Mario Nikola Mužek PhD, assistant professor - member
3. Magdy Lučić Lavčević PhD, associate professor - supervisor

Defence date:

October 29, 2018

Printed and electronic (pdf format) versions 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. Magdy Lučić Lavčević, u razdoblju od rujna do prosinca 2017. godine te od lipnja do listopada 2018. godine.

Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Magdy Lučić Lavčević na pomoći i brojnim savjetima kojima mi je pomogla pri izradi diplomskog rada. Posebne zahvale idu mojim roditeljima i cijeloj obitelji koji su mi omogućili studiranje te su mi bili i velika potpora. Hvala i mojoj djevojci Mihaeli, te brojnim prijateljima koji su bili uz mene i podupirali me kad je to bilo najpotrebnije.

Veliko Hvala svima!

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Izvršiti preciznu morfološku karakterizaciju ZnO mikro/nanostrukture u obliku prizmi, šiljastih štapova i vlati trave, pripremljenih hidrotermalnom sintezom, s posebnim naglaskom na ispitivanje poroznosti struktura metodom raspršenja X-zraka pri malom kutu.

Ispitati fotokatalitičku aktivnost ZnO mikro/nanostrukture u jednostavnom otvorenom reaktoru s modelnim zagađivačem pri simuliranom sunčevom svjetlu.

Utvrđiti eventualne korelacije između morfologije ZnO struktura i fotokatalitičke učinkovitosti.

SAŽETAK

Poluvodički materijali metalnih oksida, dizajnirani za primjenu u fotokatalitičkim sustavima za pročišćavanje vode, moraju imati veliku specifičnu površinu jer se kemijske reakcije inducirane odgovarajućim zračenjem odvijaju na sučelju površine i tekućine. Cinkov oksid poznat je po mnoštvu morfologija na mikro- i nanoskali, koje lako mogu ispuniti ovaj zahtjev pod utjecajem ultraljubičastog zračenja. Neke morfologije na nanoskali čine cinkov oksid funkcionalnim fotokatalizatorom i na suncu. Fotokatalitička degradacija organske boje, kao modelnog onečišćivala, proučavana je u vodenim otopinama korištenjem struktura cinkovog oksida sintetiziranih u obliku prizmi, štapova i vlati (žica). Rasle su iz otopine, a njihova je cjelovita morfologija kontrolirana uvjetima rasta. Detaljna karakterizacija njihove strukture i poroznosti na mikro- i nanoskali izvršena je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije te difrakcije i raspršenja X-zraka. Sve strukture pokazale su značajnu fotokatalitičku aktivnost. Međutim, izuzetni rezultati postignuti su s nanostrukturama u obliku vlati, koje su pokazale pojačanu fotokatalitičku aktivnost na sunčevom svjetlu. To je pripisano njihovoj specifičnoj morfologiji s defektima i visokim stupnjem mezoporoznosti.

Ključne riječi: ZnO, nanostrukture, fotokatalizator, mezoporoznost

SUMMARY

Metal oxide semiconductor materials, designed to be applied in photocatalytic systems for water purification, are required to have large specific surface areas, because chemical reactions induced by suitable irradiation take place by contact between their surface and fluid. Zinc oxide is well known as a material that forms various morphologies at the micro- and nanoscale, which can easily fulfill this requirement in the case of ultraviolet irradiation. However, some nanoscaled morphologies can also provide zinc oxide catalysts that are functional in the sunlight. Photocatalytic degradation of an organic dye, as a model pollutant, was studied in aqueous solutions using structures of zinc oxide synthesized in the form of prism, spiky stick and grass blade. They were grown from a solution and their entire morphology was simply controlled by varying the growth conditions. Detailed characterization of their structure and porosity on the micro- and nanoscale was performed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction and scattering measurements. All structures exhibited notable photocatalytic activity. However, remarkable results were achieved with nanostructures in the form of grass blade, which exhibited enhanced photocatalytic activity in sunlike light. This was ascribed to their specific morphology characterized with defects and a high degree of mesoporosity.

Keywords: ZnO, nanostructures, photocatalyst, mesoporosity

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO.....	3
1.1 Onečišćenje voda.....	3
1.2 Unaprijeđeni oksidacijski procesi.....	5
1.3 Heterogeni fotokatalitički procesi	6
1.4. Materijali za fotokatalitičke sustave	7
1.4.1. Poluvodički fotokatalizatori	7
1.4.2. Fotokatalitički reaktori.....	9
1.4.3. Nanostrukturirani materijali	10
1.5 ZnO nanostrukturirani fotokatalizator	11
1.5.1. Svojstva ZnO	11
1.5.2. Sinteza nanostrukturiranog ZnO	13
1.5.3. Oblici nanostrukturiranog ZnO	14
1.6 Analiza morfologije nanostrukture	14
1.6.1. Elektronska mikroskopija.....	15
1.6.2. GIXRD i GISAXS	16
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
2.1. Preparacija ZnO nanostrukture	19
2.2. Karakterizacija ZnO nanostrukture	19
2.3. Test fotokatalitičke aktivnosti	20
3. REZULTATI I RASPRAVA	22
3.1. Uvid u opću morfologiju ZnO struktura pomoću FESEM metode	22
3.2. Uvid u strukturu i morfologiju ZnO struktura pomoću GIXRD metode.....	23
3.3. Uvid u morfologiju pomoću GISAXS metode	25
4.4. Fotokatalitička aktivnost s metil oranž bojilom	28

4. ZAKLJUČCI.....	30
5. LITERATURA.....	31

UVOD

Već duže vrijeme svjedočimo brzom razvoju tehnologija i materijala za pročišćavanje voda. Jedan od glavnih ciljeva je razvoj postupaka koji nemaju velik utjecaj na okoliš te nisu preskupi. Fotokataliza¹ ima potencijal ispuniti ove zahtjeve, pružajući relativno jednostavno i jeftino rješenje. Fotokataliza je kemijski proces, kataliziran krutinom, i induciran odgovarajućim vanjskim zračenjem, s valnim duljinama najčešće u ultraljubičastom, vidljivom ili infracrvenom području elektromagnetnog spektra. Materijali, dizajnirani za primjenu u fotokatalitičkim sustavima, moraju imati veliku specifičnu površinu, zato što se kemijske reakcije odvijaju na sučelju materijala i fluida. Eventualno korištenje sunca kao izvora zračenja za obradu vode zahtijeva materijal koji je funkcionalan u širokom rasponu valnih duljina.

Fotokatalizatori su obično fotostabilni i netoksični poluvodiči koji mogu apsorbirati ultraljubičasto elektromagnetsko zračenje. Najčešće korišteni su TiO_2 , ZnO , CeO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , GaN , CdS i ZnS , a koriste se kao prah za suspenziju, ili u nekom drugom obliku koji se može raspršiti na podlozi.²

Zbog jedinstvene morfologije i svojstava, fotokatalizatori koji su nanostrukturirani predstavljaju korak naprijed u daljnjem poboljšanju učinkovitosti fotodegradacije onečišćujućih tvari u vodi. Nanostrukturiranim materijalima je veličina konstitutivnih čestica, veličina faze (kristalita) ili barem jedna dimenzija (npr. debljina) na nanometarskoj skali. Zapravo, zanimljivo područje za primjenu ide od veličine atoma (oko 0,1 nm) pa do nekoliko stotina nanometara. Karakteristike ovih materijalasa jedinstvene ili barem istaknutije u usporedbi s materijalima istog kemijskog sastava, ali bez nanostrukturnih značajki. Tako se fizička i kemijska svojstva nanostrukturiranih materijala mogu drastično razlikovati od onih koji su svojstveni masivnim materijalima, tj. tvarima smikro- i makrostrukturnim značajkama. Svojstva i raspored konstituirajućih elemenata u nanomaterijalima također određuju ponašanje takvih materijala.

Nanostrukturirani poluvodički metalni oksidi često poprimaju oblike poput nanoštapova, nanocjevčica, nanožica, nanolatica itd. Omjer površine i volumena u nanostrukturiranim tako oblikovanim materijalima nudi više aktivnih mjesta za reakcije u kojima sudjeluju. Smanjenje veličine dovodi do novog površinskog i kvantnog učinka.³

Po brojnosti oblika na mikro- i nanoskali posebno se među poluvodičima ističe ZnO⁴, koji je ekološki prihvatljiv materijal i kompatibilan sa živim organizmima. Kao fotokatalizator, ZnO ima dobru apsorpciju zračenja u ultraljubičastom, ali ograničenu u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra zbog svog velikog energijskog procijepa, koji iznosi 3,26 eV. Dakle, za ekonomičnu upotrebu u fotokatalitičkim sustavima koji koriste sunčevu svjetlost, njegova bi optička svojstva trebala modificirati strukturiranjem ili dopiranjem. Nanostrukturiranje može izmijeniti njegova električna, optička i reaktivna svojstva pa može biti učinkovitiji pri pročišćavanju vode, djelujući na mnoge načine.⁵ Ciljana morfologija ZnO ostvaruje se odabiranjem metode i uvjeta preparacije. Uzorci ZnO struktura se u ovom radu pripremaju s različitim morfologijama, korištenjem relativno jednostavne kemijske sinteze. Ne samo površina, nego i svi elementi morfologije (kao što su veličina, oblik, kristalografska struktura i poroznost konstitutivnih elemenata uzoraka) utječu na fotokatalitičku aktivnost, jer koreliraju sa stanjima defekata povezanih s kisikom.

Stoga je sveobuhvatni opis detaljne morfologije ZnO struktura na mikro- i nanoskali ključan za analizu funkcionalnosti materijala.

Karakterizacija je izvršena pomoću pretražne elektronske mikroskopije te difrakcije i raspršenja X-zraka. Posebno su za naš problem bili značajni rezultati raspršenja X-zraka na mali kut, jer su pokazali stupanj poroznosti u nanostrukturama.

Uzorci ZnO nanostruktura korišteni su u fotokatalitičkom pokusu, izvedenom u otvorenom reaktoru sa svjetlošću ksenonske svjetiljke i metil oranž bojilom, koje je poslužilo kao modelno onečišćivalo.

