Laserska sinteza nanočestica i primjene u fotokatalizi

Blažeka, Damjan

Doctoral thesis / Disertacija

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:848018

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Fizički odsjek

Damjan Blažeka

LASERSKA SINTEZA NANOČESTICA I PRIMJENE U FOTOKATALIZI

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2022.



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Fizički odsjek

Damjan Blažeka

LASERSKA SINTEZA NANOČESTICA I PRIMJENE U FOTOKATALIZI

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Nikša Krstulović

Zagreb, 2022.



University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Physics

Damjan Blažeka

LASER SYNTHESIS OF NANOPARTICLES AND APPLICATIONS IN PHOTOCATALYSIS

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: dr. sc. Nikša Krstulović

Zagreb, 2022.

Životopis mentora

Ime i prezime: doc.dr.sc. Nikša Krstulović
Zvanje: Viši znanstveni suradnik **Organizacija**: Institut za fiziku, Zagreb, Hrvatska
E-adresa: niksak@ifs.hr **web:** http://www.ifs.hr/people/niksa-krstulovic/

Postignuća u zadnjih 5 godina

Vođenje projekata:

2017.-2021. Centar za napredne laserske tehnike (CALT), infrastrukturni projekt, član proojektnog tima i voditelj Plazmene jedinice
2021. – EUROfusion - Design of a system to detect the Li evaporation on the target 2021
2019.-2022. Sinteza naprednih nanočestica i primjene u fotkatalizi i tekstilnim materijalima, Hrvatska zaklada za znanost
2020.-2024. Laserska sinteza nanočestica i primjene, Hrvatska zaklada za znanost
2019. – 2021. Laserska sinteza i analiza dvokomponentnih nanočestica sa povećanom fotokatalitičnom aktivnošću, bilateralni CrHro-Srb projekt
2020.-2021. Atmosferskim plazmenim mlazom potpomognuto mikro-strukturiranje i impregnacija nanočestica u celulozu za buduće primjene, Hr-Aut bilateralni projekt
2020.-2021. Istraživanje metalnih i metal-oksidnih senzorskih mogućnosti, Hr-Slo bilateralni projekt
2016.-2018. PlasmaArt, Zaklada Adris
2017. Plasma assisted modification of cellulosic substrate properties and nanoparticles impregnation, projekt Austrijske akademije znanosti
2016.-2017. Laserska sinteza nanočestica srebra u tekućinama i primjena na tretman bakterija i impregnaciju u celulozu potpomognutu hladnom plazmom, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti

Sudjelovanje u projektima:

2018 – 2022. Nanokompoziti s perovskitima za fotovoltaike, fotokatalizu i senzoriku, Hrvatska zaklada za znanost
2019. – 2021. EUROfusion, DONES, Razvoj uređaja za detekciju Li i D
2018.-2019. TiO2, ZnO i BaTiO3 nanostructures and nanocoatings with enhanced functionalization for sensors of gasses and humidity
2015.-2018. Nanokompoziti of cinc-oksida i titanium-diokside za primjene u fotovoltaicima, Hrvatska zaklada za znanost
2014.-2018. Dijagnostika Interakcije lasera i hladne plazme, Hrvatska zaklada za znanost

Izabrani objavljeni radovi

1. K. Pietrzak, N. Krstulović, D. Blažeka, J.Car, S.Malinowski, C. Wardak, Metal oxide nanoparticles as solid contact in ion-selective electrodes sensitive to potassium ions, Talanta 243 123335 (2022)
2. J. Car, D. Blažeka, T. Bajan, L. Krce, I. Aviani, N. Krstulović, A quantitative analysis of colloidal solution of metal nanoparticles produced by laser ablation in liquids, Appl. Phys. A 127, 838 (2021)
3. K. Kutasi, N. Krstulović, A. Jurov, K. Salamon, D. Popović S. Milošević, Controlling: the composition of plasma-activated water by Cu ions, Plasma Sources Sci. Technol. 30 (2021) 045015
4. D. Blažeka, J. Car, N. Klobučar, A. Jurov, J. Zavašnik, A. Jagodar, E. Kovačević, N. Krstulović, Photodegradation of Methylene Blue and Rhodamine B Using Laser-Synthesized ZnO Nanoparticles, Materials 2020, 13, 4357
5. L. Krce, M. Šprung, T. Rončević, A. Maravić, V. Čikeš Čulić, D. Blažeka, N. Krstulović, I. Aviani, Probing the Mode of Antibacterial Action of Silver Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Water: What Fluorescence and AFM Data Tell Us,Nanomaterials 2020, 10

Urednik: Journal of Spectroscopy, Materials: Laser ablation (guest editor)

Rezime znanstvene aktivnosti: 41 CC rad, 727 citata, h-index: 15 (WoS), 10 pozvanih predavanja

Sveučilište u Zagrebu
Doktorska disertacija
Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek

Sveučilišni poslijediplomski studij prirodnih znanosti
Fizika - smjer Atomska, molekulska i optička fizika

Laserska sinteza nanočestica i primjene u fotokatalizi

Damjan Blažeka, mag. phys.

Institut za fiziku, Zagreb

Mentor: dr. sc. Nikša Krstulović, viši znanstveni suradnik, Institut za fiziku, Zagreb

U ovoj doktorskoj disertaciji pulsna laserska ablacija u vodi korištena je za sintezu nanočestica titanovog dioksida i cinkovog oksida koje imaju jaka fotokatalitička svojstva. U tu svrhu korišten je nanosekundni laser Nd:YAG osnovne valne duljine 1064 nm. Razne eksperimentalne tehnike (XRD, XPS, TEM/SEM, UV-Vis, Raman) su primijenjene za karakterizaciju dobivenih nanočestica kako bi se odredila njihova kristalna struktura, optička svojstva, oblik i distribucija po veličini. Razvijena je jednostavna metoda za određivanje koncentracije laserski sintetiziranih nanočestica u vodi, a u njoj se koriste podaci o volumenu ablacijskog kratera i raspodjela nanočestica po veličini. Metoda je testirana na nanočesticama titanovog dioksida i provjerena pomoću Beer-Lambertovog zakona. Pulsnom laserskom ablacijom titana su dobivene načestice titanovog dioksida, koje su, nakon zagrijavanja u vodi na 90°C, kristalizirale i pokazale jaču fotokatalitičku aktivnost s obzirom na UV i vidljivo zračenje nego P25 čestice. Fotokataličnost nanočestica određivana je mjerenjem brzine fotodegradacije raznih organskih otapala (Methylene Blue, Rhodamine B) pod UV ili vidljivim zračenjem u njihovoj prisutnosti. Mjerena je ovisnost fotokatalitičke aktivnosti nanočestica cinkovog oksida o njihovoj koncentraciji, početnoj koncentraciji i vrsti organskog bojila, a dobivene ovisnosti su teorijski objašnjene. Razvijena je metoda za sintezu dopiranih nanočestica pulsnom laserskom ablacijom u vodi, na način da se u njoj ablatira meta na koju je prethodno u pulsnoj laserskoj depoziciji naparen film materijala za dopiranje. Na taj način su dobivene nanočestice cinkovog oksida s različitim udjelima srebra i pojačanom fotokatalitičkom aktivnošću koja je najveća na izmjerenom optimalnom masenom udjelu srebra 0.32%.

(130 stranica, 65 slika, 6 tablica, 220 literarnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Ključne riječi: Pulsna laserska ablacija, fotokataliza, nanočestice, titanov dioksid, cinkov oksid, dopiranje, pulsna laserska depozicija

University of Zagreb
Ph.D. Thesis
Faculty of Science, Department of Phsysics

Postgraduate study in Atomic, Molecular and Optical Physics

Laser synthesis of nanoparticles and applications in photocatalysis

Damjan Blažeka, mag. phys.

Institute of Physics, Zagreb

Supervisor: dr. sc. Nikša Krstulović, Senior research associates, Institute of Physics, Zagreb

In this PhD thesis pulsed laser ablation in water is used for synthesis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles with strong photocatalytic properties. For that purpose the nanosecond laser ND:Yag with basic wavelength at 1064 nm is used. Various experimental techniques (XRD, XPS, TEM/SEM, UV-Vis, Raman) are performed for the purpose of characterization of synthesized nanoparticles in order to determine their crystal structure, optical properties, shape and size distribution. The simple method for determination of laser synthesized nanoparticles concentration in water is developed, in which the ablation crater volume and nanoparticles size-distribution data are used. The method is tested for titanium dioxide nanoparticles and verified by using Beer-Lambert law. Titanium dioxide nanoparticles are synthesized by pulsed laser ablation of titanium target and it is shown that they crystallized after heating in water at 90°C and developed large photocatalytic activity in the presence of UV and visible light when compared with P25. Photocatalytic efficiency of nanoparticles was calculated by measuring the photodegradation rate of different dyes (Methylene Blue, Rhodamine B) under UV or visible light and in their presence. A dependence of zinc oxide nanoparticles photocatalytic efficiency on their concentration, initial dye concentration and dye type was measured, and obtained relations are theoretically explained. The method for laser synthesis of doped nanoparticles is developed, in which pulsed laser ablation in water is used for ablation of target that is previously coated by dopant material using pulsed laser deposition. In this way the zinc oxide nanoparticles with different silver ratios are synthesized, and they are shown to have improved photocatalytic efficiency, which is the largest at the measured optimal silver ratio 0.32 wt %.

(130 pages, 65 figures, 6 tables, 220 references, original in: Croatian)

Keywords: Pulsed laser ablation, photocatalysis, nanoparticles, titanium dioxide, zinc oxide, dopant, pulsed laser deposition

Ovaj doktorski rad izrađen je na Institutu za fiziku u Zagrebu u Laboratoriju za fiziku plazme pod mentorstvom dr. sc. Nikše Krstulovića, a istraživanja su rađena u sklopu projekata financiranih od Hrvatske zaklade za znanost: 1. HrZZ-PZS-2019-5276 („Sinteza naprednih nanočestica i primjene u fotokatalizi i tekstilnim materijalima“) – dio vezan za sintezu ZnO nanočestica dopiranih srebrom i 2. HrZZ-IP-2019-04-6418 („Laserska sinteza nanočestica i primjene“) – dio vezan za sintezu fotokatalitičkih TiO_2 nanočestica.

Mojoj obitelji

Zahvale

Zahvaljujem svojem mentoru, dr. sc. Nikši Krstuloviću, na vodstvu i pomoći tijekom znanstvenih istraživanja u sklopu izrade doktorata, na prilici da sudjelujem u pisanju znanstvenih članaka, na mogućnosti da pohađam velik broj znanstvenih konferencija, na strpljenju, susretljivosti, izdvojenom vremenu i na brojnim korisnim savjetima bez kojih bi bilo nemoguće doći do ozbiljnijih znanstvenih rezultata.

Hvala kolegi Juliju Caru na prijateljstvu i na vrlo korisnim i plodonosnim razgovorima i diskusijama koje smo vodili tijekom izrade naših doktorata.

Hvala svim kolegama iz labosa, dr. sc. Nikši Krstuloviću, dr. sc. Slobodanu Miloševiću, dr. sc. Dejanu Maletiću, dr. sc. Deanu Popoviću, Juliju Caru, Rafaeli Radičić, a također i kolegama s inozemnih instituta, dr. sc. Milošu Momčiloviću, dr. sc. Jeleni Petrović, dr. sc. Sanji Živković i dr. sc. Andrei Jurov na ugodnim, zabavnim i korisnim razgovorima i druženjima na IFS-u i znanstvenim putovanjima.

Hvala Mariji Sobol i Marku Humu na profesionalizmu i susretljivosti u rješavanju svih administrativnih pitanja.

Hvala članovima Povjerenstva, dr. sc. Nataši Vujičić, prof. dr. sc. Hrvoju Buljanu i dr. sc. Marku Karlušiću na vremenu koje su izdvojili na pregledavanje i ispravljanje mojeg doktorata.

Hvala mojim roditeljima i obitelji na stalnoj motivaciji, podršci i potpori.

Posebno hvala mojoj ženi Sabini na ljubavi i trudu koje ulaže u brigu za nas i našu obitelj, na strpljenju i podršci, i na svim lijepim zajedničkim trenucima. Hvala i kćeri Mileni i sinu Žarku na velikoj sreći i radosti koju mi svakodnevno donose.

Extended abstract

The research included in this PhD thesis can be divided in the four thematic parts: 1. Determination of concentration of metal oxide nanoparticles (NP) in colloidal solution synthesized by laser ablation in liquid, 2. Black TiO_2 nanoparticles synthesized by laser ablation in liquid and their photocatalytic activity toward photodegradation of organic dyes in the presence of UV and visible light, 3. Methylene Blue and Rhodamine B photodegradation under UV light irradiation in the presence of laser-synthesized ZnO nanoparticles in dependence on catalyst and dye concentration 4. Enhancement of Methylene Blue photodegradation rate using Ag doped ZnO nanoparticles produced in two step laser synthesis.

Water pollution is one of the greatest ecological problems that is expected to become even larger in the future and occurs due to large amount of industrial waste material released into natural waters. Photodegradation of pollutants (organic or inorganic) into simpler and non-toxic components using photocatalytic materials is a very promising and widely researched technique for wastewater treatment. The best photocatalytic materials are semiconductors titanium dioxide (TiO_2) and zinc oxide (ZnO) due to their high photocatalytic efficiency, non-toxicity and low cost. Nanoparticles have large area/volume ratio, are great adsorbents and therefore are better for photocatalytic use than bulk materials. However, due to the large band gap energies of TiO_2 (3.0-3.2 eV) and ZnO (3.37 eV), these materials can absorb only about 5% of sunlight radiation energy, so they need to be modified in order to enable the visible light photocatalysis, that is very important in their applications.

Pulsed laser ablation in liquid (PLAL) is method which allows synthesis of nanoparticles with very high purity compared to chemically synthesized nanoparticles. By PLAL it is possible to synthesize the nanoparticles from large variety of materials, since almost every solid material can be ablated. In this method, the laser pulses hit the target immersed in liquid and cause ablation – the removal of target material from its surface and formation of hot plasma plume above it, that contains atoms and ions from target and surrounding liquid. In the process of plasma cooling, the material from it is transformed into nanoparticles and after diffusion in the liquid the colloidal solution of nanoparticles is formed. The absence of unwanted residual byproducts in NP colloidal solution is also the advantage of PLAL when compared to chemical NP synthesis methods. The NP properties as morphology, size-distribution and crystal structure are affected by PLAL parameters as laser fluence, wavelength,

ablation spot size, pulse duration, type of liquid and presence of surfactants in it, so there is large space for their modification and engineering.

In the first research included in PhD thesis a quantitative method for determination of metal oxide NP concentration which are synthesized by laser ablation in liquid is presented. Case study was performed with titanium dioxide nanoparticles (TiO_2 NP) which were synthesized by laser ablation of Ti target in water. Experiments were performed for three different TiO_2 NP concentrations. After synthesis, colloidal solution was analysed with UV-Vis spectroscopy while craters remained on Ti target after ablation were evaluated with optical microscope in order to determine the volume of ablated material. SEM microscopy was used to determine the TiO_2 NP size-distribution. It was found that synthesized TiO_2 NP have Log-Normal diameter distribution with maximum at about 64 nm. From volume of ablated material and under assumption that most of ablated material is consumed to form nanoparticles, a concentration of nanoparticles can be determined. The method is verified with Beer-Lambert law in which Mie scattering theory is used for cross-section calculation.

In the second research included in PhD thesis, amorphous black TiO_2 NP are directly synthesized by laser ablation of titanium target immersed in Milliq water. Colloidal solution of synthesized amorphous black TiO_2 NP was heated for 6 hours at 90°C to get crystallinity of NP. The crystal structure of the NP is a mixture of anatase and rutile phases as shown by electron diffraction and Raman spectroscopy measurements. The existence of 9 at% of Ti^{3+} was observed by XPS measurements indicating the existence of Magnéli phases. Black TiO_2 NP have log-normal size distribution with maximal diameter occurrence at 8 nm before and 5 nm after heating. Photodegradation rates of Methylene Blue, Rhodamine B and Diazepam under UV and visible radiation were measured using laser synthesized crystallized black TiO_2 nanoparticles as photocatalyst and compared with results obtained using commercial Aeroxide P25 TiO_2 NP of the same mass concentration. Crystallized NP have shown the greatest photocatalytic activity under both UV and visible irradiation when compared to amorphous TiO_2 and Aeroxide P25 catalyst. The greatest contribution of this research is presentation of simple low-temperature method for transformation of laser synthesized amorphous TiO_2 NP in the crystallized TiO_2 NP with high photocatalytic activity.

