

# Aktivnost i postojanost ZnO prevlaka kod fotokatalitičke razgradnje onečišćivala

---

Kolenić, Mateja

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:612951>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mateja Kolenić  
**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mateja Kolenić

AKTIVNOST I POSTOJANOST ZnO PREVLAKA KOD  
FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE ONEČIŠĆAVALA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Jelena Macan

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Jelena Macan

doc. dr. sc. Davor Dolar

izv. prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

Zagreb, srpanj 2018.

# ZAHVALA

*Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Jeleni Macan na nesebičnoj pomoći prilikom izrade ovog rada kao i na svim savjetima te prenesenom znanju.*

*Posebno hvala mojim roditeljima, obitelji i prijateljima na podršci koju su mi pružali tijekom svih godina studija.*

*Ovaj rad je izrađen u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost IP-2014-09-9419 Nanokompoziti cinkovog oksida i titanijevog dioksida za fotonaponsku primjenu.*

# Aktivnost i postojanost ZnO prevlaka kod fotokatalitičke razgradnje onečišćivala

## SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ispitati aktivnost i postojanost prevlaka ZnO tijekom fotokatalitičke reakcije razgradnje onečišćivala. Prevlake ZnO sintetizirane su metodom kemijskog taloženja iz metanolnih otopina cinkovog acetata dihidrata koncentracija 0,15 i 0,50 mol dm<sup>-3</sup>. Kao podloge, korištena su predmetna stakalca i staklena mrežica. Dobivene prevlake sintetizirane su 41 h pri 55 °C te su žarene u peći 2 h pri 400 °C. Sintetizirane prevlake karakterizirane su pretražnom elektronskom mikroskopijom.

Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih prevlaka tj. fotokatalizatora ispitana je u protočnom fotokatalitičkom reaktoru razgradnjom onečišćivala, 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline, pod djelovanjem UV ili sunčevog zračenja. UV/Vis spektrofotometrom pratila se promjena koncentracije onečišćivala.

Sve ispitane prevlake pokazale su fotokatalitičku aktivnost što je rezultiralo smanjenjem koncentracije otopine onečišćivala. Pod UV zračenjem nakon 4 h reakcije dolazi do smanjenja koncentracije za više od 40 %. Pod simuliranim sunčevim zračenjem koncentracija nakon 4 h smanji se za manje od 10 %. Analizirajući kinetiku reakcije, dobivene konstante brzine reakcija također su veće za reakcije pod UV zračenjem od onih pod simuliranim sunčevim zračenjem. Temperatura provođenja reakcije, podloga na koju se nanosi fotokatalizator ni morfologija sintetiziranih fotokatalizatora ne utječu znatno na njihovu djelotvornost.

**Ključne riječi:** cinkov oksid, fotokatalitička aktivnost, fotokatalizatori, kemijsko nanošenje iz otopine, morfologija, prevlake

# Activity and stability of ZnO coatings during photocatalytic degradation of pollutant

## ABSTRACT

The aim of this study was to investigate activity and stability of ZnO coatings during the photocatalytic degradation of pollutant. ZnO coatings were prepared by chemical bath deposition from zinc acetate dihydrate dissolved in methanol, concentration 0,15 and 0,50 mol dm<sup>-3</sup>. As substrates were used microscope slides and glass mesh. Coatings were synthesised for 41 h at 55 °C and annealed 2 h at 400 °C. Prepared coatings were characterized by scanning electron microscopy.

Photocatalytic activity of prepared photocatalysts was tested in circulating photocatalytic reactor. Degradation of pollutant, 2,5- dihydroxybenzoic acid, was tracked under the UV or solar radiation. The change in concentration of 2,5-dihydroxybenzoic acid solution was monitored by UV/Vis spectrometry.

All tested coatings were photocatalytically active, which was shown in decreasing of concentration of pollutant. Under UV radiation after 4 h of reaction the concentration of 2,5-dihydroxybenzoic acid solution decreased more than 40 %. Under solar radiation, concentration decreased less than 10 %. Reactions under UV radiation were much faster than reactions under solar radiation. Temperature of reaction, substrates on which coatings were deposited and morphology of prepared coatings didn't significantly affect their photocatalytic efficiency.

**Keywords:** chemical bath deposition, coatings, morphology, photocatalytic activity, photocatalysts, zinc oxide

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO</b>	<b>2</b>
2.1. CINKOV OKSID	2
2.1.1. SLOJEVITI DVOSTRUKI HIDROKSIDI I HIDROKSIDNE SOLI	4
2.2. KEMIJSKO TALOŽENJE IZ OTOPINE	6
2.3. FOTOKATALIZA	9
2.3.1. FOTOKATALIZATORI	9
2.3.2. FOTOKATALITIČKO DJELOVANJE CINKOVOG OKSIDA	10
2.4. METODE KARAKTERIZACIJE	13
2.4.1. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA	13
2.4.2. UV/VIS SPEKTROSKOPIJA	15
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	<b>16</b>
3.1. MATERIJALI	16
3.2. PRIPREMA ZnO PREVLAKA	17
3.3. ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI ZnO PREVLAKA	20
3.4. KARAKTERIZACIJA	22
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b>	<b>23</b>
4.1. MORFOLOGIJA PREVLAKA	23
4.2. REZULTATI ISPITIVANJA FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI	27
4.3. ODREĐIVANJE KINETIKE FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE ONEČIŠĆIVALA	34
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	<b>38</b>
<b>6. POPIS SIMBOLA</b>	<b>39</b>
<b>7. LITERATURA</b>	<b>40</b>
<b>8. ŽIVOTOPIS</b>	<b>42</b>

## 1. UVOD

Razvojem industrije dolazi do povećanja zagađenja okoliša, a velike količine organskih komponenti u zagađivalima čine ozbiljan problem u borbi za zaštitu okoliša. Velike količine organskih i otrovnih zagađivača iz zraka i tla dolaze do vodenih tokova. Uz to, posebno velik problem su i industrijske otpadne vode nastale upotrebom vode u proizvodnim procesima. Kemijski spojevi kao što su halogenirani ugljikovodici, policiklički aromatski ugljikovodici, razni pesticidi te farmaceutici samo su neki koji privlače sve veću pozornost. Njihova sve veća prisutnost i akumuliranje u okolišu zahtijevaju razvijanje novih metoda za njihovo suzbijanje.

Za obradu otpadnih voda razvijeni su napredni oksidacijski procesi koji mogu biti kemijski, električni, mehanički ili fotokemijski. Fotokemijski procesi su procesi potaknuti zračenjem, a u njih spadaju i fotokatalitički procesi. Fotokatalitičke reakcije su katalitičke reakcije koje uključuju apsorpciju svjetlosti od strane katalizatora. Kao katalizatori, najdjelotvorniji su metalni oksidi. Najčešće se koristi  $\text{TiO}_2$ , no sve veći značaj pridodaje se  $\text{ZnO}$ .  $\text{ZnO}$  se smatra dobrim izborom kao fotokatalizator zbog svoje stabilnosti, djelotvornosti i netoksičnosti. Također, ima jednako široku zabranjenu vrpču kao i  $\text{TiO}_2$  pa je očekivana i jednaka fotokatalitička djelotvornost, no  $\text{ZnO}$  je jeftiniji pa je njegova upotreba ekonomičnija.

Zbog navedenog, cilj ovog rada je ispitati fotokatalitičku aktivnost prevlaka  $\text{ZnO}$  na različitim podlogama (predmetna stakalca i staklena mrežica) sintetiziranih metodom kemijskog taloženja iz otopine cinkovog acetata u metanolu. Prati se promjena koncentracija otopine 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline u reaktoru s fotokatalizatorom  $\text{ZnO}$  tijekom vremena, pri čemu je sustav izložen djelovanju UV ili sunčeve lampe.



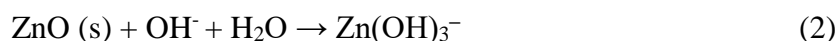
## 2. OPĆI DIO

### 2.1. CINKOV OKSID

Cinkov oksid anorganski je spoj koji se pri sobnoj temperaturi nalazi u obliku bijelog praha. Netopljiv je u vodi dok se otapa u kiselinama i lužinama odnosno ima amfoteran karakter. Otapanjem cinkovog oksida u kiselinama nastaju cink-soli: <sup>1</sup>



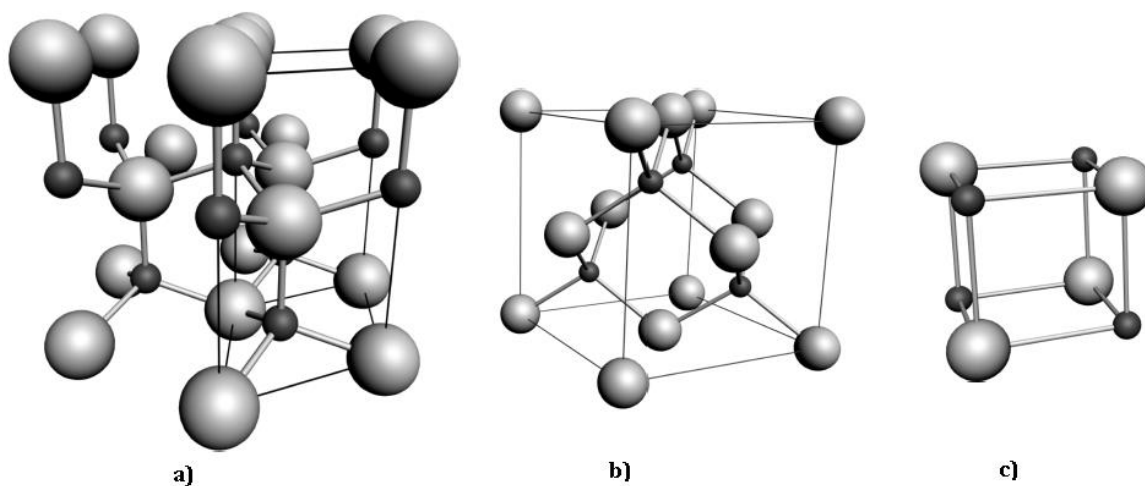
Otapanjem cinkovog oksida u lužinama nastaju hidroksocinkat-ioni: <sup>1</sup>



ili



ZnO može kristalizirati u tri strukture prikazane na Slici 1. Najčešća struktura u kojoj se nalazi je heksagonalna vurcitna struktura, stabilna pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Druga struktura je kubična sfaleritna struktura koja je stabilna samo pri rastu na kubičnim podlogama. Kubična struktura kamene soli je metastabilna faza koja se stvara pri tlakovima oko 10 GPa.<sup>2</sup>



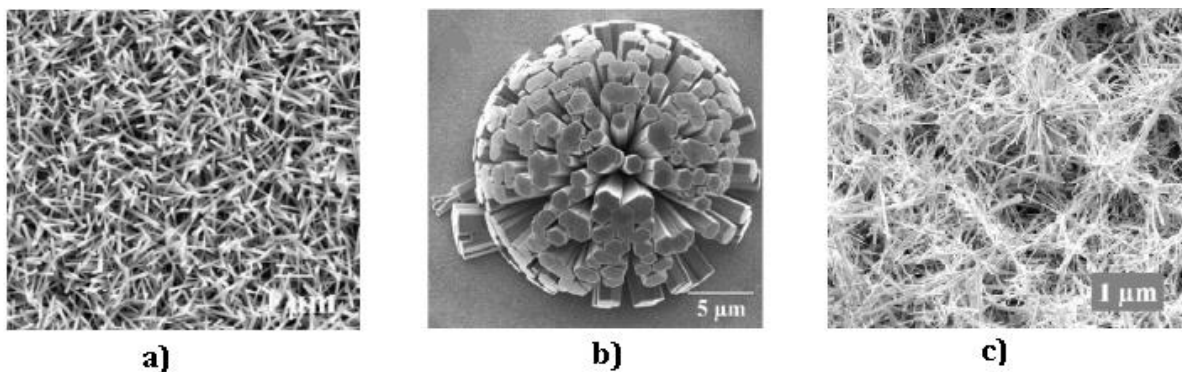
Slika 1. Kristalne strukture ZnO: <sup>3</sup> a) heksagonska vurcitna struktura

b) kubična sfaleritna struktura

c) kubična struktura kamene soli

Cinkov oksid najvažniji je tehnički spoj cinka. Zbog dobrih optičkih svojstava koristi se kao bijeli pokrivni pigment u proizvodnji boja i lakova. Najveći potrošač ZnO je industrija gume gdje se koristi za pospješenje vulkanizacije, za povećanje toplinske vodljivosti gume te kao zaštita od djelovanja UV zračenja.<sup>4</sup> Pri sobnoj temperaturi cinkov oksid je poluvodič sa širokom zabranjenom vrpcom od 3,37 eV te velikom veznom energijom eksitona od 60 meV. Zbog tih karakteristika prikladan je za upotrebu u raznim optoelektričnim i piezoelektričnim uređajima, sensorima, solarnim ćelijama, tranzistorima i sličnim uređajima. Uz primjenu u elektronici, koristi se još i kao katalizator, u kremama za zaštitu od Sunca, za dezinfekciju vode, kao anti-tumorski agent, kao antivirusno sredstvo, kao sredstvo za degradaciju onečišćujućih tvari i još mnogo toga.<sup>5</sup>