1. OPĆI DIO

1.1 Onečišćenje voda

Voda je jedna od najbitnijih tvari na svijetu, kako za prirodu tako i za ljude. Osim za hranu i piće, ljudi svakodnevno koriste vodu i za mnoge druge stvari. Iako je voda najzastupljenija tvar na zemlji, prekriva čak $\frac{3}{4}$ površine Zemlje, tek oko 3% otpada na pitku vodu, od čega je opet mali dio dostupan za ljudsku upotrebu. Zbog toga i zbog činjenice stalnog porasta stanovništva, veliki broj ljudi pati od nestašice vode. Prema podacima UN-a više od milijardu ljudi na Zemlji nema dovoljnu količinu pitke vode, dok više od 2,6 milijardi nema osnovne sanitarne uvjete. Procjenjuje se da bolesti povezane s vodom slabe kakvoće, nedostatnom sanitacijom i higijenom uzrokuju smrt 1.7 milijuna ljudi svake godine, a od toga je velik broj djece. Pretpostavlja se da će do 2025. godine dvije trećine stanovništva Zemlje biti ugroženo nestašicom pitke vode.

Jedan od glavnih krivaca za ovakve alarmantne podatke je i onečišćenje vode. Voda je jako otpalato te možeu manjoj ili većoj mjeri, otopiti većinu tvari. Zbog te svoje osobine može se vrlo lako onečistiti. Onečišćenje vode može biti fizikalno, biološko ili kemijsko. Fizikalni onečišćivači mogu biti primjerice toplina ili radijacija,kojemijenjaju fizikalne karakteristike vode poput temperature i radioaktivnosti. Biološko zagađenje uzrokuju razne bakterije, virusi te infektivni i patogeni mikroorganizmi, uzročnici mnogih zaraznih i prenosivih bolesti opasnih i za ljude i za životinje. Kemijski onečišćivači vode uglavnom nisu prirodnog porijekla već su nastali ljudskom djelatnošću, najčešće industrijskim procesima. Kemijsko onečišćenje može rezultirati promjenom sastava vode, pH vrijednosti, okusa, mirisa itd.

Najučestaliji izvor onečišćenja su otpadne vode (Slika 1). Otpadne vode nastaju uporabom vode za određene namjene, pri čemu dolazi do promjenanjezinih osnovnih svojstava, fizikalnih i/ili kemijskih i/ili mikrobioloških. Otpadne vode također sudjeluju u hidrološkom ciklusu, odnosno, voda se nakon upotrebe kanalizacijskim sustavomodvodi na pročišćavanje i vraća u prirodni okoliš. Otpadne vode po porijeklu mogu biti gradske, komunalne ilikućanskeotpadne vode; oborinske i procjedne vodes poljoprivrednih zemljišta,odlagališta otpada, prometnica i krovova te industrijske otpadne vode.



Slika 1. Otpadne vode⁶

Otpadne vode iz prve kategorije, nastale u kućanstvima, ugostiteljstvu, zdravstvu, školstvu, uslužnim i drugim neproizvodnim djelatnostima, sadrže znatne količine krupnih otpadnih tvari (papir, krpe, plastične vrećice, ostatke hrane i dr.), raspršenih, koloidnih i otopljenih otpadnih tvari, koje su pretežito organskog porijekla (bjelančevine, ugljikohidrati) te bakterije i moguće patogene organizme. Oborinske i procjedne vode mogu sadržavati nitrata ili sulfata iz kiselih kiša te mineralna ulja, teške metale, itd. Naposljetku, industrijske otpadne vode u sebi mogu sadržavati razne opasne kemikalije, plastične materijale, papir, teške metale, ostatke iz industrije nafte, metalne industrije, industrije plastike te bojila i tekstila.

Upravo su industrijski pogoni, koji proizvode sintetička bojila, ili ih koriste u odabranom tehnološkom procesu, značajni zagađivači voda. Tekstilna industrija tu ima najveću ulogu, jer koristi velike količine vode u preradi tkanine. Boje koje se oslobađaju tijekom bojenja tkanina izrazito su problematične, jer su dizajnirane da budu vrlo otporne. Općenito su to stabilne organske tvari, zbog čega ih je teško ukloniti iz otpadnih voda uobičajenim tretmanima. U vodi su boje nepoželjne jer mogu imati akutni ili kronični učinak na bića koja u njoj obitavaju. Sintetička bojila mogu smanjiti prodiranje svjetlosti u rijeke i tako utjecati na fotosintezu. Uz to pokazuju svojstva mutagenosti i kancerogenosti.⁷

Zbog svih tih mogućih učinaka, vodu zagađenu bojilom potrebno je obraditi. Postoje raznovrsne mogućnosti obrade otpadnih voda. Međutim, s obzirom na sve veće zahtjeve i propise za čistoćom vode, većina tradicionalnih metoda nije dovoljno učinkovita stoga brojni

znanstvenici intenzivno rade na razvijanju novih tehnologija, koje će unaprijediti učinkovitost postojećih sustava za pročišćavanje zagađene vode.

1.2 Unaprijeđeni oksidacijski procesi

Unaprijeđeni oksidacijski procesi, UOP (engl. AOP, prema *Advanced Oxidation Processes*), se koriste za razgradnju biološki toksičnih i postojećih organskih onečišćivala. Obuhvaćaju skupinu novorazvijenih metoda koje koriste visokoenergetske izvore zračenja, npr. ultraljubičasto, UV (prema engl. *Ultraviolet*) zračenje, ultrazvučne valove ili elektronske snopove, kao inicijatore oksidacijske razgradnje onečišćivala.

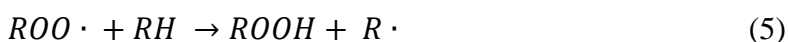
Unaprijeđeni oksidacijski postupci provode se uz različite izvedbe procesa. Najčešći su⁸:

- 1) procesi koji se provode u prisutnosti UV zračenja (fotoliza)
- 2) procesi koji se zasnivaju na primjeni ozona, O₃ (ozonoliza)
- 3) procese koji se zasnivaju na kombinaciji fotolize i ozonolize (UV/O₃),
- 4) fotokatalitičke procese s TiO₂ kao katalizatorom (UV/TiO₂)
- 5) fotokatalitičke procese s H₂O₂ kao oksidansom (UV/TiO₂/H₂O₂)
- 6) Fentonov proces Fe(II)/H₂O₂ u kojima je raspad H₂O₂ kataliziran željezovim ionima
- 7) Fentonu slične procese (Fe(III)/H₂O₂ i Fe(0)/H₂O₂).

Oksidacija je kemijska reakcija u kojoj jedna tvar otpušta elektrone, čime se oksidira, dok neka druga tvar prima elektrone i time se reducira. U reakcijama oksidacije mogu nastati takozvani slobodni radikali, atomi ili molekule koji sadrže jedan ili više nesparenih elektrona. Ako nekom reakcijom oksidacije nastaju slobodni radikali, ti radikali će naknadno reagirati s drugim reaktantima sve dok se ne stvori stabilan produkt.

Unaprijeđeni oksidacijski procesi namijenjeni obradi vode odvijaju se posredstvom hidroksilnih radikala (\bullet OH), koji reagiraju s onečišćujućim tvarima u vodi te ih razgrađuju.

Uobičajene reakcije oksidacije mehanizmom hidroksilnih radikala prikazane su sljedećim relacijama:



Stabilni produkti nastali reakcijama oksidacijskih procesa mogu se degradirati daljnjim reakcijama s radikalima sve do potpune mineralizacije.

U razvoju tehnologije obrade vode osobito je naglašen razvoj postupaka za oksidaciju organskih tvari uz primjenu UV izvora zračenja.⁸ U posljednje vrijeme znanstvenike, pored novih izvora UV zračenja, zanima i upotreba drugih područja zračenja.

Također se intenzivno radi na poboljšanju učinkovitosti fotokemijskih reakcija razvojem odgovarajućih novih fotokatalizatora.

1.3 Heterogeni fotokatalitički procesi

Fotokataliza se može definirati kao ubrzanje fotoreakcije. Pri takvom procesu, određeni materijal izložen elektromagnetskom zračenju djeluje kao katalizator i ubrzava kemijsku reakciju.

Fotokatalizacija je homogena, ako su reaktanti i fotokatalizator u istom agregatnom stanju, ili heterogena, ukoliko su reaktanti i fotokatalizator u različitim agregatnim stanjima. Kod homogene fotokatalize, reaktanti i katalizator su uglavnom kapljevine. Heterogena

fotokataliza većinom se odvija na površini katalizatora - reaktanti se adsorbiraju na fotokatalizator, koji se pobuđuje zračenjem. U heterogenoj fotokatalizi kao fotokatalizatori uglavnom se koriste metalni oksidi i poluvodički materijali.^{9,10}

Kod heterogenih fotokatalitičkih sustava treba obratiti pažnju na nekoliko važnih faktora, najvažniji su⁹:

- izbor poluvodičkog materijala
- izvor zračenja
- konstrukcija reaktora
- količina i svojstva prisutnih onečišćenja.