In the third research included in thesis the photocatalytic efficiency of colloidal solution of ZnO NP synthesized by laser ablation in water is examined. The average size of the obtained colloidal ZnO NP is about 47 nm. As revealed by electron microscopy, other nanostructures

were also present in the colloidal solution, especially nanosheets. A photocatalytic degradation of UV-irradiated Methylene Blue and Rhodamine B solutions of different concentration in the presence of different ZnO catalyst mass concentrations was studied in order to examine their influence on photodegradation rates. ZnO nanoparticles have shown high photocatalytic efficiency, which is limited due to various effects related to UV light transmittivity through the colloidal solution. Therefore, increasing catalyst concentration is effective way to increase photocatalytic efficiency up to some value where photodegradation rate saturation occurs. The photodegradation rate increases as the dye concentration decreases. These findings are important for water purification applications of laser-synthesized ZnO nanoparticles.

In the last research included in this thesis, the pulsed laser ablation of Ag coated ZnO target in water is performed in order to synthesize the colloidal solution of Ag doped ZnO NP. The ratio of Ag dopant in ZnO nanoparticles strongly depends on the thickness of Ag layer at ZnO target, which is controlled by modifying the number of pulses in pulsed laser deposition of Ag film. These nanoparticles were characterized by experimental methods as XRD, XPS, EDS, ICP-OES and UV-VIS spectrophotometry in order to determine and analyse their crystal and stoichiometric structure, size distribution, shape, optical properties (photoabsorbance, bandgap) and mass concentration. The photocatalytic performance in degradation of Methylene Blue under UV irradiation is tested for different ratios of Ag dopant in ZnO NP. The maximal photocatalytic efficiency is reached at 0.32% Ag weight ratio, with almost twice larger MB photodegradation rate than one obtained with pure ZnO NP.

Sadržaj

1 Uvod **1**

1.1. Problem određivanja koncentracije TiO_2 nanočestica u laserski proizvedenim koloidnim otopinama 2

1.2. Sinteza TiO_2 nanočestica laserskom ablacijom, njihova kristalizacija i postizanje fotokatalitičke aktivnosti 5

1.3. Određivanje brzine fotokatalitičkog raspada MB i RB u ovisnosti o koncentraciji bojila i laserski sintetiziranih ZnO nanočestica kao katalizatora 6

1.4. Sinteza ZnO nanočestica dopiranih srebrom kombinacijom metoda PLAL i PLD i utjecaj koncentracije srebra na njihovu fotokatalitičku aktivnost 7

2 Laserska sinteza nanočestica **10**

2.1. Sinteza nanočestica pulsnom laserskom ablacijom u tekućini 9

2.2. Optička analiza koloidne otopine nanočestica – UV-Vis fotoapsorpcijska mjerenja. . . . 13

2.2.1. Beer-Lambertov zakon i Mieva teorija raspršenja 13

2.2.2. Određivanje širine zabranjenog pojasa (Taucov graf) 16

3 Fotokataliza **19**

3.1. Proces fotokatalize 19

3.2. Fotokatalitički materijali. 21

3.2.1. Titanov dioksid 22

3.2.2. Cinkov oksid 25

3.3. Poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti i fotokataliza u vidljivom spektru 27

4 Eksperimentalni postav i metode mjerenja **32**

4.1. Sinteza nanočestica laserskom ablacijom u vodi 32

4.2. Karakterizacija laserski sintetiziranih nanočestica 36

4.3. Određivanje fotokatalitičke aktivnosti nanočestica 39

5 Rezultati i diskusija **43**

5.1. Određivanje koncentracije TiO_2 nanočestica u koloidnoj otopini 43

5.2. Fotokatalitička aktivnost laserski sintetiziranih TiO_2 nanočestica 55

5.3. Fotodegradacija MB i RB u prisutnosti laserski sintetiziranih ZnO nanočestica u ovisnosti o koncentraciji katalizatora i bojila 76

5.4. Fotokatalitička aktivnost laserski sintetiziranih ZnO nanočestica dopiranih srebrom. . . 90

6 Zaključak **102**

Literatura **105**

Curriculum Vitae **128**

Popis znanstvenih članaka (međunarodna recenzija) **129**

Patenti **130**

1. UVOD

Jedan od najvećih ekoloških problema današnjice je zagađenje vode do kojeg dolazi zbog ispuštanja industrijskog i kanalizacijskog materijala u prirodne vode i okoliš. Taj problem postaje sve veći zbog rasta industrijske proizvodnje i ograničenih izvora čiste i pitke vode koji se ubrzano iscrpljuju. Zagađenje vode i posljedično uništenje ekosustava su potencijalno nepovratni procesi [1, 2]. Nanotehnologija i nanomaterijali se na razne načine mogu iskoristiti u svrhu pročišćavanja voda, i s obzirom na princip djelovanja se takvi materijali mogu podijeliti na nanoabsorbante, nanofotokatalizatore i nanomembrane [3, 4]. Nanomembrane imaju debljinu manju od 100 nm i u tretmanu vode se koriste kao filteri, a obično su napravljene od polimera [5]. Pod nanočestice spadaju kruti materijali koji imaju sve tri dimenzije manje od 100 nm (u širem smislu – manje od 500 nm), i prednost njihove uporabe najčešće dolazi zbog velikog omjera njihove površine i volumena, a zbog svojih malih dimenzija praktične su i u mnogim drugim primjenama (medicina). Veliki omjer površine i volumena znači da je potrebno koristiti male količine materijala kako bi se dobila velika kontaktna površina tog materijala i okoline u kojoj se on nalazi. Očito je da je kod pročišćavanja vode pomoću materijala koji absorbiraju nečistoće to velika prednost, i u tu svrhu se koriste organski, magnetski, polimerni i oksidni nanomaterijali [4]. Tehnika koja najviše obećava u primjeni pročišćavanja vode je fotokataliza. Fotokatalitički materijali su oni koji u prisutnosti UV ili vidljivog svjetla utječu na razgradnju okolnih kemikalija i pretvaraju ih u jednostavne i netoksične spojeve. Uspješnosti fotokatalize također jako doprinosi veliki omjer površine i volumena materijala, jer osim veće reakcijske površine to znači i da veći udio volumena materijala absorbira UV ili vidljivo svjetlo [6]. Zato su koloidne otopine nanočestica, kao i nanostrukturirani tanki filmovi puno učinkovitiji u razgradnji okolnih kemikalija i zagađivača nego što su to makroskopski materijali. U procesu fotokatalize UV ili vidljivo svjetlo upada na poluvodički materijal i u njemu dovodi do pobuđivanja parova elektron/šupljina (e^-/h^+), što se najintenzivnije događa onda kada upadni fotoni imaju energiju koja je najbliža širini zabranjenog pojasa („band gap“) tog poluvodiča. Elektroni i šupljine su mobilni nosioci naboja koji dolaze na površinu nanočestice i tamo interagiraju s okolnim materijalom. Ako je okolni materijal voda tada se te interakcije očituju kao redoks-procesi u kojima nastaju reaktivni radikali, od kojih su najreaktivniji OH* ($OH^- + h^+ \rightarrow OH^*$) i O_2^- ($O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$). Ti reaktivni radikali dalje reagiraju sa složenijim spojevima koji su prisutni u vodi i dovode do njihove razgradnje [7].

Najkorišteniji fotokatalitički materijal je titanov dioksid (TiO_2) zbog svoje visoke fotokatalitičke aktivnosti, stabilnosti, otpornosti na fotokoroziju, male cijene i netoksičnosti [8].

Cinkov oksid (ZnO) je također vrlo dobar fotokatalitički materijal, ali njegov nedostatak je velika podložnost fotokoroziji što dovodi do relativno brzog smanjenja fotokatalitičke aktivnosti [9]. Oba materijala imaju sličnu širinu zabranjenog pojasa, oko 3.2 eV, i oba zato pokazuju jaku fotokatalitičku aktivnost u prisutnosti UV zračenja, dok je energija fotona u vidljivoj svjetlosti premala da bi dovela do značajnijeg pobuđivanja parova elektron-šupljina. To je ujedno i glavni nedostatak ovih fotokatalitičkih materijala, jer u skoro svim praktičnim uporabama od velike bi važnosti bilo da se iskoristi Sunčeva svjetlost, koja u sebi ima samo 5% UV zračenja [10], dok ostatak spada u vidljivu svjetlost. Zato je postizanje i maksimiziranje fotokatalitičke aktivnosti u području vidljive svjetlosti jedan od glavnih ciljeva u istraživanju fotokatalitičkih materijala. Najčešći način da se taj cilj postigne je dopiranje TiO_2 i ZnO s raznim metalima i nemetalima u nekim optimalnim udjelima.

U ovoj doktorskoj disertaciji analizira se fotokatalitička aktivnost nanočestica TiO_2 i ZnO koje su proizvedene procesom pulsne laserske ablacije u vodi (PLAL). Pulsna laserska ablacija u vodi je proces u kojem laserska zraka upada na površinu mete uronjene u vodu i s nje uklanja (ablatira) materijal, koji se nakon toga vrlo kratko vrijeme nalazi u stanju plazme, zbijene u mali oblak zahvaljujući tlaku vode oko nje [11]. Uslijed hlađenja plazme nastaju nanočestice koje osim materijala s mete mogu sadržavati i atome koji su proizašli iz vode. Tako laserskom ablacijom titana i cinka u vodi nastaju nanočestice titanovog dioksida i cinkovog oksida, odnosno koloidne otopine tih nanočestica u vodi. Nanočestice proizvedene metodom PLAL imaju veliku čistoću i u koloidnim otopinama nema neželjenih kemikalija [11-14]. Fotokatalitička aktivnost nanočestica se mjeri brzinom raspada određenih kemikalija u otopini u kojoj se one nalaze uslijed njezinog ozračivanja UV/vidljivim zračenjem. U ovoj disertaciji će se za mjerenje fotokatalitičke aktivnosti nanočestica promatrati raspad organskih kemikalija Methylene Blue, Rhodamine B i Diazepam. Tako dobiveni rezultati puno govore o primjenjivosti nanočestica u pročišćavanju vode [3, 4].

1.1. Problem određivanja koncentracije TiO_2 nanočestica u laserski proizvedenim koloidnim otopinama

Koncentracija nanočestica u koloidnim otopinama je važan parametar za njihovu praktičnu primjenu u područjima kao što su: biomedicina [15], tretman raka [16], detektori [17], solarne ćelije i pohrana energije [18]. Postoji puno metoda za direktno ili indirektno računanje koncentracije nanočestica [19]: Dinamičko raspršivanje svjetlosti („Dynamic light scattering“

– DLS) [20], turbidimetrija [21], optički brojač čestica [22], praćenje traga nanočestica (Nanosight) [23], jednočestična masena spektroskopija induktivno vezane plazme („Single particle inductively coupled plasma mass spcetroscopy“ – sp-ICP-MS) [24], UV-Vis spektroskopija (preko Beer-Lambertovog zakona) [25] i detekcija otpornih pulseva („resistive pulse sensing“ – RPS) [26]. Većina ovih metoda ima ozbiljna ograničenja u određivanju koncentracije nanočestica. Na primjer, kod turbidimetrije, RPS i uređaja Nanosight postoji ograničenje s obzirom na veličinu nanočestica u otopinama kojima se mjeri koncentracija. U DLS veće čestice zasjenjuju signal koji dolazi od manjih, a potreba za postojanjem kalibracijske otopine postoji u DLS i spICPMS [19]. O UV-Vis metodi će se puno govoriti u ovoj disertaciji, a njezin glavni nedostatak je potreba za točnim poznavanjem indeksa loma nanočestica i njihove raspodjele po veličini.

U našem radu [27] predstavljena je jednostavna metoda za računanje koncentracije nanočestica u koloidnim otopinama proizvedenim laserskom ablacijom u tekućini, a u njoj se koriste podaci o volumenu kratera koji je na meti ostao nakon ablacije i distribuciji nanočestica po veličini. U toj metodi ne postoje nabrojani nedostaci za ostale metode računanja koncentracije nanočestica, a jedina ograničenja su povezana s točnosti i preciznosti računanja volumena kratera i distribucije nanočestica po veličini. U [27] ta je metoda uspješno testirana za nanočestice srebra (Ag) sintetizirane laserskom ablacijom mete Ag. Ag je materijal koji nije podložan oksidaciji tijekom procesa formacije nanočestica u PLAL, pa se može zaključiti da će ta metoda također biti uspješna i u određivanju koncentracije koloidnih otopina nanočestica proizvedenih ablacijom drugih metalnih meta koje nisu podložne oksidaciji. Nadalje, u slučaju Ag nanočestica koje imaju vrlo intenzivan plazmonski vrh u UV-Vis, predložena metoda za računanje koncentracije može biti jednostavno testirana i provjerena usporedbom izračunatih koncentracija s onima dobivenima pomoću fotoapsorpcijskih spektara koristeći Beer-Lambertov zakon i Mievu teoriju raspršenja, kao što je napravljeno u [27].

U našem radu [28] čiji su rezultati predstavljeni i u ovoj disertaciji pokazano je da ista metoda može biti prilagođena za računanje koncentracije metal-oksidnih nanočestica sintetiziranih pomoću pulsne laserske ablacije meta napravljenih od metala koji imaju veliku podložnost oksidaciji. Ta je metoda testirana na sfernim TiO_2 nanočesticama sintetiziranima laserskom ablacijom titanove mete u vodi. TiO_2 nanočestice imaju veliku stabilnost, otpornost na koroziju, nisku reaktivnost i dugo vrijeme aglomeracije i sedimentacije. One također imaju široki spektar industrijskih i znanstvenih primjena, pogotovo u fotokatalizi [8].

Količina sintetiziranih TiO_2 nanočestica ovisi o količini ablatiranog materijala, a ona je proporcionalna volumenu ablacijskog kratera. U slučaju TiO_2 nanočestica sintetiziranih ablacijom Ti mete u vodi, jasno je da u TiO_2 sav titan dolazi s mete, a skoro sav kisik (osim zanemarivog udjela koji dolazi od oksidnog dijela na površini mete) dolazi iz vode. Moguće je da je dio ablatiranog materijala otišao i u neke druge strukture koje nisu nanočestice, da se dio nataložio na meti, a dio pretvorio u atome i ione otopljene u tekućini. Zato je efektivni volumen kratera $(V_{crat})^{NP}$ koji doprinosi izgradnji nanočestica manji od stvarnog volumena kratera V_{crat} :

$$V_{crat} = (V_{crat})^{NP} + V_{corr} \tag{1}$$

iz čega se vidi da za uspješnu primjenu metode V_{corr}, volumen u krateru koji ne doprinosi izgradnji nanočestica mora biti mali ili zanemariv kako bi se uspješno mogla odrediti količina materijala koji je u nanočesticama. Iz distribucije nanočestica po veličini moguće je izračunati srednji volumen nanočestica $\overline{V}_{NP}$. Uz pretpostavku $V_{corr} \approx 0$ tad se iz poznatog volumena kratera V_{crat} može izračunati ukupan broj sintetiziranih nanočestica N:

$$N * \overline{V}_{NP} = \frac{m(TiO_2)}{\rho(TiO_2)} = \frac{m(Ti)+m(O_2)}{\rho(TiO_2)} = \frac{\rho(Ti)\cdot Vcrat + m(Ti)\cdot\frac{2*A(O)}{A(Ti)}}{\rho(TiO_2)} = \frac{\rho(Ti)\cdot Vcrat + m(Ti)\cdot\frac{32u}{48u}}{\rho(TiO_2)} = \frac{5}{3}\cdot \frac{\rho(Ti)\cdot Vcrat}{\rho(TiO_2)} \tag{2}$$

gdje je $m(TiO_2)$ masa svih TiO_2 nanočestica u koloidnoj otopini, $\rho(Ti)$ je gustoća titanove mete (4.506 g/cm^3 na sobnoj temperaturi), $\rho(TiO_2)$ je gustoća TiO_2 nanočestica (ovisi o fazi i veličini nanočestica), $m(Ti)$ i m(O_2) su mase svih titanovih i kisikovih atoma u sintetiziranim TiO_2 nanočesticama, a A(O) i A(Ti) su atomske mase titanovog i kisikovog atoma čiji je iznos, redom, 16u i 48u (u – atomska jedinica mase).

