

Optimiranje ZnO slojeva za fotokatalitičku namjenu

Ivanko, Marina

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:835992>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-24**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marina Ivanko

OPTIMIRANJE ZnO SLOJEVA ZA FOTOKATALITIČKU NAMJENU

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Marica Ivanković

doc. dr. sc. Ivana Grčić

Zagreb, rujan, 2017.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Jeleni Macan na strpljenju, pomoći i dobronamjernim savjetima tokom izrade ovoga diplomskog rada. Iskrena hvala na svom prenesenom znanju i vještinama koje sam stekla pod njezinim vodstvom.

Veliko hvala doc. dr. sc. Ivani Grčić na uloženom trudu i vremenu te na posuđenoj aparaturi i svim dobronamjernim savjetima.

Dio eksperimentalnog dijela diplomskog rada odrađen je na Zavodu za analitičku kemiju. Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Dragani Mutavdžić Pavlović na pomoći i utrošenom vremenu.

Veliko hvala svim mojim prijateljicama i prijateljima, kolegicama i kolegama koji su mi uvelike olakšali studiranje. Ovom prilikom bih se posebno zahvalila vrlo dragim prijateljicama Tamari Grgić i Sari Cvetković koje su uvijek bile tu za mene i bez kojih moj uspjeh ne bi bio potpun.

Najveće hvala mojoj obitelji, mom bratu, sestri i roditeljima koju su mi pružali podršku u svim trenucima i nisu odustajali od mene čak ni onda kada sam ja to sama napravila.

Ovaj rad je izrađen u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanosti IP-2014-09-9419 Nanokompoziti cinkovog oksida i titanijevog dioksida za fotonaponsku primjenu i uz potporu Zaklade HAZU Optimiranje uvjeta priprave fotokatalitički aktivnih ZnO čestica i prevlaka sol-gel postupkom.

Optimiranje ZnO slojeva za fotokatalitičku namjenu

SAŽETAK

Cilj ovoga rada bio je optimirati ZnO prevlake za fotokatalitičku namjenu te ispitati utjecaj dobivene strukture na fotokatalitičku aktivnost. Pripravljene su otopine koristeći cinkov acetat dihidrat kao polaznu tvar i metanol kao otapalo. Prevlake su dobivene kemijskim taloženjem iz otopine na staklenim pločicama i na staklenoj mrežici. Dobivene prevlake sušene su na 100 °C te su uzorci žareni na temperaturama od 300 °C i 400 °C da bi se uklonile preostale organske komponente te dobio kristalni ZnO. Prevlake su zatim karakterizirane pretražnom elektronskom mikroskopijom, infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom i rendgenskom difrakcijskom analizom. U konačnici je ispitana fotokatalitička aktivnost svih prevlaka tako što se pomoću UV-Vis spektrofotometra pratila promjena koncentracije otopine 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline koja je služila kao modelno onečišćavalo, a koja je cirkulirala iznad prevlake izložena UV zračenju. Sve prevlake pokazale su se fotokatalitički aktivnima, smanjujući koncentraciju onečišćivala gotovo za 50 % u 4 h izlaganja UV zračenju. Primijećeno je da rezultati malo odstupaju bez obzira na način pripreme prevlake, što upućuje na to da koncentracija polazne otopine cinkovog acetata, podloga na kojoj se nalazi prevlaka, njezina struktura te temperatura žarenja ne utječu previše na fotokatalitičku aktivnost.

Ključne riječi: ZnO, prevlake, kemijsko taloženje iz otopine, fotokatalitička aktivnost

Optimization of ZnO films for photocatalytic application

ABSTRACT

The goal of this work was to optimise ZnO films for photocatalytic application, and test the structure on photocatalytic activity. The solutions were made using zinc acetate dihydrate as a starting compound and methanol as a solvent. The films were obtained by chemical bath deposition on glass tiles and on a glass net. Films made were dried at 100 °C, and heated at temperatures of 300 °C and 400 °C, to remove residual organic components and to obtain crystalline ZnO. The films were then characterised by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction analysis. Finally the photocatalytic activity of all the films was tested by monitoring with UV-Vis spectrometer the change in concentration of 2,5-dihydroxibenzoic acid solution, which was used as a model pollutant and which circulated above the film exposed to UV radiation. All of the films were shown to be photocatalytically active, lowering pollutant concentration by almost 50 % in 4 h of exposure to UV radiation. It was noticed the results deviate little regardless of the way the film was made, which indicates that concentration of the starting zinc acetate solution, film substrate, its structure and the temperature of thermal treatment do not affect the photocatalytic activity too much.

Key words: ZnO, films, chemical bath deposition, photocatalytic activity

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. CINKOV OKSID | 2 |
| 2.1.1. Slojeviti dvostruki hidroksidi i hidroksidne soli..... | 3 |
| 2.1.2. Kemijsko taloženje iz otopine..... | 4 |
| 2.2. FOTOKATALIZA I FOTOKATALIZATORI | 6 |
| 2.2.1. Mehanizam fotokatalize..... | 7 |
| 2.3. KARAKTERIZACIJA | 9 |
| 2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom..... | 9 |
| 2.3.2. Rendgenska difrakcija..... | 10 |
| 2.3.3. Pretražni elektronski mikroskop | 12 |
| 2.3.4. UV-Vis spektroskopija..... | 13 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 14 |
| 3.1. MATERIJALI..... | 14 |
| 3.2. PRIPREMA ZnO PREVLAKA..... | 15 |
| 3.3. INSTRUMENTI | 16 |
| 3.3.1. Metode karakterizacije | 17 |
| 3.4. ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI | 18 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 19 |
| 4.1. REZULTATI FTIR ANALIZE | 19 |
| 4.2. REZULTATI XRD ANALIZE | 20 |
| 4.3. REZULTATI SEM ANALIZE..... | 21 |
| 4.4. REZULTATI FOTOKATALITIČKOG ISPITIVANJA..... | 26 |
| 4.5. KINETIKA RAZGRADNJE..... | 33 |
| 5. ZAKLJUČAK | 40 |

| | |
|----------------------------------|----|
| 6. POPIS SIMBOLA I KRATICA | 41 |
| 7. LITERATURA..... | 44 |
| ŽIVOTOPIS | 46 |

1. UVOD

Onečišćenje okoliša je u posljednje vrijeme poprimilo tolike razmjere da se smatra jednim od gorućih problema sadašnjice. Neki kemijski spojevi, poput halogeniranih ugljikovodika nastaju ljudskom djelatnošću i nemaju prirodne izvore, a u okoliš najčešće dolaze uslijed uporabe pesticida ili kao rezultat industrijskih procesa. Cilj je pronaći način njihovog uklanjanja uz što je moguća manja financijska izdvajanja i štetu po okoliš, a uz što veću učinkovitost. Zbog sve strožih zakonskih propisa o dozvoljenoj razini onečišćivala, u posljednje vrijeme najveća pažnja se posvećuje naprednim oksidacijskim postupcima u koje spada i fotokatalitička razgradnja. Fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije, tj. njezino ubrzanje potaknuto djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori. Potpuna demineralizacija onečišćivala, upotreba UV ili sunčevog zračenja, mogućnost rada na sobnoj temperaturi bez dodatnih kemikalija, što povoljno djeluje i na cijenu procesa pročišćavanja voda, prednosti su oksidnih poluvodičkih fotokatalizatora u usporedbi s konvencionalnim fotokatalizatorima.

Primjena fotokatalitičkih procesa u zaštiti okoliša novijeg je datuma i još uvijek nije do kraja razriješena sva problematika vezana uz njih. Međutim, pobuđuje stalan interes znanstvene i stručne javnosti i može se očekivati da će u skoroj budućnosti fotokatalitički procesi imati sve važniju ulogu u ukupnoj strategiji zaštite okoliša.

ZnO je metalni oksid koji je uz TiO₂ najčešće korišten kao katalizator u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama, zbog dobrih osobina koje pokazuje tijekom degradacije i mineralizacije organskih onečišćivala. Istraživanja potvrđuju da ZnO pokazuje bolju efikasnost od TiO₂ u fotokatalitičkoj degradaciji nekih boja u vodenim otopinama.

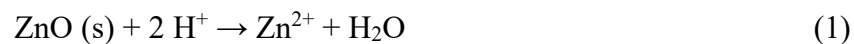
U ovom radu cilj je bio optimirati ZnO prevlake za fotokatalitičku primjenu te ispitati utjecaj dobivene strukture na fotokatalitičku aktivnost.

2. TEORIJSKI DIO

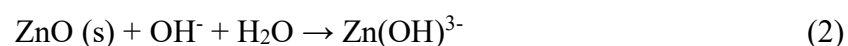
2.1. CINKOV OKSID

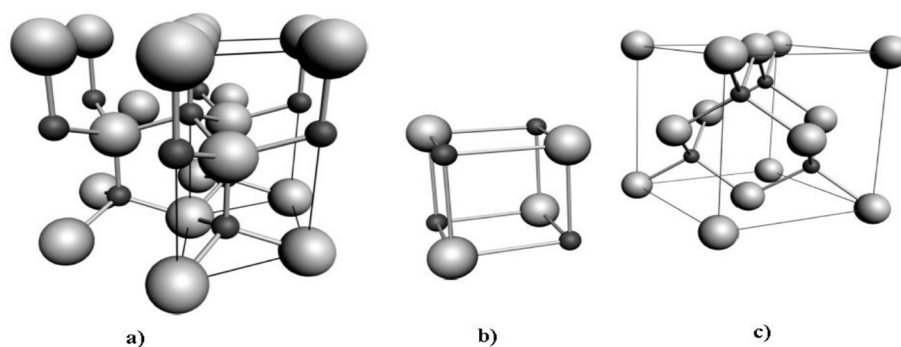
Cink je prilično zastupljen metal u Zemljinoj kori gdje ga ima otprilike stotinu puta više nego bakra. Glavne rude su mu sfalerit (ZnS) i smitsonit (ZnCO₃). Kao elementarna tvar cink je plavkasto-bijel metal. Dobar je vodič električne struje. Na zraku je prilično stabilan jer na njegovoj površini nastaje sloj oksida ili karbonata koji ga štiti od daljnje korozije. Zbog te stabilnosti cink se upotrebljava za pocinčavanje željeza. Drugo važno područje primjene cinka čine legure. Cink se upotrebljava kao anodni materijal pri izradi galvanskih članaka. Cink i njegovi spojevi vrlo su otrovni. Najznačajniji spojevi cinka su: cinkov fluorid, cinkov klorid, cinkov bromid, cinkov sulfid i cinkov oksid. Cinkov oksid, ZnO, pri sobnoj je temperaturi bijeli prah i upotrebljava se kao boja (cinkovo bjelilo), ali mu svojstva uvelike ovise o metodi dobivanja. Cinkov oksid kovalentan je spoj sa strukturom vurcita. U vodi je netopljiv, ali se otapa i u kiselinama i u lužinama, tj. ima amfoteran karakter. Cinkov oksid kristalizira u tri forme: heksagonski (vurcit), kubični (sfaleritna struktura) i rijetko kao kubični – struktura kamene soli (slika 1). Zbog negativnog redoks-potencijala cink se otapa u kiselinama, a može se otapati i u lužinama.¹

Otapanjem ZnO u kiselinama nastaju odgovarajuće cinkove soli:



a otapanjem u lužinama nastaju različiti hidroksicinkat-ioni²:





Slika 1. Kristalne strukture ZnO:³ a) heksagonska vurtcitna struktura
 b) kubična struktura kamene soli
 c) kubična sfaleritna struktura

Cinkov oksid ima široku upotrebu kao aditiv u brojnim materijalima i proizvodima, npr. plastika, keramika, staklo, cement, guma, maziva, boje, masti, ljepila, pigmenti, hrana, baterije, usporivači gorenja, trake za prvu pomoć itd. Cinkov oksid često se naziva poluvodičem II-VI grupe zbog toga što cink i kisik pripadaju drugoj i šestoj grupi. Ovaj poluvodič ima nekoliko dobrih svojstava: dobru transparentnost, visoku pokretljivost elektrona, široku razliku između energetske nivoa itd. Ova svojstva koriste se u proizvodnji transparentnih elektroda u displejima s tekućim kristalima, prozorima za uštedu energije, tranzistorima s tankim filmom i LED diodama. ZnO se također koristi kao katalizator u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama zbog dobrih osobina koje pokazuje tijekom degradacije i mineralizacije organskih onečišćavala. S obzirom da ZnO posjeduje skoro identičnu energiju energijskog procjepa (3,2 eV) kao i TiO₂, može se reći da je njegov fotokatalitički kapacitet sličan onome koji posjeduje TiO₂. Veliki nedostatak ZnO je što kada se ozračuje UV svjetlošću dolazi do njegove fotokorozije. Ta je pojava jedan od glavnih razloga koji dovodi do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti ZnO u vodenim otopinama. Međutim, usprkos ovom fenomenu neka istraživanja potvrđuju da ZnO pokazuje bolju efikasnost od TiO₂ u fotokatalitičkim degradacijama nekih boja u vodenim otopinama.⁴

2.1.1. Slojeviti dvostruki hidroksidi i hidroksidne soli

Većina istraživanja o cinkovom acetatu bazira se na fizikalnim i kemijskim svojstvima ZnO koji nastaje nakon njegove termalne degradacije. Slojevite soli metalnih hidroksida koje sadrže izmjenjive anione spadaju u skupinu anorganskih krutina koja sve češće privlači pažnju. Jedinstvena strukturalna i fizikalno-kemijska svojstva takvih spojeva omogućavaju

njihovu primjenu za dizajn naprednih materijala. Slojeviti dvostruki hidroksidi (LDH) i hidroksidne soli, poznate i kao bazne soli, primjeri su takvih materijala. U slučaju LDH, naboj sloja nastaje kao rezultat djelomične supstitucije dvovalentnih kationa trovalentnim, čime se stvara potreba izjednačavanja naboja anionina. U hidroksidnim solima, s obzirom da se sastoje od kationa iste valencije (obično dvovalentnih), postojanje potencijalnih izmjenjivih aniona može biti posljedica dva mehanizma. U prvom se stvara suvišan naboj sloja zbog oktaedarskih šupljina koje se nalaze iznad i ispod dva tetraedarski koordinirana dvovalentna kationa. U drugom je dio hidroksilnih skupina, iako su sve kationske oktaedarske pozicije okupirane, supstituiran anionima poput NO_3^- , Cl^- i slično.⁵