Sintezom cinkovog oksida na određenoj podlozi, ovisno o uvjetima sinteze, kristali formiraju različite strukture. Te strukture mogu biti jednodimenzionalne (1D) kao na primjer iglice (Slika 2, a), vrpce, krugovi i slično, dvodimenzionalne (2D) kao listovi ili polukugle (Slika 2, b) te trodimenzionalne (3D) kao cvjetovi ili razgranate strukture (Slika 2, c).<sup>6</sup>



Slika 2. SEM snimke formacija ZnO kristala:<sup>5</sup> a) igličasta struktura (1D)

b) struktura polukugle (2D)

c) razgranata struktura (3D)

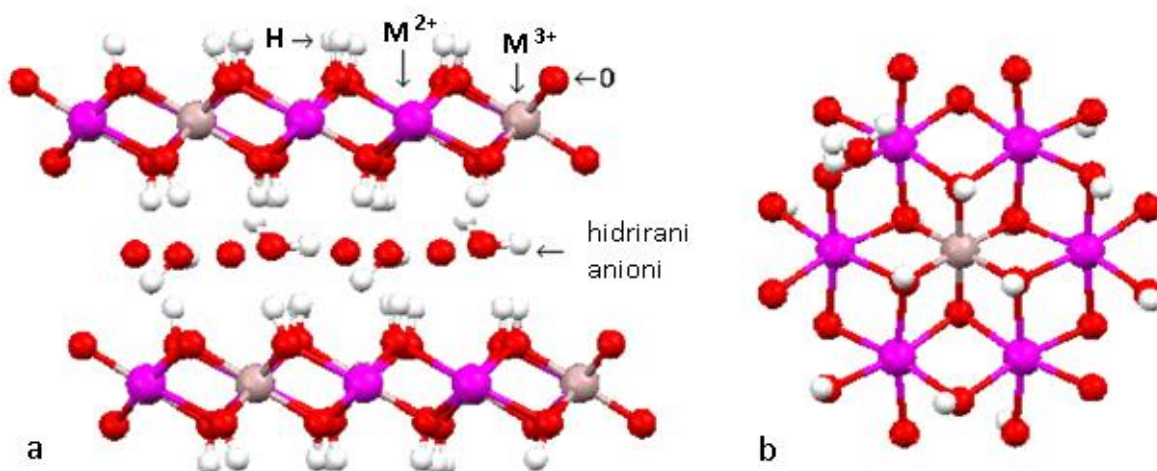
Jedan od uvjeta koji utječu na formiranje struktura je nanašanje cinkovog oksida na podlogu. ZnO je vrlo zahvalan materijal te postoje mnogobrojni načini njegovog nanašanja. Neke od metoda su: sol-gel metoda, radiofrekventno raspršivanje, nanošenje pulsirajućim laserom, piroliza raspršivanjem, kemijsko taloženje iz otopine, kemijsko taloženje iz parne faze, elektrokemijsko taloženje te brojne druge.<sup>5</sup> U ovom radu korištena je metoda kemijskog taloženja cinkovog oksida iz otopine cinkovog acetata dihidrata u metanolu.

### 2.1.1. SLOJEVITI DVOSTRUKI HIDROKSIDI I HIDROKSIDNE SOLI

Slojevite tvorevine posebne su vrste spojeva u kojima su kristali građeni slaganjem dvodimenzionalnih jedinica, zajedno povezanih slabim silama. Važnost slojevitih struktura temelji se na njihovoj sposobnosti da zadrže kemijsku vrstu s električnim nabojem kompatibilnim onome kojeg ima sloj. Na temelju njihovih električnih naboja, slojevite strukture mogu se podijeliti na: <sup>7</sup>

- negativno nabijene slojeve (halkogenidi prijelaznih metala ili neki minerali gline; sposobni razmjenjivati katione)
- pozitivno nabijene slojeve (slojeviti dvostruki hidroksidi i hidroksidne soli; stabilizirani u prisutnosti aniona)
- neutralne slojeve (grafit i slojeviti hidroksidi)

Veze u slojevima su kovalentne, dok se slojevi drže slabim interakcijama kao što su van der Waalsove sile za neutralne slojeve ili elektrostatskim silama za nabijene slojeve. Struktura slojevitih dvostrukih hidroksida i slojevitih hidroksidnih soli nalik je strukturi brucita. Ta struktura može bit podvrgnuta promjenama sastava s blagim strukturnim modifikacijama. Kao rezultat nastaju slojeviti dvostruki hidroksidi koji mogu biti prikazani općom formulom  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$  gdje su  $M^{2+}$  i  $M^{3+}$  metalni kationi, a A je protu-ion s nabojem m- (Slika 3.). Nadalje, izomorfnom promjenom kationa u slojevima ili zamjenom dijela hidroksidnih grupa prikladnim anionima ili molekulama vode nastaju slojevite hidroksidne soli s općom formulom  $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$  gdje je  $M^{2+}$  metalni kation, a  $A^{m-}$  protu-ion. <sup>7</sup>



Slika 3. Shematski prikaz strukture slojevitih dvostrukih hidroksida: a) pogled sa strane  
b) pogled odozgo<sup>7</sup>

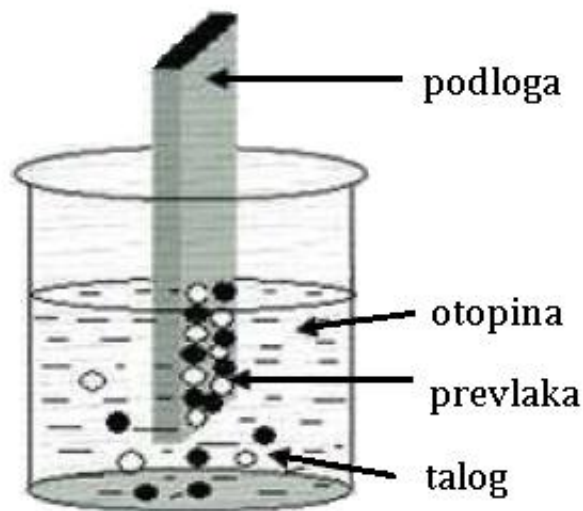
Cinkove hidroksidne soli važan su materijal za industrijsku i znanstvenu primjenu, Tako primjerice cinkov hidroksisulfat ima primjenu u pigmentima i gnojivima, a cinkov hidroksinitrat primjenjuje se kao katalizator u reakcijama esterifikacije te kao anion-izmjenjivački materijal. Uz navedeno, cinkove hidroksidne soli koriste se kao prekursor za pripravu cinkovog oksida.<sup>8</sup>

Prilikom nanašanja sloja prevlake na podlogu iz otopine cinkovog acetata dihidrata u metanolu ne dolazi do izravnog nastajanja ZnO već se na površini podloge stvaraju slojeviti dvostruki hidroksidi i hidroksidne soli. ZnO nastaje termalnom obradom ovih slojeva, odnosno njihovom termalnom degradacijom. Cinkov hidroksiacetat kalciniranjem pri visokim temperaturama prelazi u nanokristale cinkovog oksida uz prisutnost intermedijarnih kristalnih faza i otpuštanjem plinovitih produkata (CO<sub>2</sub>, octena kiselina, aceton, acetanhidrid).<sup>8</sup>

## 2.2. KEMIJSKO TALOŽENJE IZ OTOPINE

Kemijsko taloženje iz otopine kemijska je metoda nanošenja anorganskih prevlaka na podlogu. Prve prevlake ovom metodom pripravljene su 1884. godine te je metoda dugo vremena bila ograničena samo na PbS i PbSe. Razvitkom metode tijekom vremena došlo je do njene primjene u području solarne energije.<sup>9</sup>

Prevlake se ovom metodom dobivaju uranjanjem čvrste podloge u otopinu (Slika 4.). Potrebno je odrediti optimalno vrijeme koje je potrebno za njihovo nastajanje.

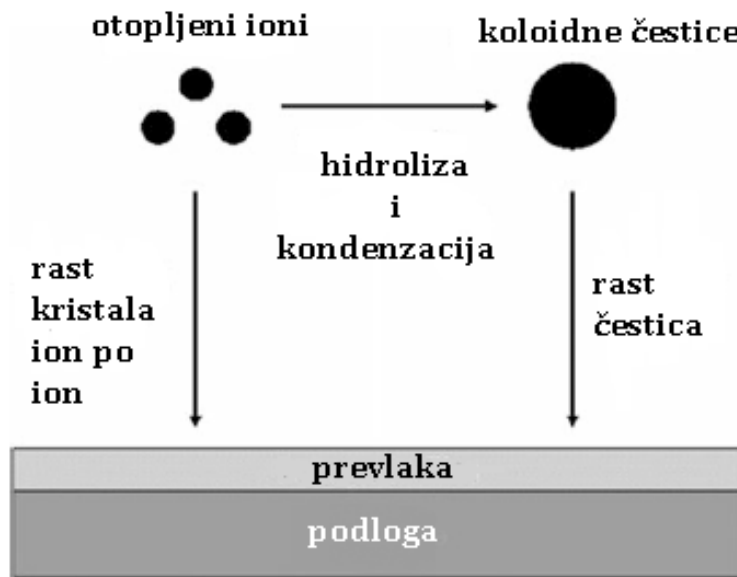


Slika 4. Slikoviti prikaz kemijskog taloženja iz otopine<sup>10</sup>

Postoje dva mehanizma stvaranja prevlaka ovom metodom (Slika 5.):<sup>11</sup>

- otopljeni ioni mogu se vezati za podlogu mehanizmom rasta ion po ion, u tom slučaju heterogena nukleacija na samoj površini podloge vodi do usmjerenog rasta jezgri anorganske faze na podlozi
- u otopini se hidrolizom i kondenzacijskim reakcijama mogu stvoriti koloidne čestice koje se potom za podlogu vežu elektrostatskim ili van der Waalsovima silama, nukleacija se u ovom slučaju odvija u otopini te je homogena

U stvarnim uvjetima dolazi do usporednog rasta kristala pomoću oba mehanizma.



Slika 5. Prikaz mehanizama rasta kristala kemijskim taloženjem iz otopine<sup>11</sup>

Kemijsko taloženje iz otopine ima brojne prednosti nad ostalim metodama, a neke od njih su:<sup>9</sup>

- jednostavnost i efektivnost
- mogućnost nanošenja višekomponentnih prevlaka u širokom stehiometrijskom spektru
- primjena pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku
- lako nanašanje prevlaka na veće površine podloga
- ekonomičnost
- mala potrošnja materijala
- lako kontroliranje debljine, stupnja nanašanja prevlake ili kvalitete kristala optimiranjem parametara koji utječu na rast prevlaka (npr. pH, temperature, koncentracije otopine)

Uz brojne prednosti, metoda ima i nedostatak koji je ponovljivost nastalih prevlaka, no uz pažljivo optimiranje i kontroliranje parametara rasta prevlaka postiže se dovoljna ponovljivost.

Na nastajanje prevlaka metodom kemijskog taloženja iz otopine utječu sljedeći parametri:<sup>9</sup>

- temperatura otopine

Povišenjem temperature povećava se disocijacija kompleksa te se također povećava kinetička energija molekula što vodi do bolje interakcije između iona.

- priroda i koncentracija tvari koja se nanosi

O prirodi tvari ovisi sastav i kinetika rasta prevlaka. Koncentracija otopine utječe na stupanj nanošenja i debljinu prevlaka, a oni se povećavaju povećanjem koncentracije.

- pH otopine

Povećanjem pH otopine dolazi do povećanja stabilnosti metalnog kompleksa tj. smanjen je broj iona. To dovodi do smanjenja brzine reakcije što rezultira većom debljinom prevlake.

- vrijeme nanošenja

Rast prevlaka dobre kvalitete zahtjeva sporiji proces nanošenja tj. duže vrijeme nanošenja.