1.4. Materijali za fotokatalitičke sustave

1.4.1. Poluvodički fotokatalizatori

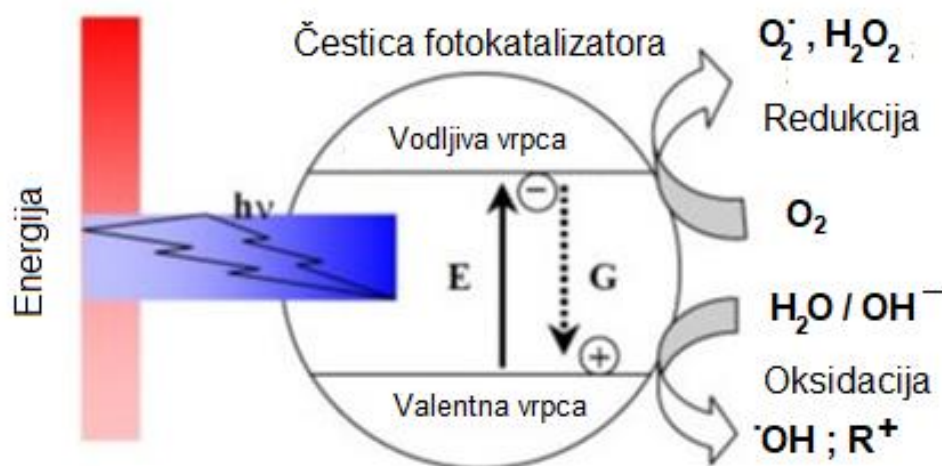
Idealan fotokatalizator trebao bi imati sljedeća svojstva: fotoaktivnost, biološku i kemijsku inertnost, stabilnost prema fotokoroziji, osjetljivost na UV i vidljivo zračenje, netoksičnost i nisku cijenu, a za primjenu u obradi vode mora biti i netopiv. Poluvodiči se u fotokatalizi koriste zbog kombinacije svojstava kao što su elektronska struktura, apsorpcija zračenja, transport naboja i trajanje pobuđenog stanja. Široki je spektar poluvodiča, koji se upotrebljavaju kao heterogeni fotokatalizatori, najpoznatiji su TiO_2 , ZnO , MgO , WO_3 , Fe_2O_3 i CdS .⁹

Elektronska struktura poluvodiča predstavlja se popunjenom valentnom i praznom vodljivom vrpcom. Te vrpce su odvojene zabranjenom zonom, tj. energijskim područjem koje ne sadrži dopuštene energijske razine za elektrone. O širini zabranjene zone ovisi energija koju je potrebno dovesti da bi se elektroni pobudili te prešli iz valentne u vodljivu vrpcu. Neki poluvodički materijali kao što su poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, mogu apsorbirati svjetlost koja imanižu energiju zračenja.¹⁰

Ukoliko dođe do pobuđivanja elektrona, u valentnoj vrpici ostane šupljina, odnosno nastaje takozvani elektron-šupljina par ($e^- - h^+$). Reakcija je prikazana na primjeru titanijevog dioksida (TiO_2):



Nastali $e^- - h^+$ par može reagirati na više načina. Jedan je rekombinacija, koja se može dogoditi na površini vodiča ili unutar njega, a pritom može doći i do oslobađanja topline. Drugi način je da elektron i šupljina migriraju na površinu poluvodiča te sudjeluju u prijenosu naboja, uslijе kojeg sereduciraju ili oksidiraju adsorbirane molekule. Elektron može reducirati vrste koje prihvaćaju elektrone, npr. kisik ili vodu, dok šupljine oksidiraju vrste koje otpuštaju elektrone.¹⁰Pojednostavljeni mehanizam fotoaktivacije poluvodičkog katalizatora u onečišćenoj vodi prikazan je na Slici 2.



Slika 2. Mehanizam fotoaktivacije poluvodičkog katalizatora¹¹

U ovom slučaju elektroni i šupljine mogu reagirati i izravno s adsorbiranim onečišćivalima, ali reakcije s vodom su vjerojatnije, jer molekula vodaima puno više od molekula onečišćivala. Oksidacija vode ili OH^- ionašupljinama stvara hidroksilni radikal ($\bullet\text{OH}$), iznimno jak i neselektivni oksidans. Hidroksilni radikali brzo napadaju onečišćivala na površini i u otopini te su običnonajvažniji radikali formirani u fotokatalizi.⁹

Ukoliko se reakcije fotokatalitičke oksidacije odvijudo kraja, konačni produkti su CO₂ i voda¹⁰.

TiO₂ je najčešće upotrebljavani poluvodički fotokatalizator zbog svojih prednosti kao što su visoka fotoosjetljivost, kemijska stabilnost, netoksičnost, dostupnost, niska cijena i prihvatljivost za okoliš. Apsorpcijske karakteristike omogućavaju mu aktivaciju u svim UV područjima zračenja, što znači da se za njegovo korištenje kao fotokatalizatora mogu primijeniti i Sunčevo zračenje i umjetni UV izvori zračenja – UV svjetiljke.⁸

Pored TiO₂, kao fotokatalizator se u novije vrijeme intenzivno istražuje i primjenjujucinkov(II) oksid, ZnO, zbog sličnih dobrih karakteristika i djelotvornosti. Reakcije sa ZnO fotokatalizatorom se provode pri sobnoj temperaturi jer nije potrebna dodatna termička aktivacijaveć samo UV zračenje niskog intenziteta.¹²

Danas postoji više mogućnosti za unaprijeđenje fotokatalitičkih osobina poluvodičkih katalizatora. Radi se o kemijskim modifikacijama poput dopiranja, odnosno površinskim i morfološkim modifikacijama, poput poroznosti ili povećanja specifične površine nanostrukturiranjem, a takva se kontrola morfologije može postići u procesu sinteze materijala¹³. Tako se, primjerice, modifikacijama može poboljšati aktivnost TiO₂ i ZnO na sunčevom svjetlu.

1.4.2. Fotokatalitički reaktori

Postoje mnoge vrste reaktora koji se mogu koristiti u heterogenim fotokatalitičkim procesima.

Mogu se jednostavno klasificirati u dvije vrste, reaktore koji koriste katalizator u obliku suspenzije i reaktore koji koriste katalizator u obliku filma. Odabir i konfiguracija obično ovise o eksperimentalnim uvjetima i primjeni. Reaktori sa suspenzijom obično su učinkovitiji zbog velike površine katalizatora. To omogućava apsorpciju većeg broja fotona i veću adsorpciju⁹. Problem kod ovog oblika rada je težezdvajanje suspenzije nakon procesa te samim time gubitak katalizatora. Način na koji se ovaj problem može riješiti je imobilizacija fotokatalizatora kojom se povećava mogućnost njegovog ponovnog korištenja, a time proces postajeekonomičniji. Međutim, manja učinkovitost ovakvog katalizatora te visoka cijena koja

se nameće zbog potrebnih svojstava nosača i mogućnosti recikliranja, još uvijek predstavljaju problem pri odabiru takvih reaktora.

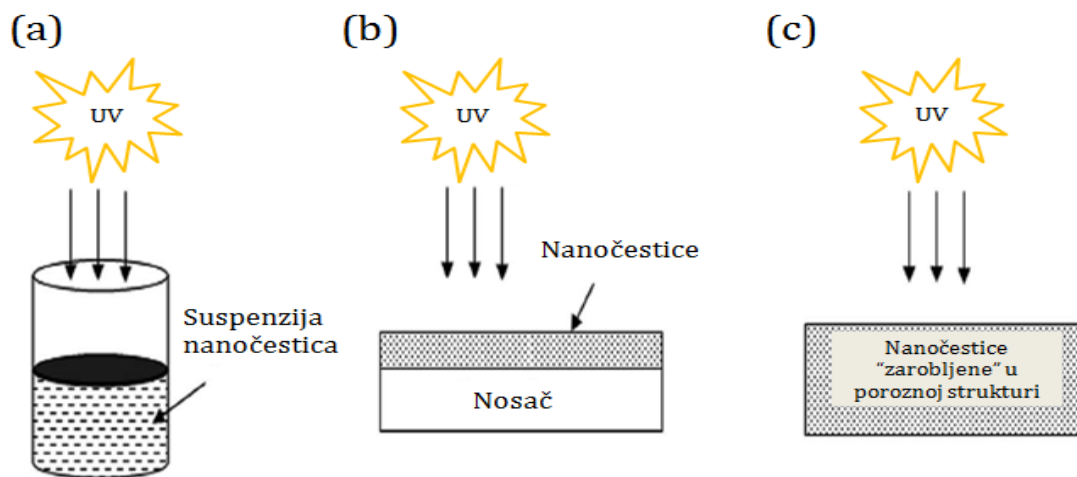
U reaktoru korištenom u ovom radu, fotokatalizator je suspendiran u vodenoj otopini.

Za dimenzioniranje uređaja osnovni parametar je količina energije elektromagnetskog zračenja određene valne dužine po jedinici volumena obrađene vode. Ta veličina ovisi o vrsti organske tvari i željenom stupnju degradacije, a utvrđuje se eksperimentalno. Dimenzioniranje uređaja ovisit će o snazi izvora zračenja te o kapacitetu uređaja.⁸

1.4.3. Nanostrukturirani materijali

Nanostrukturiranim materijalima ili nanomaterijalima se smatraju jednokomponentni ili višekomponentni materijali, kod kojih se barem jedna dimenzija komponente mjeri nanometarskom skalom. Nanomaterijali mogu biti nanostrukture (nanočestice) poput nanokuglica, nanožica, nanoštapova, nanocjevčica i nanopločica, organizirani sustavi nanostrukture poput tankih slojeva te nanokompoziti i nanostrukturirane površine. Nanokristalinični materijali također spadaju u ovu klasu jer su zapravo polikristali složeni od monokristalnih domena (kristalita) nanometarske veličine. Dva najznačajnija svojstva koja pokazuju nanomaterijali su povećana relativna površina i kvantni efekti. Kako se čestici smanjuje veličina, veći udio atoma je na površini tako da nanočestice imaju mnogo veću površinu po jedinici mase (ili volumena) u usporedbi s većim česticama. To znači da će određena masa materijala u formi nanočestica biti puno reaktivnija nego ista masa materijala koji se sastoji od većih čestica. Ovaj efekt povećanja površine u sinergiji s kvantnim efektima jako utječe na optička, električna i magnetska svojstva materijala pogotovo kad se dimenzije približavaju donjem kraju nanoskale.