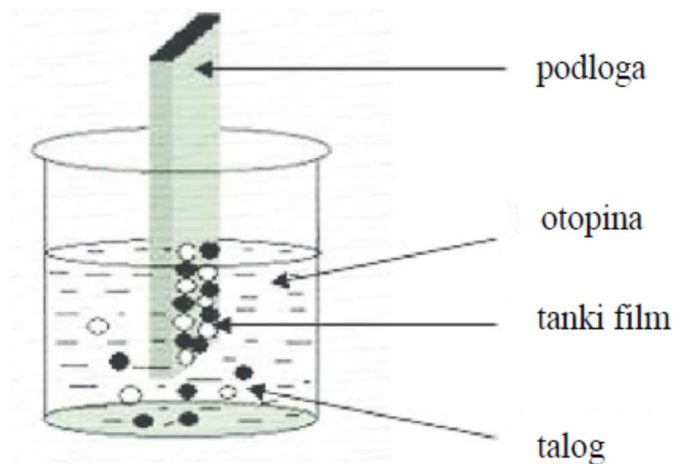
Cinkove hidroksidne soli važni su materijali različite industrijske i znanstvene primjene. Cinkov hidroksisulfat koristi se u pigmentima i gnojivima, a cinkov hidroksinitrat kao katalizator za esterifikaciju i izmjenu aniona. Ovi spojevi služe i kao prekursori za sintezu cinkovog oksida (ZnO). Od posebnog značaja je termalni raspad cinkova hidroksiacetata, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, prilikom čega nastaju nanokristali ZnO . Cinkov hidroksiacetat je slojeviti hidroksid, koji se sastoji od slojeva kationskih cinkovih hidroksidnih vrsta te acetatnih aniona. Broj molekula vode je između 1,5 i 4, ovisno o metodi sinteze. Objavljeno je nekoliko procesa sinteze cinkovog hidroksiacetata. Neki od njih su reakcija otopine cinkova acetata s bazom, poput natrijeva hidroksida, reakcija ZnO praha s cinkovim acetatom u otopini ili reakcija anionske izmjene između cinkova hidroksiklorida i cinkovog acetata dihidrata. Priprava cinkovog hidroksiacetata koristeći amonijak ili u alkoholnom mediju može biti problematična zbog inkluzije organskih ili anorganskih materijala u strukturu. Prethodna istraživanja koja su proučavala transformaciju cinkovog hidroksiacetata u cinkov oksid, pokazala su da navedeni materijal formira nanokristalni ZnO pri umjerenim temperaturama, uz nekoliko plinovitih produkata.⁶

2.1.2. Kemijsko taloženje iz otopine

Obzirom da se fotokatalitičke reakcije uglavnom odvijaju na površini katalizatora, sinteza ZnO čestica visokog omjera površine i volumena privukla je više pažnje posljednjih godina. Različite tehnike razvijene su za sintezu takvih struktura, poput kemijskog taloženja iz parne faze (CVD), fizikalnog taloženja iz parne faze (PVD), hidrotermalne sinteze, oksidacije metalnog cinka, elektrodepozicije i slično.⁷ Postoji vrlo malo istraživanja na temu 3D ZnO

cvjetnih struktura. Sinteza iz otopine, u kombinaciji s kalcinacijom široko je korištena za sintezu takvih struktura.⁸

Kemijsko taloženje iz otopine (*chemical bath deposition*, CBD) jedna je od metoda koja je vrlo korisna za pripremu poluvodičkih spojeva poput ZnO.⁹ Uranjanjem supstrata (podloge) u otopinu pri relativno niskoj temperaturi dobivaju se funkcionalni oksidni filmovi i slojevi (slika 2).¹⁰ Dobiveni filmovi dobivaju se u neutralnim uvjetima, taloženjem na vodljivoj staklenoj površini u kupki načinjenoj od metanola i cinkova acetata dihidrata i imaju jedinstvenu cvjetastu morfologiju.¹¹



Slika 2. Kemijsko taloženje iz otopine¹²

Promjenom pH vrijednosti otopine, temperature i koncentracije kupelji mogu se kontrolirati čimbenici poput debljine, brzine taloženja i kvalitete kristala. Velika prednost kemijske depozicije iz otopine je njena cijena. U usporedbi s ostalim metodama ne zahtijeva opremu visokog napona i visoke temperature. Jedini uvjet za ovaj način taloženja je otopina koja se sastoji od nekoliko uobičajenih kemikalija i podloga na koju se prevlaka nanosi. Najveći problem koji prati ovu metodu je njena ponovljivost, međutim pravilnim i pažljivim optimiranjem parametara rasta postiže se dovoljna ponovljivost. Sljedeći veliki problem CBD metode je neučinkovitost procesa u kojem iz početnog materijala nastaju korisne prevlake. U otopini se odvijaju dvije vrste nukleacija: homogena nukleacija i heterogena nukleacija. Homogena nukleacija dovodi do brzog stvaranja velikih čestica kroz otopinu. Obrnuto, heterogena nukleacija nastaje na površini podloge, a čestice rastu polako da se formira prevlaka. Heterogeni rast prevlake na podlozi je poremećen konkurentnom homogenom reakcijom u otopini i taloženjem na površini posude koja sadrži kupelj. Ovakva razlika

izbjegava se uporabom prethodno obrađene podloge ili primjenom sukcesivne metode adsorpcije i reakcije ioniziranog sloja.⁹

2.2. FOTOKATALIZA I FOTOKATALIZATORI

U početku je pojam fotokatalize podrazumijevao ukupnost pojava vezanih uz fotokemiju i katalizu, a privlačio je pažnju samo usko specijaliziranih znanstvenika. Međutim, s vremenom je interes za prirodnu fotosintezu i kemijske metode pretvorbe sunčeve energije postajao sve veći, što je olakšalo razumijevanje i razlikovanje pojmova fotokemije i katalize te konačno dovelo do njihova proučavanja u različitim područjima kemije. Fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori.¹³

Fotokatalizatori su tvari koje apsorbirajući svjetlost postaju aktivne i iniciraju ili ubrzavaju reakcije u nekom procesu. U ovom procesu svjetlost služi kao izvor energije koja aktivira katalizator. Kada svjetlost odgovarajuće energije (valne duljine) dođe u interakciju s katalizatorom, ona izaziva prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Reakcije fotokatalize odvijaju se na međupovršini katalizatora i faze koja sadrži onečišćenja, pri čemu se odvija razgradnja tvari pobuđena svjetlosnim zračenjem. Dakle, fotokatalizatori djeluju samo na površini pa je stoga razgradnja tvari koje nisu u blizini površine neučinkovita. Fotokatalizatori uzrokuju oksidativnu razgradnju, razgrađuju različita onečišćenja (organske tvari), tj. primjenjuju se pri pročišćavanju zraka i obradi otpadnih voda, a mogu i inhibirati rast mikroba koji se nalaze na njihovoj površini. Količina svjetla i područje koje prima svjetlo faktori su koji definiraju djelovanje fotokatalizatora. Heterogeni fotokatalitički procesi koji koriste nanometarske poluvodičke fotokatalizatore postali su važnom tehnologijom. Oni vode do potpune demineralizacije brojnih organskih onečišćenja i to bez nepoželjnih nusprodukata, pa je stoga ova tehnologija ekološki prihvatljiva. Morfologija, veličina, strukturne i površinske karakteristike su faktori koje treba pratiti i razvijati prilikom formiranja tehnika za dobivanje novih ili unaprijeđenih fotokatalizatora. Neke od prednosti oksidacijskih poluvodičkih fotokatalizatora u usporedbi s konvencionalnim fotokatalizatorima su potpuna demineralizacija onečišćenja, upotreba UV ili sunčevog zračenja, mogućnost rada na sobnoj temperaturi bez dodatnih kemikalija.¹⁴

Da bi neka tvar (npr. poluvodič) bila uspješan fotokatalizator, mora zadovoljavati nekoliko osnovnih principa za primjenu:

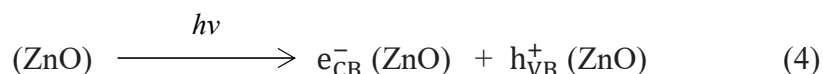
- mora imati što je moguće niži energijski procjep
- mora biti kemijski i biološki inertan
- mora biti netopljiv u vodi
- mora biti pogodan za aktivaciju što je moguće jeftinijim i standardnijim izvorima zračenja
- mora biti otporan na koroziju
- mora biti prihvatljiv cijenom.

U današnjim procesima fotokatalitičke oksidacije najviše se primjenjuje titanijev (IV) oksid (TiO₂) te cinkov oksid (ZnO).⁴

Fotokataliza je atraktivna tehnologija s potencijalnim primjenama u raznim disciplinama, kao što su kemijska sinteza, tehnologija zaštite okoliša i medicina. Međutim, bez obzira na veliko područje primjene, industrijska implementacija i dalje je ograničena zbog problema s povećanjem opsega i dizajna fotoreaktora.¹⁵

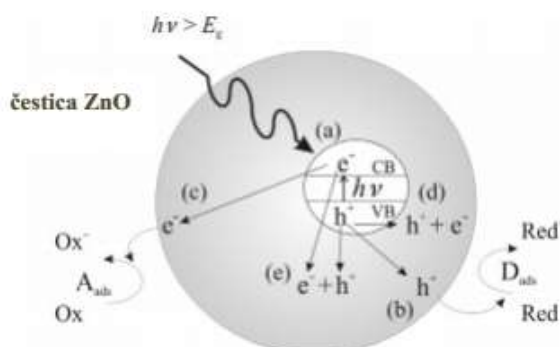
2.2.1. Mehanizam fotokatalize

Da bi se omogućilo provođenje fotokatalitičke reakcije, mora doći do nastajanja međupovršine između, najčešće, poluvodičkog katalizatora u čvrstom stanju te kapljevitih ili plinovitih faza koja sadrži reaktante.¹⁵ Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Te su dvije vrpce odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energetske nivoe, a naziva se zabranjena zona ili energijski procjep, E_g . Pri sobnoj temperaturi malo je elektrona termički pobuđeno iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Određeni poluvodički materijali, npr. poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije, a pripadni je E_g pri sobnoj temperaturi manji od 4 eV. Kada se poluvodički materijal, npr. ZnO, izloži djelovanju fotona energije $h\nu$, koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone, elektron e_{CB}^- se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina h_{VB}^+ ;



Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i zaostale šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar

elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije. Na slici 3 dan je shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na ZnO katalizatoru.¹³



Slika 3. Glavni procesi u čestici poluvodiča ZnO: (a) nastajanje para elektron–šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija na površini čestice i (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice¹³

Kada dođe do fotoekscitacije elektrona (slika 3a), nastali par elektron–šupljina može reagirati na različite načine. Može sudjelovati u prijenosu naboja na vrste adsorbirane na međupovršini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako je poluvodič inertan, tj. kemijski neaktivan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog procesa koji nazivamo heterogenim fotokatalitičkim procesom. Rekombinacija se može dogoditi na površini poluvodiča (slika 3d), unutar poluvodiča (slika 3e) ili do nje pak može doći oslobađanjem topline. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča. Na površini elektron može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda) (slika 3c), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda) (slika 3b). Na taj način nastaju radikali koji sudjeluju u daljnjim reakcijama razlaganja molekule onečišćenja na manje štetne produkte. Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča. Vjerojatnost i brzina prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks-potencijalu adsorbirane molekule.¹³ Jedan od osnovnih uvjeta uspješnosti fotokatalitičke reakcije je reakcija oksidansa ili reducensa s elektronom ili šupljinom, koja mora biti brža od reakcije rekombinacije.⁴

2.3. KARAKTERIZACIJA

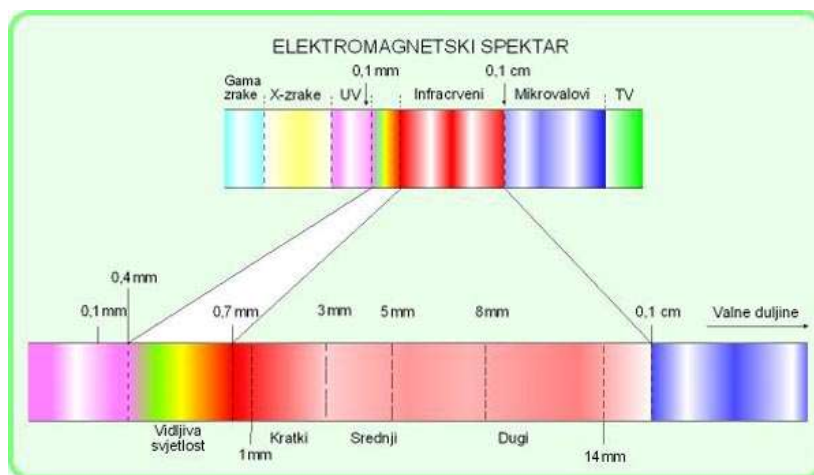
Infracrvena spektrofotometrija vrlo je česta tehnika koja se primjenjuje za karakterizaciju. Ona daje informacije o kemijskom sastavu i strukturi većinom organskih tvari, a koristi infracrveno zračenje kao medij interakcija s materijalom. Rendgenskom difrakcijom određuje se kristalna struktura, a veličina kristalita procjenjuje se iz širine difrakcijskih maksimuma, koristeći Debye-Scherrerovu jednadžbu. Morfologija i veličina čestica analizira se transmisijskim i pretražnim elektronskom mikroskopom. UV-Vis spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Koncentracija uzorka odredit će se pomoću Beer-Lambertovog zakona.

2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrveno zračenje ili infracrvena svjetlost obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama većim od valne duljine vidljive crvene svjetlosti, a manjim od valne duljine radiovalova (slika 4).