- priroda podloge

Priroda podloge utječe na kinetiku reakcije i adheziju nanosene prevlake

## 2.3. FOTOKATALIZA

Fotokataliza je zanimljivo rješenje za ekološko zbrinjavanje zagađenja jer koristi obnovljivu solarnu energiju za pokretanje oksidacijskih i redukcijskih procesa odgovornih za uklanjanje štetnih i otrovnih organskih komponenata te mikroorganizama iz vode, ali i iz ostalih medija.<sup>12</sup> S vremenom dolazi do sve većeg razvoja i zanimanja za fotokatalitičke procese. Sama fotokataliza može se definirati kao promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima odnosno fotokatalizatorima.<sup>13</sup>

### 2.3.1. FOTOKATALIZATORI

Fotokatalizatori su tvari koje, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluju u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti.<sup>13</sup> Poželjne karakteristike dobrog fotokatalizatora su:<sup>14</sup>

- prikladna širina zabranjene vrpce
- odgovarajuća morfologija
- velika aktivna površina
- stabilnost
- mogućnost višekratne upotrebe
- kemijska i biološka inertnost
- otpornost na koroziju
- netopljivost u vodi
- prihvatljiva cijena

Najčešće korišteni fotokatalizatori su metalni oksidi kao što su primjerice titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ), cinkov oksid ( $\text{ZnO}$ ), željezov (III) oksid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), cirkonijev dioksid ( $\text{ZrO}_2$ ), te oksidi volframa, tantala, cerija i kositra. Metalni oksidi imaju gore navedene karakteristike te apsorbiraju svjetlost čime se inducira razdvajanje naboja odnosno stvaranje pozitivnih šupljina koje oksidiraju organske tvari. Metalni oksidi prikladni su i zbog svoje biokompatibilnosti, izvanredne stabilnosti u raznim uvjetima te sposobnosti za generiranjem nosača naboja kada ih se simulira svjetlom s dovoljnom količinom energije. Za dobru fotokatalitičku djelotvornost bitna je povoljna kombinacija elektronske strukture, svojstva apsorpcije svjetla, karakteristika prijenosa naboja i pobuđenog stanja metalnog oksida.<sup>14</sup>



Elektronska strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca i prazna vodljiva vrpca, a one su odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energijske nivoe, tj. zabranjenom zonom. Djelotvornost fotokatalizatora određena je apsorpcijom svjetla tj. fotona koji pobuđuju elektrone ( $e^-$ ) u valentnoj vrpci. Oni potom prelaze u vodljivu vrpcu generirajući tako šupljine ( $h^+$ ) u valentnoj vrpci te time iniciraju fotoredoks reakcije. Tijekom tipičnog fotokatalitičkog procesa događaju se dvije različite reakcije:<sup>12</sup>

1. reakcija oksidacije – potaknuta foto-induciranim šupljinama
2. reakcija redukcije - potaknuta foto-induciranim elektronima

### 2.3.2. FOTOKATALITIČKO DJELOVANJE CINKOVOG OKSIDA

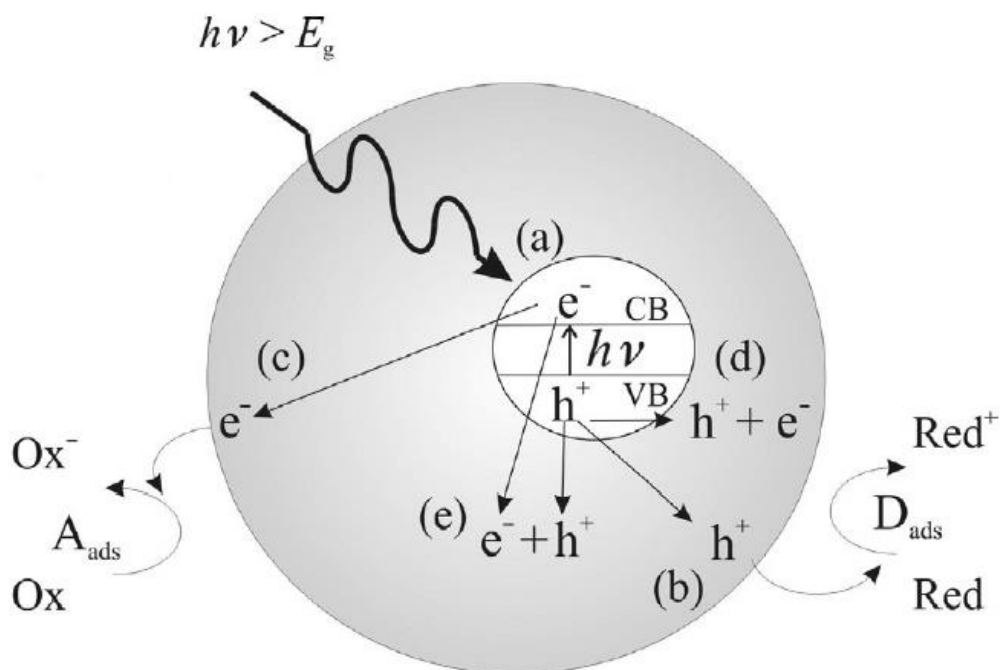
U fotokatalitičkim procesima najkorišteniji fotokatalizator bio je  $TiO_2$ , no s vremenom  $ZnO$  privlači sve veću pozornost zbog svoje visoke fotokatalitičke aktivnosti.  $ZnO$  ima jednako široku zabranjenu vrpcu kao i  $TiO_2$  pa je očekivana i jednaka fotokatalitička djelotvornost.

Fotokataliza se odvija kada se fotokatalizator, u ovom slučaju  $ZnO$ , izloži djelovanju fotona energije  $h\nu$ , jednake ili veće od energije zabranjene vrpce. Apsorpcijom energije fotona inicira se odvajanje naboja. Elektron iz valentne vrpce pobuđuje se u vodljivu vrpcu ( $e_{CB}^-$ ). Usporedno se generiraju slobodna mjesta ili šupljine u valentnoj vrpci ( $h_{VB}^+$ ) (Slika 6, a):



Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i šupljine mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini fotokatalizatora ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica. Može doći i do rekombinacije na površini (Slika 6, d) ili unutar poluvodiča (Slika 6, e) koja je neželjen proces jer se apsorbirana energija rasipa u obliku topline:





Slika 6. Čestica fotokatalizatora i procesi koji se događaju u njoj: <sup>13</sup>

- a) nastajanje para elektron-šupljina
- b) oksidacija adsorbirane molekule
- c) redukcija adsorbirane molekule
- d) rekombinacija na površini čestice
- e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice

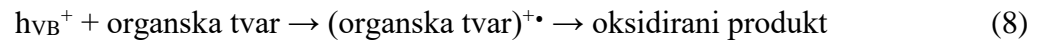
Adsorbirani kisik na površini katalizatora može biti reduciran elektronima pri čemu dolazi do stvaranja superoksidnih radikala (Slika 6, c):



Uz to, adsorbirana voda može biti oksidirana šupljinama stvarajući hidroksilne radikale (Slika 6, b):<sup>13</sup>



Nastali radikali smatraju se odgovornima za oksidaciju velike većine organskih tvari zbog njihovog velikog redoks potencijala (2,8 V). Adsorbirane organske molekule mogu biti i izravno oksidirane šupljinama te tako inicirati oksidacijski proces.<sup>15</sup>

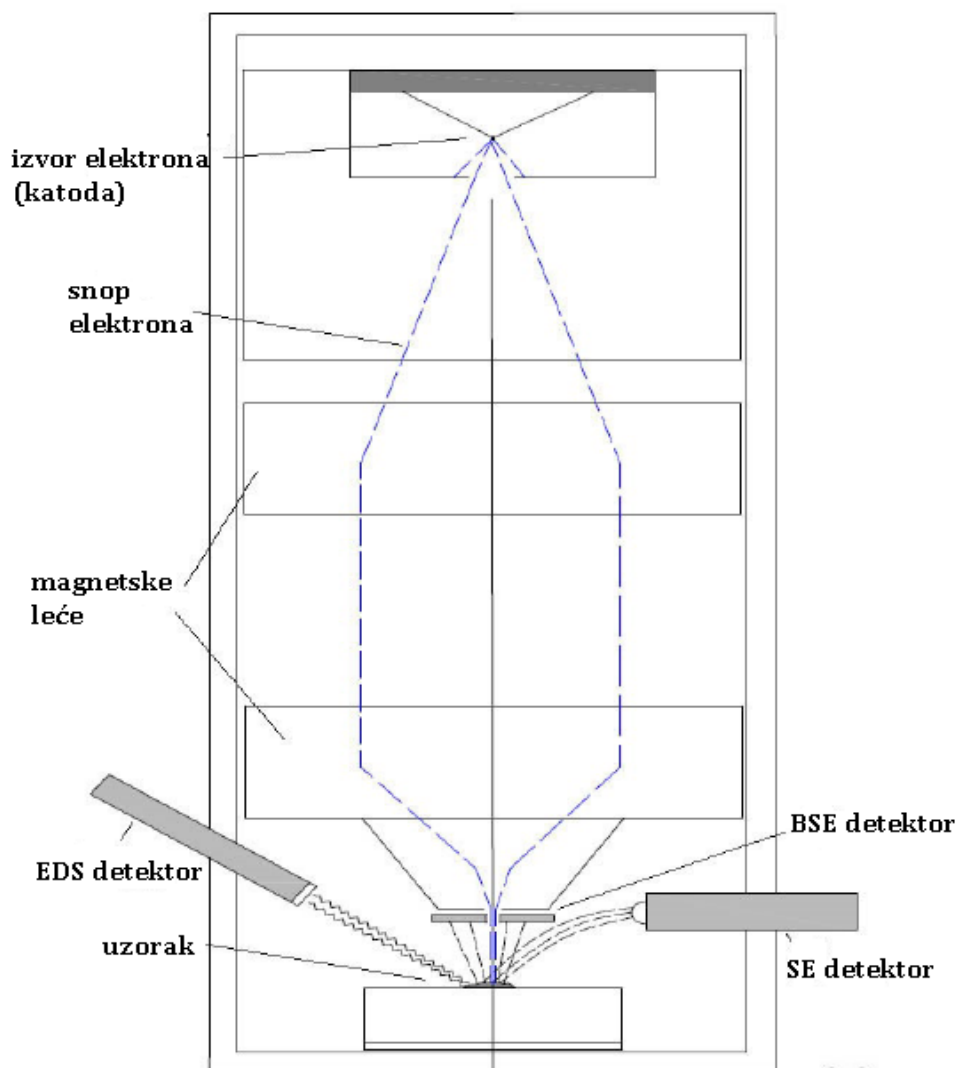


U razgradnji organskih spojeva hidroksilni radikal je primarni oksidans dok kisik u velikoj koncentraciji može spriječiti rekombinaciju parova elektron-šupljina. U slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije konačni produkti su CO<sub>2</sub> i voda.<sup>13</sup>

## 2.4. METODE KARAKTERIZACIJE

Karakterizacija materijala podrazumijeva određivanje svojstava tog materijala koja određuju područje njegove primjene, ali i definiraju kvalitetu. Za karakterizaciju materijala danas se koriste brojne metode, a u ovom radu korištene su pretražna elektronska mikroskopija i UV/Vis spektroskopija.

### 2.4.1. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA



Slika 7. Shema osnovnih elemenata pretražnog elektronskog mikroskopa<sup>16</sup>

Pretražna elektronska mikroskopija koristi se za karakterizaciju površine materijala. Princip rada ovakvog mikroskopa temelji se na vrlo preciznom skeniranju površine ispitivanog uzorka fokusiranim snopom elektrona. Shema osnovnih elemenata uređaja

prikazana je na Slici 7. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa. Izvor elektrona je katoda, a elektroni se ubrzavaju na putu između katode i anode koje se nalaze pod visokim naponom. Pomoću magnetskih leća, elektroni se fokusiraju i usmjeravaju. Komora se za vrijeme rada nalazi pod niskim ili visokim vakuumom. Na površini uzorka prilikom udara elektrona događaju se razni efekti koji se koriste za dobivanje slike i provođenje analize. Uzorci za analizu moraju biti stabilni u vakuumu, a prije analize potrebno ih je nepariti slojem metala u neparivaču kako bi imali dobru električnu vodljivost odnosno kako bi se izbjeglo nakupljanje naboja na površini uzorka.<sup>17</sup> Pretražni elektronski mikroskop može koristiti tri tipa detektora:<sup>16</sup>

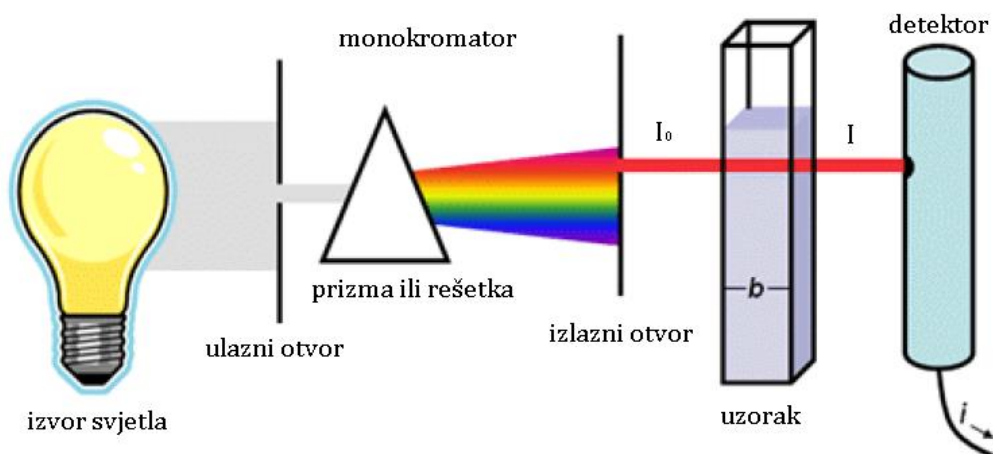
- detektor sekundarnih elektrona (SE eng. Secondary electron)  
Detektiraju se elektroni izbijeni iz elektronskog omotača atoma uzorka prilikom sudara elektrona snopa i uzorka. Ti elektroni se nazivaju sekundarni elektroni. Ovaj detektor pogodan je za proučavanje morfologije.
- detektor povratnog raspršenja (BSE eng. Back scatter electron)  
Detektiraju se elektroni koji se odbijaju natrag prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji grade uzorak. Ovaj detektor koristi se za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzoraka.
- energijsko disperzivni spektrometar (EDS eng. Energy dispersive spectrometer)  
Detektira se energija rendgenskog zračenja nastalog popunjavanjem praznog mjesta, nastalog izbijanjem elektrona iz elektronskog omotača atoma elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Ovaj detektor koristi se za određivanje kemijskog sastava uzorka na temelju rendgenskog zračenja koje emitira uzorak pod elektronskim snopom mikroskopa.