Nanostrukture se kao fotokatalizatori mogu koristiti poput klasičnih materijala – suspendirane ili imobilizirane. Imobilizirane nanostrukture mogu graditi film na nosaču-podlozi, a moguće je kao nosače graditi hijerarhijske i porozne strukture i kompozite. Primjer načina primjene jednostavnih nanočestica u fotokatalizi dan je na Slici 3.¹⁴



Slika 3. Načini primjene nanočestica: suspenzija (a); površinska imobilizacija (b); imobilizacija unutar porozne strukture (c)¹⁴

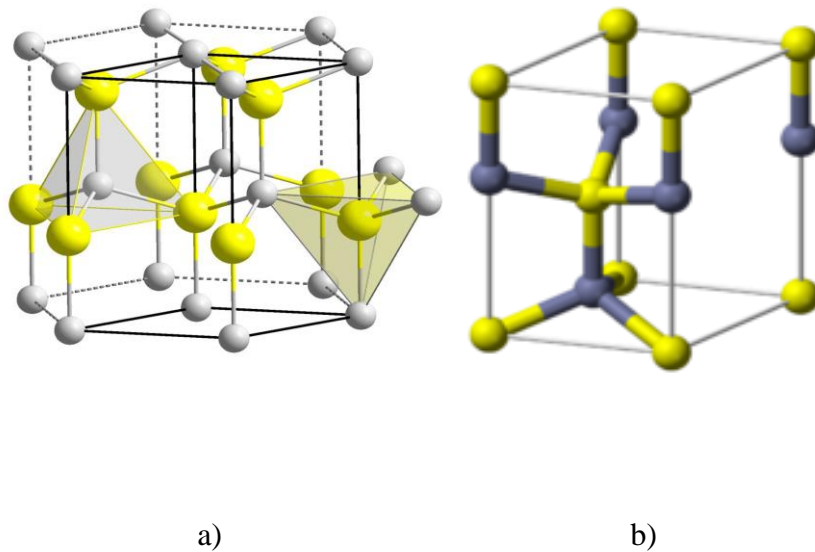
1.5 ZnO nanostrukturirani fotokatalizator

Nanostrukturiranjem fotokatalizatora može se osigurati visok odnos površine i volumena, takozvana specifična površina. Time se postiže da i male masene koncentracije fotokatalizatora postaju dostatne za odvijanje kemijskih reakcija, čineći proces ekonomičnim. Nanočestice, tj. čestice veoma malih dimenzija osiguravaju ogromno povećanje specifične površine, što proces fotokatalitičke reakcije vodi prema većoj učinkovitosti.¹⁵

1.5.1. Svojstva ZnO

Cinkov oksid je anorganski spoj koji se pojavljuje kao bijeli prah netopljiv u vodi, a u prirodi se nalazi kao cinkit, u obliku heksagonskih kristala. ZnO ima dobra kemijska, mehanička, električna, mehanička i optička svojstva koja ovise o njegovoj kristalnoj strukturi. Iako se u prirodi pojavljuje kao cinkit, većina cinkovog oksida sintetizira se za industrijsku uporabu.

Cinkov oksid je II – VI poluvodič s energijskim procjepom od 3.2 eV i indeksom loma približno 2 u vidljivom dijelu spektra. Njegova gustoća iznosi 5,61 gcm⁻³. Načelno nije štetan za okoliš, zbog kompatibilnosti sa živim organizmima. Kristalizira u tri različite strukture: heksagonalnoj vurcitnoj, kubičnoj sfaleritnoj i (rijetko) u kubičnoj strukturi kamene soli. U normalnim uvjetima tlaka i temperature heksagonalna struktura vurcita je najstabilnija i najčešća. Prikazi strukture vurcita i njegove jedinične ćelije su na Slici 4.



Slika 4. Struktura vurcita (a) i jedinična ćelija vurcita (b)¹⁶

Na fotokatalitičku aktivnost ZnO utječe veliki broj čimbenika, kao što su specifična površina, metoda sinteze, veličina kristala, čistoća pojedinih faza, kao i vrsta i koncentracija dopirajućih iona¹⁷. U odnosu na fotokatalizatore s većim dimenzijama, strukturne osobine nanoprahova, kao što su kristaličnost, morfologija, veličina kristala, elektronska struktura, kao i površinski defekti, se razlikuju¹⁸. Na primjer, nanostrukturni oblici ZnO ne osiguravaju samo veću specifičnu površinu i katalitičku aktivnost, već se i mijenja njihov efektivni energijski procjep, kada je dimenzija kristala ispod vrijednosti od oko 50 nm.¹⁹

Kod nanostrukturiranog ZnO, rekombinacija parova elektron–šupljina će biti manja nego u slučaju ZnO s mikrodimezijama, zbog toga što fotokatalizatori s nanodimezijama imaju

veći broj defekata i kisikovih šupljina na površini¹⁸, koji u fotokatalitičkim reakcijama djeluju kao mjesta na koja se adsorbiraju fotogenerirani elektroni.²⁰

Međutim, na višim temperaturama kristali imaju težnju ka aglomeraciji, što za posljedicu ima smanjenje specifične površine i samim tim i učinkovitosti fotokatalitičke razgradnje²¹. Drugi nedostatak ZnO kao fotokatalizatora je da podliježe fotokoroziji i u kiseloj i u bazičnoj sredini što je posljedica samooksidacije²². Također pri visokim i niskim pH-vrijednostima ZnO se otapa, što rezultira smanjenjem fotokatalitičke aktivnosti.²³

1.5.2. Sinteza nanostrukturiranog ZnO

Da bi se dobile kvalitetne osobine fotokatalizatora, čestice moraju biti uniformne po veličini, obliku, sadržaju i disperziji. U cilju postizanja uniformnosti, odabir načina sinteze i njenih uvjeta igraju značajnu ulogu. Dva su pristupa načinu sinteze: „*top-down*“, ili odozgo prema dolje, i „*bottom-up*“, ili odozdo prema gore. Od „*top-down*“ pristupa među najpoznatijim su glodanje i litografija. „*Bottom-up*“ pristup je puno popularniji i na njemu se temelje mnoge metode. Nanostrukture se sintetiziraju u homogenom procesu nukleacije iz tekućina i para, ili u heterogenom procesu nukleacije na podlogama. Metode sinteze nanostrukture za katalitičke reakcije najčešće su „*bottom-up*“ tipa. Mogu se podijeliti na fizikalne i kemijske. Fizikalne metode obuhvaćaju raspršivanje, isparavanje, pulsno-lasersko taloženje i implantaciju iona, dok u kemijske metode spadaju sol–gel postupak, koprecipitacija, impregnacija, solvotermalna metoda, sinteza uz pomoć mikrovalova te hidrotermalna sinteza.²⁴

Hidrotermalna sinteza spada u jednostavnije i ekonomičnije tehnike za dobivanje nanostrukture. Kod niskotemperaturne hidrotermalne sinteze heteronukleacija i naknadni rastnanokristala zbiva se na podlogama. Kontroliranjem uvjeta sinteze može se utjecati na morfologiju nanostrukture.

1.5.3. Oblici nanostrukturiranog ZnO

Raznolikost struktura nanostrukturiranog cinkovog oksida znači da se ZnO može svrstati među nove materijale s mogućim primjenama u mnogim područjima nanotehnologije.

Spontana polarizacija do koje dolazi u kristalu vurcita jedan je od glavnih čimbenika koji utječe na rast kristala pri sintezi ZnO nanostruktura, posebice izduženih poput nanoštapova i nanožica²⁵. Uz nanoiglice, nanospirale, nanoprstenove, nanocjevčice, nanoremenje i nanočešljeve, ti oblici čine najveću skupinu ZnO nanostruktura, tzv. ZnO jednodimenzijske (1D) strukture. Kod takvih struktura, tipa kvantnih žica, postoji ograničenje u dvije dimenzije. Lako se sintetiziraju i dvodimenzijske (2D) strukture, s ograničenjem u jednoj dimenziji, trodimenzijske, bez ograničenja, te bezdimenzijske (0D), s ograničenjem u sve tri dimenzije. Tipične 2D strukture su nanolistovi i nanopločice, primjeri 3D struktura cinkovog oksida su nanočestice, često cvjetolikih pahuljastih oblika, a 0D strukture predstavljaju nanotočke.

ZnO daje jedan od najvećih asortimana raznih struktura među svim poznatim materijalima.²⁶

1.6 Analiza morfologije nanostruktura

Postupak izrade nanostruktura diktira raspodjelu atoma i molekula, o kojoj u konačnici ovise električna, magnetska, optička ili reaktivna svojstva. Njihova konkretna funkcionalnost ovisi o morfološkim karakteristikama kao što su veličina, oblik, sastav, kristalno ili amorfno stanje, kristalografska orijentacija, veličina kristalita i njihova prostorna orijentacija. Zbog toga je vrlo važna njihova karakterizacija na nanometarskim i atomskim ljestvicama. Obično se koristi kombinacija nekoliko analitičkih metoda za cjelokupnu strukturnu karakterizaciju, a tehnike mjerenja difrakcije i raspršenja rendgenskog zračenja komplementarne su s mikroskopijskim tehnikama.²⁷

Od mikroskopskih tehnika najviše se koriste pretražna, transmisijska i tunelirajuća elektronska mikroskopija te mikroskopija atomskim silama.

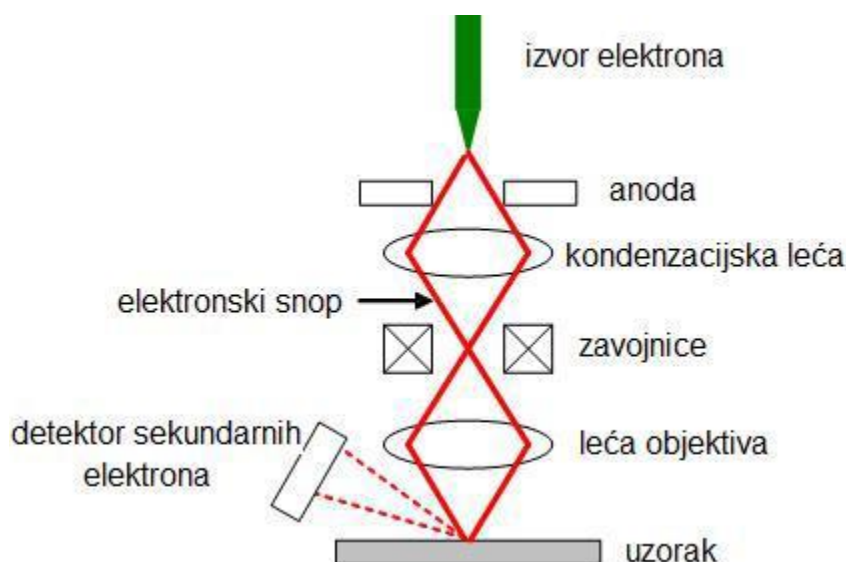
Za korištenje X-zračenja ima više razloga: valna duljina X-zračenja je reda veličine međuatomskih udaljenosti što ih čini odgovarajućim strukturnim probama; eksperimentalne metode koje koriste X-zračenje su nedestruktivne, tj. ostavljaju istraživani uzorak

nepromijenjen, što omogućuje daljnja istraživanja; X-zračenje je nelokalna proba, što znači da se strukturne i morfološke informacije dobivaju statistički usrednjene za makroskopski veliki uzorak. Iza interpretacije mjerenih spektara stoji relativno jednostavna teorija. Naime, elastični proces raspršenja X-zračenja s elementarnih raspršivača, može se promatrati u okviru klasične elektromagnetske teorije, a višestruka raspršenja se često mogu zanemariti. Tako se spektri mogu opisati u okviru jednostavne kinematičke teorije, gdje su amplitude raspršenih valova proporcionalne Fourierovom transformatu elektronske gustoće. Kao rezultat dobivaju se oštri difrakcijski ili Braggovi maksimumi kao posljedica periodičkog dijela elektronske gustoće, a svako neperiodičko odstupanje daje difuzno raspršenje u blizini Braggovih maksimuma i oko upadnog snopa.^{28,29}

1.6.1. Elektronska mikroskopija

Elektronski mikroskopi za promatranje mikrostrukture koriste elektrone ubrzane elektromagnetskim poljem. Elektroni se gibaju kroz vakuum, a ponašaju se kao valovi. Pošto im je energija dosta velika, valna duljina im je jako mala, a time se povećava rezolucija elektronskih mikroskopa u odnosu na standardne, koji rade uz pomoć vidljive svjetlosti. Za analizu morfologije uzoraka u ovom radu korišten je pretražni elektronski mikroskop, SEM (prema engl. *Scanning Electron Mikroskop*). Stoga će princip rada ovog mikroskopa biti detaljnije opisan (uz shematski prikaz na Slici 5). Materijali se SEM uređajima mogu ispitivati s povećanjima od 10 do preko 500 000 puta.