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) metoda je karakterizacije koja omogućuje jednostavnu karakterizaciju materijala te omogućuje snimanje spektara cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu. Prednosti spektrofotometra s Fourierovom transformacijom za infracrveno područje očituju se u velikoj osjetljivosti, razlučivanju te brzini sakupljanja podataka dok je s druge strane prisutna složenost instrumenta i visoka cijena. Instrumenti s Fourierovom transformacijom ne sadrže disperzni element te se sve valne duljine detektiraju i mjere simultano. U svrhu odvajanja valnih duljina, potrebno je signal izvora modulirati tako da ga je moguće odgonetnuti Fourierovom transformacijom, tj. matematičkom operacijom koja zahtijeva računalo. IR područje odgovara energiji koja u molekuli izaziva vibracije veza između različitih atoma. Spoj izložen zračenju, uz kontinuiranu promjenu njegove valne duljine, apsorbira u spektrometru upadno zračenje koje po energiji odgovara pojedinim molekulskim vibracijama. Spektrometar obuhvaća područja apsorpcija koja su u vezi s deformacijom i rastezanjem veza u molekuli i kreće se obično u području valnih brojeva od 500 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} . Energije rasteznih vibracija organskih molekula odgovaraju IR zračenju s valnim brojevima između 1200 i 4000 cm^{-1} . Taj dio spektra naziva se područjem funkcionalnih skupina jer su položaj i karakteristike apsorpcijskih vrpca većine funkcionalnih skupina organskih spojeva razmjerno nepromjenjive. Područje valnih duljina od 1200 do 700 cm^{-1} naziva se područje „otiska prsta“ i korisno je za

završnu analizu uzoraka. Vrijednosti maksimuma (vrpce) ovise o malim promjenama strukture u molekuli, npr. *cis*- i *trans*- položaj mijenja strukturu molekule te se tvari (spojevi) identificiraju međusobnim uspoređivanjem. Ovom tehnikom moguće je karakterizirati tvari koje su u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju.¹⁴



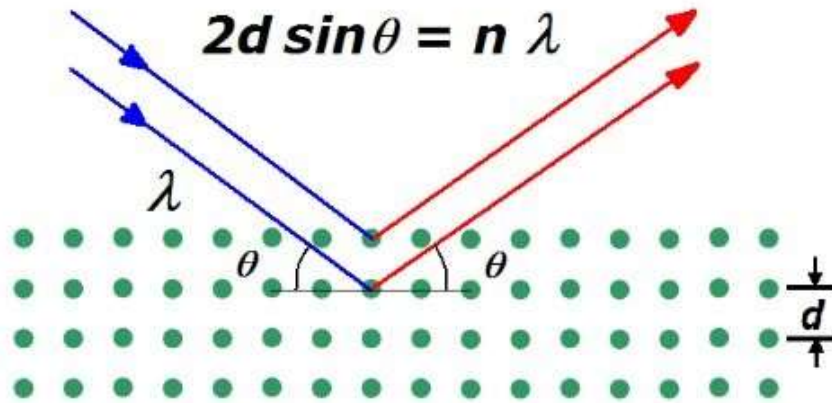
Slika 4. Elektromagnetski spektar¹⁶

2.3.2. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcijska analiza (eng. X-ray diffraction, XRD) je metoda karakterizacije kojom se određuje kvantitativni i kvalitativni sastav kristalnih tvari, a temelji se na analizi međudjelovanja rendgenskih zraka i tvari, tj. elektrona atoma. Također, ovom metodom je moguće određivanje tipa kristalne strukture odgovarajuće faze, orijentacije i veličine kristala te deformacija i onečišćenja kristalne rešetke.

Kada rendgenske zrake padnu na atom, njihovo električno polje pobuđuje elektrone na osciliranje i time oni postaju izvor elektromagnetskih zraka koje emitiraju u svim pravcima (slika 5). Ove emitirane zrake imaju istu frekvenciju, odnosno valnu duljinu, kao i upadne rendgenske zrake, odnosno može se reći da dolazi do raspršenja rendgenskih zraka na električnim omotačima pojedinih atoma ispitivane tvari. Intenzitet raspršenih rendgenskih zraka smanjuje se s kutem odklona od smjera primarnog snopa, a posljedica smanjenja intenziteta je interferencija rendgenskih zraka raspršenih na pojedinim elektronima. Amplituda vala rendgenske zrake nastale takvim raspršenjem na atomu bit će proporcionalna broju elektrona dotičnog atoma. Na pravilnoj trodimenzionalnoj (kristalnoj) strukturi, koja se periodički ponavlja u prostoru, svaki atom za sebe raspršuje rendgensko zračenje u svim

smjerovima. O interferenciji rendgenskih zraka raspršenih sa svakog pojedinog atoma ovisi hoće li se u određenom smjeru registrirati zračenje. Ako je razlika u hodu cijeli broj valnih duljina, $n\lambda$, doći će do pojačanja i to zračenje može se detektirati, a ako je razlika u hodu $n(\lambda/2)$, doći će do poništenja.¹⁷



Slika 5. Difrakcija rendgenskih zraka¹⁸

Braggova jednadžba (5) povezuje međuplošni razmak kristala, valnu duljinu rendgenskog zračenja i „kut sjaja“, tj. kut pri kojem dolazi do konstruktivne interferencije difraktiranog rendgenskog zračenja:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5)$$

gdje je n – cijeli broj (1, 2, 3, ...),

λ – valna duljina rendgenskih zraka (nm),

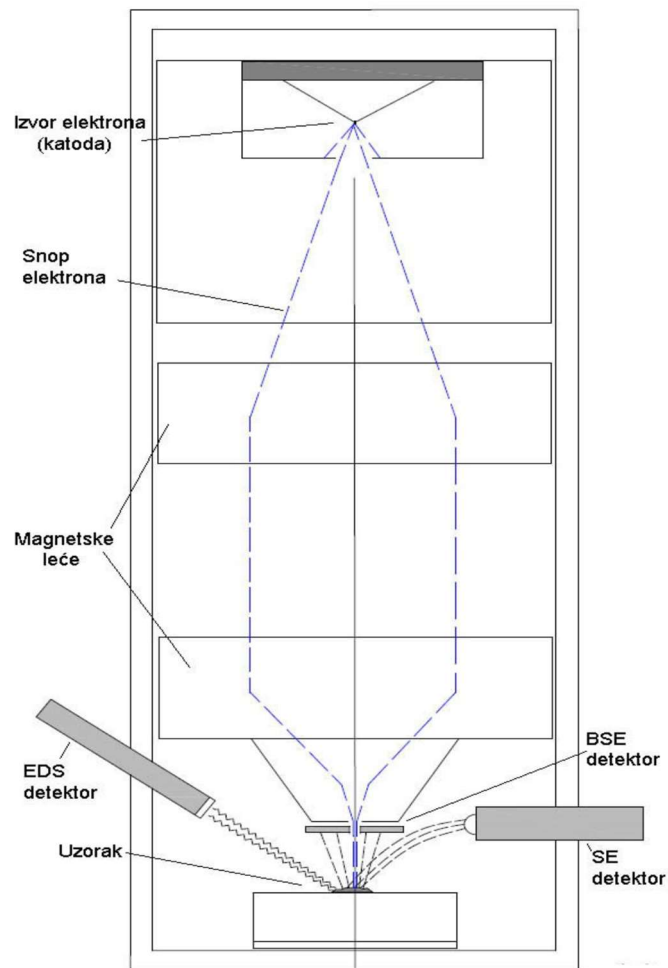
d – udaljenost između ravnina kristalne rešetke (nm), a

θ – upadni kut zraka (°).

Kvalitativna fazna analiza temelji se na usporedbi difrakcijske slike uzorka s difrakcijskim podacima iz nekog pouzdanog izvora.¹⁷

2.3.3. Pretražni elektronski mikroskop

Osnove rada pretražnog elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u emisionoj komori. Elektroni se ubrzavaju na putu između katode i anode koje se nalaze pod visokim naponom. Elektroni se dalje fokusiraju i usmjeruju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka.



Slika 6. Shema osnovnih elemenata SEM-a¹⁹

Komora i kolona elektronskog mikroskopa za vrijeme rada nalaze se pod niskom ili visokim vakuumom. Prilikom udarca elektrona o površinu uzorka, događaju se razni efekti koje koristimo za dobivanje slike i provođenje analize u SEM-u. Shema osnovnih elemenata SEM-a prikazana je na slici 6.¹⁹

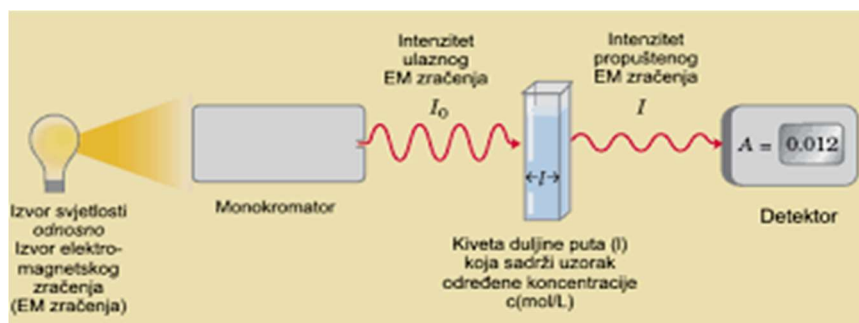
2.3.4. UV-Vis spektroskopija

UV-Vis spektroskopija instrumentalna je metoda karakterizacije koja kao medij koristi ultraljubičasti i vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja. Ultraljubičasto zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama manjim od one koje ima vidljiva svjetlost, ali većim od onih koje ima rendgensko zračenje. UV svjetlost je u području valnih duljina od 200 do 400 nm dok je vidljivi (Vis) dio spektra u području valnih duljina od 400 do 800 nm. UV-Vis spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla (I_0) (slika 7). Širenjem elektromagnetskog zračenja kroz neko sredstvo, intenzitet zračenja opada zbog apsorpcije tako da će uzorak apsorbirati samo zračenje određene frekvencije koja odgovara energiji točno određene veze u spoju dok će ostalo zračenje proći nesmanjenog intenziteta.

Prema Beer-Lambertovom zakonu vrijedi da je apsorbancija jednaka:

$$A = -\log(I/I_0) = \epsilon cL \quad (6)$$

gdje je: A apsorbancija, I_0 intenzitet upadnog svjetla, I intenzitet propuštenog svjetla, ϵ molarna apsorbivnost ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), c koncentracija tvari u uzorku (mol dm^{-3}) i L duljina uzorka kroz koji prolazi svjetlost (cm).⁴



Slika 7. Mjerenje apsorbancije UV-Vis spektrofotometrom⁴

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Kemikalije koje su korištene za pripremu metanolne otopine cinkova acetata, njihove molekulske formule, te proizvođači prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija

| Naziv | molekulska masa / g mol ⁻¹ | kemijska formula | proizvođač |
|------------------------|--|--|------------------------|
| Metanol | 32,04 | CH ₃ OH | ALKALOID AD- Skopje |
| Voda | 18,01 | H ₂ O | - |
| cinkov acetat dihidrat | 219,51 | C ₄ H ₆ O ₄ Zn·2 H ₂ O | SIGMA-ALDRICH |

Fotokatalitička aktivnost ZnO prevlaka ispitana je u fotoreaktoru gdje se nalazila 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina.

Dihidroksibenzojeva kiselina je derivat benzojeve kiseline i manje zastupljeni (1 %) proizvod metaboličkog raspada aspirina. Izlučuje se iz organizma putem bubrega.

Fizikalno-kemijska svojstva ispitivane 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline prikazana su u tablici 2.

Tablica 2. Fizikalno kemijska svojstva 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline

| Naziv | molekulska masa / g mol ⁻¹ | kemijska formula | proizvođač |
|-------------------------------------|--|--|---------------|
| 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina | 154,12 | C ₇ H ₆ O ₄ | SIGMA-ALDRICH |

3.2. PRIPREMA ZnO PREVLAKA

U Erlenmeyerovoj tikvici pripravljene su otopine cinkovog acetata dihidrata u metanolu koncentracija $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,30 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$. Pripremljene otopine stavljene su na magnetsku miješalicu te su se miješale 30 minuta.

Prevlake cinkova oksida nanošene su na predmetno stakalce i na staklenu mrežu kristalizacijom iz otopine. Oprana i osušena predmetna stakalca uronjena su u pripravljene otopine koncentracija $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,30 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$. Prevlake su pripravljene u dobro zatvorenoj posudi. Staklena mreža (mreža za zaštitu od kukaca) je prethodno tretirana THF-om kako bi se uklonio površinski polimerni sloj, a zatim uronjena u $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ otopinu. I stakalca i mreža ostavljeni su da stoje u otopini 41 h na $55 \text{ }^\circ\text{C}$, što je određeno kao optimalni uvjet prethodnim istraživanjem.²⁰ Nakon toga svi su uzorci isprani etanolom, sušeni u sušioniku 1 h, a u konačnici je dio uzoraka žaren na $300 \text{ }^\circ\text{C}$, a dio na $400 \text{ }^\circ\text{C}$ kako bi se uklonile sve organske komponente i nastao ZnO. U tablici 3. dan je pregled svih pripremljenih prevlaka.



Slika 8. Prevlake dobivene kristalizacijom iz otopine na predmetnom stakalcu



Slika 9. Prevlake dobivene kristalizacijom iz otopine na staklenoj mrežici

Tablica 3. Uzorci dobiveni tehnikom kristalizacija iz otopine

| uzorak | $c(\text{ZnAc}_2) / \text{mol dm}^{-3}$ | $t_{\text{uranjanja}} / \text{h}$ | $t_{\text{žarenja}} / ^\circ\text{C}$ | Podloga |
|--------|---|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| FK2 | 0,30 | 41 | 400 | predmetno stakalce |
| FK3 | 0,50 | | 400 | |
| FK4 | 0,15 | | 300 | |
| FK5 | 0,30 | | 400 | |
| FK6 | 0,15 | | 400 | |
| FM3 | 0,15 | | 400 | staklena mrežica |

Zbog velike razlike u masi pločica, uzorak FK5 podijeljen je na uzorak FK5d (veće mase) i uzorak FK5t (manje mase). Mase uzoraka su prikazane u tablici 14.