## 2.4.2. UV/VIS SPEKTROSKOPIJA

UV/Vis spektroskopija instrumentalna je metoda koja kao medij koristi ultraljubičasti (200 – 400 nm) i vidljivi (400 – 800 nm) dio spektra elektromagnetskog zračenja. Spektrofotometar mjeri intenzitet svjetlosti koja je prošla kroz uzorak koji se analizira ( $I$ ) i uspoređuje ga s intenzitetom upadnog svjetla ( $I_0$ ). Organske komponente apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra. Koncentracija analizirane tvari određuje se preko Beer-Lambertovog zakona. Zakon govori da je apsorbancija jednaka:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot L \quad (9)$$

gdje je  $A$  apsorbancija,  $I$  intenzitet zrake nakon prolaska kroz uzorak,  $I_0$  intenzitet upadne zrake,  $\varepsilon$  molarni apsorpcijski koeficijent ( $\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $c$  koncentracija uzorka ( $\text{mol L}^{-1}$ ), a  $L$  duljina uzorka kroz koji prolazi svjetlost (cm).<sup>18</sup>



Slika 8. Shematski prikaz spektrofotometra<sup>19</sup>

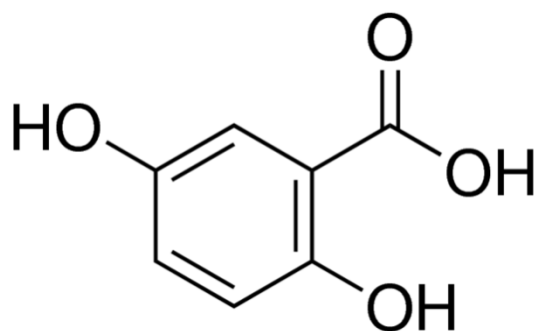
### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu korištene su kemikalije nabrojane u Tablici 1.:

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija

Naziv	Kemijska formula	<i>Mr</i>	Proizvođač
cinkov acetat dihidrat	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2 H_2O$	219,51	Sigma-Aldrich
metanol	$CH_3OH$	32,04	Alkaloid Ad Skopje
2,5-dihidroksibenzojeva kiselina	$C_7H_6O_4$	154,12	Sigma-Aldrich
destilirana voda	$H_2O$	18,02	



Slika 9. Strukturna formula 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline<sup>20</sup>

### 3.2. PRIPREMA ZnO PREVLAKA

Za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti cinkovog oksida sintetizirane su prevlake metodom kemijskog nanošenja iz otopine na predmetna stakalca te na staklenu mrežicu. Korišteni uzorci prikazani su u Tablici 2.

Tablica 2. Pripremljeni uzorci fotokatalizatora ZnO i njihovi parametri sinteze

Uzorak	Podloga	$c(\text{ZnAc}) / \text{mol dm}^{-3}$
A	Predmetno stakalce	0,15
B		
D		
E		
FK3		
FK6		0,15
M	Staklena mrežica	0,15

Prilikom provedbe eksperimentalnog dijela korišteni su uzorci A, B, D i E koji su pripremljeni u vrhu izrade rada za Rektorovu nagradu<sup>21</sup> te arhivski uzorci FK3 i FK6<sup>22</sup>.

Za uzorke A, B, D, E, FK6 te M pripremljena je 0,15 mol dm<sup>-3</sup> otopina cinkovog acetata dihidrata u 300 ml metanola. Za uzorak FK3 pripremljena je 0,50 mol dm<sup>-3</sup> otopina cinkovog acetata dihidrata u 300 ml metanola. Otopina je miješana 15 minuta na magnetskoj miješalici. Predmetna stakalca oprana su detergentom i osušena. Nakon toga, uronjena su stajala u otopini 41 h u sušioniku na 55 °C. Kao reaktor za sintezu prevlaka kemijskim taloženjem iz otopine poslužile su plastične posude s dobrim brtvljenjem kako ne bi došlo do hlapljenja otapala. Uzorci A i B razlikuju se po mjestu sinteze u sušioniku, a D i E po datumu

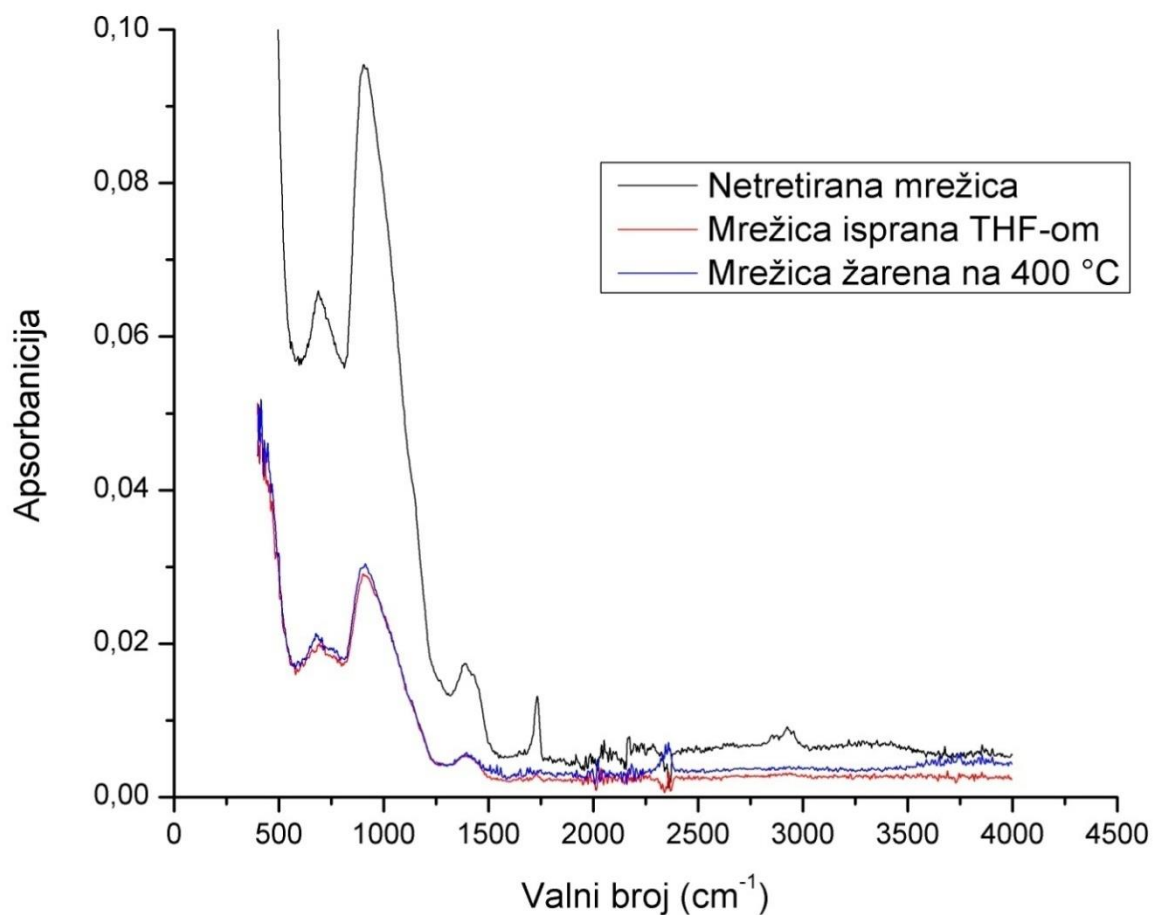


priprave, čime je bila ispitana ponovljivost dobivanja prevlaka. Utvrđeno je da rezultati sinteze ovise o položaju reaktora u sušioniku, ali ponavljanje na istom položaju (D, E) dalo je razmjerno ujednačene rezultate.<sup>21</sup> Nakon sinteze, uzorci su isprani etanolom kako bi se uklonila onečišćenja te su držani 1 h u sušioniku. Potom su žareni u peći 2 h na 400 °C kako bi došlo do nastajanja cinkovog oksida iz prethodno nastalih slojevitih cinkovih hidroksida.



Slika 10. Prevlake cinkovog oksida na predmetnim stakalcima

Za sintezu uzoraka M, staklena mrežica prvo je izrezana na dimenziju prikladnu za fotoreaktor. Potom je mrežica stavljena na žarenje u peć 2 h na 400 °C. Naime, ovaj način je utvrđen kao najučinkovitiji za uklanjanje apretura s površine mrežice. Na slici 11. vidimo rezultate FTIR analize netretirane mrežice, mrežice isprane tetrahidrofuranom (THF-om) te mrežice žarene na 400 °C. Vidljivo je da su vrpce karakteristične za organske skupine u području valnih brojeva od 1500 do 2500  $\text{cm}^{-1}$  najmanje vidljive baš nakon žarenja, a mrežica nije ostala kruta kao nakon ispiranja s THF-om..



Slika 11. FTIR spektar netretirane staklene mrežice, staklene mrežice isprane THF-om i staklene mrežice žarene na 400 °C

Tako pripremljene mrežice uronjene su u metanolnu otopinu cinkovog acetata dihidrata 41 h u sušioniku pri 55 °C, jednako kako je opisano za pločice, te je naknadna obrada (sušenje, žarenje na 400 °C) bila jednaka.



Slika 12. Prevlaka cinkovog oksida na staklenoj mrežici

### 3.3. ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI ZnO PREVLAKA

Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih prevlaka ZnO na pločicama i mrežici ispitana je u fotoreaktoru. Aparatura za provedbu reakcije prikazana je na Slici 13.



Slika 13. Aparatura za provedbu određivanja fotokatalitičke aktivnosti ZnO sa sunčevom lampom

Aparatura se sastoji od fotoreaktora odnosno protočnog pločastog reaktora. Iznad reaktora smješten je izvor svjetlosti koji jednoliko osvjetljava cijelu reaktorsku površinu. Ovisno o potrebi ispitivanja, korištena je UV lampa ili sunčeva lampa. Za cirkulaciju reakcijske smjese korištena je peristaltička pumpa spojena na reaktor. Zadani volumni protok pumpe je  $30 \text{ ml min}^{-1}$ . Podloge s imobiliziranim fotokatalizatorom smještene su na dno reaktora, 3 cm ispod izvora svjetlosti. Kao modelno onečišćivalo koristilo se  $100 \text{ ml } 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$  otopine 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline. Provedene su reakcije u trajanju od 4 h i 12 h. Popis uzoraka fotokatalizatora i uvjeta provedenih reakcija prikazani su u Tablici 3.

Prilikom provođenja reakcije u trajanju od 4 h, uzorci radne otopine uzimani su na početku reakcije, trenutak prije paljenja lampe. Nakon toga uzimani su tijekom naredna 2 sata svakih 30 minuta te preostala 2 sata svakih sat vremena. Također, uzorak je uziman i 30 minuta prije paljenja lampe kako bi se ispitalo dolazi li do promjene koncentracije otopine uslijed adsorpcije na fotokatalizator te dolazi li do reakcije prilikom paljenja lampe tj. prilikom osvjetljavanja reaktorskog prostora. Prilikom provođenja reakcije u trajanju od 24 h, uzorci radne otopine uzimani su svaka 2 h.

Uzorci su karakterizirani na UV/Vis spektrofotometru gdje je određivana koncentracija 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline. Određivana je apsorbancija pri 320 nm jer se na toj vrijednosti nalazi apsorpcijski maksimum 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline. Koncentracija je dobivena proračunom iz baždarnog pravca. Za dobivanje baždarnog pravca korištene su otopine 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline koncentracija 0,05, 0,10, 0,15, 0,20 i 0,25 mmol dm<sup>-3</sup>.

Tablica 3. Prikaz uzoraka i karakteristika provedenih ispitivanja

Izvor zračenja \ Trajanje reakcije	4 h			24 h
	Sunčeva lampa	A	D	FK3
B		E	M	
UV lampa	FK3	FK6	M	

### **3.4. KARAKTERIZACIJA**

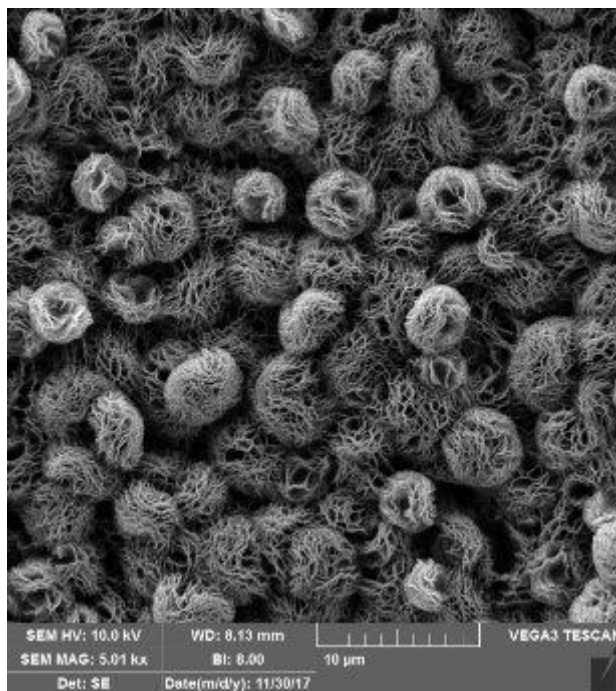
Karakterizacija prevlaka prije i nakon izlaganja djelovanju sunčevog tj. UV zračenja provedena je pretražnom elektronskom mikroskopijom na uređaju TescanVega III Easyprobe s volframovom žarnom niti pri ubrzavajućem naponu od 10 kV, a uzorci su prethodno napareni vodljivim slojem zlata i paladija.