Elektroni u elektronskom topu emitiraju se iz katode i ubrzavaju anodom do energije od 1 keV do 50 keV. Kod FE-SEM-a (prema engl. *Field Emission SEM*) umjesto klasične katode, emisija elektrona se postiže pomoću jakih električnih polja. Elektronska zraka se kondenzira pomoću leća kondenzatora, a magnetsko polje nastalo pod utjecajem zavojnica odbija elektronski snop naprijed i natrag. Snop elektronskih zraka, koncentriran lećama objektivna na malo područje (1 nm -5 nm), pretražuje površinu uzorka. Primarni elektroni međusobno djeluju s atomima površine uzorka, uzrokujući emisiju sekundarnih elektrona, koji se detektiraju te stvaraju sliku. Također se mogu detektirati i povratno raspršeni elektroni. Oni se koriste za kontrastiranje područja uzorka s različitim kemijskim sastavom.³⁰



Slika 5. Shematski prikaz glavnih komponenti SEM-a³⁰

1.6.2. GIXRD i GISAXS

Difrakcijske tehnike (XRD prema engl. *X-Ray Diffraction*) u raznim oblicima se koriste još od početka dvadesetog stoljeća za određivanje kristalne strukture materijala, dok je SAXS (prema engl. *Small-Angle X-ray Scattering*) dobro razvijena eksperimentalna metoda za istraživanje fluktuacija gustoće na skali od jednog do nekoliko stotina nanometara. SAXS eksperimenti se obično provode u tzv. transmisijskoj geometriji, tj. tako da se uzorak stavi u upadni snop a raspršenje ili difrakcija se mjeri iza uzorka, blizu primarnog snopa kod SAXS-a ili pri većim kutovima kod XRD-a.³¹

Eksperimentalnom modifikacijom tradicionalnih XRD i SAXS tehnika mjerenjem pri malom kutu upada X-zraka, u tzv. *grazing incidence* (GI) geometriji, dobiva se površinska osjetljivost, odnosno dubinska selektivnost. Upadni snop pada na površinu uzorka pod vrlo malim upadnim kutovima. Time se produžuje put upadnog X-zračenja u površinskom sloju, a zbog konačne dubine prodiranja, zračenje ne dopire do dubljih dijelova uzorka tako da raspršenju najviše doprinosi površinski sloj.

Eksperimenti difrakcije i raspršenja u GI geometriji zahtijevaju dobro oblikovani snop što se može postići modernim optičkim elementima koji imaju relativno uski, paralelni i

monokromatizirani snop, kojim se recipročni prostor može istraživati s visokom razlučivošću, ali uz cijenu gubitka intenziteta. Naime, kod malih upadnih kutova većina upadnog intenziteta je izgubljena. Taj problem mogu riješiti sinkrotronski izvori zračenja, gdje je snop vrlo intenzivan, kompaktan i kolimiran.

Kod eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja pri malom upadnom kutu (GIXRD, prema engl. *Grazing Incidence XRD*), upadno zračenje pada pod malim kutem na površinu uzorka, a detektor opaža difrakcijske maksimume u određenom rasponu izlaznih kutova. GIXRD-om se dobivaju informacije o kristalnoj strukturi i faznom sastavu površinskih slojeva.

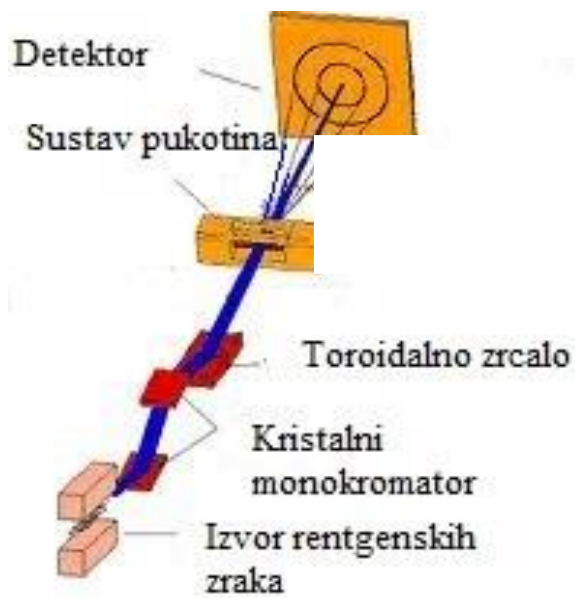
Dakle, GIXRD tehnikom se mjere intenzitetidifrakcije u području koje sadrži više točaka recipročne rešetke kristala i koje se u pravilu nalaze na velikim izlaznim kutovima ($2\theta > 10^\circ$), dok istraživanjem raspodjele difuznog raspršenja oko ishodišta recipročnog prostora ($2\theta < 5^\circ$), tj. GISAXS tehnikom raspršenja u mali kut i pri malom upadnom kutu, dobivaju informacije o korelacijskim duljinama 10 ili 100 puta većim od međuatomskih razmaka.²⁹

Kutni raspon raspršenja kod SAXS tehnike mjerenja sadrži informacije o obliku i veličini makromolekula, nanostruktura i nanopora te o karakterističnim udaljenostima u materijalima posebice onih s periodičnom unutarnjom strukturom.³¹

Mjerenja difrakcije i raspršenja rentgenskih zraka ZnO filmova, analiziranih u ovom radu, izvršena su na sinkrotronu ELETTRA u Italiji. Elektroni se u sinkrotronu gibaju velikom brzinom te su ograničeni na kružnu stazu, posredstvom elektromagneta. Na taj način su podvrgnuti gibanju s velikom centripetalnom akceleracijom te zrače energiju (X-zrake). U prsten kojim kruže elektroni uključuju se dodatne magnetske strukture. Takve se naprave zovu "wiggleri". Unutar njihna snop elektrona djeluje jače lokalno magnetsko polje, koje ih periodično zakreće. Upotrebom "wigglera" cjelokupni spektar zračenja pomiče se prema većoj energiji. Na sinkrotronu ELETTRI dobivaju se tako fotonenergije do 25 keV.

U tipičnom eksperimentu u laboratoriju „SAXS-beamline“, X-zrake se na udaljenosti 17,6 m od izvora ograničavaju pukotinama kako bi se dobio snop željenog presjeka. Osnovni optički elementi na koje potom nailazi snop su kristalni monokromator i toroidalno zrcalo. Monokromator poboljšava kvalitetu snopa tako smanjujući njegovu energijsku širinu prije no što padne na uzorak. Monokromator je dvostruki silicijev kristal, koji odbija zračenje u uskom području valnih duljina, a optimiziran je za energiju od 8 keV. Iza monokromatora, na udaljenosti od 26,5 m od rendgenskog izvora, postavlja se platinom presvučeno toroidalno zrcalo čime se postiže veća gustoća toka fotona na uzorku. Postava eksperimenta omogućava

različite geometrije mjerenja. Shematski prikaz kamere za kolimaciju snopa X-zraka dan je na slici 6.



Slika 6. Shematski prikaz kamere za kolimaciju snopa X-zraka³²

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu, ZnO strukture istaložene su kemijskom sintezom iz vodene otopine na povišenoj temperaturi, takozvanom hidrotermalnom depozicijom³³. Taložene su na podlogama s kojih su skinute nakon karakterizacije. Za karakterizaciju tri različita uzorka ZnO struktura upotrijebljene su sljedeće metode: pretražna elektronska mikroskopija (FESEM), difrakcija X-zraka pri malom kutu upada (GIXRD), i raspršenje X-zraka pri malom kutu upada i raspršenja (GISAXS). GIXRD i GISAXS mjerenja izvršena su upotrebom sinkrotronskog zračenja.

2.1. Preparacija ZnO nanostrukture

Promjenom uvjeta pripreme, kao što su temperatura, koncentracija prekursora i vrijeme rasta, može se utjecati na ukupnu morfologiju ZnO struktura. U ovom radu promatrala se promjena koncentracije prekursora. Ostali uvjeti preparacije, odabrani nakon teorijskih razmatranja i preliminarnih eksperimenata, održavani su konstantnima.