3.3. INSTRUMENTI

Instrumenti koji su korišteni tijekom pripreve prevlaka su analitička vaga i magnetska miješalica.

Tijekom eksperimenta korištena je analitička vaga ALS 220-4 proizvođača Kern (Njemačka) prikazana na slici 10.



Slika 10. Analitička vaga ALS 220-4, Kern

Specifikacije vage:

- maksimalni kapacitet: 220 g
- očitavanje: 0,1 mg
- minimalna odvaga: 0,1 mg
- područje tare: 0 – 220 g
- linearnost: $\pm 0,2$ mg

Tijekom eksperimenta korištena je magnetska miješalica C-MAG HS 7, proizvođača IKA (Poljska) prikazana na slici 11.



Slika 11. Magnetska miješalica C-MAG HS 7, IKA

3.3.1. Metode karakterizacije

- Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom i MIR-ATR detektorom rađena je na instrumentu Bruker VERTEX 70, pri uvjetima snimanja: raspon $4000 - 400$ cm^{-1} , rezolucija 1 cm^{-1} .

- Rendgenska difrakcijska analiza

Kristalografske karakteristike čvrstih uzoraka određene su rendgenskom difrakcijskom analizom, korištenjem difraktometra Shimadzu XRD 6000 s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem. Uzorci su snimljeni u području 20 do $70^\circ 2\theta$ s korakom od $0,02^\circ$ te vremenom zadržavanja od $0,6$ s.

- Pretražna elektronska mikroskopija

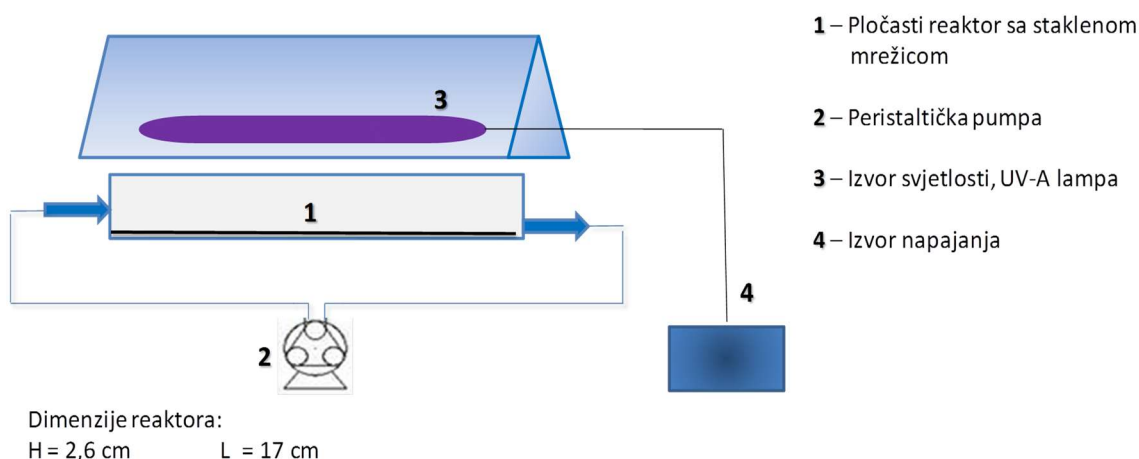
Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) provodila se na uređaju: Tescan Vega III Easyprobe, s naponom ubrzanja 10 kV. Uzorci su prethodno napareni vodljivim slojem zlata i paladija.

- UV-VIS spektroskopija

Koncentracija 2,5-DHBA određivana je spektrofotometrijski pomoću UV-Vis spektrofotometra Lambda 35, Perkin Elmer.

3.4. ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI

Za provedbu fotokatalitičkih eksperimenata s imobiliziranim fotokatalizatorom koristi se pločasti reaktor koji je pseudo-izoaktinijski reaktor (ravnomjerno osvjetljavanje cijelog reaktorskog prostora), kroz koji reakcijska smjesa protječe u tankom sloju visine 1 cm (slika 12). Staklene pločice s imobiliziranim fotokatalizatorom smještene su na dnu reaktora. Za homogenizaciju i recirkulaciju 100 mL reakcijske smjese koristi se peristaltička pumpa. Volumni protok pumpe podešen je na 30 mL/min čime je postignut optimalan kontakt onečišćivala s fotokatalitičkim slojem. Kao izvor zračenja koristi se UV-A lampa (365 nm, 8 W, Phillips Blacklight-Blue T5) koja je smještena 3 cm iznad fotokatalitičkog sloja na dnu reaktora. Duguljast valjkasti oblik UV-A lampe dužine 22 cm osigurava ravnomjerno osvjetljavanje cijelog reaktorskog prostora (17 cm).

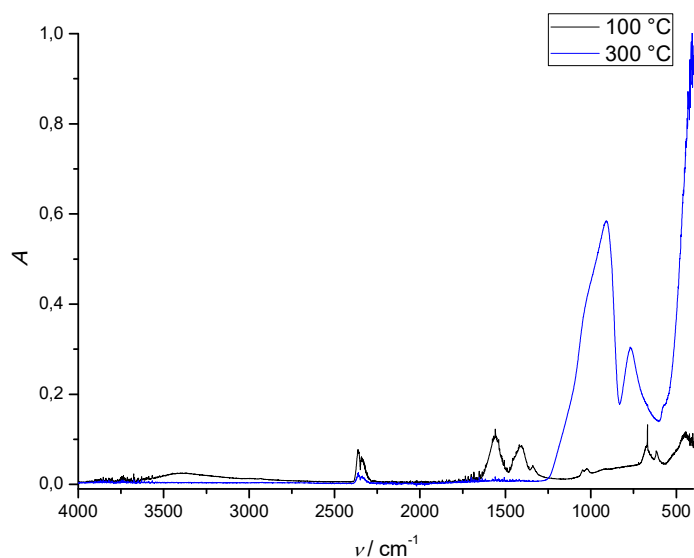


Slika 12. Fotokatalitički reaktor

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. REZULTATI FTIR ANALIZE

Gotovo svi FTIR spektri izgledaju jednako i zbog toga je dan po jedan primjer za uzorke koji su sušeni na 100 °C i za uzorke koji su žareni na višim temperaturama.



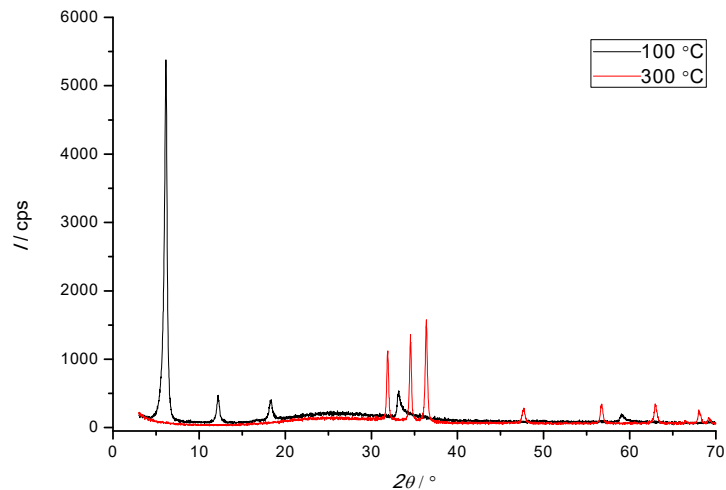
Slika 13. Infracrveni spektar uzorka FK4

Na slici 13. prikazan je FTIR spektar uzorka koji je sušen na 100 °C i uzorka koji je žaren na 300 °C. Kod uzorka koji su sušeni na 100 °C sloj je debeo pa su slabo vidljive karakteristične vrpce staklene podloge (910 i 770 cm^{-1}). Prisutne su vrpce acetatne skupine (1538, 1449, 1409 i dublet na 1050 i 1032 cm^{-1}), koje odgovaraju spektru cinkovog acetata, a javlja se i OH vrpca na oko 3400 cm^{-1} .

Na spektrima uzorka žarenih na 300 °C ne vide se više vrpce acetatnih skupina. Razlog tome je viša temperatura termičke obrade pri kojoj dolazi do degradacije organskih komponenata. Vrpce na 910 i 770 cm^{-1} karakteristične su za staklenu podlogu. Vrpca koja raste prema 400 cm^{-1} vjerojatno je karakteristična za Zn-O vezu.²¹

4.2. REZULTATI XRD ANALIZE

Snimani su rendgenogrami uzoraka sušenih na 100 °C i žarenih na 300 °C i prikazani su na slici 14.



Slika 14. Rendgenogram uzorka FK4

Iz prikazanog rendgenograma primijećeno je da se kod uzorka sušenog na 100 °C maksimumi ponavljaju u pravilnim razmacima, što je karakteristično za slojevite strukture s pravilnim razmakom između slojeva (slično strukturi npr. gline). U tom slučaju prvi maksimum pokazuje koliki je razmak između slojeva, a idući maksimumi mogu biti posljedica 2., 3. itd. refleksa na istom razmaku d . Stoga su u tablici 4. prikazane vrijednosti d izračunate iz Braggove jednadžbe. Može se vidjeti da za 2. i 3. maksimum vrijedi pretpostavka da je riječ o višekratnicima prvoga, ali ta se pravilnost ne nastavlja na ostalim maksimumima.

Tablica 4. Vrijednosti parametara Braggove jednadžbe

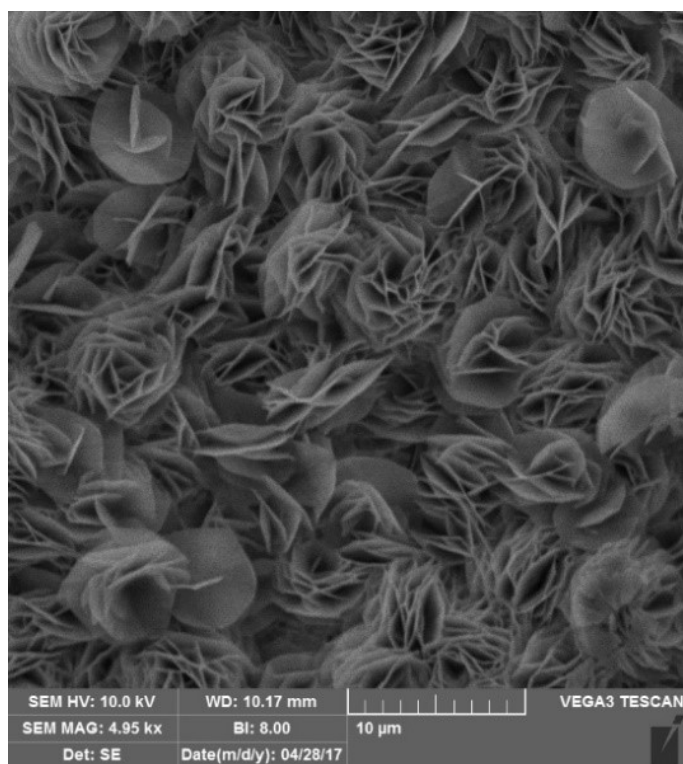
| | $2\theta/^\circ$ | $d/\text{Å}$ | d_1/d |
|----|------------------|--------------|---------|
| 1. | 6,04 | 14,62 | 1,00 |
| 2. | 12,03 | 7,35 | 1,99 |
| 3. | 18,38 | 4,82 | 3,03 |
| 4. | 33,22 | 2,69 | 5,43 |
| 5. | 59,04 | 1,56 | 9,35 |

Proučavanjem literature⁵ nađeno je da ovakav difraktogram odgovara strukturi slojevitog cinkovog hidroksida, te na temelju toga i FTIR analize možemo pretpostaviti da se sloj sastoji od slojevitog hidroksida cinka s izmjenjivim acetatnim ionima između slojeva.

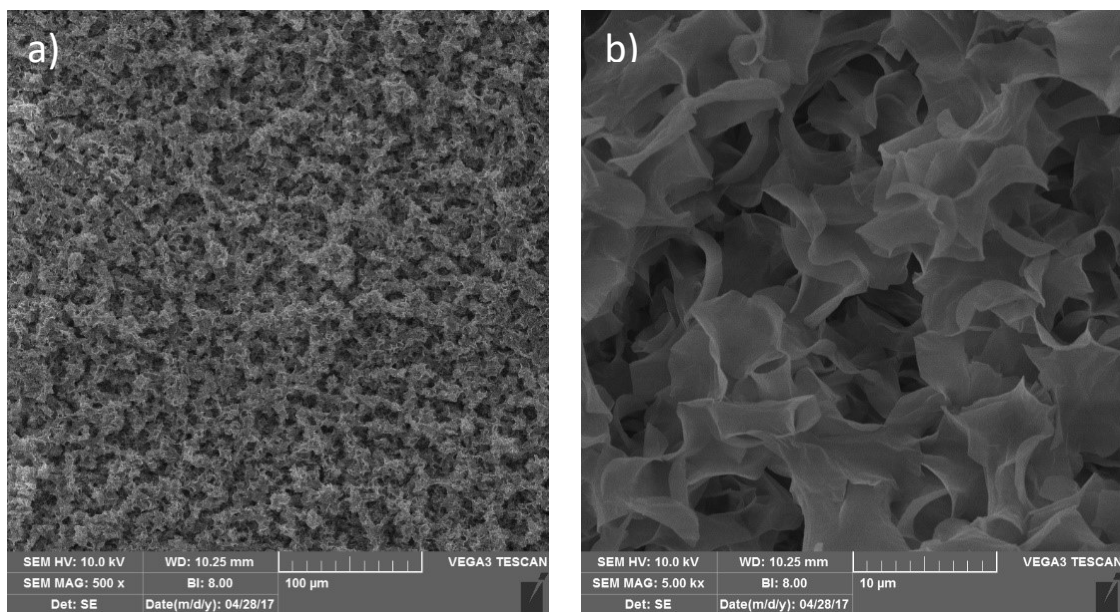
Na rendgenogramu uzorka žarenog na 300 °C vidljivi su maksimumi koji odgovaraju ZnO (JCPDS 36-1451). To je dokaz da već pri toj temperaturi slojeviti cinkov hidroksid u potpunosti prelazi u ZnO.