Promjena koncentracije 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline tijekom procesa fotokatalize praćena je na spektrofotometru Lambda 35, Perkin Elmer, dvozračnim s monokromatorom, optičkom refleksijskom mrežicom, valnim područjem od 190 - 1100 nm, dva izvora zračenja i dva detektora.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

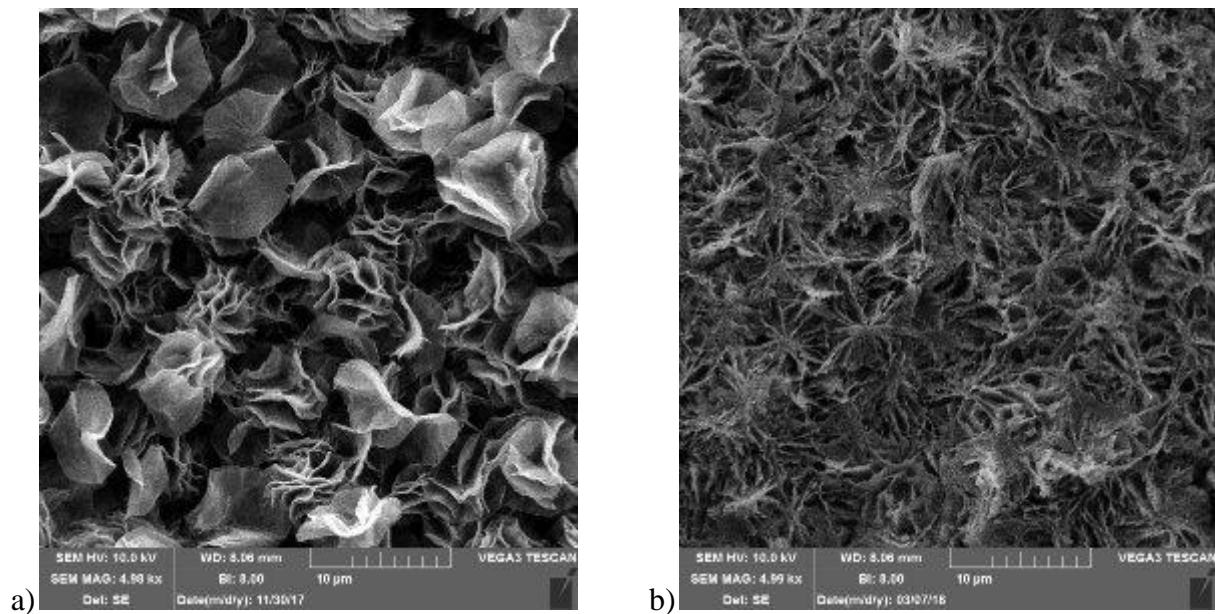
### 4.1. MORFOLOGIJA PREVLAKA

Analizom pretražnim elektronskim mikroskopom utvrđeno je da sintetizirane ZnO prevlake imaju slojevitu, listićavu strukturu, nalik na cvjetiče (Slika 14.), karakterističnu za slojevite cinkove hidrokside.

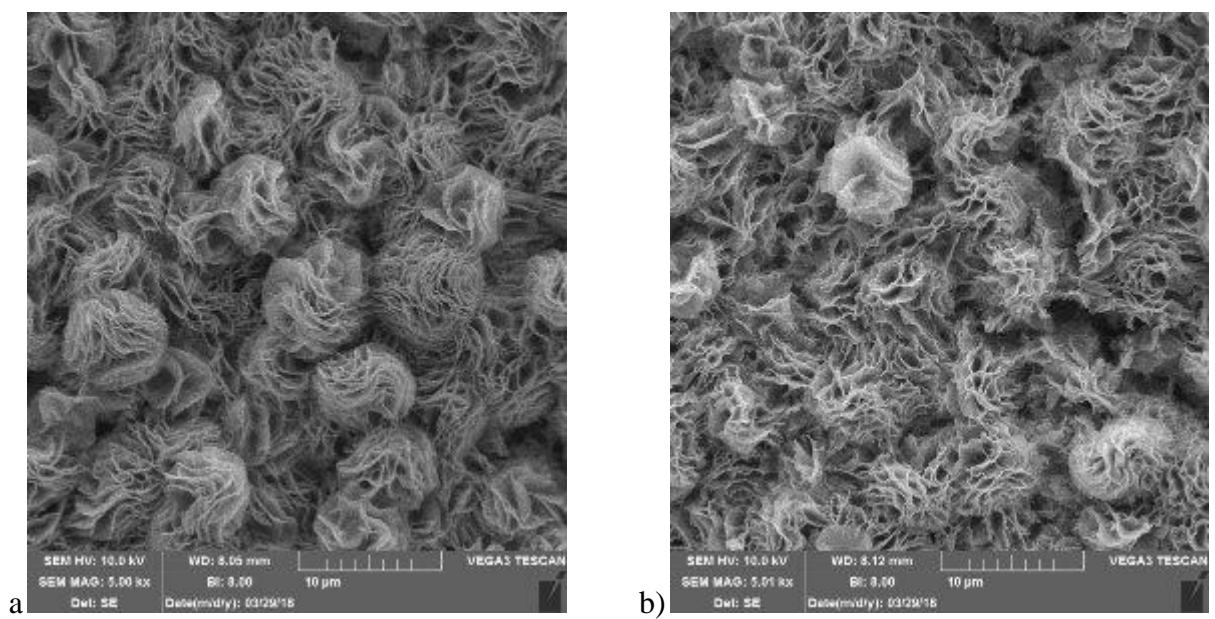


Slika 14. SEM snimka uzorka C, povećanje 5000 ×

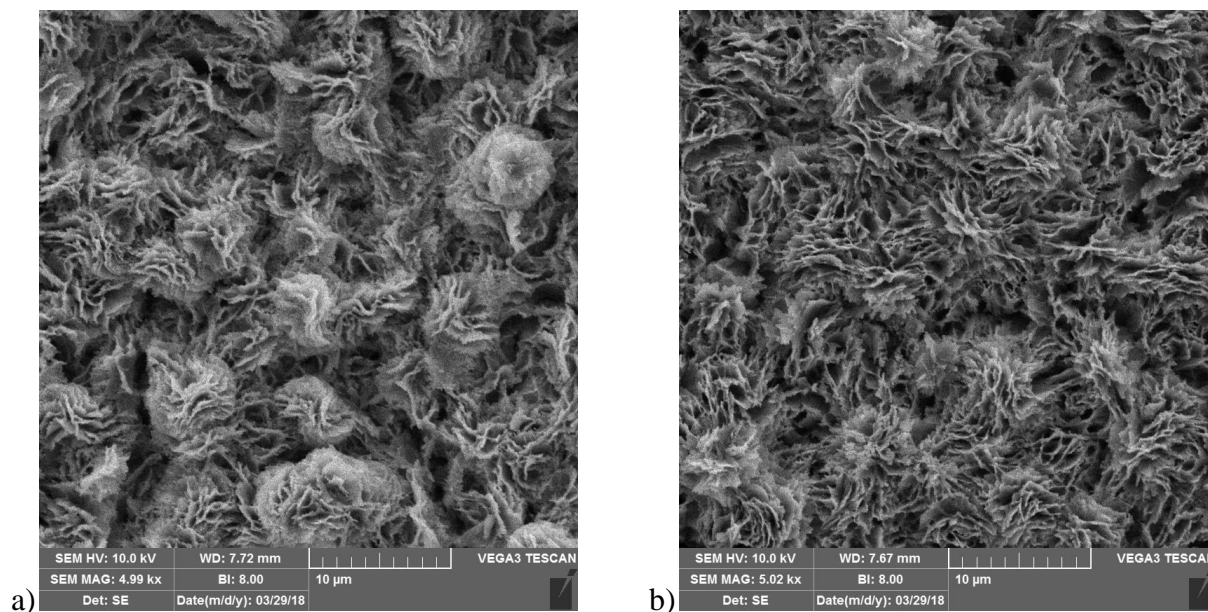
Na slikama 15, 16 i 17 prikazano je kako provedba reakcije ili samo cirkuliranje otopine utječe na morfologiju. Tako je vidljivo da povećanjem broja ciklusa reakcija provedenih na jednoj prevlaci dolazi do djelomičnog uništavanja cvjetičaste strukture na površini. Isto se događa i povećanjem vremena cirkuliranja otopine preko prevlaka. Dolazi do zbijanja cvjetića, morfologija postaje neuredna i šupljikava uslijed strujanja otopine.



Slika 15. SEM snimke uzorka A, povećanje 5000 ×: a) prije provedbe fotokatalitičke reakcije, b) nakon provedbe 10 ciklusa fotokatalitičkih reakcija

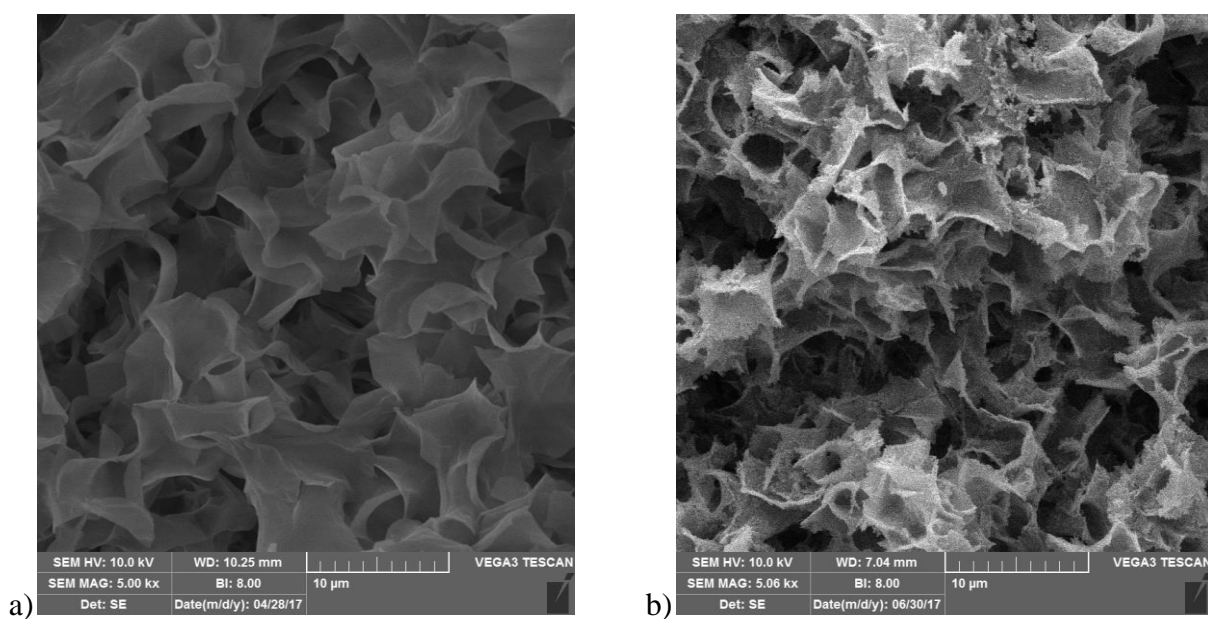


Slika 16. SEM snimke uzorka E, povećanje 5000 ×: a) nakon 2 h cirkuliranja otopine, b) nakon 4 h cirkuliranja otopine



Slika 17. SEM snimke, povećanje 5000 ×: a) uzorak B, proveden jedan ciklus reakcije, b) uzorak E, provedena dva ciklusa reakcija

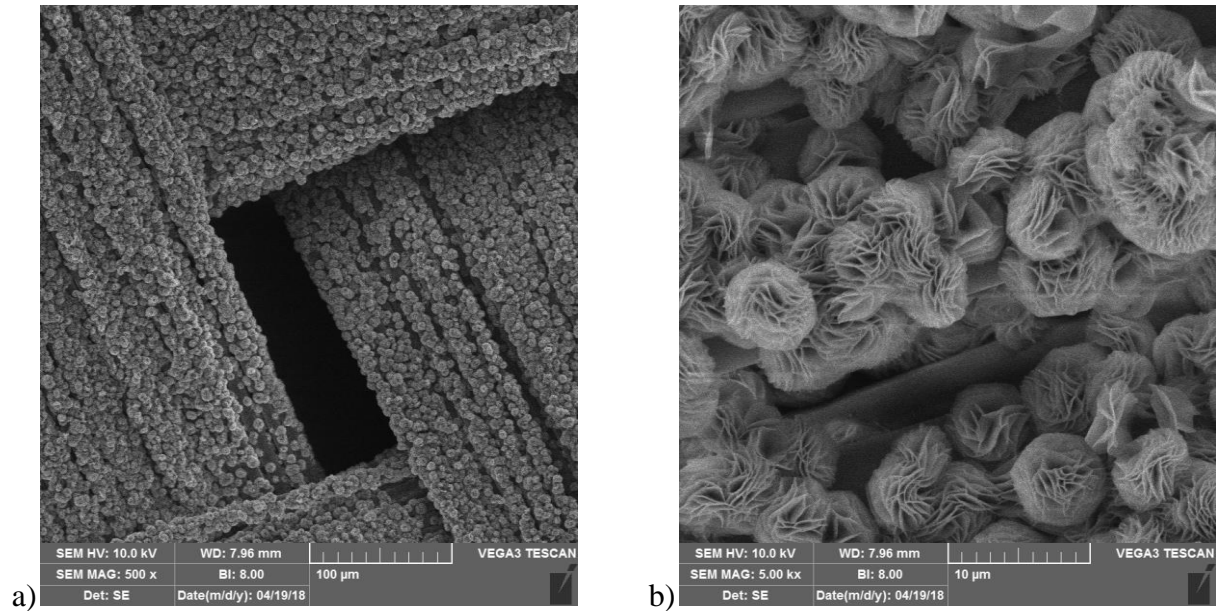
Analizom uzorka FK3 utvrđeno je da on ima nešto drugačiju morfologiju od ostalih uzoraka (Slika 18.). Također je nastala slojevita struktura, no ne nalik na cvjetiče nego na listiće. Provedbom reakcije dolazi do njenog uništenja, listići postaju porozni uslijed odnošenja materijala.