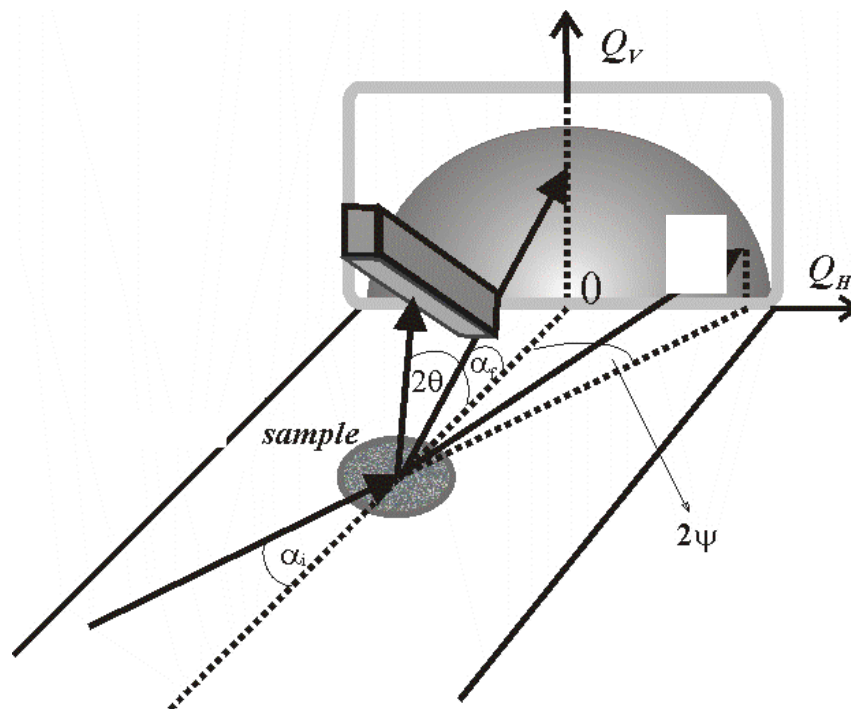
Otopina s prekursorima pripravljena je miješanjem $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, pri konstantnom omjeru volumena. Sve kemikalije bile su analitičke kvalitete i korištenesu bez daljnjeg pročišćavanja, a vodene otopine pripravljene su s dvostruko destiliranom vodom. Reakcija se odvijala u zatvorenim spremnicima, na povišenoj temperaturi (358 K) tijekom 12 h. Istaložene ZnO nanostrukture su sušene na zraku, na temperaturi od 313 K. Tri uzorka sa ZnO strukturama dobivena su uz odabrane koncentracije prekursora, tj. iz 0,1 M, 0,01 M i 0,001 M otopine.

2.2. Karakterizacija ZnO nanostrukture

Uvid u opću morfologiju sintetiziranih uzoraka, u realnom prostoru, dobiven je pretražnim elektronskim mikroskopom s emisijom polja (FE-SEM Jeol 7000F). Analiza kristalita u ZnO uzorcima temelji se na XRD mjerenjima, a mezoporoznost struktura procijenjena je analizom u recipročnom prostoru pomoću SAXS metode. GIXRD i GISAXS eksperimenti provedeni

su na eksperimentalnoj stanici “SAXS beamline” na sinkrotronu ELETTRA u Italiji^{34,35}. Upotrijebljena je energija fotona od 8 keV (valna duljina $\lambda = 0,155$ nm). Difrakcijska mjerenja provedena su pomoću pozicijski osjetljivog detektora, koji pokriva kutni rasponod 20° do 50° . Identifikacija faza je ostvarena usporedbom dobivenih podataka o difrakcijskim maksimumimas podacima na PDF karticama datoteke za difrakcijsku analizu (engl. *Powder Diffracton File, American Society for Testing & Materials*).GISAXS³⁶ mjerenja izvedena su uz korištenje dvodimenzionalnog CCD detektora (prema engl. *Charge Coupled Device*), a GIXRD i GISAXS rezultati su ispravljani, kako bi se otklonili šumovi.

Prikaz eksperimentalnog postava za simultano izvođenje GIXRD/GISAXS mjerenja dan je na Slici 7.



Slika 7. Eksperimentalni postav za simultana GIXRD/GISAXS mjerenja³⁶.

α_i je upadni kut rentgenskih zraka, α_r je njihov izlazni kut raspršenja u ravnini refleksije (vertikalnoj ravnini), 2ψ je kut raspršenja u horizontalnoj ravnini, a 2θ je kut difrakcije.

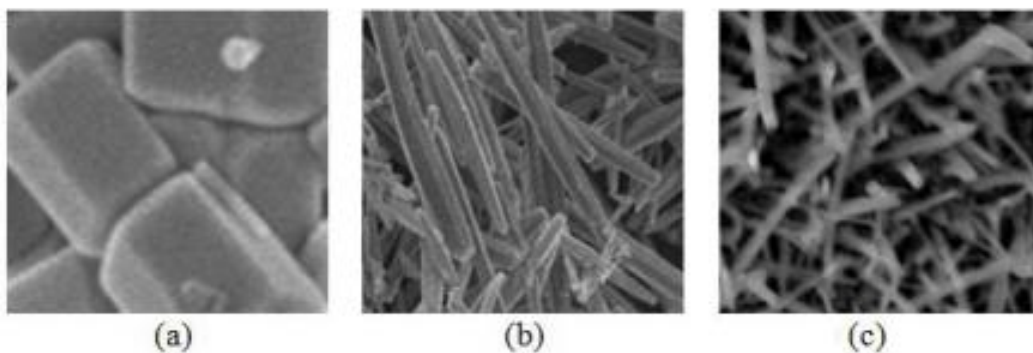
2.3. Test fotokatalitičke aktivnosti

Fotokatalitički eksperimenti provedeni su u otvorenom reaktoru, sa ZnO strukturama u vodenoj otopini s metil oranž (MO) bojom kao modelnim zagađivačem. ZnO prah (0,1 g) dodan je u 100 ml otopine boje koncentracije 10 mg/L. Suspenzija je miješana magnetskom miješalicom 30 minuta u mraku da se uspostavi apsorpcijska ravnoteža. Ksenonska svjetiljka (350 W) korištena je kao izvor zračenja, koji simulira sunčevo svjetlo. Uzorci otopine s ZnO prahom osvijetljeni su od 10 do 60 minuta. Nakon osvijetljavanja, centrifugirani su radi uklanjanja katalizatora. Konačno, apsorpcija MO bojila mjerena je pomoću spektrofotometra (Agilent Cary 4000).

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Uvid u opću morfologiju ZnO struktura pomoću FESEM metode

Opća morfologija analizirana pomoću FESEM-a prikazana je na Slici 8. FESEM slike jasno pokazuju tri različite morfologije ZnO struktura, s dimenzijama na mikro i nanoskali, u obliku prizmi (a), šiljastih štapova (b) i vlati trave (c).



Slika 8. SEM snimke ZnO uzoraka u obliku:

- (a) prizmi – povećanje 1000 puta;
- (b) šiljastih štapova – povećanje 30 000 puta;
- (c) vlati trave – povećanje 30 000 puta.

Strukture na slici 8. (a) su heksagonalne prizme - ne mogu se smatrati štapovima zbog malog omjera duljine i debljine. Može se primijetiti da se vežu jedna na drugu, rastući u istom smjeru. Iz histograma napravljenih korištenjem FESEM slika, utvrđeno je da imaju debljinu od 500 nm do 1 μm , a njihova duljina kreće se između 1 μm i 2 μm .

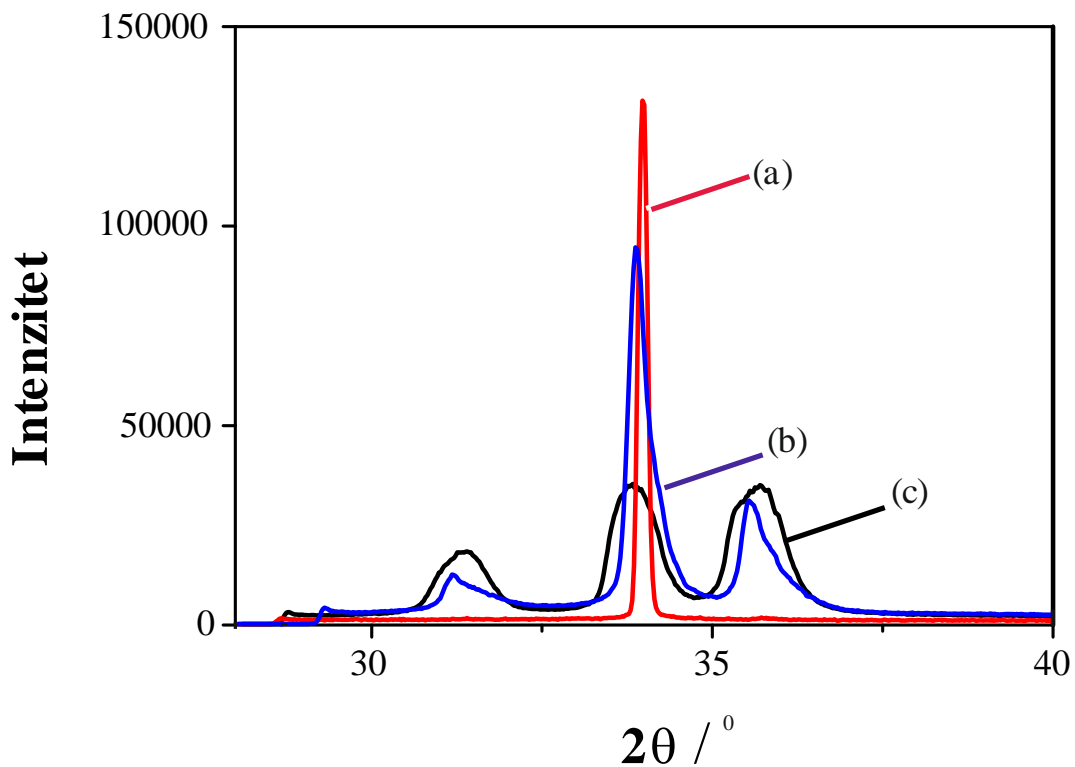
Na slici 8. (b) mogu se vidjeti štapovi debljine od oko 300 nm i duljine od 2 μm . Glavna karakteristika tih štapova su blago zaoštreni vrhovi - pa ih nazivamo šiljastim štapovima. Ovaj oblik mikro/nano strukture zanimljiv je za specifične tehnološke primjene.

Nanostrukture na slici 8. (c) su u obliku vlati trave. Odgovarajući histogrami pokazuju da je debljina obično oko 50 nm. Omjer duljine i debljine tih nanostrukture je oko 14 pa se mogu svrstati u kategoriju nanožica. FESEM slike također ukazuju da su vjerojatno porozne strukture.

Podaci o dimenzijama za ZnO strukture dani su u Tablici 1, koja je prikazana u poglavlju 4.2. Očigledno je da se smanjenjem koncentracije prekursora također smanjuje debljina struktura, naglašavajući anizotropni rast. U produljenom vremenu rasta, duljina struktura je povećana, ali ne i debljina.