Koncentracija nanočestica C se tada može jednostavno izračunati kao:

$$C = \frac{N}{V_{liquid}} \tag{3}$$

gdje je ukupan broj nanočestica podijeljen s volumen tekućine V_{liquid} u kojoj se nalaze.

Provjera ove jednostavne metode je napravljena na način da su koncentracije (C_V) laserski sintetiziranih TiO_2 nanočestica izračunate pomoću volumena kratera uspoređene s odgovarajućim koncentracijama (C_A) izračunatih pomoću UV-Vis fotoapsorpcijskog spektra povezanih koloidnih otopina TiO_2 nanočestica korištenjem Beer-Lambertovog zakona i Mieve teorije raspršenja. U obje metode je korištena ista distribucija nanočestica po veličini. UV-Vis

mjerenja i Beer-Lambertov zakon su najčešće korišteni za računanje koncentracija metalnih nanočestica s dobro definiranom plazmonskom frekvencijom, na primjer zlatnih [25, 29] ili srebrnih kao u [27]. U slučaju TiO_2 takav račun je puno kompliciraniji jer to nije plazmonski materijal, nego poluvodič koji slabo absorbira u vidljivom području, a puno više u UV području valnih duljina. Indeks loma od TiO_2 na nekoj valnoj duljini ovise o njegovoj širini zabranjenog pojasa, kristalnoj strukturi, defektima i veličini nanočestice [30, 31] pa postoje poteškoće u tome da se s dovoljnom sigurnošću koriste podaci o indeksu loma iz literature za računanje C_A. Zato je u ovom radu provjera modela pomoću Beer-Lambertovog zakona također prilagođena kad se usporedi sa istom metodom korištenom u [27] kako bi bila primjenjiva za određivanje koncentracije poluvodičkih nanočestica. Osim toga, Mieva teorija za računanje ekstincijskog udarnog presjeka nanočestica je egzaktno primjenjena, a ne samo njezina dipolna aproksimacija kao u [27], jer dipolna aproksimacija ne vrijedi u slučaju nanočestica većih od 50 nm, koje su dominantne u ovom radu.

1.2. Sinteza TiO2 nanočestica laserskom ablacijom, njihova kristalizacija i postizanje fotokatalitičke aktivnosti

Kao u 1.1., i u ovom dijelu rada su laserskom ablacijom mete titana u vodi proizvedene TiO_2 nanočestice čija je strukturna analiza pokazala da su amorfne. Poznato je da amorfne TiO_2 nanočestice nemaju jaku fotokatalitičku aktivnost, i zato su tako sintetizirane koloidne otopine podvrgnute 6-satnom zagrijavanju na temperaturi 90°C kako bi se pokušala postići njihova kristalizacija i time se povećala njihova fotokatalitička aktivnost. Da nakon takvog tretmana može doći do kristalizacije TiO_2 pokazala su već neka istraživanja: [32] i [33] u kojima se kristalizacija nano-cjevčica TiO_2 postiže njihovim izlaganjem višesatnom zagrijavanju u vodi na temperaturama od 30° do 90°. U njima je osim stvaranja zrnatih nanokristala različitih struktura (pogotovo anatasa) uočeno je da zbog interakcije s vodom dolazi do smanjenja udjela O_2^- vakancija, povećanja udjela Ti^{3+} defekata na površini i povećane adsorpcije OH. Kristalizacija TiO_2 jako doprinosi fotokatalitičkoj aktivnosti tog materijala, a Ti^{3+} defekti utječu na povećanu absorpciju vidljivog zračenja zbog čega može doći i do fotokatalitičke aktivnosti u vidljivom dijelu spektra. U ovoj disertaciji laserski sintetizirane nanočestice TiO_2 su nakon zagrijavanja imale Log-Normal distribuciju s maksimumom na ∼5nm, a ta veličina je bliska veličini kristala dobivenim zagrijavanjem u [32] što je pokazatelj da se dovoljno dugim zagrijavanjem spomenute koloidne otopine TiO_2 nanočestica može očekivati da će one kristalizirati ne samo površinski, nego i većim dijelom volumena. U poglavlju 5.2. vidjet će se da je očekivana kristalizacija TiO_2 zagrijavanjem u ovom radu stvarno i postignuta, što je

potvrđeno raznim tehnikama karakterizacije nanočestica. Osim kristalizacije, nanočestice TiO_2 su potamnile, što ukazuje na pojačanu apsorpciju svjetla u vidljivom području i moguću fotokatalitičku aktivnost u vidljivom djelu spektra. Za određivanje fotokatalitičke aktivnosti dobivenih kristaliziranih TiO_2 nanočestica mjerena je brzina raspada organskih bojila Methylene Blue (MB), Rhodamine B (RB) i benzodiazepinskog lijeka Diazepam pod UV i vidljivim zračenjem živine lampe. Ona je uspoređena sa fotokatalitičkom aktivnošću koju ima jednaka masena koncentracija Aeroxide P25®, komercijalnih nanočestica TiO_2 među kojima ima 75% anatasa i 25% rutila [34], a koje se već se dugo koriste kao standard za uspoređivanje fotokatalitičnosti. Diazepam se odnosu na MB i RB razlikuje po tome što je proziran s obzirom na vidljivo zračenje, dok su maksimumi absorbancije za MB na 664 nm, a za RB na 554 nm, dakle u vidljivom dijelu spektra. Zbog svoje prozirnosti s obzirom na vidljivo zračenje i velike konstante raspada s obzirom na reaktivni radikal OH* ($k_{OH^*} = 7.2 * 10^9 M^{-1}s^{-1}$ [35]) fotodegradacija Diazepama je posebno pogodna za analizu fotokatalize u vidljivom dijelu spektra. Prvi razlog je to što je za precizno određivanje fotokatalitičke aktivnosti dobro izbjeći apsorpciju zračenja od same kemikalije koja se raspada kako bi se minimalizirale degradacija koja nema uzrok u fotokatalizi i pobuda fotokatalitičkog materijala koja ima izvor u interakciji s pobuđenim bojilom te kako bi intenzitet zračenja bio ravnomjeran u ozračenoj otopini. Drugi razlog je što je fotokataliza u vidljivom dijelu spektra u pravilu puno slabija nego fotokataliza s obzirom na UV zračenje pa je dobro koristiti kemikalije koje su što osjetljivije na reaktivne radikale koji uzrokuju fotodegradaciju. Mana Diazepama kao kemikalije za testiranje fotokatalize je što mu se fotoapsorpcijski maksimum u UV području poklapa sa TiO_2 spektrom, a to otežava očitavanje promjene njegove koncentracije usred raspada. Methlylene Blue i Rhodamine B imaju puno slabije preklapanje s TiO_2 spektrom pa su to praktičnije kemikalije za praćenje fotokataličkog raspada, ali kod njih postoje već nabrojani problemi koji se javljaju onda kada kemikalija absorbira svjetlo, RB samo u vidljivom području, a MB i u vidljivom i UV području.

1.3. Određivanje brzine fotokatalitičkog raspada MB i RB u ovisnosti o koncentraciji bojila i laserski sintetiziranih ZnO nanočestica kao katalizatora

U trećem dijelu disertacije nanočestice ZnO su sintetizirane laserskom ablacijom mete ZnO u vodi. Testovi na fotokatalizu napravljeni nakon sinteze su pokazali da one imaju visoku razinu fotokatalitičke aktivnosti s obzirom na UV zračenje u razgradnji MB i RB. U svim primjenama u kojima se mogu koristiti nanočestice ZnO zbog svojih fotokatalitičkih svojstava vrlo je bitno znati na koji način fotokatalitička aktivnost ovisi o njihovoj koncentraciji u

koloidnoj otopini. Za očekivati je da ona raste proporcionalno s koncentracijom katalizatora dok god svjetlost ravnomjerno upada u sve dijelove otopine, ali što je koncentracija ZnO veća očekuje se da do većeg izražaja dolazi smanjenje intenziteta svjetla (pogotovo UV području) u dubljim dijelovima otopine zbog njegove apsorpcije i raspršenja na ZnO. To dovodi do usporavanja rasta fotokatalitičke aktivnosti s koncentracijom ZnO i na nekoj razini ona saturira i počinje padati. Zato u svim praktičnim primjenama, na primjer u pročišćavanju vode, postoji neka optimalna koncentracija katalizatora kojom se postiže najbolji učinak sa što manjom potrošnjom resursa. U ovome radu je ovisnost fotokatalitičke aktivnosti o koncentraciji laserski sintetiziranih nanočestica ZnO mjerena za raspad MB i RB pod utjecajem UV zračenja, a mjerenja su rađena za oba bojila jer MB puno jače absorbira u UV području nego RB pa je zanimljivo promotriti koliko to utječe na ovisnost koja se određuje. Nakon toga je mjerena ovisnost fotokatalitičke aktivnosti o početnoj koncentraciji organskih bojila MB i RB, iz čega se mogu izvesti određeni zaključci o tome kakva bi bila fotokatalitička aktivnost u raspadu zagađivača u prirodnim vodama koji se tamo nalaze u puno manjim koncentracijama od ovdje korištenih. Za sve izmjerene ovisnosti je dano teorijsko objašnjenje.

Mjerenjem ovisnosti fotokatalitičke aktivnosti o koncentraciji laserski sintetiziranih ZnO nanočestica s obzirom na raspad MB i RB (1.3) bavio se i kolega Klobučar koji je rezultate dobivene u sklopu rada u našoj grupi predstavio u svojem diplomskom radu [36]. Rezultati predstavljeni u ovom doktoratu dobiveni su koristeći znatno kvalitetnije ZnO nanočestice jer je postignuta nekoliko puta uža širina fokusa laserskog pulsa na meti, zbog čega su dobivene nanočestice manjih dimenzija, pravilnijeg oblika i raspodjele po veličini, koje zbog toga imaju znatno bolju fotokatalitičku aktivnost, što se vidi u činjenici da je na nekoliko puta manjim masenim koncentracijama ZnO postignuta nekoliko puta veća fotodegradacijska konstanta u raspadu MB i RB. U ovom disertaciji su se dodatno napravila i mjerenja fotokatalitičke aktivnosti s obzirom na koncentraciju bojila, za analizu strukture nanočestica su dodatno primijenjene metode XRD i XPS i napravljena je puno opširnija diskusija dobivenih rezultata. Dobiveni rezultati su predstavljeni i u našem radu [3].

1.4. Sinteza ZnO nanočestica dopiranih srebrom kombinacijom metoda PLAL i PLD i utjecaj koncentracije srebra na njihovu fotokatalitičku aktivnost

Za povećanje fotokatalitičke aktivnosti kao i za njezino postizanje u vidljivom dijelu spektra najčešće se koristi dopiranje fotokatalitičkog materijala s metalima i nemetalima, o čemu će posebno biti riječ u poglavlju 3.3. Dopirane i legurne nanočestice je moguće sintetizirati laserskom ablacijom na nekoliko načina. Jedna je mogućnost da se odvojeno

ablatiraju mete od dva različita materijala pa se tako sintetizirane otopine pomiješaju i nastala mješavina se zatim dovoljno dugo ozračuje širokim laserskim snopom i miješa kako bi došlo do stvaranja što većeg broja legurnih nanočestica [37]. Drugi je način laserska ablacija legurne mete. Tako je u [38] legurna meta Au/Ag proizvedena induktivnim zagrijavanjem Au i Ag u željenom omjeru, a njezinom ablacijom su nastale nanočestice koje zadržavaju isti omjer Au/Ag kakav je u meti. Legurne nanočestice je moguće proizvesti i laserskom ablacijom koja se događa na granici meta od različitih materijala [11], a omjer materijala u tako sintetiziranim nanočesticama ovisi o efikasnosti kojom se pojedini materijal ablatira i njegovom udjelu u ablatiranom području. Legurne nanočestice je također moguće sintetizirati ablacijom meta koje su sastavljene od određenog broja filmova posloženih u slojeve od kojih je svaki u određenom rasponu dubina i građen je od materijala za koji želimo da bude prisutan u nanočesticama. U [39] je takva meta napravljena depozicijom više slojeva Au i Fe pomoću radiofrekventnog magnetrona.

U ovom radu su napravljene nanočestice ZnO koje su dopirane srebrom na način da se laserska ablacija vršila na meti od cinkovog oksida na koju je prethodno pulsnom laserskom depozicijom naparen sloj srebra. Udio srebra u nanočesticama ZnO ovisi o debljini naparenog filma srebra. Tako je napravljeno više koloidnih otopina nanočestica cinkovog oksida dopiranim različitim udjelima srebra. Njima je mjerena fotokatalitička aktivnost kako bi se odredila njezina ovisnost o udjelu srebra u nanočesticama ZnO. Očekuje se da postoji neki optimalan udio srebra u ZnO za maksimizaciju fotokatalitičke aktivnosti.

U poglavlju 2.1. navedeni su principi sinteze nanočestica laserskom ablacijom u tekućini. Dobivenim koloidnim otopinama može se odrediti fotoapsorpcijski spektar i principi te metode su opisani u 2.2. Analizom fotoapsorpcijskog spektra mogu se izvesti neki zaključci o vrsti, veličini i koncentraciji nanočestica u otopini. U 2.2.1 objašnjen je način na koji se može primijeniti Beer-Lambertov zakon i Mieva teorija raspršenja kako bi se fotoapsorpcijska mjerenja iskoristila za određivanje koncentracije nanočestica. 2.2.2. opisuje kako se tranformacijom fotoapsorpcijskog spektra u Taucov graf može odrediti priroda i širina zabranjenog pojasa poluvodičkih nanočestica. U poglavlju 3 govori se o fizici procesa fotokatalize i primjenama (3.1), opisuju se razni fotokatalitički materijali (3.2), s posebnim naglaskom na TiO_2 (3.2.1) i ZnO (3.2.2), navode se razni načini poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti i njezinog postizanja u vidljivom dijelu spektra, kao i teorijska pozadina tih poboljšanja, a poseban naglasak je stavljen na metodu miješanja fotokatalitičkog materijala s raznim drugim materijalima (3.3.). U poglavlju 4 navedene su eksperimentalne metode

korištene u ovoj doktorskoj disertaciji. U 4.1. opisan je eksperimentalni postav i odgovarajući parametri za sintezu TiO_2 i ZnO nanočestica laserskom ablacijom u vodi, lasersku sintezu ZnO nanočestica dopiranih srebrom te su opisani detalji snimanja kratera preostalog na meti nakon ablacije pomoću optičkog mikroskopa i način određivanja volumena kratera iz dobivenih podataka. U 4.2. opisane su metode karakterizacije dobivenih nanočestica metodama UV-Vis, SEM (TEM), EDS, XRD, XPS, DLS, ELS, ICP-OES i Ramanove spektroskopije. U 4.3. su opisane metode određivanja fotokatalitičke aktivnosti nanočestica, u ovisnosti o koncentraciji katalizatora (TiO_2 i ZnO), bojila (MB, RB, Diazepam) i dopanta (Ag) s obzirom na UV i vidljivo zračenje. Poglavlje 5 obuhvaća rezultate, analizu i diskusiju, a zaključak je dan u Poglavlju 6.