4.3. REZULTATI SEM ANALIZE

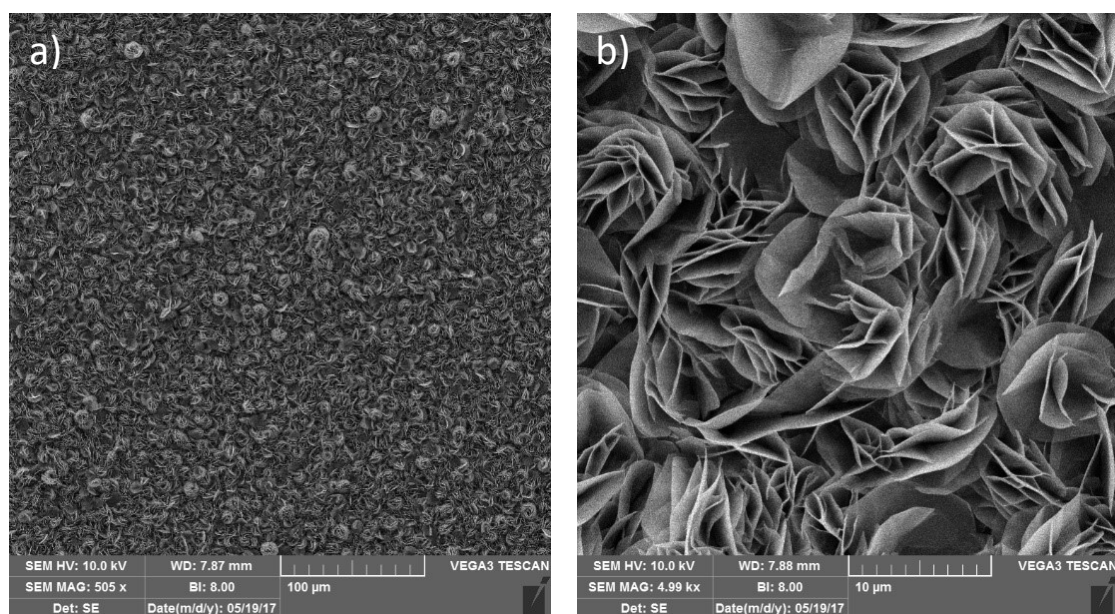
Snimane su SEM mikrografije svih uzoraka i primijećeno je da od uzoraka na predmetnom stakalcu izgledom najviše odskaje uzorak koji je pripremljen u 0,50 mol dm⁻³ otopini, uzorak FK3 (slika 16.). Ostali uzorci su dosta slični i kod svih je uočena struktura nalik na ružu. Uzorak FM3 (slika 20.), pripremljen na staklenoj mrežici, također pokazuje morfologiju ruže.



Slika 15. SEM snimke uzorka FK2 sušenog na 100 °C, povećanje 5000 x



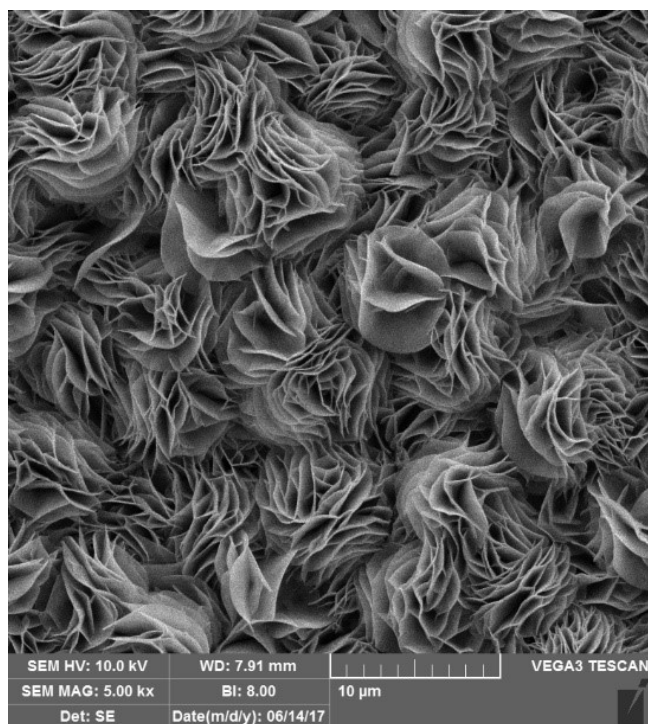
Slika 16. SEM snimke uzorka FK3 sušenog na 100 °C, (a) povećanje 500 x, (b) povećanje 5000 x



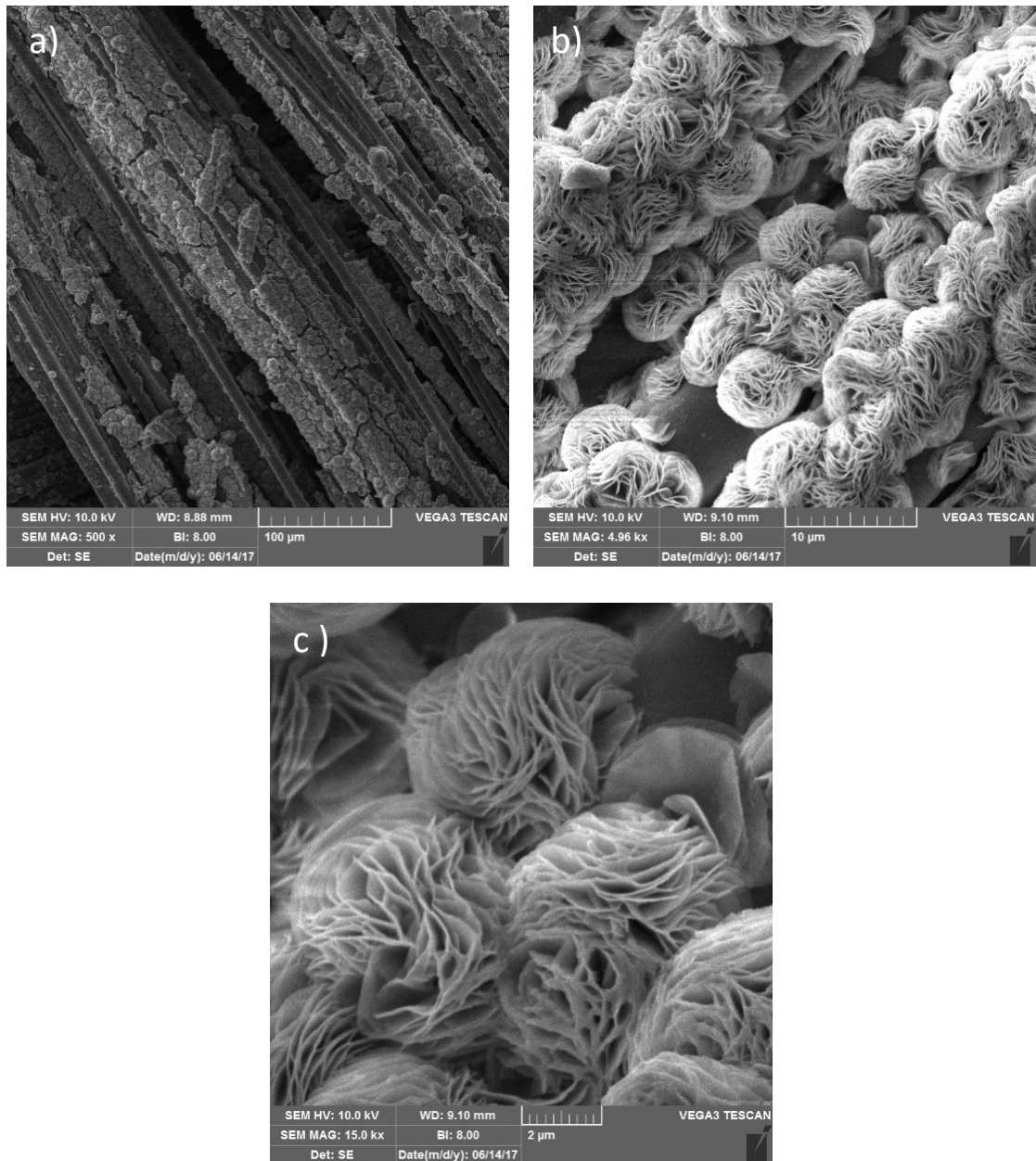
Slika 17. SEM snimke uzorka FK4 sušenog na 100 °C, (a) povećanje 500 x, (b) povećanje 5000 x



Slika 18. SEM snimke uzorka FK5 sušenog na 100 °C, povećanje 5000 x

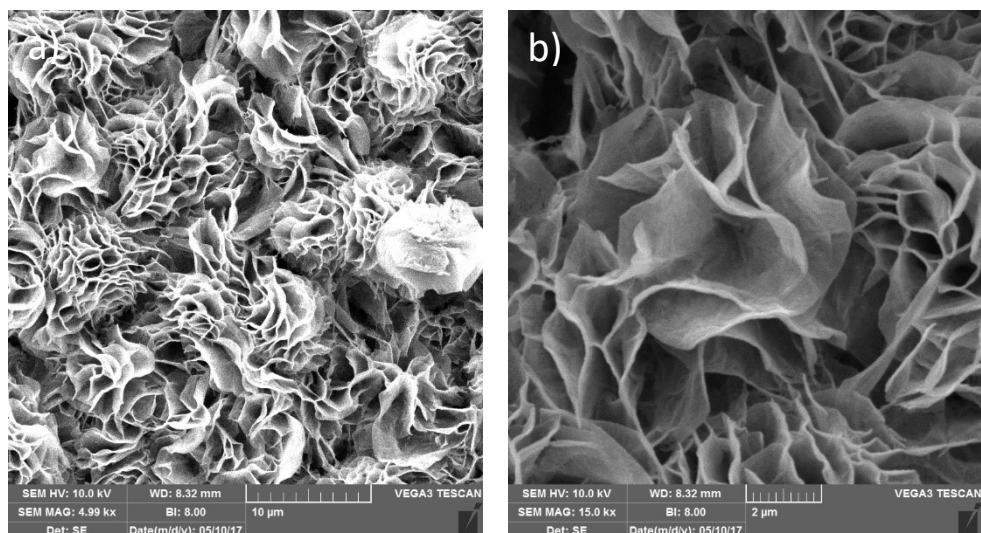


Slika 19. SEM snimke uzorka FK6 sušenog na 100 °C, povećanje 5000 x

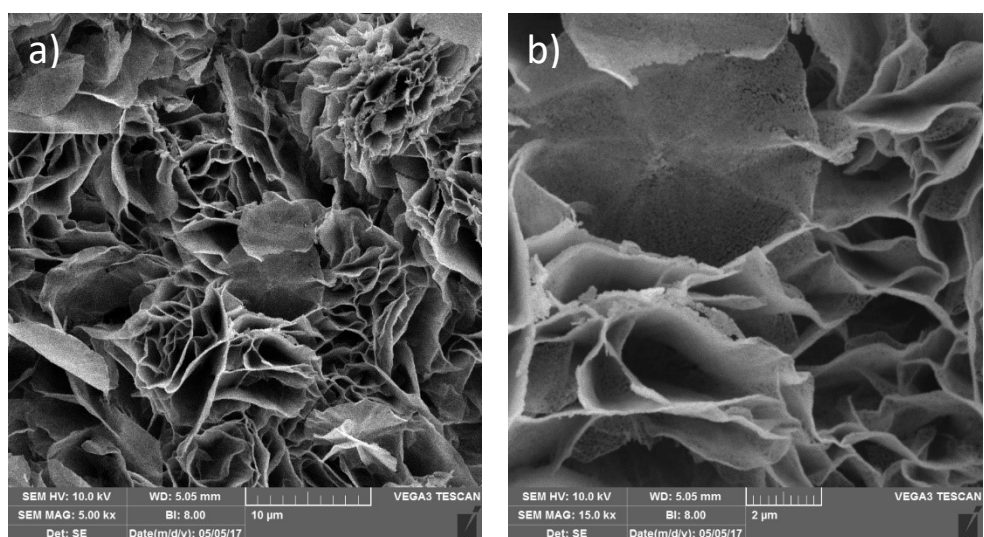


Slika 20. SEM snimka uzorka FM3 sušenog na 100 °C, (a) povećanje 500 x, (b) povećanje 5000 x, (c) povećanje 15 000 x

Snimane su i SEM mikrografije uzoraka nakon žarenja kako bi se ispitaio utjecaj temperature žarenja na strukturu. Na slikama 21. – 22. prikazana je morfologija uzoraka nakon žarenja na 300 °C i 400 °C.