Slika 18. SEM snimke uzorka FK3, povećanje 5000 ×: a) prije provedbe fotokatalitičke reakcije, b) nakon provedbe fotokatalitičke reakcije



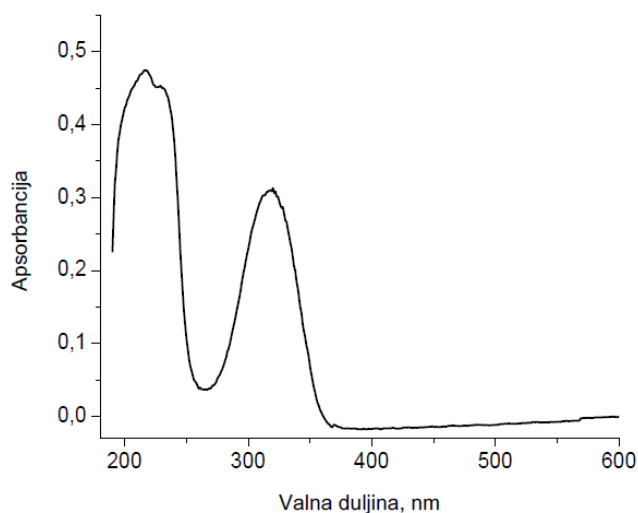
Uzorci sintetizirani na staklenoj mrežici također imaju slojevitu cvjetićastu strukturu (Slika 19.). Na SEM snimkama vidljiva je vlaknasta struktura mrežice te šupljine u samom tkanju mrežice. Vidljivo je kako je došlo do taloženja ZnO oko vlakana, no nije došlo do popunjavanja samih šupljina u mrežici.



Slika 19. SEM snimke uzorka M: a) povećanje 500 ×, b) povećanje 5000 ×

## 4.2. REZULTATI ISPITIVANJA FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI

Uzorci uzimani tijekom fotokatalitičke razgradnje onečišćivala pod utjecajem sunčevog ili UV zračenja analizirani su UV/Vis spektrofotometrom. Određena je apsorbancija otopina pri valnoj duljini od 320 nm jer se na toj duljini nalazi apsorpcijski maksimum 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline (Slika 20).

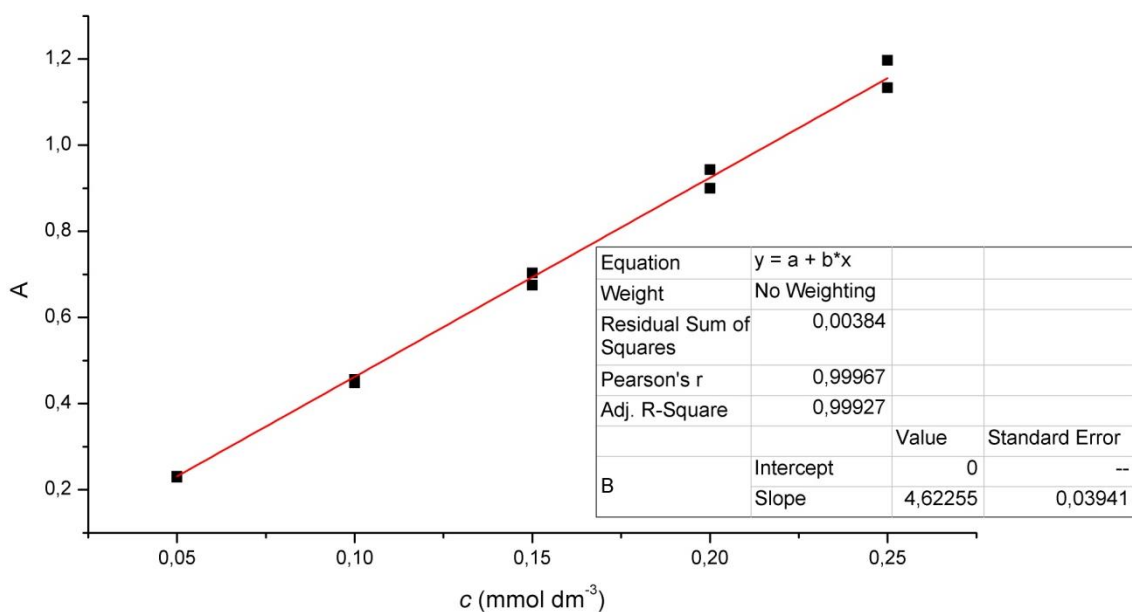


Slika 20. Apsorpcijski spektar 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline<sup>21</sup>

Za proračun točne koncentracije 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline (2,5-DHBA) u uzorku korišten je baždarni pravac (Slika 21.). Iz dobivenog nagiba pravca i izmjerene apsorbancije izračunata je koncentracija prema formuli:

$$c_{2,5\text{-DHBA}} = \frac{1}{\text{nagib pravca}} \cdot A_{320 \text{ nm}} \quad (10)$$

Dobiveni rezultati ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti prikazani su u tablicama 4 – 7 i na slikama 22 – 26.



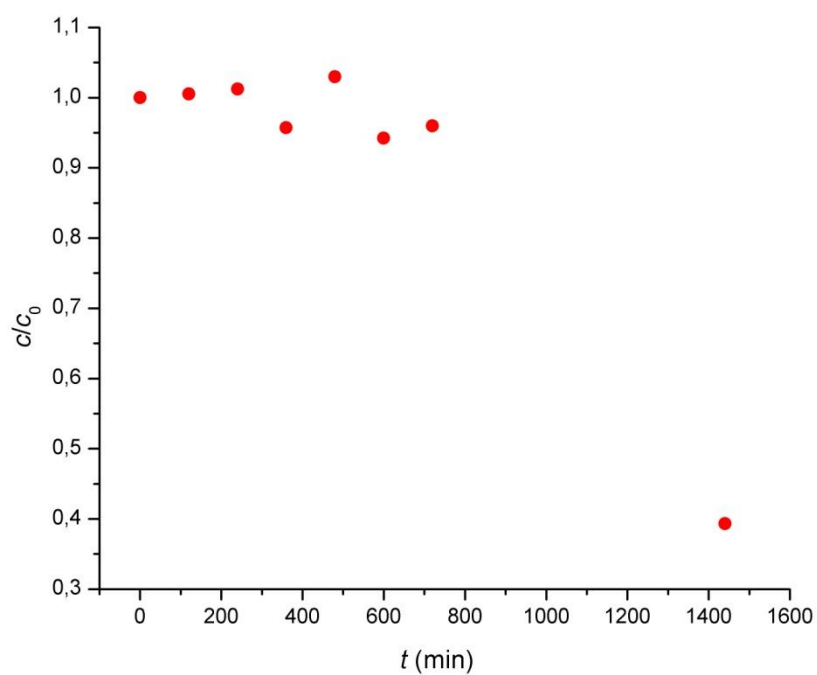
Slika 21. Primjer baždarnog pravca za 2,5-dihidroksibenzojevu kiselinu

Tablica 4. Rezultati ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti ZnO prevlaka na predmetnom stakalcu (uzorak B) pod sunčevom lampom u trajanju od 4 h

$t$ , min	$A_{320 \text{ nm}}$	$c$ , mmol dm <sup>-3</sup>	$c/c_0$
-30	0,790	0,176	0,971
0	0,814	0,181	1,000
30	0,817	0,182	1,004
60	0,803	0,179	0,986
90	0,781	0,174	0,959
120	0,782	0,174	0,961
180	0,760	0,169	0,934
240	0,739	0,165	0,908

Tablica 5. Rezultati ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti ZnO prevlaka na predmetnom stakalcu (uzorak B) pod sunčevom lampom u trajanju od 24 h

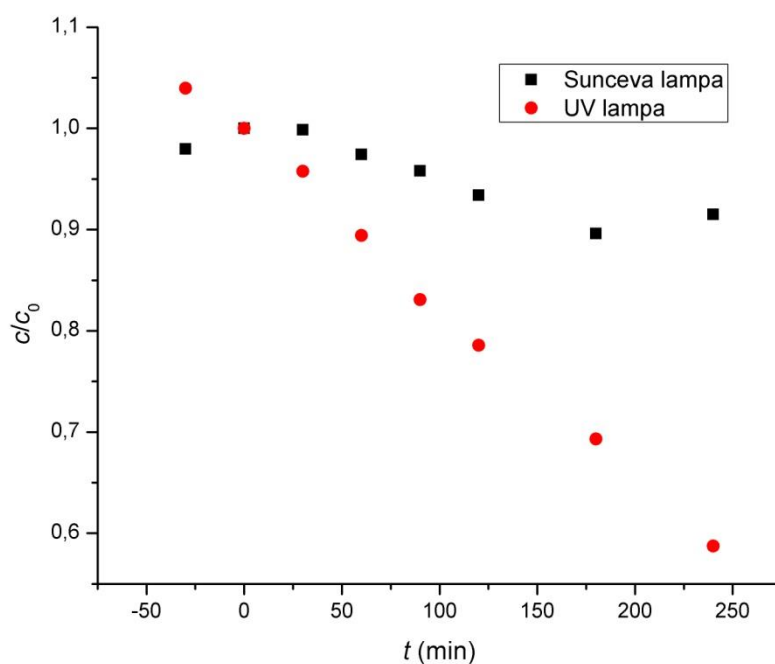
$t$ , min	$A_{320\text{ nm}}$	$c$ , mmol $\text{dm}^{-3}$	$c/c_0$
0	0,745	0,198	1,000
120	0,749	0,199	1,005
240	0,754	0,200	1,012
360	0,713	0,189	0,957
480	0,767	0,204	1,030
600	0,702	0,186	0,942
720	0,715	0,190	0,960
1440	0,293	0,078	0,393



Slika 22. Grafički prikaz smanjenja koncentracije 2,5-DHBA u ovisnosti o vremenu za sustav s prevlakom ZnO na predmetnom stakalcu (uzorak B) pod utjecajem sunčeve lampe u trajanju od 24 h

Tablica 6. Rezultati ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti ZnO prevlaka na predmetnom stakalcu (uzorak FK3) pod UV lampom u trajanju od 4 h

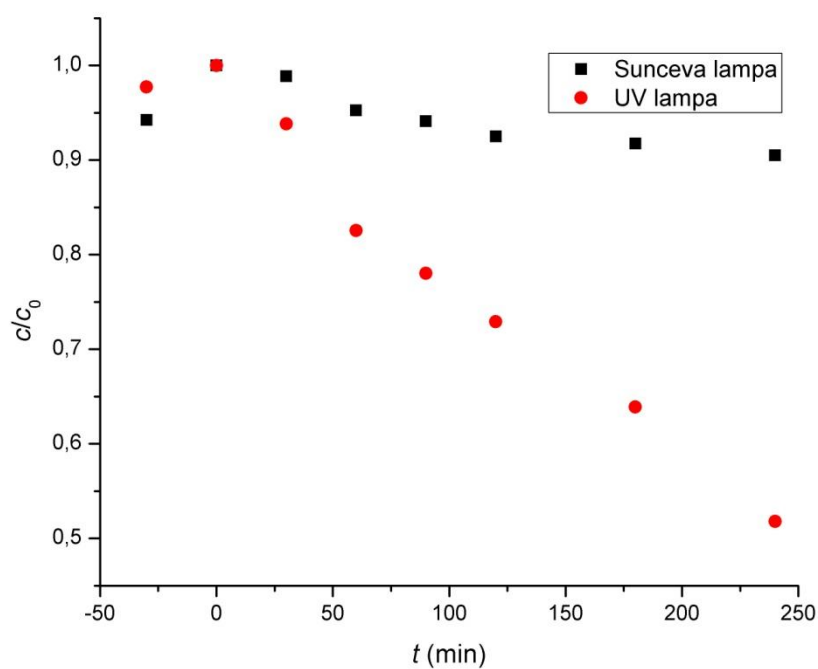
$t$ , min	$A_{320\text{ nm}}$	$c$ , mmol dm <sup>-3</sup>	$c/c_0$
-30	0,786	0,173	1,040
0	0,756	0,166	1,000
30	0,724	0,159	0,958
60	0,676	0,148	0,894
90	0,628	0,138	0,831
120	0,594	0,130	0,786
180	0,524	0,115	0,693
240	0,444	0,098	0,587



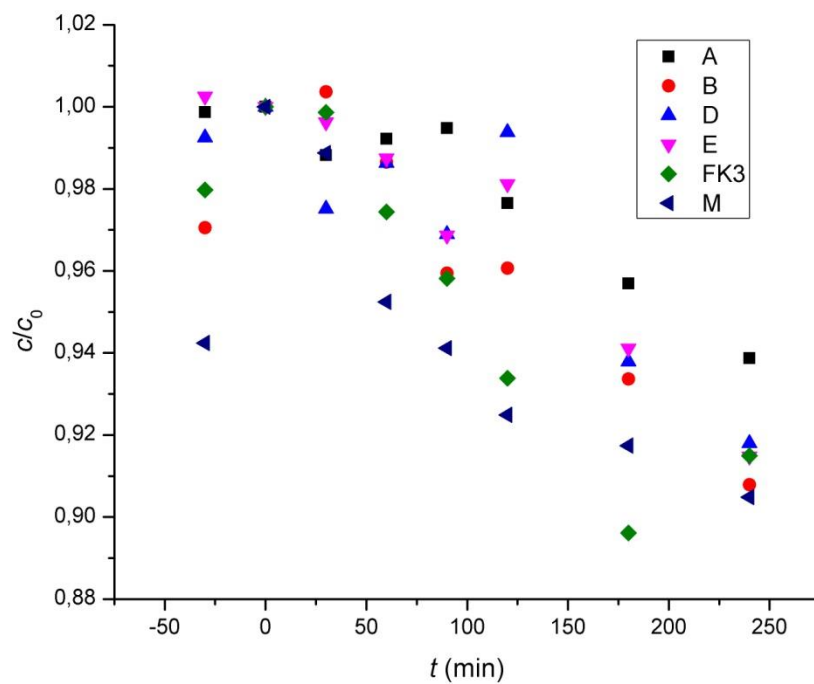
Slika 23. Grafički prikaz smanjenja koncentracije 2,5-DHBA u ovisnosti o vremenu za sustav s prevlakom ZnO na predmetnom stakalcu (uzorak FK3) pod utjecajem sunčeve i UV lampe u trajanju od 4 h