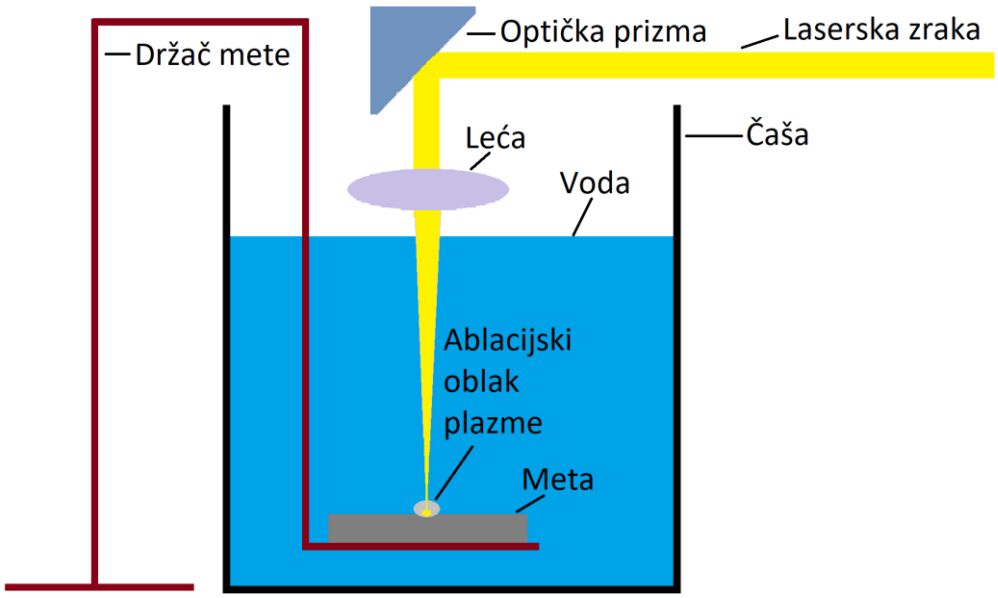
2. LASERSKA SINTEZA NANOČESTICA

2.1. Sinteza nanočestica pulsnom laserskom ablacijom u tekućini

Laserska ablacija je proces u kojem laserska zraka upada na površinu neke mete i s nje uklanja (ablatira) materijal. Taj proces koristi se u mnogim primjenama, kao što su: proizvodnja nano-materijala [11], naparavanje tankih metalnih ili dielektričnih filmova (PLD - pulsna laserska depozicija) [40], proizvodnja supravodljivih materijala [41], rezanje metala [42], mikrostrukturiranje [43], analiza kemijskog sastava površine – LIBS („laser induced breakdown spectroscopy“) [44] i LA-ICP-MS ("laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy") [45]. Kad se ablacija vrši kratkotrajnim pulsevima visokog intenziteta, radi se o pulsnoj laserskoj ablaciji, ali ablaciju je moguće postići i kontinuiranim laserima na dovoljno velikim laserskim tokovima [46].

Fojtik i Heinglein su 1993. godine prvi put pokazali da se laserska ablacija može izvoditi u tekućinama i da se na taj način može dobiti koloidna otopina čestica [47]. Pulsna laserska ablacija u tekućinama ("Pulsed laser ablation in liquids" - PLAL) (Slika 1) je tehnika u kojoj je pulsni laserski snop fokusiran na metu koja je uronjena u tekućinu (najčešće vodu). To je vrlo obećavajuća tehnika za proizvodnju nanočestica od vrlo širokog spektra materijala, kao što su plemeniti metali [48], poluvodiči [49], metalni oksidi [50], organski materijali [51], magnetni materijali [52], polimeri [53], stakla [54] i keramika [55]. Osim velikih mogućnosti za odabir materijala, druge prednosti takvog postupka za proizvodnju nanočestica su: jednostavnost

procedure, mogućnost prilagodbe velikog broja parametara kako bi se dobile nanočestice sa željenim svojstvima (veličina, oblik, sastav, struktura, koncentracija) [56] i odsustvo nečistoća u nanočesticama i štetnih kemijskih spojeva u dobivenoj koloidnoj otopini, zbog čega se ova tehnika često naziva zelenom [57]. Odsustvo nečistoća može dovesti do povećane fotokatalitičke aktivnosti kod nanočestica koje se, poput TiO_2, koriste u te svrhe [58], a koloidne otopine nanočestica koje ne sadrže toksične produkte kemijskih reakcija mogu biti korištene u primjenama gdje bi prisutnost štetnih kemikalija predstavljala opasnost za čovjeka i okoliš [59]. Glavni nedostaci ove tehnike su široka distribucija nanočestica po veličini i činjenica da se nanočestice proizvode samo u malim količinama [60].



Slika 1: Shema eksperimentalnog postava za lasersku ablaciju na meti u vodi

U prvom dijelu procesa laserske ablacije u tekućini, elektromagnetska energija u laserskom pulsu dovodi do jakog zagrijavanja površine mete i jakog pobuđivanja elektrona pri čemu oni napuštaju atome blizu površine. Prvih 100fs od početka upada laserskog pulsa na metu najprije se termaliziraju slobodni elektroni i dolazi do pobuđivanja elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Elektroni počinju pobuđivati fonone u kristalnoj rešetci putem elektron-fononske interakcije (vremenska skala - oko 1ps), što dovodi i do daljnjeg širenja topline kroz materijal [49]. Temperatura mete raste oko 1ns u slučaju dielektrika, a oko desetak nanosekundi u slučaju metalne mete [11]. Atomi na meti postaju pozitivno nabijeni zbog čega se međusobno kulonski odbijaju pa dolazi do eksplozije u kojoj iznad mete nastaje ablacijski oblak plazme koja sadrži ione, elektrone i neutralne atome s mete, a taj oblak je sabijen i kompaktan zbog

tlaka tekućine oko njega [61]. Kulonska eksplozija dovodi i do stvaranja udarnih - šok valova u tekućini, od kojih se jedan širi od mete prema van, a drugi je usmjeren u metu [62]. Ablacijskom oblaku zbog interakcije s laserskim pulsom (istim koji ga je izazvao) rastu tlak i temperatura, što je uzrokovano ionizacijom i dodatnim pobuđivanjem iona uslijed interakcije s fotonima, a rastu tlaka i temperature oblaka jako doprinosi činjenica da mu okolna tekućina usporava širenje, tj. povećanje volumena [11]. Laserski puls ablaciju može izazivati oko 10 ns, a nakon što prođe otprilike toliko vremena ostatak pulsa neće dolaziti u kontakt s metom jer mu prolaz blokira već vrlo gusti ablacijski oblak koji absorbira većinu fotona iz pulsa [63]. Plazmi će temperatura rasti 10-100 nanosekundi, do iznosa od nekoliko desetaka tisuća kelvina, nakon čega se oblak širi adijabatski, i to najbrže u smjeru okomitom na površinu mete [63]. Tekućina koja okružuje oblak vruće plazme se, zbog prijenosa topline i visokog tlaka, također zagrijava i sama prelazi u stanje plazme pa dolazi do postepenog miješanja između njih. Nakon što je oblak plazme dosegao svoj maksimalni volumen, miješanje s tekućinom postaje sve intenzivnije i prilikom hlađenja ablacijskog oblaka stvara se mjehurić pare čiji je volumen puno veći od volumena oblaka plazme. Taj mjehurić se naziva kavitacijski mjehurić i u njemu se nalaze nanočestice nastale tijekom hlađenja plazme u procesima formacije grozdova (klastera), nukleacije i kondenzacije [64, 62]. Kavitacijski mjehurić se također širi i nakon što dosegne neki maksimalni volumen dolazi do njegovog raspada [65]. Raspadom kavitacijskog mjehurića, u tekućinu se ispuštaju prethodno formirane nanočestice. Nanočestice nastale pulsnom laserskom ablacijom u vodi u pravi imaju LogNormal raspodjelu po veličini, što se teorijski može objasniti analizom dinamike njihovog rasta [66, 67].

Značajnija ablacija materijala događa se samo ako tok laserskog pulsa prelazi neku graničnu vrijednost karakterističnu za materijal od kojeg je napravljena meta („ablation treshold“), koja obično iznosi od 0.1 J/cm^2 do nekoliko J/cm^2, a ta vrijednost osim o materijalu ovisi i o valnoj duljini lasera. Na nižim tokovima su isparavanje ili sublimacija izraženiji od procesa stvaranja plazme [68]. Kulonska eksplozija i otapanje materijala za posljedicu imaju formiranje kratera i drugih reljefnih struktura na mjestu gdje puls laserske zrake upada na metu [69].

Kako bi se dobile nanočestice sa željenim svojstvima dobro je znati na koji način razni parametri u postavu pulsne laserske ablacije utječu na njih. Neki od tih parametara su: valna duljina laserske zrake [70], trajanje pulsa [71], laserski tok na površini mete [72], fokusiranost pulseva [73, 74], broj pulseva [75], repeticija pulseva [76], vrsta tekućine [77] i prisutnost surfaktanata u njoj [78], visina vode iznad mete [79]. Utjecaj valne duljine lasera najviše ovisi

o optičkim svojstvima materijala mete. Tako fotoni veće valne duljine (i manje energije) najčešće imaju veću transmitivnost u materijalu zbog čega, ukoliko je energija laserskog pulsa jednaka, prodiru dublje u materijal što potiče stvaranje veće količine nanočestica. Povećanje valne duljine zato utječe i na povećanje dimenzija nanočestica jer nastaje veći oblak plazme pa je i vrijeme rasta nanočestica dulje [80]. Ovisnost o valnoj duljini je ipak često suprotna u slučaju ablacije plazmonskih metala (poput srebra [70]) zbog apsorpcije laserskog pulsa u ablacijskom oblaku koja ovisi o odnosu valne duljine pulsa i plazmonske frekvencije ablatiranog materijala. Ako je valna duljina lasera bliska plazmonskoj frekvenciji materijala mete onda se događa laserski inducirana fragmentacija nanočestica [81], koja utječe na smanjenje njihove prosječne veličine, ali tada također i manje energije laserskog pulsa dolazi do mete jer se ona absorbira u ablacijskom oblaku pa to zbog smanjenja vremena rasta nanočestica doprinosi smanjenju njihove dimenzije i količine. Interakcija laserske zrake s nanočesticama (i njihova fragmentacija koja se zbog te interakcije događa) može biti interpulsna i intrapulsna [82]. U intrapulsnoj interakciji laserski puls interagira s nanočesticama u ablacijskom oblaku uslijed njihove formacije, a u interpulsnoj interakciji laserski puls prolazeći kroz tekućinu interagira s već otprije formiranim nanočesticama. Korištenje interpulsne fragmentacije može biti dobar način za smanjenje dimenzija nanočestica u već postojećim koloidnim otopinama (tehnika SLI – „secondary laser irradiation) [11]. Duljina trajanja pulsa utječe na količinu i dimenzije nanočestica na sličan način kako je to opisano za valnu duljinu, dakle dulje trajanje pulsa znači veću količinu i veće dimenzije nanočestica zbog povećanja vremena njihovog rasta i duljeg vremena koje laserski puls provodi ablatirajući metu [80]. Najčešće se koriste nanosekundni laseri, a korištenjem kratkih (femtosekundni laseri) i ultrakratkih (pikosekundni laseri) pulseva mogu se proizvesti nanočestice manjih dimenzija, pravilnijeg oblika [11] i sačuvanijih stehiometrijskih omjera s obzirom na ablatiranu metu [83], a efikasnost sinteze je veća [84]. Važno je da laserski tok pulsa (energija/površina) bude veći od spomenutog ablacijskog praga i da bude dovoljno velik kako bi se što manje u tekućinu otpuštao termički otopljeni materijal s mete jer ponovnim skrućivanjem takvog materijala često nastaju nepravilne strukture velikih dimenzija. Dobro fokusiranje pulsa doprinosi smanjenju dimenzije nastalih nanočestica jer puls tada ne prodire duboko u metu pa je kraće i vrijeme rasta nanočestica zbog manjeg ablacijskog oblaka [80]. Nakon određenog broja pulseva koncentracija nanočestica u tekućini može postati takva da puls na putu do mete izgubi velik dio svoje energije zbog njene apsorpcije na postojećim nanočesticama [80]. Tada se zbog promjene optičkih svojstava koloidne otopine mijenja i fokusiranost (veličina i dubina fokusa) pulsa na meti. Zato proizvodnju nanočestica treba zaustaviti kad njihova koncentracija postane

prevelika, ili se mogu koristiti posude u kojima tekućina zauzima veću površinu. Veća frekvencija repeticije pulseva u pravilu znači da se u kraćem vremenu producira više nanočestica, ali kad frekvencija prijeđe neku gornju granicu – pojavljuje se efekt interakcije pulsa s kavitacijskim mjehurićem ili oblakom plazme [80], a moguća je i promjena fokusa zbog valova u vodi koji nastaju zbog šok-valova koji uzrokuju valove na površini tekućine. Da bi se osigurala homogenija proizvodnja nanočestica često je dobro koristiti pomičnu ili rotirajuću metu zbog čega se ona ravnomjernije ablatira i usporava se njezino zagrijavanje. Vrsta tekućine (voda, aceton, metanol, etanol) i njezina pH vrijednost na razne načine utječe na svojstva proizvedenih koloidnih otopina nanočestica (poput njene stabilnosti [85]), a prisutnost surfaktanata, poput natrijeva dodecil-sulfata (SDS), može pomoći u postizanju manjih dimenzija nanočestica i ravnomjernije distribucije nanočestica po veličini [86].

U ovom radu se za lasersku sintezu nanočestica koristio nanosekundni Nd:Yag laser Quantel Brilliant (Les Ulis, Francuska). Taj laser ima osnovnu valnu duljinu 1064 nm i ona se koristila u ovom radu, ali je korištenjem viših harmonika moguće dobiti i valne duljine 532 nm i 355 nm. Vrijeme trajanja pulsa je 4-5 ns. Energija pulsa se može varirati, a njezin maksimum je 300 mJ. Frekvencija repeticije se može varirati od 1 do 20 Hz. Laserska zraka se do mete preusmjerava optičkim prizmama, a fokusira se lećom koja se nalazi iznad posude s tekućinom i metom.

2.2. Optička analiza koloidne otopine nanočestica – UV-Vis fotoapsorpcijska mjerenja

2.2.1. Beer-Lambertov zakon i Mieva teorija raspršenja

UV-Vis fotoapsorpcijskom spektroskopijom određuje se ovisnost apsorbancije o valnoj duljini ultraljubičastog (UV) i vidljivog (VIS) svjetla uslijed njezine transmisije kroz neki uzorak. Ona nam pruža informacije o elektronskim pobuđenjima koja u uzorku pobuđuje svjetlost na određenoj valnoj duljini iz čega se mogu dobiti informacije o vrsti i sastavu uzorka, a iz inteziteta absorbancije može se izračunati i koncentracija određenih čestica u uzorku ako je poznat njihov ekstincijski udarni presjek, u skladu s Beer-Lambertovim zakonom. U fotoapsorpcijskim mjerenjima na uzorak upada svjetlost određene valne duljine λ i intenziteta ϕ_{in}, a nakon prolaska kroz uzorak svjetlost ima intenzitet ϕ_{out} koji se mjeri detektorom. Njihov omjer naziva se transmitancija T:

$$T(\lambda) = \frac{\phi_{out}(\lambda)}{\phi_{in}(\lambda)} \tag{4}$$

Preko transmitancije je moguće definirati absorbanciju A:

$$A(\lambda) = -\log\big(T(\lambda)\big) = -\log\left(\frac{\phi_{out}(\lambda)}{\phi_{in}(\lambda)}\right) \tag{5}$$

Ako se uzorak sastoji od čestica čija je molarna koncentracija c od kojih svaka ima atenuacijski molarni koeficijent ε, a svjetlost od ulaska do izlaska iz uzorka prođe put l, tada Beer-Lambertov zakon daje vezu između absorbancije i molarne koncentracije tih čestica [87]:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)cl \tag{6}$$

Često je praktičnije koristiti oblik Beer-Lambertovog zakona u kojem se koriste brojevna koncentracija C i ekstincijski udarni presjek σ_{ext}:

$$A(\lambda) = \sigma_{ext}(\lambda)Cl \tag{7}$$

Iz ove jednadžbe je jasno da ako ima više skupova čestica u uzorku od kojih su u jedan skup stavljene čestice istog ekstincijskog udarnog presjeka σ_i koje imaju koncentraciju C_i, tada je ukupna absorbancija zbroj absorbancija za svaki pojedinačni skup čestica „i":

$$A(\lambda) = \sum\nolimits_i \sigma_i(\lambda)C_i l \tag{8}$$

Zbroj svih koncentracija C_i daje ukupnu koncentraciju C:

$$C = \sum_{i=1}^{M} c_i\,, c_i = n_i * C \tag{9}$$

gdje je n_i brojčani udio koji čestice u skupu „i" čine u odnosu na ukupan broj čestica N.

$$n_i = \frac{N_i}{N} \tag{10}$$

Slijedi da se ukupna koncentracija svih čestica u uzorku može izračunati ovako:

$$C = \frac{A(\lambda) * \ln(10)}{l * \sum_{i=1}^{i=M} n_i\sigma_i(\lambda)} = \frac{A(\lambda) * \ln(10)}{l * \overline{\sigma}(\lambda)} \tag{11}$$

gdje je $\overline{\sigma}(\lambda) = \sum_{i=1}^{i=M} n_i\sigma_i(\lambda)$ srednji ekstincijski udarni presjek svih čestica u uzorku koji u sebi ima M vrsta čestica s različitim ekstincijskim udarnim presjekom. Izraz (11) omogućava izračun koncentracije čestica kad je poznat njihov fotoapsorpcijski spektar $A(\lambda)$ (dobiven preko UV-Vis mjerenja) i srednji ekstincijski udarni presjek $\overline{\sigma}(\lambda)$ tih čestica.