3.2. Uvid u strukturu i morfologiju ZnO struktura pomoću GIXRD metode

Iz XRD krivulja, koje pokazuju ovisnost intenziteta o kutu difrakcije, prikazanih na Slici 9, dobio se uvid u kristalografsku strukturu uzoraka. Svi zabilježeni difrakcijski maksimumi podudaraju se s kristalnom heksagonalnom strukturom vurcica (PDF kartica br.36-1451). Prikazani su samo dominantni difrakcijski maksimumi, koji odgovaraju (100), (002) i (101) ravninama ZnO.



Slika 9. Difrakcijski maksimumi ZnO uzoraka u obliku:

(a) prizmi, (b) šiljastih štapova i (c) vlati trave;

2θ je kut difrakcije, a intenzitet je u proizvoljnim jedinicama

Iz difrakcijskih krivulja određene su veličine prosječnih monokristalnih domena - kristalita - u ZnO strukturama. Prosječne veličine kristalita, prikazane u Tablici 1, izračunate su iz širine profila na polovici maksimalne visine prikazanih linija, koristeći Scherrerovu jednadžbu³⁶:

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

U njoj je K Scherrerova konstantna, koja ovisi o obliku i raspodjeli po veličini kristala ($K \approx 1$), λ je valna duljina rentgenskog zračenja ($\lambda = 0,1554 \text{ nm}$), θ je Braggov kut (polu 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.

Nanometarska veličina kristalita pokazala je da su sve ZnO strukture polikristalnog karaktera i mogu se u osnovi klasificirati kao nanostrukturirani materijali.

Tablica 1. Veličine nanokristalita (L) za uzorke s nanoštapovima,(A-C) određene iz difrakcijskih maksimuma (100), (002) i (101)

Uzorak	L(100) / nm	L(002) / nm	L(101) / nm
prizme	54,0	/	/
šiljasti štapovi	17,9	27,0	20,3
vlati trave	11,5	11,6	10,2

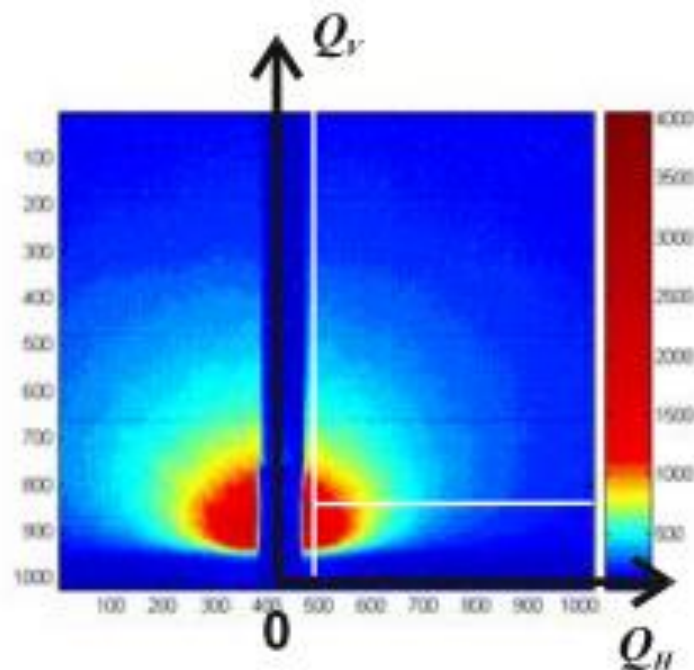
U uzorcima s prizmama i šiljastim štapovima dominantna je (002) orijentacija kristalita, dok relativni intenziteti glavnih maksimuma, zabilježenih za uzorke s vlatima trave, imaju slučajnu orijentaciju. To su strukture u kojima je postignut anizotropni rast kao i u šiljastim štapovima. Međutim, samo u 0,001M otopini, u kojoj su rasle vlati trave, postignuta je relativno mala debljina strukture dimenzijama na nanoskali (50 nm). Također, ove strukture imaju najmanje nanokristalite.

Kako su FESEM slike ukazale na moguću poroznost uzorka u obliku vlati trave, dodatno je ispitana morfologija svih uzoraka SAXS metodom.

3.3. Uvid u morfologiju pomoću GISAXS metode

SAXS metodom dobivaju se podaci o raspršenju X-zraka na uzorku, mjerenjem ovisnosti intenziteta raspršenja o kutu raspršenja. Prisutnost raspršenja rendgenskih zraka u području malih kutova, na snimljenim mapama raspršenih intenziteta, ukazuje na postojanje

nanoheterogenosti u gustoći elektrona. Ove mape omogućuju određivanje dimenzija takvih neheterogenosti na nanoskali. Raspršenje je mjereno GISAXS metodom, tj. nanostrukture su snimljene na podlogama. Za razliku od GISAXS mape intenziteta uzorka s vlatima trave, mape intenziteta uzoraka sa prizmama i šiljastim štapovima nisu pokazale postojanje nanoheterogenosti – koje bi u ovim slučajevima odgovarale nanočesticama ili nanoporama. Stoga je analizirano samo raspršenje u uzorku s vlatima trave, kao što je prikazano na Slici 10.



Slika 10. GISAXS mapa intenziteta uzorka s nanostrukturama u obliku vlati trave

Analiza karte intenziteta izvodi se u recipročnom prostoru, tj. u prostoru valnih vektora umjesto kutova. Zabilježeni su intenziteti dvodimenzionalnim CCD detektorom, tj. u dva smjera, horizontalnom i vertikalnom. Ovi smjerovi u recipročnom prostoru predstavljeni su valnim vektorima Q_H i Q_V .

Njihovi moduli su određeni valnom duljinom, λ , upadnim (α_i) i izlaznim (α_f) kutem raspršenja X-zraka u ravnini refleksije (vertikalnoj ravnini) te kutem raspršenja (2ψ) u horizontalnoj ravnini (prema prikazu na slici 7):

$$q_Y = 2\pi\lambda^{-1} \cos \alpha_f \sin \psi \quad \text{i} \quad q_Z = 2\pi\lambda^{-1} (\sin \alpha_i + \sin \alpha_f) \quad (8)$$

Metoda tumačenja mjerenih podataka temelji se na analizi rezova, koji pokazuju ovisnost raspršenog intenziteta o tim valnim vektorima. Rezovi (horizontalni odnosno vertikalni), uzeti su iz mape intenziteta na slici 10 blizu reflektirajuće ravnine ($Q_H = 0$), pri fiksnim vertikalnim odnosno horizontalnim vrijednostima valnog vektora. Na slici su označeni bijelom crtom. Oni predstavljaju jednodimenzionalne krivulje raspršenja. Krivulje su obrađene Guinierovom analizom, koja se obično koristi za procjenu prosječne veličine nanoheterogenosti, izračunavanjem prosječnog polumjera giracije.^{37,36}

U Guinierovoj aproksimaciji, raspršenje pri malom kutu, tj. u nekom malom Q - području, ovisi samo o ukupnoj veličini objekta a ne o njegovom obliku pa intenzitet raspršenja $I(Q)$ možemo izraziti kao:

$$I(Q) \propto \exp\left(-R_G^2 \frac{Q^2}{3}\right), \quad (9)$$

gdje je R_G polumjer giracije - takozvani Guinierov polumjer. On predstavlja prosječnu veličinu objekata koji raspršuju zračenje i može se povezati s dimenzijama objekata raznih oblika. Instrumentalne smetnje i polidisperznost smanjuju efektivnu vrijednost R_G -a.

Kako bismo odredili Guinierove polumjere, R_{GH} i R_{GV} , koji daju informaciju o prosječnoj veličini objekta raspršenja u horizontalnom i vertikalnom smjeru, koristili smo tzv. Guinierove grafove, tj. krivulje raspršenja (rezove) sa slike 10, ali u prezentaciji koja je pogodnija za izračunavanje polumjera. U takvoj prezentaciji Guinierov polumjer se određuje iz nagiba pravca (β), kojim se može zamijeniti početni dio krivulje raspršenja:

$$R_G = (-3\beta)^{1/2} (10)$$

Izračunati polumjeri giracije imaju slične vrijednosti u oba smjera, što pokazuje da su objekti raspršenja sferičnog oblika, ili, pak, anizotropni, ali s nasumičnom orijentacijom.

Dobiveni prosječni promjer od oko 5 nm ne odgovara procijenjenoj prosječnoj veličini nanokristalita u ovom uzorku (Tablica 1). Budući da nanokristaliti ne mogu biti veći od nanočestica (a čestice se mogu sastojati od jednog ili više nanokristala), ovaj rezultat pokazuje da objekti raspršenja nisu nanočestice, već nanopore unutar vlati trave.

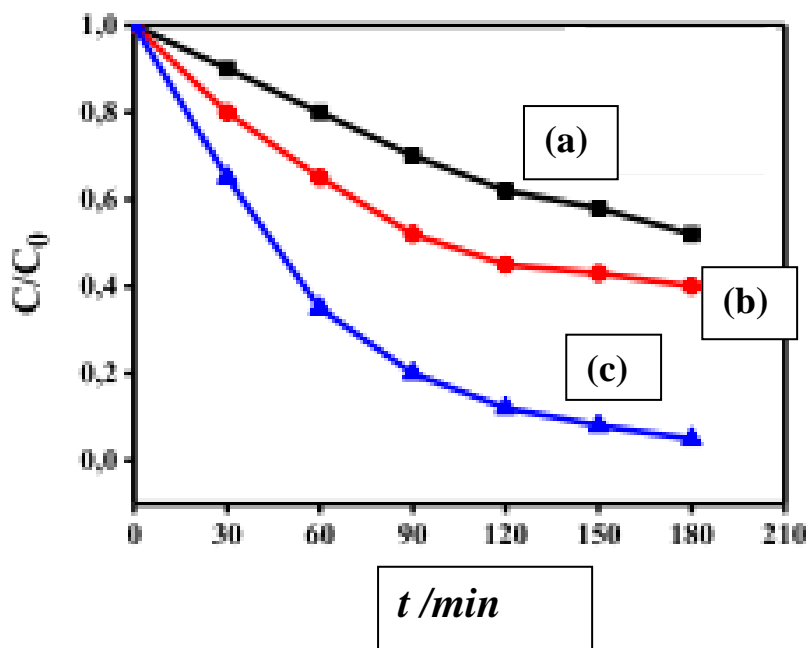
Dakle, GISAXS mape uzoraka s prizmama i šiljastim štapićima nisu pokazale postojanje nanočestica ili nanopora, ali su nanostrukture ZnO u obliku vlati trave jasno pokazale mezoporoznost. Pretpostavlja se da ZnO strukture u obliku vlati trave, s opisanim morfološkim karakteristikama na nanoskali, imaju povećani broj defektnih stanja poput kisikovih vakancija i cinkovih intersticija, što može poboljšati fotokatalitičku aktivnost ZnO. Ove strukture također nude i veliku reakcijsku površinu te poboljšanje odvajanja i transporta naboja nastalih zračenjem. Navedene karakteristike čine ih prikladnima čak i za fotokatalitičku aktivnost u vidljivom svjetlu.