Tablica 7. Rezultati ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti ZnO prevlaka na staklenoj mrežici (uzorak M) pod sunčevom i UV lampom u trajanju od 4 h

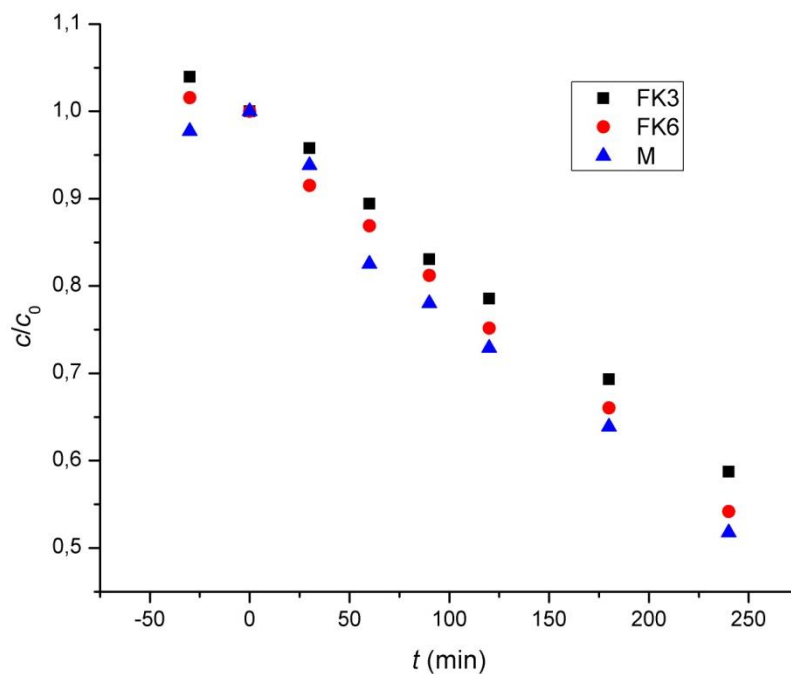
Sunčeva lampa				UV lampa			
$t$ , min	$A_{320\text{ nm}}$	$c$ , mmol dm <sup>-3</sup>	$c/c_0$	$t$ , min	$A_{320\text{ nm}}$	$c$ , mmol dm <sup>-3</sup>	$c/c_0$
-30	0,753	0,184	0,942	-30	0,823	0,194	0,977
0	0,799	0,195	1,000	0	0,842	0,198	1,000
30	0,790	0,193	0,989	30	0,790	0,186	0,938
60	0,761	0,186	0,952	60	0,695	0,164	0,825
90	0,752	0,184	0,941	90	0,657	0,155	0,780
120	0,739	0,181	0,925	120	0,614	0,145	0,729
180	0,733	0,179	0,917	180	0,538	0,127	0,639
240	0,723	0,177	0,905	240	0,436	0,103	0,518



Slika 24. Grafički prikaz smanjenja koncentracije 2,5-DHBA u ovisnosti o vremenu za sustav s prevlakom ZnO na staklenoj mrežici (uzorak M) pod utjecajem sunčeve i UV lampe u trajanju od 4 h



Slika 25. Grafički prikaz smanjenja koncentracije 2,5-DHBA u ovisnosti o vremenu za sustav s prevlakom ZnO za uzorke A, B, D, E, FK3 i M pod utjecajem sunčeve lampe u trajanju od 4 h



Slika 26. Grafički prikaz smanjenja koncentracije 2,5-DHBA u ovisnosti o vremenu za sustav s prevlakom ZnO za uzorke FK3, FK6 i M pod utjecajem UV lampe u trajanju od 4 h

Iz prikazanih rezultata vidljivo je da kod svih sustava dolazi do smanjenja koncentracije onečišćivala tj. otopine 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline.

U sustavima sa sunčevom lampom (Slika 25.) konverzija reakcija nakon 4 h iznosi manje od 10 % (6,13 – 9,51%). Nakon 24 h, fotokatalitička reakcija razgradnje u takvom sustavu postigne konverziju od 60 %. (Slika 22.)

U sustavima s UV lampom te brojke su značajno veće zbog veće koncentracije pogodnog UV zračenja koje poboljšava fotokatalitički učinak ZnO prevlaka. Iz tog razloga, fotokatalitičke reakcije već nakon 4 h postignu konverziju veću od 40 %. (Slika 26.)

Iz rezultata prikazanih na slikama 23 i 24 vidljivo je da nema utjecaja podloge na smanjenje koncentracije onečišćivala već da dolazi do vrlo sličnog ponašanja u oba sustava. Isto tako, iz slike 26 vidljivo je da ni drugačija morfologija sintetiziranih prevlaka ZnO ni vrsta podloge ne utječe značajno na tijek reakcije jer uzorci FK3 i M daju iste rezultate kao i preostali uzorci.

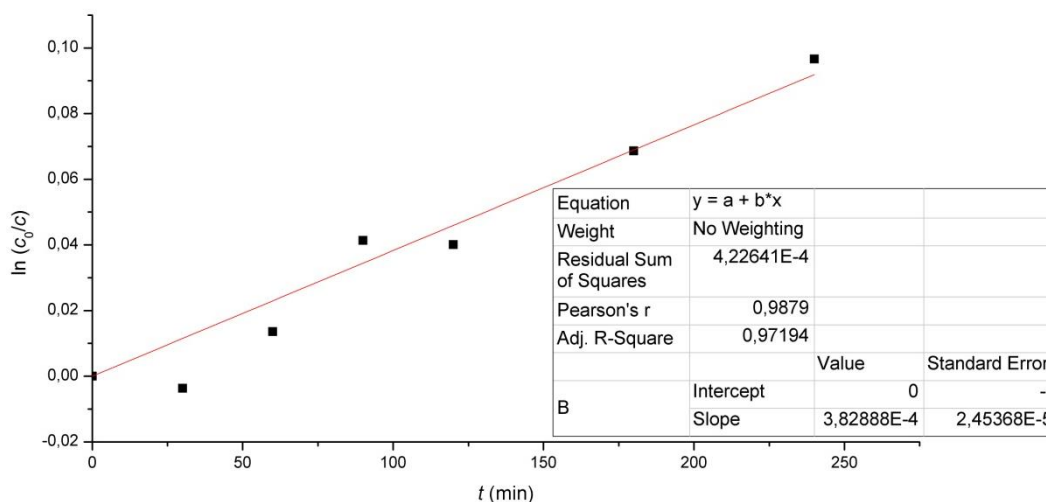


### 4.3. ODREĐIVANJE KINETIKE FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE ONEČIŠĆIVALA

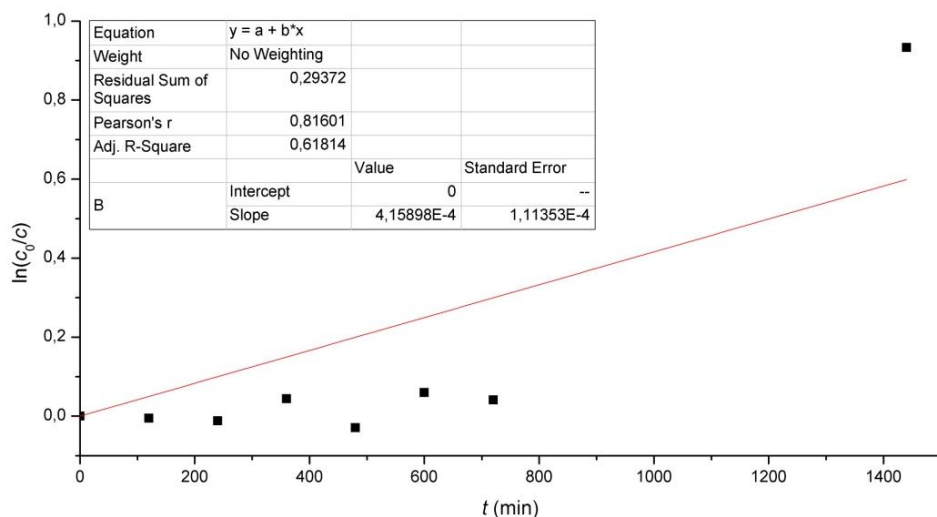
Kako bi se odredila kinetika fotokatalitičke reakcije razgradnje onečišćivala 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline pri izlaganju sunčevoj ili UV lampi uz ZnO kao fotokatalizator, dobiveni rezultati prikazani su grafički kao ovisnost  $\ln(c_0/c)$  o vremenu. Dobiveni prikaz odgovara kinetici prvog reda, a konstanta brzine reakcije određuje se iz nagiba dobivenog pravca, provučenog kroz ishodište. Pravac opisuje izraz:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k \cdot t \quad (11)$$

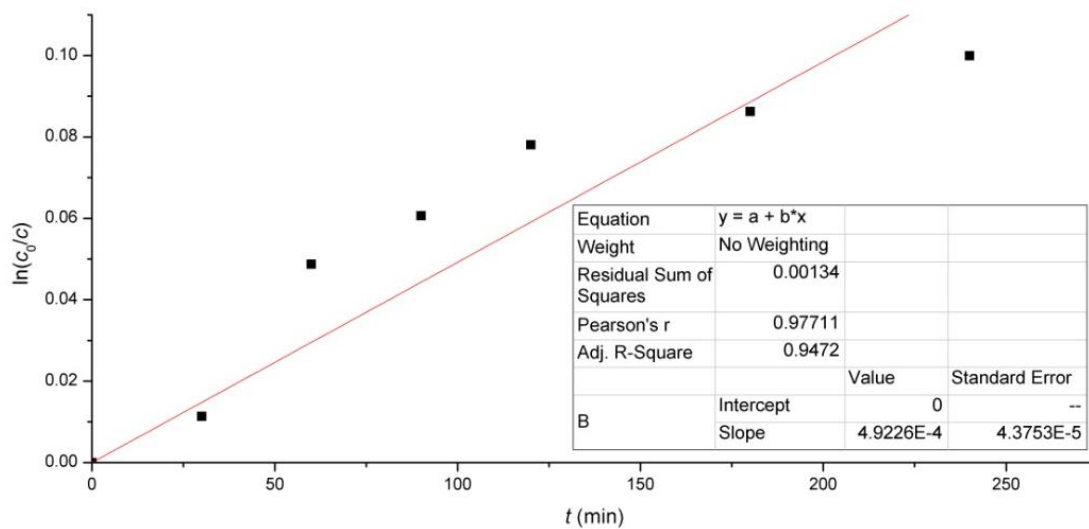
Rezultati se grafički nalaze prikazani na slikama 27- 31. te u tablicama 8 i 9.