Pretpostavimo da su sve čestice u uzorku od istog materijala i da su sferične, a međusobno se razlikuju po dijametru. Ako ima M različitih dijametara, tad u skladu s gornjim

oznakama u skup i stavimo čestice s istim dijametrom d_i. Čestice u tom skupu imaju ekstincijski udarni presjek $\sigma_i(\lambda)$ i koncentraciju c_i. Mieva teorija raspršenja [88, 89] na sfernim česticama daje odgovor na pitanje kako izračunati udarni presjek $\sigma_i(\lambda)$ sfernim česticama kojima je poznat dijametar d_i i kompleksni indeks loma n:

$$n = n' + i * n'' \tag{12}$$

gdje je n' njegova realna komponenta, a n'' imaginarna komponenta. Indeks loma n ovisi o valnoj duljini svjetlosti λ.

Ako se čestice nalaze u mediju indeksa loma n_{medium} tada je za fiziku raspršenja bitan relativni indeks loma m, definiran kao:

$$m = \frac{n}{n_{medium}} \tag{13}$$

Ekstincijski udarni presjek σ_{ext} se može rastaviti na zbroj apsorpcijskog udarnog presjeka σ_{abs} i udarnog presjeka raspršenja σ_{scatt}:

$$\begin{aligned} \sigma_{ext}(d) = \sigma_{abs}(d) + \sigma_{scatt}(d) = Q_{ext}(d) * \left({}^{d}/_{2}\right)^2 \pi = \\ = (Q_{abs}(d) + Q_{scatt}(d)) * \left({}^{d}/_{2}\right)^2 \pi \end{aligned} \tag{14}$$

gdje je Q_{ext} ekstincijski koeficijent koji je zbroj apsorpcijskog koeficijenta Q_{abs} i koeficijenta raspršenja Q_{scatt}.

Parametar veličine x definiramo kao:

$$x = k * \left({}^{d}/_{2}\right) = \frac{2\pi}{\frac{\lambda}{n_{medium}}} * \left({}^{d}/_{2}\right) \tag{15}$$

gdje je k valni broj svjetlosti valne duljine λ u mediju indeksa loma n_{medium}.

U skladu s [88, 89] Q_{ext}, Q_{abs} Q_{scatt} se mogu izračunati iz (16-18):

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) Re(a_n + b_n) \tag{16}$$

$$Q_{scatt} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \tag{17}$$

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{scatt} \tag{18}$$

gdje su koeficijenti a_n i b_n definirani kao:

$$a_n = \frac{m^2 j_n(mx)[x j_n(x)]' - j_n(x)[mx j_n(mx)]'}{m^2 j_n(mx)\left[x h_n^{(1)}(x)\right]' - h_n^{(1)}(x)[mx j_n(mx)]'} \tag{19}$$

$$b_n = \frac{j_n(mx)[x j_n(x)]' - j_n(x)[mx j_n(mx)]'}{j_n(mx)\left[x h_n^{(1)}(x)\right]' - h_n^{(1)}(x)[mx j_n(mx)]'} \tag{20}$$

gdje su j_n i h_n sferne Besselove funkcije n-tog reda.

Uvrštavanjem odgovarajućih vrijednosti kompleksnog indeksa loma $n(\lambda)$ za materijal od kojeg su građene čestice (izraz 12) i indeksa loma medija n_{medium} u gore napisane izraze moguće je preko (14) odrediti ekstincijski udarni presjek jedne sferne čestice dijametra d_i u ovisnosti o valnoj duljini $\sigma_i(\lambda)$. Ako u koloidnoj otopini te čestice imaju određenu distribuciju po veličini na način da udio čestica dijametra d_i iznosi n_i (izraz 10), tada se srednji udarni presjek može izračunati kao:

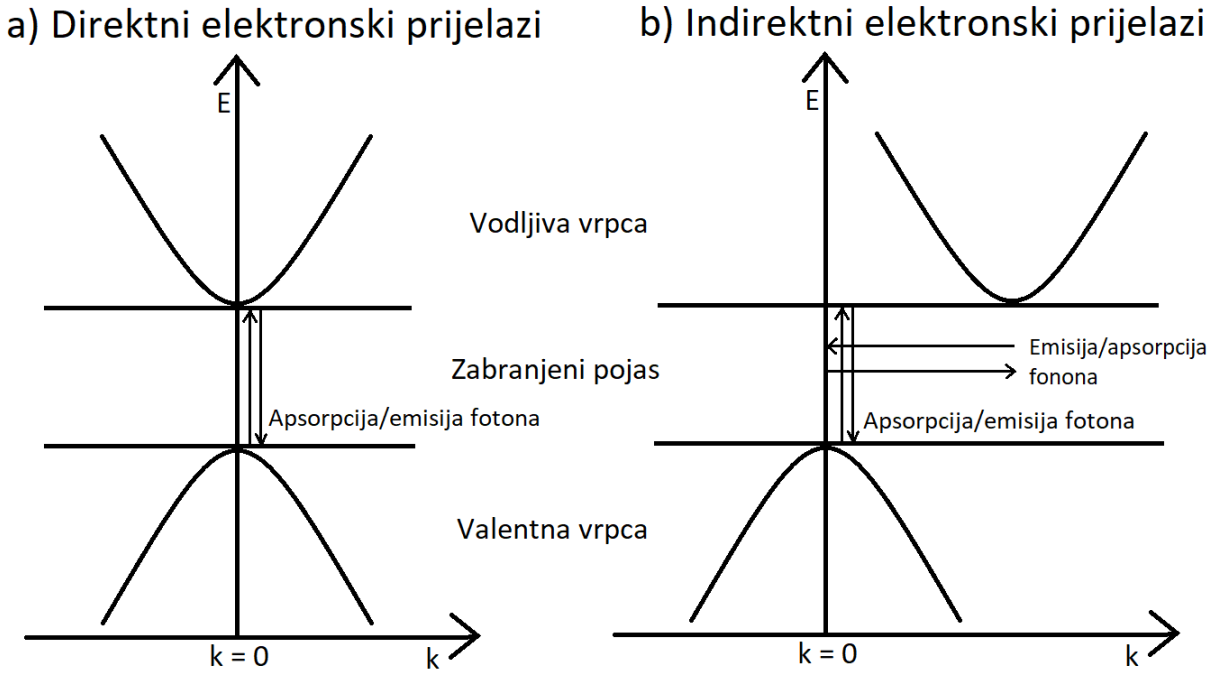
$$\overline{\sigma}(\lambda) = \sum_{i=1}^{i=M} n_i \sigma_i(\lambda) \tag{21}$$

gdje je M broj različitih dijametara u koloidnoj otopini čestica. U praktičnom računu će se M odnositi na broj intervala koji postoje u eksperimentalno dobivenoj distribuciji čestica po veličini. Koncentracija čestica u koloidnoj otopini tako bi se mogla izračunati uvrštavanjem srednjeg udarnog presjeka čestica izračunatog preko izraza (21) zajedno s eksperimentalno dobivenim vrijednostima absorbancije $A(\lambda)$ u izraz (11). U ovoj disertaciji je ova metoda primijenjena za izračunavanje koncentracije sfernih TiO_2 nanočestica dobivenih laserskom ablacijom u vodi u svrhu provjere metode za računanje koncentracije laserski dobivenih nanočestica koja je predstavljena u Uvodu.

2.2.2. Određivanje širine zabranjenog pojasa (Taucov graf)

Zabranjeni pojas (eng. *band gap*) je energijski procjep između vrha valentne i dna vodljive energijske vrpce poluvodičkog ili izolatorskog materijala. Zabranjeni pojas se tako zove jer u njemu nema energijskih elektronskih nivoa pa elektroni ne mogu imati energiju koja odgovara nekoj od vrijednosti unutar tog pojasa. Energija zabranjenog pojasa je ona energija koja je potrebna da bi se elektron pobudio iz valentne u vodljivu vrpcu, odnosno da bi iz stanja

najviše energije pri kojoj je još vezan za atom postao slobodan elektron koji može služiti kao nosilac naboja za vođenje struje u kristalnoj rešetki. U metalima se valentna i vodljiva vrpca preklapaju pa u njima uvijek ima određen broj slobodnih elektrona koji su nosioci naboja za vođenje struje. Poluvodiči uglavnom imaju energiju zabranjenog pojasa do 4 eV, dok je za većinu izolatora ta vrijednost veća od 9 eV. Pobuđenje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu događa se kao posljedica termalnih energijskih prijelaza ili apsorpcije fotona čija je energija jednaka ili veća od širine zabranjenog pojasa [90]. U procesu apsorpcije fotona moraju biti sačuvani energija i impuls, a to znači da se višak energije i impulsa fotona raspodjeljuje u vibracijska stanja kristalne rešetke. Razlikuju se direktni i indirektni energijski prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu (i obrnuto – iz vodljive u valentnu vrpcu), što je shematski prikazano na Slici 2 [91]. U direktnim prijelazima ne događa se promjena impulsa elektrona, pa kažemo da poluvodič ima direktni zabranjeni pojas onda kada u disperzijskom E-k dijagramu dno vodljive vrpce i vrh valentne vrpce imaju istu vrijednost impulsa k (kao na Slici 2a). U indirektnim prijelazima vrh valentne vrpce i dno vodljive vrpce nemaju isti impuls pa elektron pri prijelazu mora promijeniti impuls (kao na Slici 2b), a ta razlika u impulsu se predaje kristalnoj rešetci u obliku fononskog pobuđenja.



Slika 2: Sheme energijskog dijagrama za elektronske prijelaze u slučaju a) direktnog i b) indirektnog zabranjenog pojasa

Energiju zabranjenog pojasa moguće je izračunati iz apsorpcijskog spektra korištenjem Taucove metode [92]. Fotoapsorpcijski spektar poluvodiča se obično sastoji od tri dijela: a) za energije fotona manje od energijskog procjepa neće doći do pobuđivanja elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu pa je to područje u kojem dominira mala apsorpcija (zbog drugih elektronskih prijelaza) i raspršenje, b) za energije fotona koje su u području energije zabranjenog pojasa koeficijent raste eksponenacijalno s energijom fotona i c) za energije fotona veće od energije zabranjenog pojasa vrijednost koeficijenta apsorpcije počinje saturirati s porastom energije i to je područje jake apsorpcije [90].

Ako se radi o direktnom prijelazu iz valentne u vodljivu vrpcu, tad je povezanost apsorpcijskog koeficijenta α ($\alpha = \frac{1}{\log(e)} * A/\mathrm{d}$, gdje je A absorbancija, a d duljina puta u uzorku kojim prolazi svjetlost dok se mjeri absorbancija) s energijom zabranjenog pojasa E_G dana sljedećom jednadžbom [90]:

$$\alpha hf = C \cdot (E_G - hf)^{\frac{1}{2}} \tag{21}$$

dok za poluvodič s indirektnim prijelazom vrijedi sljedeći izraz [90]:

$$\alpha hf = C \cdot (E_G - hf)^2 \tag{22}$$

gdje je hf energija upadnog fotona ($f = \frac{c}{\lambda}$ je frekvencija fotona, a λ je njegova valna duljina), dok je C neka konstanta proporcionalnosti. Općenito se može pisati:

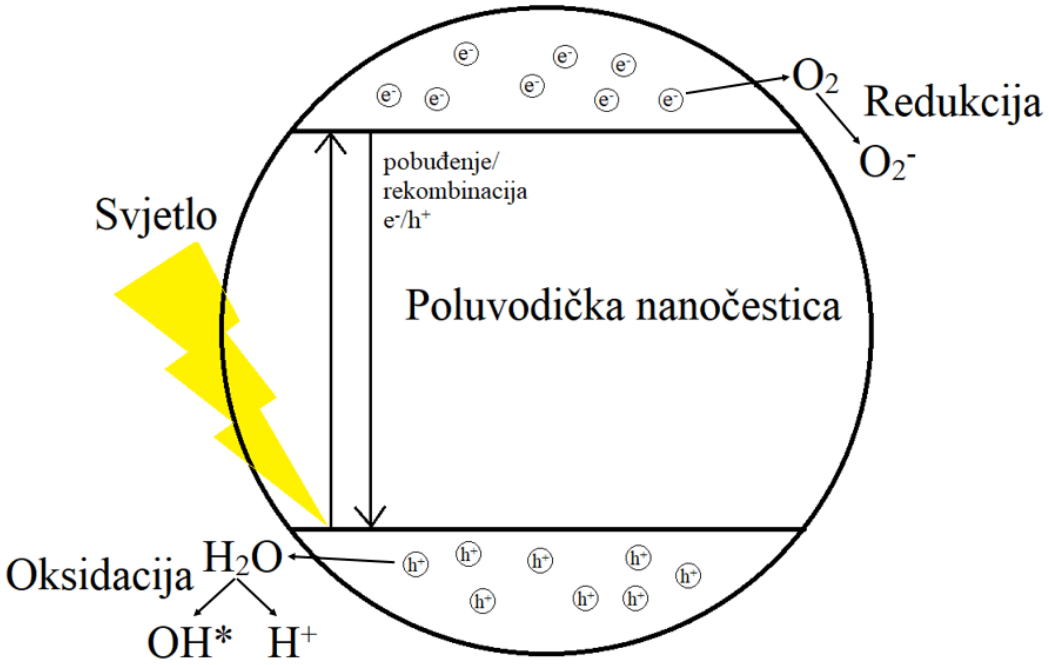
$$(\alpha hf)^n = C \cdot (E_G - hf) \tag{23}$$

pa zbog toga graf $(\alpha hf)^n \; vs \; hf$ postiže na srednjem dijelu linearnost za $n = 2$ ako se radi o poluvodiču s direktnim prijelazom u zabranjenoj zoni ili za $n = 1/2$ ako se radi o indirektnom prijelazu. Tada se energija zabranjenog prijelaza E_G računa tako da se pravac koji prolazi tim linearnim dijelom ekstrapolira do osi hf i odredi se odsječak na toj osi. Graf $(\alpha hf)^n \; vs \; hf$ se još naziva *Taucov graf* zbog rada [92] u kojem su Tauc i suradnici prvi put predstavili tu metodu. Ponekad se linearnost u Taucovom grafu dobiva i za $n = 3/2$ i tad se radi o zabranjenom direktnom prijelazu, ili za $n = 3$, a u tom slučaju se radi o zabranjenom indirektnom prijelazu [90].