Slika 21. SEM snimka uzorka FK4 nakon žarenja na 300 °C, (a) povećanje 5000 x, (b) povećanje 15 000 x



Slika 22. SEM snimka uzorka FK2 nakon žarenja na 400 °C, (a) povećanje 5000 x, (b) povećanje 15 000 x

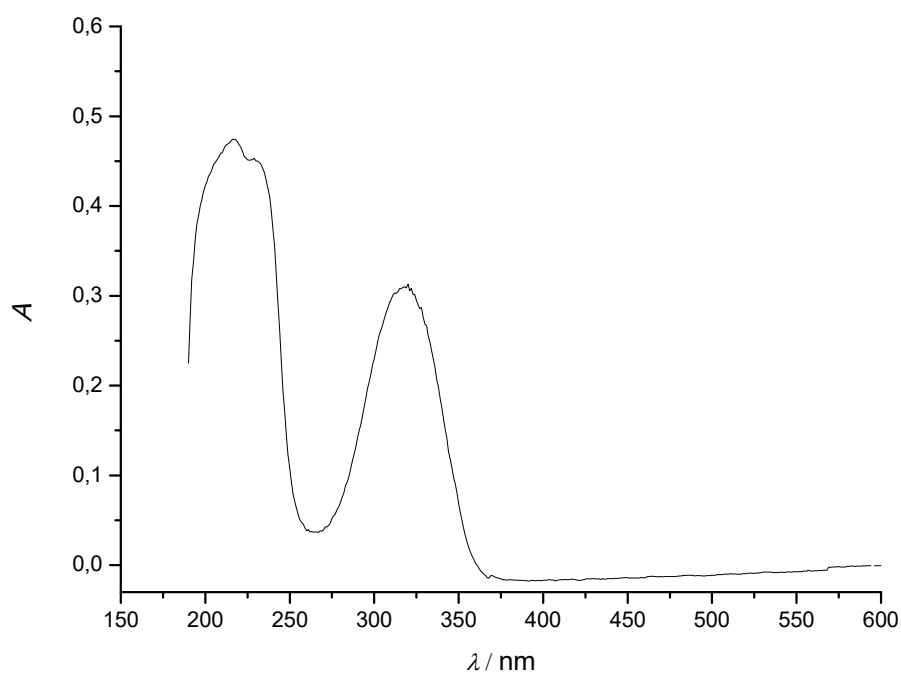
Vidi se da struktura slojeva ostaje sačuvana, samo što zbog uklanjanja organske faze zaostaje poroznija struktura pojedinih listića, na kojima se pod većim povećanjem razaznaju kristalna zrna ZnO.

Nakon što se pomoću SEM-a dokazalo da su izabrani uvjeti dali željenu slojevitú strukturu, pristupilo se fotokatalitičkom ispitivanju kako bi se ispitaó utjecaj strukture i temperature žarenja na fotokatalitičku aktivnost dobivenih prevlaka.

4.4. REZULTATI FOTOKATALITIČKOG ISPITIVANJA

Radna otopina 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline ($0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$) i prevlaka od ZnO izloženi su djelovanju UV-A zračenja u trajanju od 4 h, odnosno 12 h (uzorak FK6-12h) kako bi se ispitala fotokatalitička djelotvornost ZnO prevlaka.

Pomoću UV-Vis spektrofotometra očitavana je apsorbancija radnih otopina pri valnoj duljini od 320 nm jer se na toj vrijednosti nalazi apsorpcijski maksimum 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline (2,5-DHBA, slika 23.).



Slika 23. Apsorpcijski spektar 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline

Uzorak za UV-Vis spektroskopiju se uzimao prilikom paljenja UV-A lampe (tj. na početku reakcije), u određenim razmacima nakon početka reakcije, ali i 30 minuta prije paljenja UV-A lampe (tj. prije početka reakcije) kako bi se provjerilo dolazi li do promjene koncentracije uslijed adsorpcije na ZnO sloj i započne li reakcija kada se reaktor osvijetli.

Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 24. – 26. te u tablicama 5. – 12.

Tablica 5. Mjerni podaci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti za uzorak FK2

| t , min | $A_{320\text{nm}}$ | $c_{2,5\text{-DHBA}}$, mmol dm^{-3} | c/c_0 |
|-----------|--------------------|--|---------|
| -30 | 0,755 | 0,20 | 1,00 |
| 0 | 0,710 | 0,19 | 0,95 |
| 5 | 0,755 | 0,20 | 1,00 |
| 15 | 0,752 | 0,20 | 1,00 |
| 30 | 0,725 | 0,19 | 0,95 |
| 45 | 0,713 | 0,19 | 0,95 |
| 60 | 0,676 | 0,18 | 0,90 |
| 90 | 0,653 | 0,17 | 0,85 |
| 120 | 0,614 | 0,16 | 0,80 |
| 180 | 0,523 | 0,14 | 0,70 |
| 240 | 0,453 | 0,12 | 0,60 |

Tablica 6. Mjerni podaci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti za uzorak FK3

| t , min | $A_{320\text{nm}}$ | $c_{2,5\text{-DHBA}}$, mmol dm^{-3} | c/c_0 |
|-----------|--------------------|--|---------|
| -30 | 0,838 | 0,21 | 1,00 |
| 0 | 0,742 | 0,19 | 0,90 |
| 5 | 0,791 | 0,20 | 0,95 |
| 15 | 0,823 | 0,21 | 1,00 |
| 30 | 0,767 | 0,19 | 0,90 |
| 45 | 0,746 | 0,19 | 0,90 |
| 60 | 0,704 | 0,18 | 0,86 |
| 90 | 0,657 | 0,17 | 0,81 |
| 120 | 0,612 | 0,16 | 0,76 |
| 180 | 0,488 | 0,12 | 0,57 |
| 240 | 0,423 | 0,11 | 0,52 |

Tablica 7. Mjerni podaci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti za uzorak FK4

| t , min | $A_{320\text{nm}}$ | $c_{2,5\text{-DHBA}}$, mmol dm ⁻³ | c/c_0 |
|-----------|--------------------|---|---------|
| -30 | 0,770 | 0,20 | 1,00 |
| 0 | 0,792 | 0,20 | 1,00 |
| 5 | 0,799 | 0,21 | 1,05 |
| 15 | 0,771 | 0,20 | 1,00 |
| 30 | 0,759 | 0,20 | 1,00 |
| 45 | 0,751 | 0,20 | 1,00 |
| 60 | 0,661 | 0,17 | 0,85 |
| 90 | 0,633 | 0,16 | 0,80 |
| 120 | 0,617 | 0,16 | 0,80 |
| 180 | 0,454 | 0,12 | 0,60 |
| 240 | 0,392 | 0,11 | 0,55 |

Tablica 8. Mjerni podaci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti za uzorak FK5d

| t , min | $A_{320\text{nm}}$ | $c_{2,5\text{-DHBA}}$, mmol dm ⁻³ | c/c_0 |
|-----------|--------------------|---|---------|
| -30 | 0,692 | 0,20 | 1,00 |
| 0 | 0,729 | 0,21 | 1,05 |
| 5 | 0,733 | 0,21 | 1,05 |
| 15 | 0,675 | 0,19 | 0,95 |
| 30 | 0,650 | 0,19 | 0,95 |
| 45 | 0,673 | 0,19 | 0,95 |
| 60 | 0,684 | 0,20 | 1,00 |
| 90 | 0,611 | 0,18 | 0,90 |
| 120 | 0,553 | 0,16 | 0,80 |

| | | | |
|-----|-------|------|------|
| 180 | 0,491 | 0,14 | 0,70 |
| 240 | 0,382 | 0,11 | 0,55 |

Tablica 9. Mjerni podaci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti za uzorak FK5t

| t , min | $A_{320\text{nm}}$ | $c_{2,5\text{-DHBA}}$, mmol dm ⁻³ | c/c_o |
|-----------|--------------------|---|---------|
| -30 | 0,554 | 0,18 | 1,00 |
| 0 | 0,561 | 0,19 | 1,06 |
| 5 | 0,562 | 0,19 | 1,06 |
| 15 | 0,530 | 0,18 | 1,00 |
| 30 | 0,561 | 0,19 | 1,06 |
| 45 | 0,512 | 0,17 | 0,94 |
| 60 | 0,501 | 0,17 | 0,94 |
| 90 | 0,488 | 0,16 | 0,89 |
| 120 | 0,391 | 0,13 | 0,72 |
| 180 | 0,466 | 0,16 | 0,89 |
| 240 | 0,285 | 0,10 | 0,55 |

Tablica 10. Mjerni podaci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti za uzorak FK6, 4 h

| t , min | $A_{320\text{nm}}$ | $c_{2,5\text{-DHBA}}$, mmol dm ⁻³ | c/c_o |
|-----------|--------------------|---|---------|
| -30 | 0,815 | 0,20 | 1,00 |
| 0 | 0,847 | 0,21 | 1,05 |
| 5 | 0,811 | 0,20 | 1,00 |
| 15 | 0,793 | 0,19 | 0,95 |
| 30 | 0,745 | 0,18 | 0,90 |
| 45 | 0,766 | 0,19 | 0,95 |

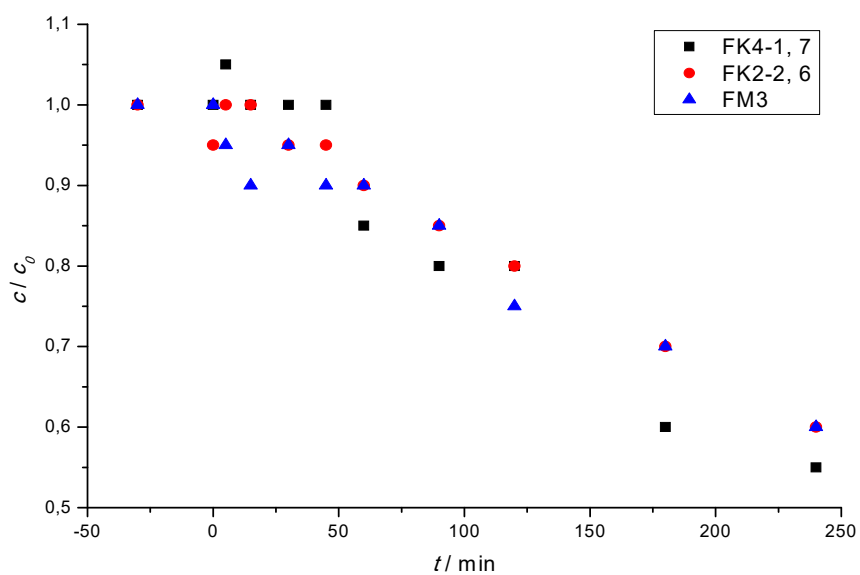
| | | | |
|-----|-------|------|------|
| 60 | 0,707 | 0,17 | 0,85 |
| 90 | 0,704 | 0,17 | 0,85 |
| 120 | 0,659 | 0,16 | 0,80 |
| 180 | 0,552 | 0,13 | 0,65 |
| 240 | 0,469 | 0,11 | 0,55 |

Tablica 11. Mjerni podaci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti za uzorak FK6, 12 h

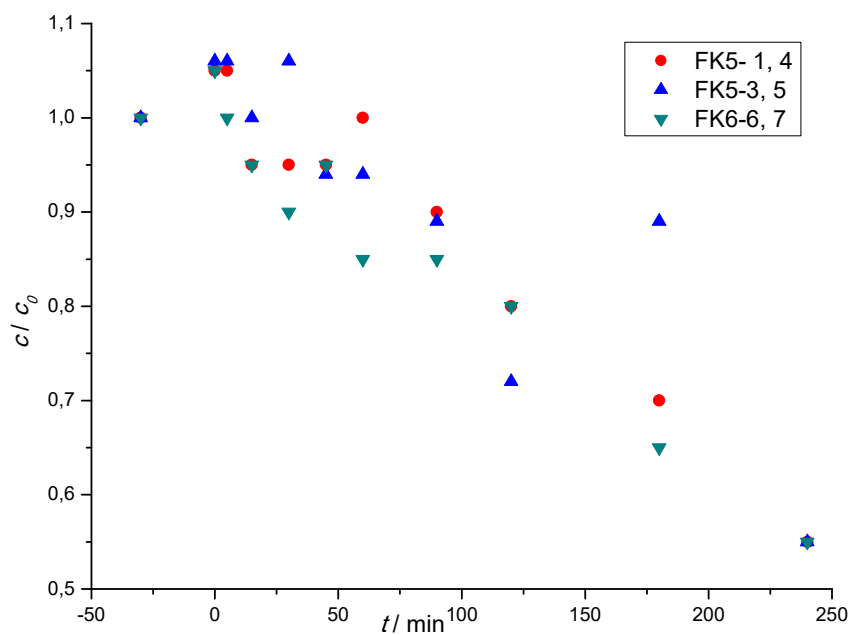
| t/min | $A_{320\text{nm}}$ | $c_{2,5\text{-DHBA}}, \text{mmol dm}^{-3}$ | c/c_0 |
|----------------|--------------------|--|---------|
| 0 | 0,822 | 0,24 | 1,00 |
| 60 | 0,773 | 0,22 | 0,92 |
| 120 | 0,652 | 0,19 | 0,79 |
| 180 | 0,620 | 0,18 | 0,75 |
| 240 | 0,527 | 0,15 | 0,63 |
| 300 | 0,401 | 0,12 | 0,50 |
| 360 | 0,331 | 0,10 | 0,42 |
| 420 | 0,272 | 0,08 | 0,33 |
| 480 | 0,369 | 0,11 | 0,46 |
| 540 | 0,163 | 0,05 | 0,21 |
| 600 | 0,181 | 0,05 | 0,21 |
| 660 | 0,049 | 0,01 | 0,04 |
| 740 | 0,137 | 0,04 | 0,17 |

Tablica 12. Mjerni podaci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti za uzorak FM3

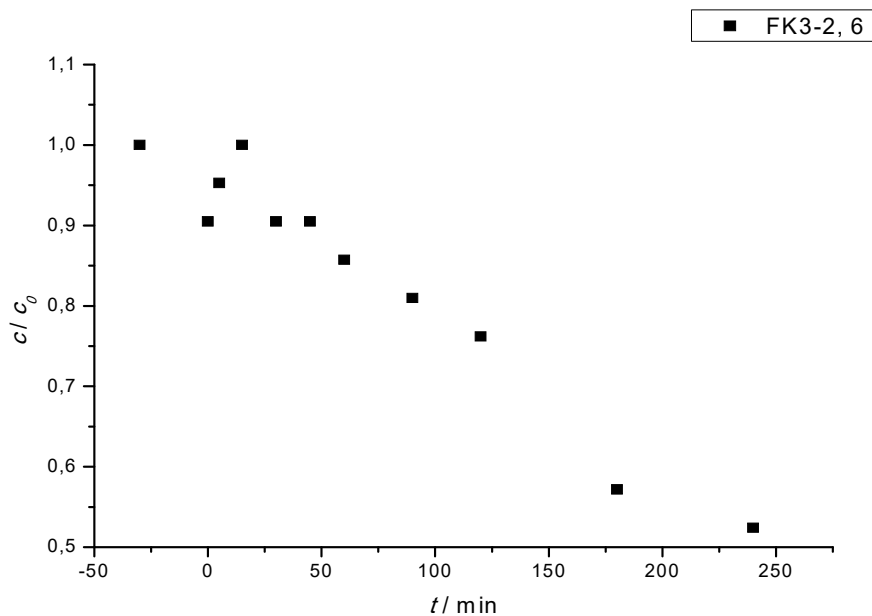
| t , min | $A_{320\text{nm}}$ | $c_{2,5\text{-DHBA}}$, mmol dm ⁻³ | c/c_0 |
|-----------|--------------------|---|---------|
| -30 | 0,838 | 0,20 | 1 |
| 0 | 0,848 | 0,20 | 1,00 |
| 5 | 0,790 | 0,19 | 0,95 |
| 15 | 0,770 | 0,18 | 0,90 |
| 30 | 0,794 | 0,19 | 0,95 |
| 45 | 0,734 | 0,18 | 0,90 |
| 60 | 0,754 | 0,18 | 0,90 |
| 90 | 0,700 | 0,17 | 0,85 |
| 120 | 0,614 | 0,15 | 0,75 |
| 180 | 0,568 | 0,14 | 0,70 |
| 240 | 0,489 | 0,12 | 0,60 |