Slika 27. Kinetika razgradnje za uzorak B, reakcija provedena 4 h pod sunčevom lampom s fotokatalizatorom ZnO sintetiziranim na predmetnom stakalcu



Slika 28. Kinetika razgradnje za uzorak B, reakcija provođena 24 h pod sunčevom lampom s fotokatalizatorom ZnO sintetiziranim na predmetnom stakalcu

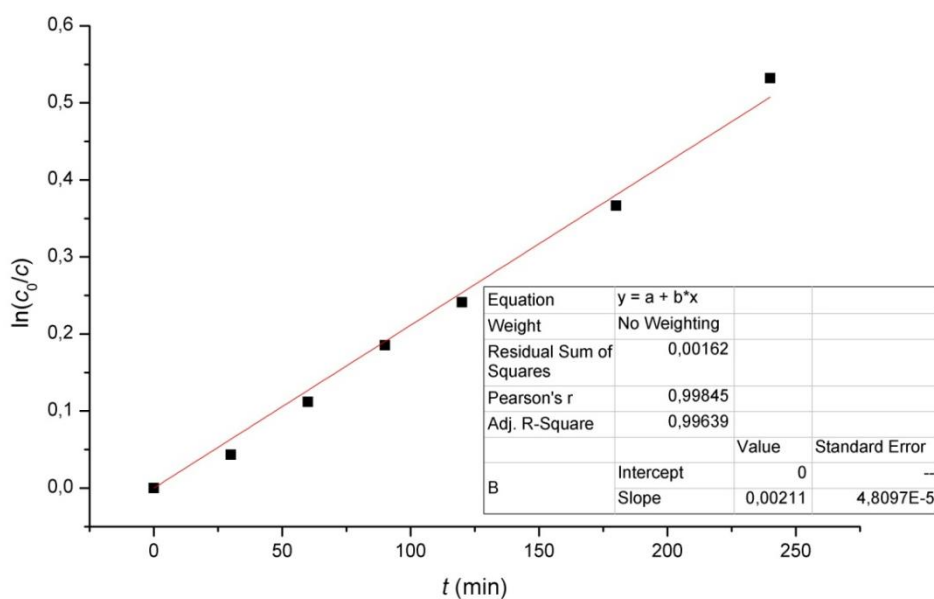


Slika 29. Kinetika razgradnje za uzorak M, reakcija provođena 4 h pod sunčevom lampom s fotokatalizatorom ZnO sintetiziranim na staklenoj mrežici

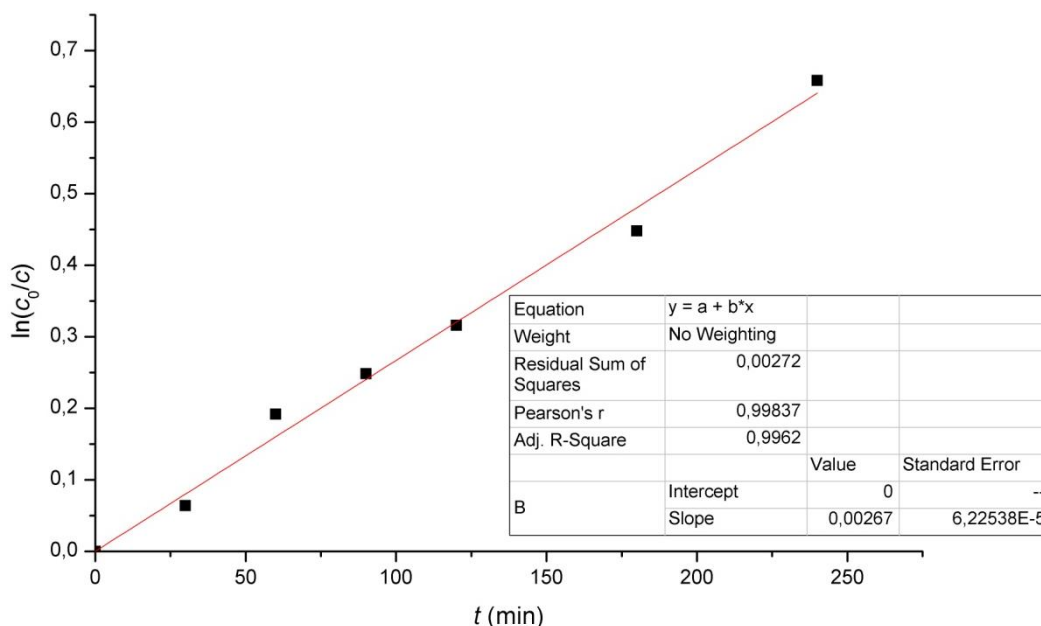
Tablica 8. Prikaz rezultata analize kinetike reakcija pod sunčevom lampom

Uzorak	Konstanta brzine reakcije, $\text{min}^{-1}$	$R^2$	Prosječna temperatura, $^{\circ}\text{C}$
A	$5,611 \cdot 10^{-4} \pm 3,553 \cdot 10^{-5}$	0,973	24,7
B	$3,829 \cdot 10^{-4} \pm 2,454 \cdot 10^{-5}$	0,972	23,9
B, 24 h	$4,159 \cdot 10^{-4} \pm 1,114 \cdot 10^{-4}$	0,618	24,3
D	$3,183 \cdot 10^{-4} \pm 4,518 \cdot 10^{-5}$	0,874	25,6
E	$3,275 \cdot 10^{-4} \pm 2,966 \cdot 10^{-5}$	0,945	26,0
FK3	$4,678 \cdot 10^{-4} \pm 4,647 \cdot 10^{-5}$	0,935	24,9
M	$4,923 \cdot 10^{-4} \pm 4,375 \cdot 10^{-5}$	0,947	26,9

Iz rezultata prikazanih u tablici 8 vidljivo je da konstante brzine reakcije za sve sustave podvrgnute zračenju sunčeve lampe imaju slične vrijednosti, ali i ne uvijek dobro poklapanje s mehanizmom reakcije prvog reda. Kod sustava koji je podvrgnut zračenju 24 h vidljivo je vrlo veliko odstupanje (manji  $R^2$ ) od eksperimentalnih vrijednosti. Isto tako, vidljivo je da različita morfologija fotokatalizatora, različite podloge na kojima je sintetiziran te variranje temperatura ne utječu primjetno na kinetiku ove fotokatalitičke reakcije – veće je rasipanje vrijednosti konstanti za uzorke A, B, D i E.



Slika 30. Kinetika razgradnje za uzorak FK3, reakcija provedena 4 h pod UV lampom s fotokatalizatorom ZnO sintetiziranim na predmetnom stakalcu



Slika 31. Kinetika razgradnje za uzorak M, reakcija provođena 4 h pod UV lampom s fotokatalizatorom ZnO sintetiziranim na staklenoj mrežici

Tablica 9. Prikaz rezultata analize kinetike reakcija pod UV lampom

Uzorak	Konstanta brzine reakcije, min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Prosječna temperatura, °C
FK3	$2,11 \cdot 10^{-3} \pm 4,810 \cdot 10^{-5}$	0,996	25,0
FK6	$2,44 \cdot 10^{-3} \pm 5,029 \cdot 10^{-5}$	0,997	25,5
M	$2,67 \cdot 10^{-3} \pm 6,225 \cdot 10^{-5}$	0,996	26,6

Rezultati dobiveni za sustave podvrgnute zračenju UV lampe pokazuju veću vrijednost konstante brzine reakcije nego što je to za sustave podvrgnute zračenju sunčeve lampe. Zbog visokih vrijednosti R<sup>2</sup> vidljivo je dobro slaganje s eksperimentalnim podacima, što je posljedica manjeg utjecaja šuma kod veće brzine reakcije pod djelovanjem UV zračenja. Također je vidljivo da ni u ovom slučaju različita morfologija fotokatalizatora ni podloga na kojoj je sintetiziran ne utječu na kinetiku reakcije. Male razlike u konstanti brzine reakcije mogu se pripisati promjeni temperature.

## 5. ZAKLJUČAK

Prevlake cinkovog oksida, na predmetnim stakalcima i staklenoj mrežici, sintetizirane su iz 0,15 i 0,50 mol dm<sup>-3</sup> otopine cinkovog acetata dihidrata u metanolu. Sinteza je provedena metodom kemijskog taloženja iz otopine u sušioniku pri 55 °C u trajanju od 41 h. Nastali slojeviti cinkovi hidroksidi potom su žareni na 400 °C 2 h. Dobivene prevlake korištene su kao fotokatalizator reakcije razgradnje 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline pri izlaganju zračenju sunčeve ili UV lampe. Analizom dobivenih rezultata provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- SEM analizom utvrđena je cvjetićasta morfologija na svim uzorcima pripremljenima iz 0,15 mol dm<sup>-3</sup> otopine, dok uzorak iz 0,50 mol dm<sup>-3</sup> otopine ima listićave strukture po površini.
- Nakon provedene reakcije SEM analizom utvrđeno je da strukture na površini postaju neurednije i poroznije uslijed strujanja otopine i odvijanja fotokatalitičke reakcije.
- Praćenjem tijeka fotokatalitičke reakcije i analizom uzoraka otopine UV/Vis spektrofotometrom utvrđeno je da s vremenom dolazi do smanjenja koncentracije onečišćivala tj. otopine 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline. Morfologija fotokatalizatora ni podloga na kojoj je on sintetiziran ne utječu na tijek reakcije. Reakcija fotokatalitičke razgradnje intenzivnija je u sustavima s UV lampom gdje je konverzija nakon 4 h iznad 40 %. U sustavima sa sunčevom lampom, konverzija nakon 4 h iznosi manje od 10 %.
- Analizom eksperimentalnih podataka utvrđeno je da se kinetika fotokatalitičke reakcije razgradnje onečišćivala može opisati kinetikom prvog reda. Konstanta brzine reakcije veća je u sustavima s UV lampom nego u onima sa sunčevom lampom. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da morfologija fotokatalizatora, vrsta podloge na kojoj je sintetiziran te temperatura pri kojoj se reakcija odvija ne utječu znatno na brzinu reakcije.

Iz svega navedenog, moguće je zaključiti da je ZnO djelotvoran fotokatalizator u reakciji razgradnje 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline, no veću djelotvornost ima u sustavima s UV lampom nego u sustavima sa sunčevom lampom.

## 6. POPIS SIMBOLA

$A$	Apsorbancija
$A_{320\text{ nm}}$	Apsorbancija pri valnoj duljini od 320 nm
$A^{m-}$	Protu-ion
$c$	Koncentracija, mol dm <sup>-3</sup>
$c_0$	Početna koncentracija, mol dm <sup>-3</sup>
$e_{CB-}$	Elektroni iz valentne vrpce
$h_{VB+}$	Šupljine u valentnoj vrpci
$h\cdot\nu$	Energija fotona
$I$	Intenzitet zrake nakon prolaska kroz uzorak
$I_0$	Intenzitet upadne zrake
$k$	Konstanta brzine reakcije, min <sup>-1</sup>
$L$	Duljina uzorka kroz koju prolazi svjetlost, cm
$M^{2+}, M^{3+}$	Metalni kationi
$m, n$	Cijeli broj
$R^2$	Koeficijent korelacije
$t$	Vrijeme, min
$\varepsilon$	Molarni apsorpcijski koeficijent, L cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>

## 7. LITERATURA

1. Filipović, I., Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija, II. dio, Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi*, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 1098 – 1100
2. Morkoç, H., Özgür, Ü., *Zinc oxide: Fundamentals, materials and device technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009., str. 1 – 2
3. Coleman, V. A., Jagadish, C., Chapter 1 – *Basic properties and applications of ZnO*, u: Jagadish, C., Pearton, S. (ur.), *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: Processing, properties, and applications*, Elsevier, Oxford – Amsterdam, 2006., str. 1-20
4. Lončarić Božić, A., *Tehnologije bojila i premaza*, Predavanja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
5. Manthina, V., Agrios, A. G., *Single-pot ZnO nanostructure synthesis by chemical bath deposition and their applications*, Nano-Structures & Nano-Objects 7, 2016., str. 1–11
6. Kołodziejczak-Radzimska, A., Jesionowski, T., *Zinc oxide—From synthesis to application: A review*, Materials, 7, 2014., str. 2833-2881
7. Arizaga, G. G. C., Satyanarayana, K. G., Wypych, F., *Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications*, Solid State Ionics, 178, 2007., str. 1143–1162
8. Moezzi, A., McDonagh, A., Dowd, A., Cortie, M., *Zinc hydroxyacetate and its transformation to nanocrystalline zinc oxide*, Inorganic Chem. 52, 2013., str. 95–102
9. Vedavathi, A., *Studies in thin films preparation and characterization of iron pyrite films by chemical bath deposition*, disertacija, Jawaharlal Nehru Technological University, Anantapuram, 2015., str. 41 – 49
10. More, P., Dhanayat, S., Gattu, K., Mahajan, S., Upadhye, D., Sharma, R., *Annealing effect on Cu<sub>2</sub>S thin films prepared by chemical bath deposition*, AIP Conference Proceedings 1728, 2016., 020489
11. De Guire, M. R., Bauermann, L. P., Parikh, H., Bill, J., Chapter 14 – *Chemical bath deposition*, u: Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., Payne, D. (ur.), *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*, Springer-Verlag, Beč, 2013., str. 319 – 337
12. Di Mauro, A., Fragalà, M. E., Privitera, V., Impellizzeri, G., *ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures*, Materials Science in Semiconductor Processing, 69, 2017., str. 44 - 51
13. Jović, F., Tomašić, V., *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka*, Kemija u Industriji, 60 (7-8), 2011., str. 387–403

14. Khan, M. M., Adil, S. F., Al-Mayouf, A. V., *Metal oxides as photocatalysts*, Journal of Saudi Chemical Society, 19, 2015., str. 462–464
15. Antil-Martini, K., Contreras, D., Yáñez, J., Cornejo, L., Santander, P., Mansilla, H. D., *Solar light driven oxidation of gentisic acid on ZnO*, Solar Energy 142, 2017., str. 26–32
16. Šimeg, L., *Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala*, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
17. Slokar, Lj., *Elektronska mikroskopija u istraživanju metala*, predavanje s Festivala znanosti, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
18. Hrnjak-Murčić, Z., *Karakterizacija i identifikacija proizvoda*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2010.
19. Gazivoda Kraljević, T., *Određivanje struktura organskih spojeva*, Nastavni tekst, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
20. Sigma-Aldrich,  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/149357?lang=en&region=HR>,  
Pristup: 14.6.2018.
21. Kovačević, M., Lipovski, M., *Uklanjanje organskih onečišćivala iz vode pomoću ZnO fotokatalizatora oblika cvjetića*, rad za Rektorovu nagradu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, ak. god. 2017./2018.
22. Ivanko, M., *Optimiranje ZnO slojeva za fotokatalitičku namjenu*, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2017.



## 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci

Ime i prezime	Mateja Kolenić
██████████	██████████
██████████	██████████
██████	████████████████████
██████████	████████████████████
██████████	██████████

### Obrazovanje

2016.-2018.	Diplomski studij kemijskog inženjerstva, modul Kemijske tehnologije i proizvodi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
2012.-2015.	Preddiplomski studij kemijskog inženjerstva, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
2008.-2012.	Srednja škola Vrbovec, smjer Opća gimnazija
2000.-2008.	I. osnovna škola Vrbovec

### Praksa

PIK Vrbovec – mesna industrija, d.d.