3. FOTOKATALIZA

3.1. Proces fotokatalize

Pojam *fotokataliza* se koristi za procese u kojima se svjetlo koristi za pobudu fotokatalitičkog materijala što dovodi do ubrzavanja kemijskih reakcija bez sudjelovanja samog katalizatora u tim reakcijama [7]. Fotokataliza se masovno počela istraživati od objave pionirskog rada Fujishime i Honde 1972. godine [93]. Oni su u tom radu inducirali fotolizu vode koristeći poluvodičku TiO_2 elektrodu. Opseg znanstvenih i industrijskih istraživanja fotokatalize otad pa sve do danas eksponencijalno raste. Brojne su primjene fotokatalize: pročišćavanje vode [94] i zraka [95, 96], samočišćenje [97] i odmagljivanje [98] površina zbog povećanja njihove hidrofobnosti/hidrofilnosti, izrada samosterilizacijskih materijala [99], proizvodnja vodika [100], antibakterijske primjene [101], tretman raka [102], razgradnja ugljičnog dioksida [103, 104] uz mogućnost istovremene proizvodnje solarnog goriva [105], uklanjanje neugodnih mirisa [106]. Proces fotokatalize okvirno je skiciran na Slici 3. Svjetlost upada na poluvodički materijal i u njemu dovodi do pobude elektrona (e^-) iz valentne u vodljivu vrpcu, ako energija fotona nije manja od energije zabranjenog pojasa („band-gap“). Prazno mjesto koje ostaje u valentnoj vrpci nakon pobude elektrona naziva se šupljina (h^+) i ima pozitivan naboj, a ima svojstvo da se, kao i pobuđeni elektron, može slobodno kretati u poluvodičkom materijalu i biti nosilac naboja kod vođenja struje u prisutnosti električnog polja. Pobuđeni elektroni i šupljine doživljavaju neku od sljedećih pojava [107]: a) rekombinacija – elektron i šupljina se rekombiniraju uz emisiju zračenja koje odgovara energiji rekombinacijskog prijelaza – to zračenje može dovesti do novih pobuđenja; b) dolaze na površinu nanočestice i otud stupaju u redukcijske ili oksidacijske interakcije s okolnim materijalom što je važan korak u procesu fotokatalize; c) budu uhvaćeni u „zamku“, odnosno popune energijske nivoe koji nastaju zbog raznih defekata ili intersticijskih atoma u kristalnoj rešetci poluvodičkog materijala – otud često mogu sudjelovati u fotokatalitičkih reakcijama. Na Slici 3 skicirani su primjeri tih redoks interakcija za slučaj kad je okolni materijal voda, a koji dovode do stvaranja reaktivnih radikala - superoksida O_2^- (redukcija: $O_2+e^- \rightarrow O_2^-$) i hidroksilnog radikala OH* (oksidacija: $OH^-+h^+ \rightarrow OH^*$). Hidroksilni radikal OH* je najznačajniji u fotokatalizi jer zbog svoje vrlo velike reaktivnosti imaju najveću ulogu u daljnjim reakcijama, poput razgradnje okolnih složenih spojeva u jednostavnije produkte [108].



Slika 3: Shema procesa fotokatalize

U jednadžbama (24-32) dan je pregled najčešćih fotokatalitičkih oksidacijskih i redukcijskih procesa s vodom (H_2O) i kisikom (O_2), koji dovode do stvaranja reaktivnih radikala OH* (hidroksil), H_2O_2 (vodikov peroksid), O_2^- (superoksid) i $^1O_2$ (singletni oksid) te s njima povezanih procesa u kojima već postojeći radikali i ioni interagiraju međusobno i dovode do stvaranja novih radikala [108]:

a) Nastajanje hidroksila OH^* :

$$H_2O + h^+ \rightarrow OH^* + H^+ \quad (24)$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow OH^* \quad (25)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^* + OH^- \quad (26)$$

b) Nastajanje vodikovog peroksida H_2O_2 :

$$2H_2O + 2h^+ \rightarrow H_2O_2 + 2H^+ \quad (27)$$

$$O_2{}^- + 2H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (28)$$

$$2OH^* \rightarrow H_2O_2 \quad (29)$$

c) Nastajanje superoksida O_2^-:

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$$

$$H_2O_2 + h^+ \rightarrow O_2^- + 2H^+ \quad (30)$$

d) Nastajanje singletnog oksida $^1O_2$

$$O_2^- + OH^* \rightarrow {}^1O_2 + OH^- \quad (31)$$

$$O_2^- + h^+ \rightarrow {}^1O_2 \quad (32)$$

Nastali radikali ostaju povezani s površinom poluvodičkog materijala na kojoj su nastali i zato mora doći do adsorpcije kemikalija na nju kako bi došlo do fotokatalitičke degradacije [109].

Fotokatalički reaktori su vrlo efikasni u dekompoziciji najčešćih organskih zagađivača vode: ugljikovodika, vodikovih sulfida, surfaktanata, herbicida, pesticida [110], alkana, haloalkana, alifatskih alkohola, karboksilnih kiselina, aromatika, haloaromatika, fenola, halofenola, amida, bojila [111], proizvoda za osobnu uporabu poput lijekova, steroida, kozmetike, endokrinih disruptora [112], mnogih anorganskih zagađivača poput arsenita, amonijaka, metalnih spojeva [113], te mikroba i bakterija (E. Coli) [114]. Zahvaljujući njihovoj reaktivnosti, radikali nastali u fotokatalitičkim procesima često mogu dovesti do potpune demineralizacije ciljanih zagađivača, do njihove dekompozicije u manje toksične kemikalije ili mogu ubrzati njihovu prirodnu razgradnju [115].

Brzina fotodegradacije spojeva u vodi, osim o samim svojstima fotokatalitičkog materijala ovisi o velikom broju drugih faktora: pH vode, prisutnost oksidirajućih agenata, količina fotokatalitičkog materijala, temperatura kalcinacije [116], temperatura vode, koncentracija spojeva koji se razgrađuju, intenzitet svjetlosti [117].

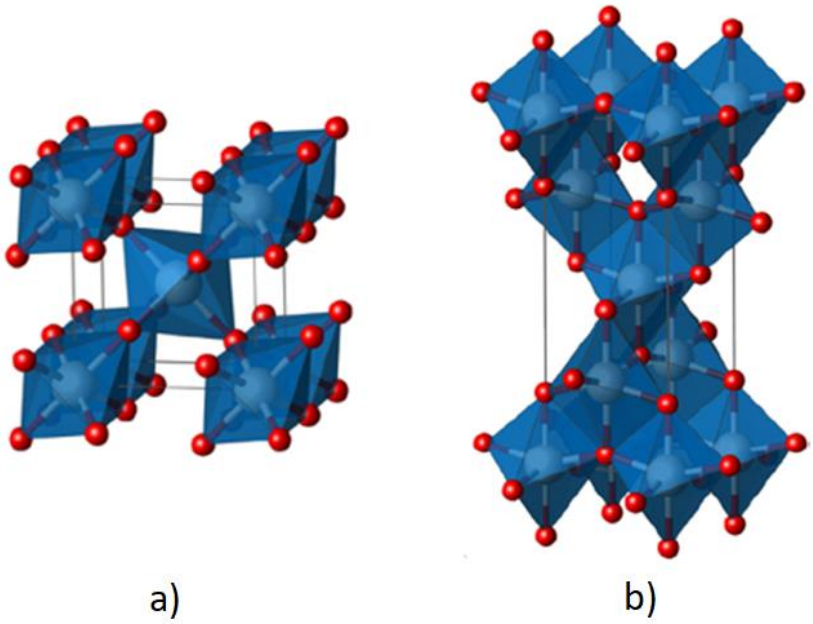
3.2. Fotokatalitički materijali

Najpoznatiji i najistraživaniji fotokatalitički materijal je TiO_2, a u velikoj mjeri i ZnO. O njima će više biti riječ u poglavljima 3.2.1 (TiO_2) i 3.2.2 (ZnO). Ta dva materijala imaju visoku fotokatalitičku aktivnost, nisku cijenu, visoku stabilnost, nisku toksičnost, sporu brzinu aglomeracije i taloženja, a glavni nedostatak ZnO u usporedbi s TiO_2 je sklonost fotokoroziji [8, 9]. Oba materijala, TiO_2 i ZnO imaju široku zabranjenu zonu (3-3.3 eV) i zato su potrebne dodatne modifikacije kako bi mogli absorbirati i vidljivu svjetlost, što bi dovelo do fotokatalitičke aktivnosti u području vidljive svjetlosti. To je važno zbog činjenice da UV

zračenje čini samo 5% energije Sunčevog zračenja [10], a upravo je mogućnost prirodne aktivacije fotokatalizatora Sunčevom svjetlošću ono što ih čini vrlo praktičnima i isplativima u raznim primjenama. Primjeri ostalih fotokatalitičkih materijala su [7, 6]: a) binarni: WO_3, α-Fe_2O_3, CdS, ZnS, PbS, GaAs, $SrTiO_3$, V_2O_5, Ag_2O, Cu_2C, MoS_2, CdSe, PbSe, HgSe, ZnSe, WSe_2, CdTe, ZnTe, Cu_2O, CuO, GaP, In_2O_3, SnO_2, MnO; b) ternarni: $CuInSe_2$. Cu_2SnS_3, $CuInS_2$, $CuInS_2$, $ZnFe_2O_4$, La_2CuO_4, $PbCrO_4$, $BiVO_4$, $CuGaS_2$, $InTaO_4$, Bi_2WO_6, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$; c) kvaternarni: $Cu_2ZnSnSe_4$, Cu_2ZnSnS_4, Bi_2AlVO_7, Bi_2InTaO_7, $FeZn_2Cu_3O_{6.5}$, $Li_2CuMo_2O_8$. Svi ti materijali imaju neke nedostatke u odnosu na TiO_2.

3.2.1 Titanov dioksid (TiO_2)

Titanov dioksid (TiO_2) je prvi put dobiven 1791. godine iz rudnog materijala ilmenita ($FeTiO_3$). Komercijalno se počinje proizvoditi 1916. godine kao bijeli pigment u građevinarstvu [8]. U prirodi se javlja u tri različite kristalne strukture: anatas, rutil i brukit. Od njih je jedini stabilan rutil, u koji se anatas i brukit mogu transformirati dovoljno jakim i dugim zagrijavanjem. Od njih, fotokatalitičku aktivnost pokazuju anatas i rutil, čije su kristalne strukture prikazane na Slici 4 (slika preuzeta iz [8]). Obje strukture se sastoje od TiO_6 baza posloženim u tetragonalnu ćeliju, ali kod rutila je granica između dviju baza definirana jednim zajedničkim kisikovim atomom, dok kod anatasa dvije susjedne baze imaju dva zajednička susjedna kisikova atoma.



Slika 4 (preuzeto iz [8]): Kristalne strukture a) rutila i b) anatasa. Atomi kisika – bijeli, atomi titana - crveni

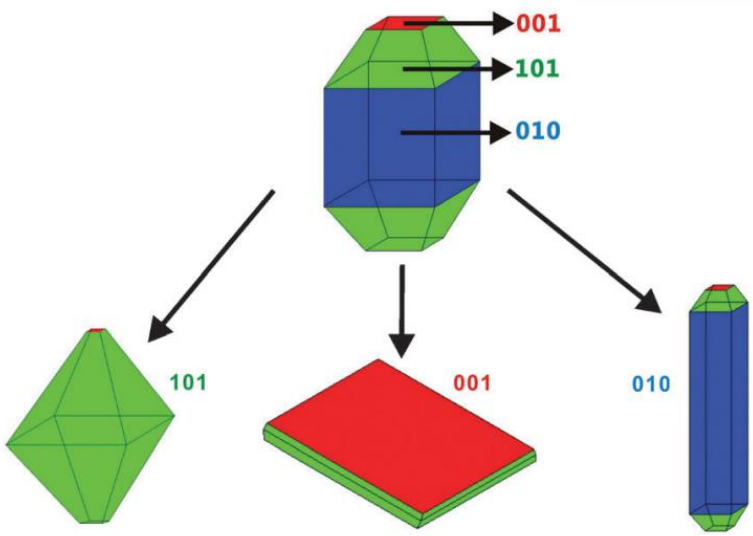
Anatasu odgovara širina zabranjene zone 3.2 eV, a rutilu 3 eV. Anatas zato absorbira svjetlost čija je valna duljina manja od 386 nm, a rutil absorbira svjetlost čija je valna duljina manja od 416 nm. TiO_2 ima bijelu boju zbog toga što skoro potpuno reflektira najveći dio spektra vidljive svjetlosti. TiO_2 čestice se zbog toga koriste kao bijeli pigmenti u bojama, pastama za zube, plastici, lijekovima, papiru, tinti za printanje, premazima i hrani [8, 118]. Zbog svoje optičke netransparentnosti s obzirom na vidljivo i UV zračenje, te jake apsorpcije UV zračenja, TiO_2 služi i kao zaštitni sloj koji štiti od prodiranja UV i vidljive svjetlosti, na primjer u kremama za sunčanje. TiO_2 ima brojne druge primjene, pogotovo one povezane s fotokatalizom. TiO_2 od svih fotokatalitičkih materijala ima najveću fotokatalitičku aktivnost, najmanju cijenu, najveću razinu ekološke prihvatljivosti, najmanju toksičnost za čovjeka i ekosustav te dobru stabilnost i trajnost. Zbog toga se, od svih fotokatalitičkih materijala, skoro isključivo TiO_2 koristi u industrijskim primjenama koje uključuju fotokatalizu [119]. Fotogenerirani elektroni u TiO_2 imaju redoks-potencijal -0.52 V dok fotogenerirane šupljine imaju redoks-potencijal +2.53 V s obzirom na standardnu vodikovu elektrodu (NHE) u otopini s pH vrijednosti 7 [120]. Anatas obično ima veću fotokatalitičku aktivnost nego rutil. Tome doprinosi činjenica da anatas ima indirektni zabranjeni pojas, a rutil direktni, što znači da je u anatasu manja rekombinacija pobuđenih elektrona i šupljina, odnosno elektroni i šupljine imaju veće vrijeme života što doprinosi vjerojatnosti da će nakon pobuđenja stupiti u fotokatalitičke reakcije [8]. Zatim, u anatasu je Fermijev nivo veći za 0.1 eV, zbog čega dolazi do intenzivnije formacije OH* radikala nego kod rutila [8], a OH* su najvažniji radikali u fotokatalizi.

Kao i kod drugih fotokatalitičkih materijala, i u slučaju TiO_2 je puno efikasnije i isplativije koristiti nanočestice nego makroskopski materijal. Jedan razlog je to što zbog velikog omjera površina/volumen u nanočesticama ista količina materijala ima puno veću površinu na kojoj se događaju fotokatalitičke interakcije s okolnim medijem i na koju se adsorbiraju molekule iz tog medija, nego što je to slučaj kod makroskopskog TiO_2 [6]. Drugo, ista količina materijala absorbira puno veću količinu svjetla zbog veće površine na koju svjetlo može upasti, a to znači da se pobuđuje više elektrona i šupljina. Nadalje, manji volumen čestice znači i da pobuđeni elektroni i šupljine provode prosječno više vremena u blizini površine TiO_2 zbog čega se povećava šansa da interagiraju s okolnim medijem. I na kraju, veća površina znači veći udio površinskih defekata koji djeluju kao zamke za nosioce naboja [6], što dovodi do smanjene brzine rekombinacije te zbog toga do povećanog vremena života elektrona i šupljina, zbog čega oni imaju više vremena da interagiraju s vanjskim medijem, a energijski nivoi koji nastaju zbog postojanja tih defekata mogu dovesti do efektivnog smanjenja širine zabranjenog pojasa i zbog

toga do mogućnosti apsorpcije svjetla u širem spektru valnih duljina (kao što je to slučaj i kod defekata uvedeni dopiranjem, o čemu će više biti riječ kasnije). Ipak, unatoč svim nabrojanim razlozima zbog kojih je za fotokatalizu bolje koristiti nanočestice nego makroskopski materijal, smanjivanje dimenzija ispod neke optimalne dimenzije nanočestica dovest će do pada fotokatalitičke aktivnosti zbog toga što se te čestice onda počinju ponašati kao kvantne točke (obično za dijametre manje od 5 nm) što dovodi do povećanja širine zabranjenog pojasa i raznih drugih promjena u strukturi energijskih vrpci, a kristalna struktura postaje previše nepravilna pa do izražaja mogu doći rekombinacijski defekti koji dovode do brže rekombinacije elektrona i šupljina [6]. TiO_2 nanočestice, osim što mogu biti raspršene u tekućini, mogu također biti i posložene u nanostrukturirani tanki film, a takvi filmovi su često puno praktičniji za uporabu (pogotovo u pročišćavanju vode) i čak pokazuju jaču fotokatalitičku aktivnost nego u koloidnim otopinama [121, 122, 123]. Neke od metoda proizvodnje TiO_2 nanočestica su: sol-gel, taloženje iz kemijskih para („*chemical vapour deposition*“ – CVD), ultrasonično ozračivanje, kemijska dekompozicija pirolizom [124, 125, 126] i pulsna laserska ablacija koja je korištena u ovoj disertaciji. Aeroxide P25® (nekada Degussa P25) je najpoznatiji komercijalni TiO_2 prašak i sadrži 75% anatasa i 25% rutila [35]. Smatra se da takva kombinacija daje bolje rezultate u fotokatalizi nego što bi se postiglo korištenjem pojedinačne faze [127]. U ovom radu će Aeroxide P25® biti korišten kao referentni uzorak za usporedbu fotokatalitičkih aktivnosti.