Slika 24. Grafički prikaz smanjenja koncentracije 2,5–DHBA u ovisnosti o vremenu, podloge pripravljene iz otopine $c = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$



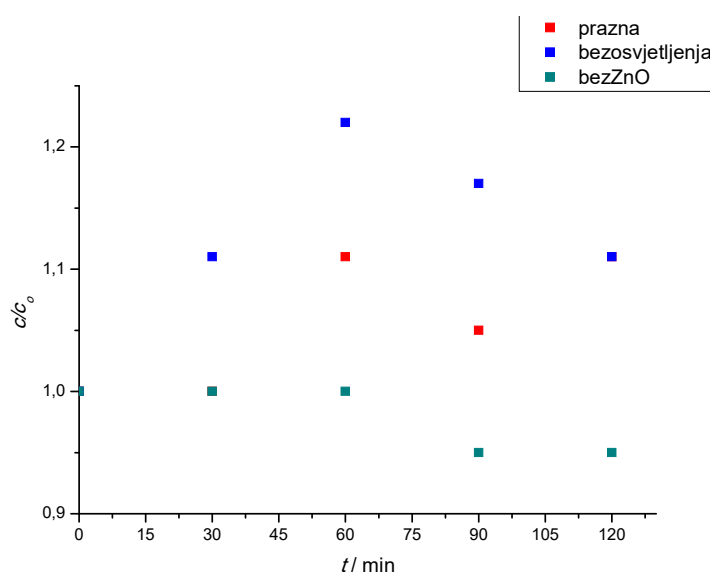
Slika 25. Grafički prikaz smanjenja koncentracije 2,5–DHBA u ovisnosti o vremenu, podloge pripravljene iz otopine $c = 0,30 \text{ mol dm}^{-3}$



Slika 26. Grafički prikaz smanjenja koncentracije 2,5–DHBA u ovisnosti o vremenu, podloga pripravljena iz otopine $c = 0,50 \text{ mol dm}^{-3}$

Iz tabličnih i grafičkih rezultata vidljivo je da kod svih uzoraka dolazi do smanjenja koncentracije 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline što govori o djelotvornosti katalizatora. No isto tako može se primijetiti da struktura, a ni podloga, znatnije ne utječu na fotokatalitičku aktivnost ZnO prevlaka.

S obzirom da su koncentracije oscilirale u prvih 1 h reakcije, testirano je ponašanje otopina prilikom protjecanja kroz prazni reaktor bez i sa UV osvjetljenjem, te kroz reaktor s prevlakama bez UV osvjetljenja. Slika 27. pokazuje da do oscilacije dolazi bez obzira na uvjete, te je riječ o karakteristikici reaktorskog sustava.

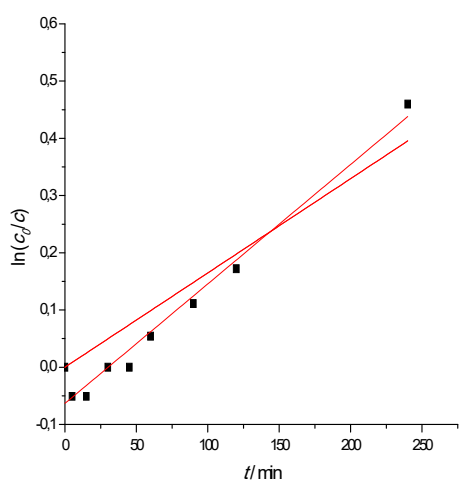


Slika 27. Oscilacije koncentracije u reaktorskom sustavu

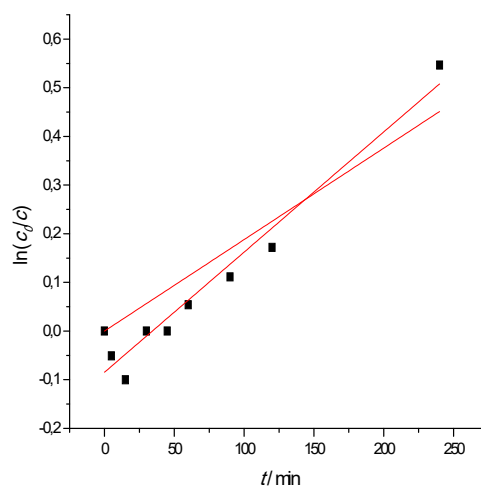
4.5. KINETIKA RAZGRADNJE

Da bi se odredila kinetika fotokatalitičke razgradnje 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline pri UV-A zračenju i uz ZnO kao fotokatalizator, dobiveni rezultati prikazani su grafički kao ovisnost $\ln(c_0/c)$ o vremenu što odgovara kinetici prvog reda, a prikazano je na slikama 28. – 35. Povlačenjem pravca kroz ishodište, iz nagiba pravca određuje se konstanta brzine reakcije:

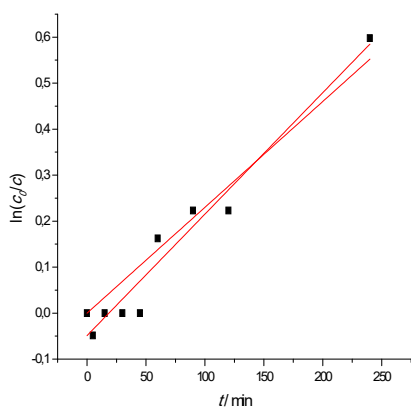
$$\ln(c_0/c) = kt \quad (7)$$



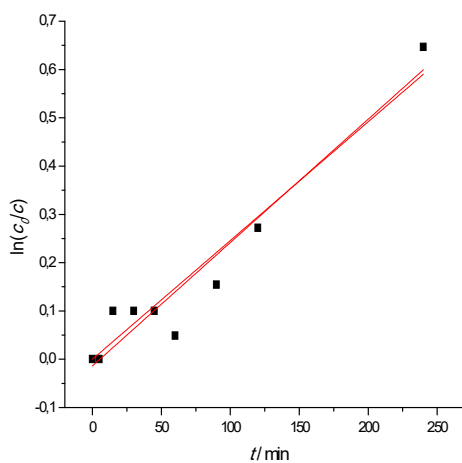
Slika 28. Kinetika razgradnje na uzorku FK2



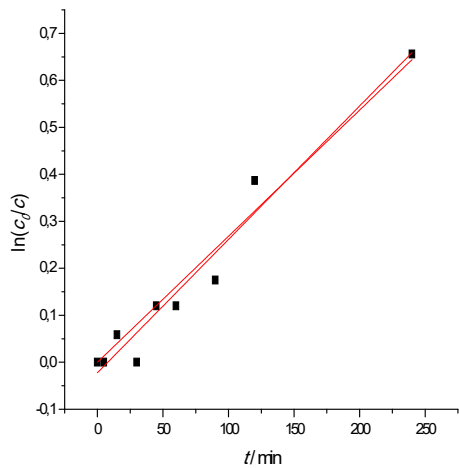
Slika 29. Kinetika razgradnje na uzorku FK3



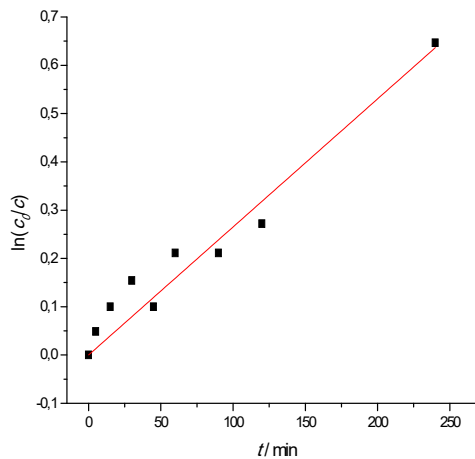
Slika 30. Kinetika razgradnje na uzorku FK4



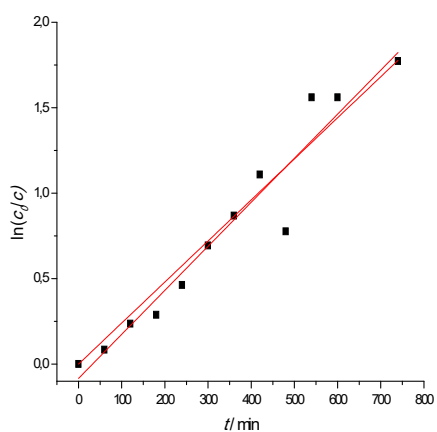
Slika 31. Kinetika razgradnje na uzorku FK5d



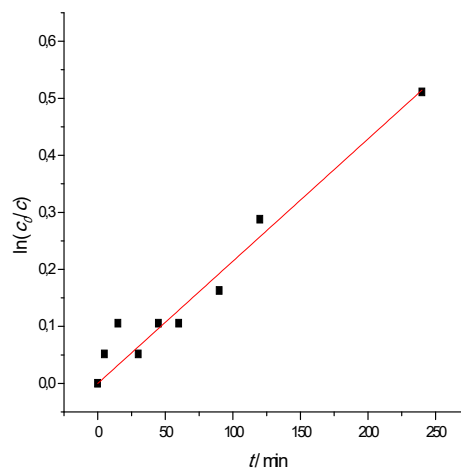
Slika 32. Kinetika razgradnje na uzorku FK5t



Slika 33. Kinetika razgradnje na uzorku FK6, 4h



Slika 34. Kinetika razgradnje na uzorku FK6, 12 h



Slika 35. Kinetika razgradnje na uzorku FM3

S obzirom da se kod nekih prevlaka čini da reakcija počinje tek neko vrijeme nakon početka izlaganja UV svjetlosti, određivano je i vrijeme indukcije. Provučen je pravac $y = ax + b$, te se kao vrijeme indukcije uzima x za koji je vrijednost y nula.

Primjer računa za uzorak FK2:

$$y = ax + b$$

$$0 = 0,0021 * x + (-0,06324)$$

$$x = 30 \text{ min}$$

Tablica 13. Parametri kinetike 1. reda

| Uzorak | kinetika 1. reda | kinetika 1. reda s vremenom indukcije | temperaturni raspon / °C |
|----------|---|---|--------------------------|
| FK2 | $k = 0,0016 \pm 0,0002 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,89054$ | $k = 0,0021 \pm 0,0001 \text{ min}^{-1}$, $t = 30 \text{ min}$ $R^2 = 0,96548$ | 26,5 – 27 |
| FK3 | $k = 0,0019 \pm 0,0003 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,84439$ | $k = 0,0025 \pm 0,0002 \text{ min}^{-1}$ $t = 35 \text{ min}$ $R^2 = 0,94209$ | 22,5 – 23,5 |
| FK4 | $k = 0,0023 \pm 0,0002 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,93966$ | $k = 0,0026 \pm 0,0002 \text{ min}^{-1}$ $t = 20 \text{ min}$ $R^2 = 0,95037$ | 23,5 – 24 |
| FK5d | $k = 0,0025 \pm 0,0002 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,95294$ | $k = 0,0026 \pm 0,0003 \text{ min}^{-1}$ $t = 5 \text{ min}$ $R^2 = 0,92223$ | 28 – 29 |
| FK5t | $k = 0,0027 \pm 0,0002 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,96947$ | $k = 0,0029 \pm 0,0002 \text{ min}^{-1}$ $t = 10 \text{ min}$ $R^2 = 0,95561$ | 25 – 27 |
| FK6 4 h | $k = 0,0027 \pm 0,0002 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,97032$ | --- | 27,5 – 28 |
| FK6 12 h | $k = 0,0024 \pm 0,0001 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,97361$ | $k = 0,0026 \pm 0,0002 \text{ min}^{-1}$ $t = 30 \text{ min}$ $R^2 = 0,93175$ | 27 – 31 |
| FM3 | $k = 0,0021 \pm 0,0001 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,97341$ | ---- | 28 – 28,5 |

Uzorci FK2 i FK3 pokazuju znatno bolje poklapanje s eksperimentalnim podacima (veći R^2) ako se pretpostavi da postoji vrijeme indukcije. Za uzorak FK4 ponašanje je slično za obje pretpostavke, a ostali uzorci pokazuju bolje preklapanje za reakciju bez vremena indukcije. S obzirom da je kod FK2 i FK3 došlo do hlapljenja otopine prilikom pripreve, moguće je da struktura sloja nije sasvim jednolika te možda to utječe na fotokatalitičku razgradnju.

Iz rezultata u tablici 13. vidljivo je da najveće vrijeme indukcije imaju uzorak FK2, FK3 i FK6 12h. Potrebno je detaljnije istraživanje da se vidi ponovljivost i možebitna pravilnost u pojavi vremena indukcije. Konstante za uzorke FK5 i FK6 su vrlo slične.