4.4. Fotokatalitička aktivnost s metil oranž bojilom

Fotokatalitička aktivnost ZnO nanostrukture testirana je u otopini s modelnim onečišćivačem – bojilom metil oranž (MO), uz korištenje simuliranog sunčevog zračenja. Apsorpcija boje u otopini izmjerena je nakon izlaganja u određenim vremenskim intervalima. Za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti izračunat je omjer koncentracija boje, prema sljedećoj formuli³⁸:

$$C/C_0 = A/A_0 (11)$$

C_0 i C su početna koncentracija, odnosno koncentracija onečišćivala preostalo nakon zračenja, A_0 je apsorbancija prije zračenja, a A je apsorbancija izmjerena nakon određenog vremena zračenja. Razlaganje metil oranž bojila, proporcionalno promjeni omjera koncentracije u vremenu, prikazano je Slikom 11³⁹.



Slika 11. Prikaz razlaganja metil oranž bojila u vremenu:

(a) za prizme, (b) za šiljaste štapove i (c) za vlasi trave

Pokazano je da ZnO nanostrukture u obliku mezoporoznih vlasi trave djeluju kao učinkovit fotokatalizator na sunčevoj svjetlosti - u njihovoj prisutnosti razgradnja metil oranž bojila odvija se unutar približno 180 minuta. Preostala dva uzorka ne koriste dovoljno dobro sunčev spektar.

4. ZAKLJUČCI

Uzorci ZnO mikro/nanostrukture pripremljeni su hidrotermalnom depozicijom u obliku prizmi, šiljastih štapića i vlati trave.

Precizna karakterizacija morfologije provedena je metodama pretražne elektronske mikroskopije, difrakcije i raspršenja X-zraka.

Pokazana je korelacija između koncentracije prekursora i načina rasta ZnO strukture - smanjenje koncentracije prekursora smanjuje debljinu strukture, naglašavajući anizotropni rast.

Utvrđeno jesu sve ZnO strukture polikristali s nanodimenzijskim kristalitima, što ih svrstava u nanostrukture. Međutim, samo ZnO nanostrukture u obliku vlati trave imaju pritom i nanodimenzijsku debljinu te pokazuju mezoporoznost.

Mezoporoznost, a također i prosječna veličina pora utvrđene su analizom podataka dobivenih posebnom – GISAXS eksperimentalnom metodom, dizajniranom za analizu nanostrukture.

Mjerenjem fotokatalitičke aktivnosti u reaktoru s modelnim zagađivačem, pokazano je da, iako se sve ZnO nanostrukture mogu upotrijebiti kao učinkoviti fotokatalizatori kada su izložene UV zračenju, samo nanostrukture u obliku vlati trave pokazuju izvanrednu fotokatalitičku aktivnost pri simuliranom sunčevom svjetlu.

Poboljšana aktivnost može se pripisati specifičnoj mezoporoznoj morfologiji ovih struktura, odnosno brojnim defektima, koji su omogućili pojačanu apsorpciju zračenja i učinkovito odvajanje i transport naboja nastalih ozračivanjem.

Bilo bi potrebno nastaviti ovo istraživanje fokusiranjem na dodatne mezoporozne ZnO nanostrukture ZnO drugačijih oblika te unaprijeđivanjem izrade reaktora.

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. G. Colon, C. Belver, M. Fernandez-García, *Nanostructured Oxides in Photocatalysis*, J. A. Rodríguez and M. Fernandez-García, (Ur.), Synthesis, Properties and Applications of Solid Oxides, Wiley, New York, 2007.
4. Kumari, L., Li, W. Z., Vannoy, C. H., Leblanc, R. M., Wang, D. Z. (2010): *Zinc oxide micro- and nanoparticles: synthesis, structure and optical properties*, Mater. Res. Bull. **45**, 190-196
5. Baruah, S, Pal, S. K, Dutta, J. (2012): *Nanostructured zinc oxide for water treatment*, Nanosci. Nanotech.– Asia **2**,90-102
6. URL:<http://visoko.co.ba/wp-content/uploads/2017/03/otpadne-vode-553x359.jpg>
17.09.2018.
7. D. Ljubas, *Tehnološka primjena sunčeva zračenja za razgradnju organskih tvari površinskih voda*, Magistarski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2000.
8. H. Juretić, *Napredni oksidacijski postupci u obradi balastnih voda*, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.
9. URL:https://encrypted_tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQHGphOww8IH0OBt9VB3PwNDz67rFopzd0vSUBxQVAyAENgs12Rhg (16.10.2018.)
10. R. A. Al-Rasheed, *Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview*, 4th SWCC Acquired Experience Symposium, 2005.
11. F. Jović i V. Tomašić, *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka*, Kem. Ind.**60** (7-8) (2011) 387–403
12. S. Šuka, *Fotokatalitička aktivnost nanokompozita polipirol/cinkov oksid*, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
13. J. B. Nešić, *Sinteza i karakterizacija dopiranog mezoporoznog TiO₂ sa unapređenim fotokatalitičkim osobinama za tretman otpadnih voda*, Doktorski rad, Hemijski fakultet, Beograd, 2014.

14. S. Sarkar, R. Das, H. Choi, C. Bhattacharjee, *Involvement of process parameters and various modes of application of TiO₂ nanoparticles in heterogeneous photocatalysis of pharmaceutical wastes – a short review*, RSC Advances, **4** (2014) 57250-57266
15. A. Z. Moshfegh, *Nanoparticle catalysts*, Journal of Physics. D: Applied Physics, **42** (2009) 233001–233030
16. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide (20. 09. 2018.)
17. V. Etacheri, R. Roshan, V. Kumar, *Mg-doped ZnO nanoparticles for efficient sunlight-driven photocatalysis*, ACS Applied Materials and Interfaces, **4** (2012) 2717–2725
18. C. Wu, Q. Huang, *Synthesis of Na-doped ZnO nanowires and their photocatalytic properties*, Journal of Luminescence, **130** (2010) 2136-2141
19. A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghghat, L. Yerushalmi, *Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation*, Sustainable Cities and Society, **27** (2016) 407-418
20. K. M. Lee, C. W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, *Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology*, Water Research **88** (2016) 428-448
21. J.Z. Kong, A.D. Li, X. Y. Li, H. F. Zhai, W. Q. Zhan, Y. P. Gong, Y. H. Li, D. Wu, *Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle*, Journal of Solid State Chemistry **183** (2010) 1359-1364
22. R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, A. Agostiano, *UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates*, Applied Catalysis B: Environmental **60** (2005)1-11
23. R. T. Sapkal, S. S. Shinde, T. R. Waghmode, S. P. Govindwar, K. Y. Rajpure., C. H. Bhosale, *Photo-corrosion inhibition and photoactivity enhancement with tailored zinc oxide thin films*, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, **110**(2012) 15-21
24. N. Finčur, *Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih psihoaktivnih komponenata lekova u vodenoj sredini*, Doktorski rad, Prirodno – matematički fakultet, Novi Sad, 2018.
25. Z. L. Wang, *Splendid One-Dimensional Nanostructures of Zinc Oxide: A New Nanomaterial Family for Nanotechnology*, ACS Nano **2** (2008)1987-1992
26. A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesinowski, *Zinc Oxide - From Synthesis to Application: A Review*, Materials 2014, 7(4), 2833-2881

27. D. Meljanac, *Defekti i nanostrukture u metalnim oksidima pogodnim za organske solarne ćelije*, Doktorski rad, Prirodoslovno – matematički fakultet, Zagreb, 2016.
28. B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, 1969.
29. V. Holy, U. Pietsch i T. Baumbach, *High Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, vol. 149, Springer Tracts in Modern Physics, Springer, Berlin, Heidelberg, 1999.
30. D. Kopeliovich, *Scanning Electron Microscope*,
www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=scanning_electron_microscope
 (16. 10. 2018.)
31. O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, New York, 1982.
32. URL:[https://www.semanticscholar.org/paper/Austrian-Small-Angle-X-ray-Scattering-\(-SAXS\)-at-Amenitsch-Bernstorff/40d757deebcce0f0493a83cd6b1d1b026417e692/figure/5](https://www.semanticscholar.org/paper/Austrian-Small-Angle-X-ray-Scattering-(-SAXS)-at-Amenitsch-Bernstorff/40d757deebcce0f0493a83cd6b1d1b026417e692/figure/5) (18. 09. 2018)
33. Baruah, S, Dutta, J. (2009): *Hydrothermal growth of ZnO nanostructures*, Sci. Technol. Adv. Mater. **10**, 013001 (18 pp)
34. Amenitsch, H., Bernstorff, S., Laggner, P. (1995): *High-flux beamline for small-angle X-ray scattering at ELETTRA*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 1624-1626
35. Lavčević, M., Turković, L. (2002): A., *Small-angle X-ray scattering and wide-angle X-ray diffraction on thermally annealed nanostructured TiO₂ films*, Thin Solid Films **419**, 105-113
36. B. D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, Second Edition, Pearson Education, London, 2014.
37. Lavčević, M. Lučić, Dubček, P, Turković, A, Crnjak-Orel, Z, Bernstorff, S. (2007): *Nanostructural depth profile of vanadium/cerium oxide film as a host for lithium ions*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **91**, 616-620
38. Tang, Z., An, H., *UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions*, Chemosphere **31**(1995) 4157-4170
39. M. Lučić Lavčević, A. Penava, *ZnO nanostructured photocatalysts for water treatment applications*, Croat. J. Food Sci. Technol. **9** (2) (2017)192-197