Dok čisti kristalni TiO_2 ima bijelu boju zbog velike refleksije i male apsorpcije vidljivog svjetla, prisutnost amorfne ili neuređene strukture na površini TiO_2 može dovesti do povećane apsorpcije u vidljivom spektru zbog čega se pojavljuje tzv. crni TiO_2. Crne TiO_2 nanočestice obično imaju stabilnu strukturu „jezgra-omotač“ s kristalnom jezgrom i omotačem koji sadrži puno intersticijskih Ti atoma, Ti^{3+} centara i kisikovih vakancija. Neuređeni površinski sloj obično ima debljinu 1-2 nm [128, 129]. U [130] pokazano je kako lasersko ozračivanje u tekućini može potaknuti tranformaciju bijelih TiO_2 nanočestica u crne TiO_2 nanočestice. Takva tranformacija dovodi do smanjenja širine zabranjenog pojasa i povećanja apsorpcije u vidljivom dijelu spektra, što može dovesti do fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 čestica s obzirom na vidljivu svjetlost. Ti efekti su uzrokovani zbog prisutnosti Ti^{3+} defekata, kisikovih vakancija i promjenjenoj valentnoj vrpci u crnim TiO_2 nanočesticama [131]. Ti^{3+} defekti istovremeno dovode do jakog povećanja apsorpcije plave svjetlosti i smanjenja apsorpcije u UV području [132]. Energijski nivoi koji su zbog njih uvedeni u zabranjenu zonu uzrokuju efektivno smanjenje njezine širine što dovodi do spomenute apsorpcije vidljivog svjetla, ali oni također predstavljaju i zamke za nosioce naboja (pogotovo šupljine) što smanjuje rekombinaciju i

dovodi do povećane fotokatalitičke efikasnosti [133, 10]. Energijski nivoi unutar zabranjene zone također nastaju i zbog kisikovih vakancija koje su obično pridružene Ti^{3+} defektima u kristalnoj rešetci [134, 135]. Još jedan doprinos Ti^{3+} povećanju fotokatalitičke aktivnosti je utjecaj na formaciju {001} kristalnih ravnina kod anatasa, koje imaju najveću površinsku energiju (0.9 J/m^2), i zbog toga najveću kemijsku aktivnost u usporedbi s drugim kristalnim ravninama uobičajenim u anatasu: {100} (0.53 J/m^2) i {101} (0.44 J/m^2) [136]. {001} ravnine doprinose i fotokatalizi u vidljivom spektru. Slika 5 (preuzeta iz [137]) prikazuje oblik nanokristala anatasa u slučaju kad dominira neka od nabrojenih kristalnih ravnina.



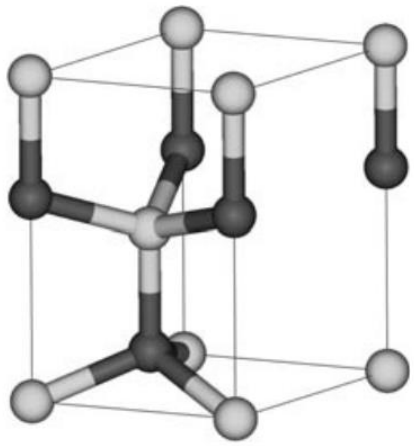
Slika 5 (preuzeto iz [137]): Modeli {101}, {001} i {010} kristalnih ravnina u nanokristalu anatasa

Sinteza TiO_2 nanočestica laserskom ablacijom u tekućini često dovodi do formacije nestehiometrijskih nanočestica koje sadrže mješavine različitih faza i razne udjele Ti^{4+}, Ti^{3+} i Ti^{2+} defekata zbog neravnotežnih uvjeta njihovog rasta [138]. Nestehiometrijski TiO_x često se naziva *Magnéli* faza. U takvim uvjetima može doći do jake delokalizacije d-elektrona, što povećava vodljivost TiO_x, a to je najizraženije u Ti_4O_7 Magnéli fazi [139]. To utječe povoljno na fotokatalitičku aktivnost zbog poboljšanog transporta naboja.

3.2.2 Cinkov oksid (ZnO)

Cinkov oksid (ZnO) je poluvodički materijal s električnim, mehaničkim i optičkim svojstvima koja ga čine prikladnim za širok spektar primjena [140, 3]. Neka od tih svojstava su velika optička transparentnost, visoka mobilnost elektrona (200-300 $cm^2\,V^{-1}\,s^{-1}$), široki direktni zabranjeni pojas (3.37 eV na sobnoj temperaturi), velika energija vezanja eksitona (60 meV) i

visoka strukturna stabilnost. ZnO je jeftin, niskotoksičan i lako dostupan materijal koji je moguće sintetizirati na puno ekonomičnih načina, zbog čega se obilno koristi u industrijskim primjenama i znanstvenim istraživanjima [141]. U industriji je korišten u proizvodnji solarnih ćelija, svjetlećih dioda (LED), tranzistora, senzora, UV-zaštitnih slojeva, dječjih pudera, vulkanizacijskih proizvoda i za poboljšanje svojstava betona i keramike [142, 143]. Vrlo brzo se razvija tehnologija s primjenama ZnO povezanim s fotokatalizom, antibakterijskim djelovanjem, pakiranjem hrane i medicinom (tretman raka) [144, 145, 146]. ZnO je bijeli prah koji se, slično kao TiO_2, upotrebljava za izbjeljivanje i UV-zaštitu. U prirodi se najviše nalazi u sklopu minerala cinkita [142]. Najstabilnija struktura ZnO je heksagonski vurcit i zato je najčešća. Jedinična ćelija kristalne strukture vurcita prikazana je na Slici 6 (preuzeta iz [142]).



Slika 6 (preuzeto iz [142]): Jedinična ćelija kristalne strukture vurcita. Svjetle kuglice: kisik, tamne kuglice: cink

ZnO je drugi najpopularniji fotokatalitički materijal nakon TiO_2 i na jednak način se koristi u svrhe pročišćavanja vode pomoću fotodegradacije kemikalija u njoj [147]. S druge strane, zbog svoje velike fotokatalitičke i antibakterijske aktivnosti prevelike koncentracije otpadnog ZnO u vodenom okolišu mogu biti ekotoksične [148]. Mobilnost elektrona u ZnO (200-300 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$) je puno veća nego u TiO_2 (0.1-4 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$) što je velika prednost u fotokatalitičkim primjenama zbog bržeg transporta naboja [3]. Ipak, brzina rekombinacije elektrona i šupljina je u ZnO veća nego u TiO_2 što je nedostatak u fotokatalizi jer negativno utječe na vjerojatnost interakcije pobuđenih nosilaca naboja s okolnim medijem i povećava se disipacija energije u obliku topline. Prednost ZnO pred TiO_2 je i velika antibakterijska aktivnost na veliki broj bakterija (posebno gram-pozitivnih) do čega dolazi čak i bez prisutnosti svjetla zbog toga što se događa prodiranje kroz membranu bakterije [149]. Širina zabranjenog pojasa u ZnO (3.37 eV) je malo veća nego u TiO_2 (3.2 eV kod anatasa) i zato s njim također postoji

problem da se absorbira samo UV zračenje zbog čega su potrebne dodatne modifikacije kako bi se postigla fotokatalitičnost u vidljivom dijelu spektra [150, 151]. Mehanizmi koji dovode do fotodegradacije okolnih kemikalija su slični kao i kod TiO_2. Dno vodljive vrpce je na -0.5 V s obzirom na NHE, pa je redukcija O_2 (O_2+e^--> O_2^-) moguća jer redoks-potencijal molekule O_2 iznosi -0.33 V vs. NHE. Vrh valentne vrpce je na +2.7 V vs. NHE pa je moguća oksidacija vode (H_2O+h^+->OH^*+H^+) koja ima redoks-pontecijal +2.53 V vs. NHE. Tako nastaju reaktivni radikali OH* i O_2^- koji uzrokuju degradaciju spojeva adsorbiranih na površini ZnO [150, 152]. Navedene vrijednosti redoks-potencijala u ZnO su jednake kao one u TiO_2 [153], i to je glavni razlog što su fotodegradacijski mehanizmi ta dva materijala skoro identični. Glavni nedostatak ZnO je pojava fotokorozije tijekom ozračivanja svjetlom što dovodi do brzog smanjenja fotokatalitičke aktivnosti i kratkog roka trajanja katalizatora [154]. Do fotokorozije uglavnom dolazi zbog reakcija između pobuđenih šupljina i kisika u ZnO [155]:

$$ZnO + 2h^+ \rightarrow Zn^{2+} + \frac{1}{2}O_2 \tag{30}$$

zbog čega se ioni Zn^{2+} otpuštaju u vodu i ZnO se raspada. Glavni pristupi kojima se ona može usporiti ili spriječiti uključuju modifikacijske tehnike površine. Te tehnike najčešće uključuju formaciju dodatnog sloja s nekim od sljedećih obilježja: visoka intrinzična kemijska stabilnost, poboljšan transport naboja na granici s tekućinom, poboljšano razdvajanje pobuđenih elektrona i šupljina (na primjer – zbog električnog polja u osiromašenom području nastalom zbog Schottky barijere) i visoka vodljivost za šupljine (npr. u p-tipu poluvodiča) [156]. Za zaštitu od fotokorozije najčešće se koriste slojevi na bazi ugljika poput grafita [157], fulerena [158], grafena [159] i polianilina [160]. Metode proizvodnje ZnO nanočestica su: sol-gel, hidrotermalna sinteza, termalna evaporacija, mehaničko mljevenje, organometalna sinteza, sprej piroliza, mikrovalna sinteza, tehnika para-tekućina-krutina (VLS), mehanokemijska sinteza, CDJP („controlled double jet precipitation“) [161, 162] i laserska sinteza koja je korištena u ovoj disertaciji i ovom radu [14].

3.3. Poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti i fotokataliza u vidljivom spektru

TiO_2 i ZnO, najpopularniji fotokatalitički materijali, imaju široku zabranjenu zonu (3-3.3 eV) zbog čega absorbiraju samo UV zračenje. Postizanje fotokatalitičke aktivnosti u vidljivom spektru bi bilo vrlo korisno u brojnim primjenama kako bi se mogla efikasnije upotrijebiti Sunčeva svjetlost, jer u njoj samo 4-5% [10] energijskog spektra otpada na UV zračenje. Modifikacije materijala kojima se to postiže najčešće uključuje miješanje s drugim

materijalima – prijelaznim metalima (Ag, Mn, Cu, Co, Fe, Al, Cd, Hf, Pd), lantanoidima (Ce, Eu, La, Dy, Er, Gd, Nd), alkalijskim metalima (Na, K, Mg, Li), nemetalima (C, N, S) i drugim poluvodičima (SnO_2, CdS, Co_3O_4, Fe_3O_4, WO_3, Bi_2O_3, međusobno TiO_2 i ZnO) [163, 9, 150], na način da se vrši dopiranje [10], formiraju legurni materijali [164], nanose površinski slojevi [165] (tu spadaju i „plazmonski fotokatalizatori“ [166]) ili se materijali spajaju u heterogene strukture poput Janusovih nanočestica [167, 168]. Ove tehnike osim što se njima može postići fotokatalitičnost u vidljivom spektru, također doprinose i poboljšanju fotokatalitičke aktivnosti u UV spektru. Drugi je pristup korištenje optičkih modifikacijskih tehnika, poput UC („upconversion“) nanomaterijala, kojima se vidljiva svjetlost ili NIR zračenje može konvertirati u UV zračenje [169]. Dopiranje, kao i drugi oblici miješanja s drugim materijalima, mogu dovesti do poboljšane fotokatalitičnosti ili fotokatalitičnosti u vidljivom spektru zbog sljedećih razloga:

1. Uvođenje enegijskih nivoa unutar TiO_2/ZnO zabranjenog pojasa koji mogu biti popunjeni elektronima ili šupljinama. Zbog toga se događa sljedeće:

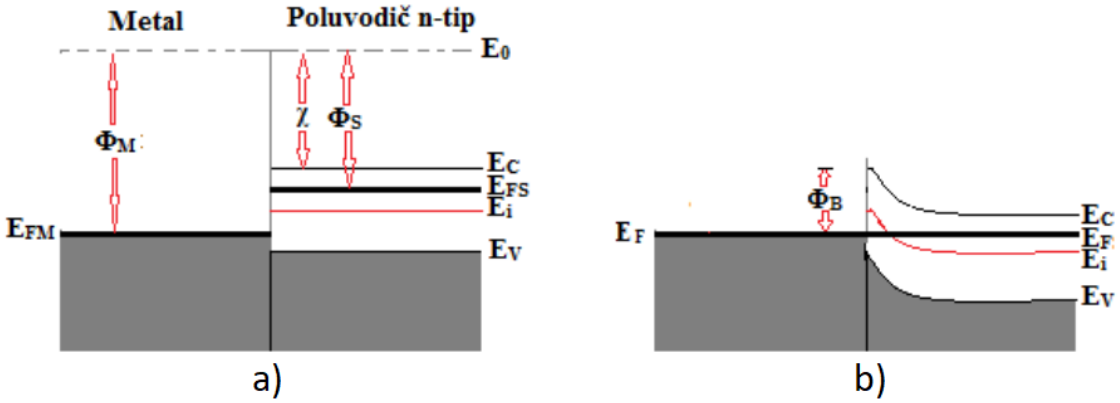
a) Efektivno sužavanje energije zabranjenog pojasa – do toga dolazi zbog elektronskih prijelaza koji su omogućeni između uvedenih energijskih nivoa i vodljive/valentne vrpce. Na taj način se omogućava apsorpcija većih valnih duljina od onih koje pripadaju energiji zabranjenog pojasa. Tako i fotoni vidljivog svjetla mogu pobuditi elektrone i šupljine. Promjena energije zabranjenog pojasa dopiranjem događa se na način da se efektivno poveća energija koja odgovara vrhu valentne vrpce ili se smanji energija dna vodljive vrpce, ovisno o tome kojoj su vrpci bliski uvedeni energijski nivoi. U ovoj disertaciji se proučava ZnO dopiran srebrom. Dopiranje ZnO srebrom dovodi do sužavanja energije zabranjenog pojasa na način da se uvode akceptorski nivoi iznad vrha valentne vrpce kad atom srebra supstituira atom cinka (tad Ag djeluje kao p-dopant) ili se uvode nivoi ispod dna vodljive vrpce kad atom srebra supstituira atom kisika (tad Ag djeluje kao n-dopant) [170, 171]. Slični efekti dobivaju se i kod dopiranja ZnO drugim metalima. Od nemetala su za dopiranje ZnO najbolji ugljik (C), dušik (N) i sumpor (S) koji dolaze na mjesto kisikovih vakancija i dovode do proširenja valentne vrpce, a dopiranje njima je moguće jer imaju manju elektronegativnost i sličan ionski radijus kao atomi kisika [163].

b) Pojedini uvedeni energijski nivoi djeluju kao zamke za nosioce naboja (elektrone ili šupljine) [107]. Oni se zovu zamke jer mogu prihvatiti elektron ili šupljinu i tada nivo ostaje popunjen neko vrijeme. Nakon toga se dogodi pražnjenje i zato zamka ima definirano neko vrijeme života. Pune se ili na način da u njih upadnu već pobuđeni elektroni i šupljine ili da oni

tamo dođu zbog direktnog pobuđenja nakon upada fotona. Elektroni i šupljine, ako nisu uhvaćeni u zamku, vrlo brzo doživljavaju rekombinaciju, bilo direktnu (da elektron padne iz vodljive natrag u valentnu vrpcu i anihilira se sa šupljinom) bilo kroz rekombinacijsko-generacijske (RG) centre – energijske nivoe koji se nalaze oko srednjeg dijela zabranjene zone, a koji su u mogućnosti uhvatiti i elektron i šupljinu koji se potom anihiliraju. Zamke, ako su im koncentracija i karakteristično vrijeme života za e/h dovoljno veliki, mogu dovesti do značajnog efektivnog povećanja vremena života pobuđenih elektrona i šupljina u materijalu [172]. To može dovesti do pojačane fotokatalitičke aktivnosti jer nosioci naboja tad imaju više vremena da, nakon pobuđenja, stupe u redoks-reakcije. Koja će biti dominantna vrsta redoks-reakcija ovisi najviše o relativnim položajima energijskog nivoa zamke i energijskih nivoa kemijskih spojeva s kojom uhvaćeni elektron i šupljina reagiraju, što je određeno odgovarajućim redoks-potencijalima.