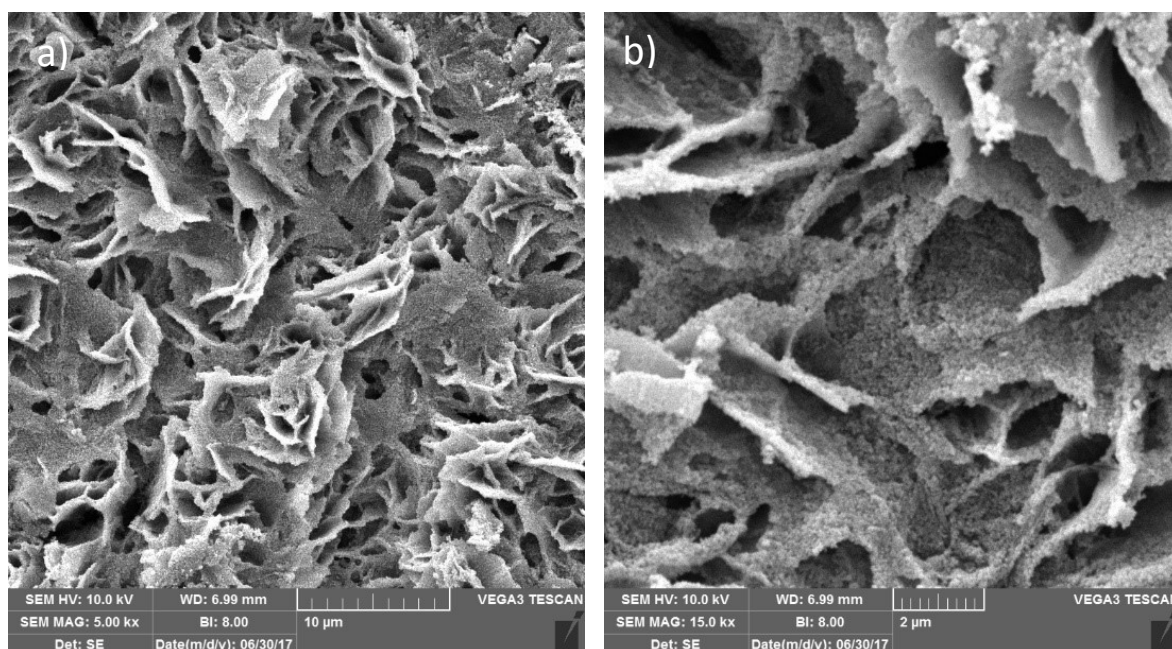
Tablica 14. Mase ZnO prije i nakon fotokatalize

| Uzorak | | m_1/ g | m_2/g |
|--------|---|----------|---------|
| FK2 | 2 | 0,020 | 0,017 |
| | 6 | 0,014 | 0,011 |
| FK3 | 2 | 0,017 | 0,014 |
| | 6 | 0,015 | 0,014 |
| FK4 | 1 | 0,0224 | 0,0219 |
| | 7 | 0,0179 | 0,0169 |
| FK5t | 3 | 0,0346 | 0,0339 |
| | 5 | 0,0341 | 0,0334 |
| FK5d | 1 | 0,0646 | 0,0638 |
| | 4 | 0,0550 | 0,0539 |
| FK6 | 6 | 0,0243 | 0,0228 |
| | 7 | 0,0315 | 0,0220 |
| FM3 | | 0,0669 | 0,0579 |

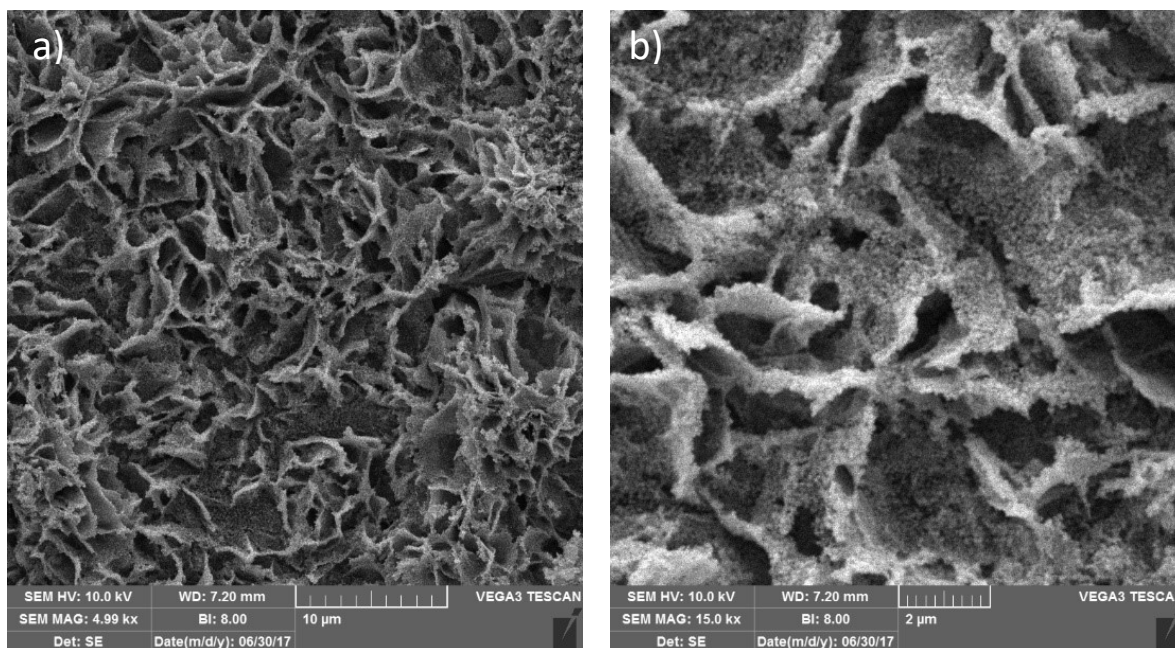
Iz podataka u tablici 14. koji prikazuju mase ZnO prevlaka može se vidjeti da kod prevlaka na pločicama ne dolazi do značajnog gubitka mase nakon fotokatalize. Prevlake su postojane u uvjetima u kojima se fotokataliza provodi.

Kod mrežice je došlo do većeg gubitka mase zbog slabijeg prijanjanja prevlake na tanka staklena vlakna nego na ravnu površinu, pa lakše dolazi do pucanja i odvajanja sitnijih komada prevlake. To je možda i utjecalo na razmjerno slabiju kinetiku razgradnje.

Snimane su SEM mikrografije i nakon uporabe ZnO prevlaka (slike 36. – 37.) kako bi se ispitala postojanost prevlaka na uvjete u kojima se provodi fotokataliza.



Slika 36. SEM snimka uzorka FK4 nakon uporabe (uzorak žaren na 300 °C), (a) povećanje 5000 x, (b) povećanje 15 000 x



Slika 37. SEM snimka uzorka FK2 nakon upotrebe (uzorak žaren na 400 °C), (a) povećanje 5000 x, (b) povećanje 15 000 x

Vidljivo je da je nakon fotokatalitičke upotrebe generalna morfologija ostala sačuvana, ali slojevita struktura izgleda "spljoštenije". To može biti posljedica strujanja otopine preko površine ili načina skladištenja pločica prije mjerenja (slaganje u kutiju jedni na druge).

5. ZAKLJUČAK

Pripremljena je otopina cinkovog acetata u metanolu različitih koncentracija (0,15, 0,30 i 0,50 mol dm⁻³). Prevlake su dobivene kristalizacijom iz otopine. Najveće odstupanje u strukturi pokazuje uzorak koji je dobiven iz 0,50 mol dm⁻³ otopine, uzorak FK3.

FTIR analiza uzoraka dobivenih kristalizacijom iz otopine pokazala je prisutnost acetatnih i OH skupina koje se gube žarenjem uzoraka pri višim temperaturama.

XRD analizom utvrđeno je da na 300 °C slojeviti cinkov hidroksid u potpunosti prelazi u ZnO.

SEM analizom uočena je cvjetna morfologija na svim uzorcima koji su pripremljeni iz 0,15 i 0,30 mol dm⁻³ metanolne otopine cinkova acetata. Nakon žarenja generalna morfologija ostaje sačuvana međutim nakon primjene u fotokatalizi struktura je „spljoštenija“.

Kinetika reakcije raspada odgovara onoj prvog reda. Uzorci FK2 i FK3 pokazuju znatno bolje poklapanje s eksperimentalnim podacima (veći R²) ako se pretpostavi da postoji vrijeme indukcije. Uzorak FK4 slijedi slično ponašanje. Ostali uzorci pokazuju bolje preklapanje za reakciju bez vremena indukcije.

Primijećeno je da koncentracija polazne otopine, podloga na koju se nanosi prevlaka, temperatura žarenja i dobivena struktura previše ne utječu na fotokatalitičku aktivnost.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

SIMBOLI

| | |
|---------------|---|
| A | apsorbancija |
| c_0 | početna koncentracija |
| c | koncentracija |
| d | udaljenost između ravnina kristalne rešetke |
| e^-_{CB} | elektron |
| E_g | energija zabranjene zone |
| h^+_{VB} | šupljina |
| $h\nu$ | energija fotona |
| I | intenzitet propuštenog svjetla |
| I_0 | intenzitet upadnog svjetla |
| L | duljina |
| k | konstanta brzine reakcije |
| m_1 | masa ZnO prije fotokatalize |
| m_2 | masa ZnO nakon fotokatalize |
| n | cijeli broj |
| R^2 | koeficijent korelacije |
| t | vrijeme |
| ε | molarna apsorbivnost |

| | |
|-----------|------------------|
| θ | upadni kut zraka |
| λ | valna duljina |
| ν | valni broj |

KRATICE

| | |
|------|--|
| BSE | detektor povratno raspršenih elektrona |
| CB | vodljiva vrpca |
| CBD | kemijsko taloženje iz otopine |
| CVD | kemijsko taloženje iz parne faze |
| DHBA | dihidroksibenzojeva kiselina |
| FTIR | infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom |
| IR | infracrveno zračenje |
| LDH | slojeviti dvostruki hidroksid |
| LED | dioda koja emitira svjetlo |
| PVD | fizikalno taloženje iz parne faze |
| SE | detektor sekundarnih elektrona |
| SEM | pretražni elektronski mikroskop |
| THF | tetrahidrofuran |
| UV | ultraljubičasto zračenje |
| UV-A | dugovalno područje ultraljubičastog zračenja |

| | |
|-----|---|
| VB | valentna vrpca |
| Vis | vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja |
| XRD | rendgenska difrakcijska analiza |

7. LITERATURA

1. Filipović, I., Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija I. dio*, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
2. Filipović, I., Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija, II. dio*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
3. Coleman, V., A., Jagadish, C., *Basic properties and applications of ZnO*, u; *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures* (ur.: C. Jagadish, S. Pearton), Elsevier Ltd., 2006
4. Šuka, S., *Fotokatalitička aktivnost nanokompozita polipirol/cinkov oksid*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
5. Biswick, T., Jones, W., Pacula, A., Serwicka, E., Poobinski, J., *Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate, $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ to ZnO*, *Solid State Sciences* 11 (2009) 330-335
6. Moezzi, A., McDonagh, A., Dowd, A., Cortie, M., *Zinc hydroxyacetate and its transformation to nanocrystalline zinc oxide*, *Inorganic chemistry* 52 (2013) 95–102
7. Yang, J., Fei, G. T., Li, H., Ouyang, H., *Facile synthesis of 3D porous flower-like ZnO micro/nanostructure films and their photocatalytic performance*, *Chinese Journal of Chemical Physics* 25 (2012) 339-344
8. Cheng, X., Rong, Z., Zhang, X., Xu, Y., Dao, S., Zhao, H., Huo, L., *In situ assembled ZnO flower sensors based on porous nanofibers for rapid ethanol sensing*, *Sensors and Actuators B* 188 (2013) 425-432
9. Kathalingam, A., Ambika, N., Kim, M. R., Elanchezhian, J., Chae, Y. S., Rhee, J. K., *Chemical bath deposition and characterization of nanocrystalline ZnO thin films*, *Materials Science-Poland*, 28 (2010) 513-521
10. De Guire, M. R., Bauermann, L. P., Parikh, H., Bill, J., *Chemical bath deposition*, u: *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films* (ur: Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., Payne, D.), Springer-Verlag, Beč, 2013., pp 319-339
11. Kifer, L., *Priprava ZnO nanočestica sol-gel postupkom*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.

12. More, P., Dhanayat, S., Gattu, K., Mahaian, S., Upadhye, D., Dharma, R., *Annealing effect on Cu₂S thin films prepared by chemical bath deposition*, AIP Conference Proceedings 1728 (2016) 020489
13. Jović, F., Tomašić, V., *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka*, Kemija u Industriji 60 (2011) 387–403
14. Perlog, M., Stjepanović, J., *Fotokatalitičko djelovanje kompozitnog materijala polipirol/titanijev dioksid*, rad za natječaj za rektorovu nagradu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
15. Gerven, T.V., Mul, G., Moulijn, J., Stankiewicz, A., *A review of intensification of photocatalytic processes*, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 12 (2007) 781-789
16. <https://hrvatski-vojniki.hr/godina-2004-menu/item/2731-komplementarno-motrenje-jadrana-mrezama-more-i-obala.html> (pristup 15. 7. 2017.)
17. Kurajica, S., *Rendgenska difrakcija u inženjerstvu materijala*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
18. <https://adegroup.wordpress.ncsu.edu/introduction-to-x-ray-scattering/> (pristup 15. 7. 2017.)
19. Šimeg, L., *Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala*, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
20. Bukovčan, I., *Utjecaj uvjeta kemijske depozicije na morfologiju ZnO slojeva*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
21. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd edition, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2001.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI :

| | |
|----------------------|--|
| ██████████ | ██████████ |
| ████████████████████ | ██████████████████ |
| ██████ | ██ |
| ██████ | ██ |

OBRAZOVANJE:

- 2015. – 2017. Diplomski studij Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (smjer: kemija i inženjerstvo materijala)
- 2011. – 2015. Preddiplomski studij Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (smjer: kemija i inženjerstvo materijala)
- 2007. – 2011. Prehrambeno tehnološka škola, Zagreb

PRAKSA: Hidropneumatika d.o.o., Sveti Ivan Zelina

VJEŠTINE: Strani jezici: engleski

Rad na računalu: korištenje MS Office paketa, Origin