2. Stvaranje područja osiromašenja na granici između TiO_2/ZnO i dodanog materijala. Ako je dodani materijal metal koji ima veći iznos radne funkcije nego što iznosi afinitet za elektrone fotokatalitičkog materijala (4.1 eV za ZnO [173], za TiO_2 varira ovisno o raznim parametrima [174]), tada na njihovoj granici nakon uspostavljanja ravnoteže između Fermijevih nivoa nastaje Schottky barijera [175]. Elektronski afinitet poluvodiča je energijski razmak između vakuumskog nivoa (stanje u kojem elektron nije vezan za materijal) i dna vodljive vrpce tog poluvodiča, dok je radna funkcija metala definirana kao energijski razmak između vakuumskog nivoa i Fermijevog nivoa u metalu. U ovoj disertaciji je testirana fotokatalitička aktivnost ZnO nanočestica dopiranim srebrom, a srebro ima radnu funkciju 4.3 eV [176], pa je očekivana veličina Schottky barijere $\Phi_B = \Phi_M(Ag) - \chi(ZnO) = 4.3\ eV - 4.1\ eV = 0.2\ eV$. Skica pojasnih struktura metala i poluvodiča pri nastanku Schottky barijere kod njihovog spajanja prikazana je na Slici 7 (preuzeta iz [177]), gdje je na Slici 7a pojasna struktura prije njihovog spajanja, a na Slici 7b nakon spajanja. Na Slici 7b vidi se da je Schottky barijera (visina Φ_B) formirana uslijed izjednačavanja Fermijevih nivoa metala i poluvodiča, uz granični uvjet da vakuumski nivo na samoj granici metala i poluvodiča bude zajednički. U osiromašenom području koje se stvara u području Schottky kontakta postoji električno polje. Ono na elektrone i šupljine djeluje silom suprotnog predznaka zbog čega se oni razdvajaju pa dolazi do smanjenja njihove rekombinacije što utječe na povećanje njihovog vremena života i posljedično na povećanje fotokatalitičke aktivnosti materijala. Kad nastane Schottky barijera, zajednički Fermijev nivo metala i poluvodiča se nalazi ispod dna vodljive vrpce poluvodiča i zbog toga pobuđeni elektroni prelaze s poluvodiča na metal, odakle sudjeluju u fotokatalitičkim

reakcijama i znatno im je smanjena vjerojatnost rekombinacije. To je također slučaj i za ZnO dopiran srebrom, pogotovo kad se srebro nalazi na površini ZnO [178]. Osim na kontaktu metala i poluvodiča, područja osiromašenja nastaju i na granici dva poluvodiča, kao što je slučaj kod pn-spoja.



Slika 7 (preuzeto iz [177]): Nastanak Schottky barijere na granici metala i n-tipa poluvodiča: a) pojasna struktura prije spajanja i b) pojasna struktura nakon spajanja dva materijala

3. Plazmonske oscilacije – Ako je dodani materijal plazmonski metal (npr. zlato, srebro, bakar, platina) tada na granici između njega i drugog materijala (vode, zraka, poluvodič) može doći do pojave površinske plazmonske rezonancije („surface plasmon resonance“ - SPR) ukoliko upadna svjetlost ima frekvenciju blisku plazmonskoj frekvenciji tog metala [175]. To su kolektivne oscilacije elektrona koja materijalu značajno mijenjaju optička svojstva, što je najviše izraženo u znatnom povećanju apsorpcije svjetla na valnim duljinama oko SPR frekvencije. Ako je FWHM („širina na polovici visine“) apsorbancijske krivulje oko plazmonskog maksimuma dovoljno velika da povećanje apsorpcije svjetla bude značajno i u UV području, to zbog povećanog broja pobuđenih elektrona i šupljina dovodi do pojačane fotokatalitičke aktivnosti materijala. Fotokataliza s obzirom na vidljivu svjetlost može biti postignuta zbog činjenice da mehanizmom SPR elektroni postižu dovoljno veliku energiju da može doći do njihovog prijelaza iz plazmonskog metala u vodljivu vrpcu fotokatalitičkog materijala ili direktno sudjeluju u fotokatalitičkim reakcijama [166]. Ako je fotokataliza s obzirom na vidljivu svjetlost u materijalu već postignuta drugim metodama, SPR efekt je može dodatno pojačati zbog pojačane apsorpcije vidljivog svjetla. Srebro, koje je u ovom radu korišteno za dopiranje ZnO, postiže plazmonsku rezonanciju na valnoj duljini oko 400 nm.

4. Inhibicija rasta nanočestica – proces dopiranja usred proizvodnje nanočestica u brojnim postupcima dovodi do inhibicije njihovog rasta, zbog čega one imaju manje dimenzije u odnosu

kad dopiranje nije korišteno [163]. Zato imaju i veći omjer površina/volumen što dovodi do velikih prednosti za fotokatalitičku aktivnost. To pogotovo do izražaja dolazi u slučaju dopiranja prijelaznim metalima (uključujući i slučaj kad se ZnO dopira s Ag [152]).

Efekti poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti dopiranjem ili miješanjem s drugim materijalima obično najviše dolaze do izražaja pri nekoj optimalnoj koncentraciji dopanta. Kad udio dopanta postane prevelik, do izražaja dolaze sljedeći negativni utjecaji miješanja s drugim materijalima na fotokatalitičku aktivnost:

1. Formiranje defekata koji djeluju kao rekombinacijski centri za elektrone i šupljine, a to za posljedicu ima smanjenje njihovog vremena života, zbog čega imaju manju vjerojatnost za stupanje u redoks-reakcije. Metali su skloniji uvoditi rekombinacijske energijske nivoe u zabranjenu zonu poluvodiča (obično oko njezine sredine) nego nemetali [163] i u tom smislu su nemetali bolji dopanti.

2. Smanjen je udio materijala koji je fotokatalitički aktivan.

3. Ako dodani materijal prekriva površinu može blokirati upad svjetlosti, zbog čega se smanjuje pobuđivanje elektrona i šupljina. Također se smanjuje i kontaktna površina između fotokatalitičkog materijala i okolnih kemikalija zbog čega se onemogućuju redoks-procesi i fotokatalitičke reakcije.

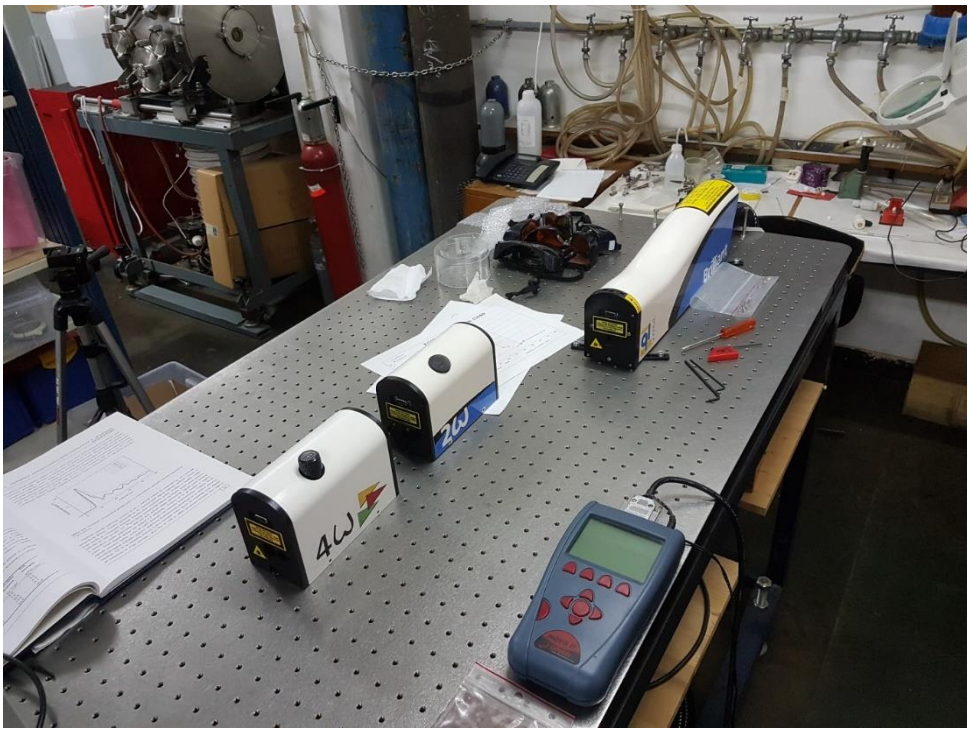
4. Značajna deformacija kristalne strukture dovodi do promjene u strukturi energijskih vrpci poluvodiča zbog čega može doći do gubitka poluvodičkih svojstava materijala.

U ovoj disertaciji sintetizirane su ZnO nanočestice dopirane srebrom pomoću kombinacije tehnika PLAL i PLD. Za dopiranje ZnO nanočestica srebrom se najčešće koriste sljedeće metode: fotodepozicija pomoću fotoredukcije Ag^{2+} [179, 175], solvotermalna sinteza [180, 181], korištenje Ag nitrata u sol-gel metodi [182], hidrotermalna sinteza [183], precipitacija [184, 185], laserska indukcija [186], sprej-piroliza [187, 188]. Srebro najviše obećava kao materijal za dopiranje u svrhu poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti i drugih svojstava cinkovog oksida [143]. Dopiranje srebrom utječe na poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti i postizanje fotokatalitičnosti u vidljivom spektru zbog svih gore nabrojanih razloga zbog kojih se u tu svrhu vrši dopiranje metalima i nemetalima. Dopiranje srebrom također doprinosi i poboljšanju antibakterijske aktivnosti ZnO [189, 190]. Nadalje, srebro zbog toga što je plemeniti metal može usporiti fotokoroziju ZnO, koja je najveći nedostatak tog materijala u fotokatalitičkim primjenama [150].

4. EKSPERIMENTALNI POSTAV I METODE MJERENJA

4.1. Sinteza nanočestica laserskom ablacijom u vodi

U ovoj disertaciji je za lasersku ablaciju korišten Nd:YAG laser (Quantell, model Brilliant), prikazan na Slici 8. Korišten je na osnovnoj valnoj duljini 1064 nm. Jedan puls ima trajanje 5 ns, repeticija pulseva je namještena na 5 Hz, a korištena energija pulsa je 290 mJ. Laserski pulsevi su na metu usmjereni sustavom prizmi i fokusirani lećom (žarišna duljina 10 cm) na površinu mete. Shema (Slika 1) i opis samog procesa laserske ablacije mogu se naći u poglavlju 2.1.



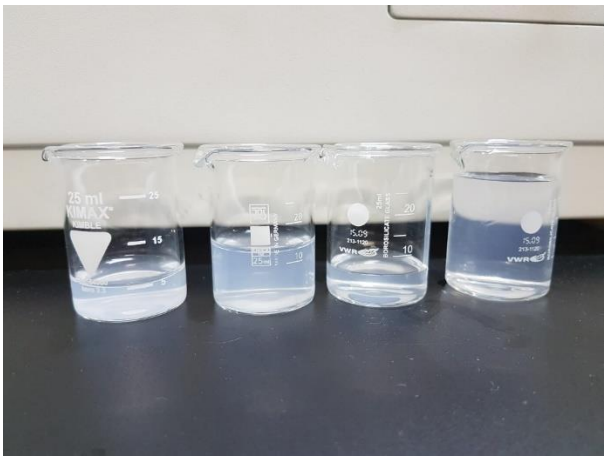
Slika 8: Laser Nd:YAG (Quantell, Brilliant) korišten za eksperimente laserske ablacije

U eksperimentima povezanim s dokazivanjem ispravnosti metode za određivanje koncentracije nanočestica u koloidnoj otopini (poglavlja 1.1 i 5.1.) Ti meta (Kurt J. Lesker, čistoća 99.9%, debljina 3 mm) je uronjena u posudu koja sadrži 40 ml deionizirane vode kako bi se pulsnom laserskom ablacijom na njoj proizvela koloidna otopina TiO_2 nanočestica. Visina vode iznad mete je 2 cm. Izmjerena energija pulsa na položaju mete iznosi 210 mJ, a dijametar površine točke na koju upada laserski puls iznosi oko 1 mm, iz čega slijedi da je laserski tok po pulsu 27 J/cm^2 po pulsu. Na taj način su proizvedene tri koloidne otopine nanočestica, sa sljedećim brojem primjenjenih pulseva: 1000, 3000 i 5000. Meta je tijekom ablacije držana na

fiksnoj poziciji kako bi se omogućilo stvaranje ablacijskog kratera na njoj, čiji je volumen ključan parametar u računanju koncentracije nanočestica metodom predloženom u 1.1.

U eksperimentima povezanim s određivanjem fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 nanočestica (poglavlja 1.2 i 5.2), one su sintetizirane pulsnom laserskom ablacijom čiste titanove mete (magnetronska meta) uronjene u 60 mL MilliQ vode i fiksirane na istoj poziciji. Energija pulsa na položaju mete iznosi 120 mJ, a tok po pulsu je 15 J/cm^2. Dobivene koloidne otopine TiO_2 nanočestica su grijane kako bi se postigla njihova kristalizacija. Grijanje je provođeno 6h na 90°C kako bi se izbjeglo isparavanje vode, a u poglavlju 1.2. je objašnjeno zašto je to važno za postizanje kristalizacije.

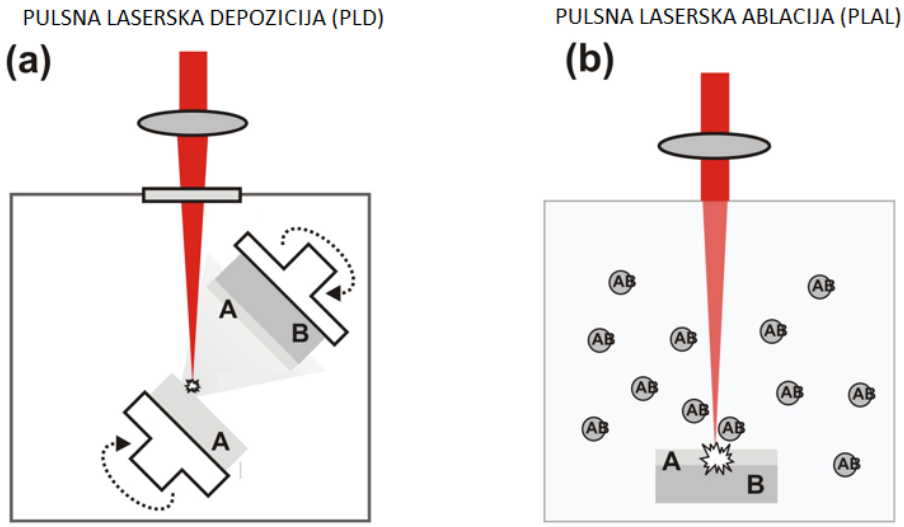
U svrhu provođenja mjerenja fotokatalitičke aktivnosti ZnO nanočestica (poglavlja 1.3 i 5.3), koloidna otopina nanočestica cinkovog oksida (ZnO), sintetizirana je procesom pulsne laserske ablacije čiste ZnO mete (čistoća > 99,99%, GoodFellow, Huntingdon, UK) uronjene u staklenu posudu koja sadrži 25 mL Milliq vode. Visina vode iznad mete je 2.5 cm. Za ablaciju je korišteno 10 000 pulseva. Energija pulsa na položaju mete iznosi 120 mJ, a tok po pulsu je 79 J/cm^2. Sintetizirana koloidna otopina je razrijeđena u odgovarajućim omjerima kako bi se dobile koloidne otopine koje sadrže 30%, 10% i 3% početne masene koncentracije ZnO. Te koloidne otopine su prikazane na Slici 9. pH vrijednost dobivene koloidne otopine ZnO nanočestica je 7.3 ± 0.3, a nakon 30 minuta UV ozračivanja ona je pala na 6.9 ± 0.3, što su vrijednosti vrlo bliske idealnoj neutralnosti (pH vrijednost 7) pa se može zanemariti utjecaj promjene kiselosti otopine na degradacijske mehanizme u njoj.



Slika 9 – Koloidne otopine ZnO nanočestica: razrijeđene otopine s 3%, 10% i 30% masene koncentracije ZnO (s desna na lijevo) u odnosu na masenu koncentraciju laserski sintetizirane koloidne otopine (skroz lijevo)

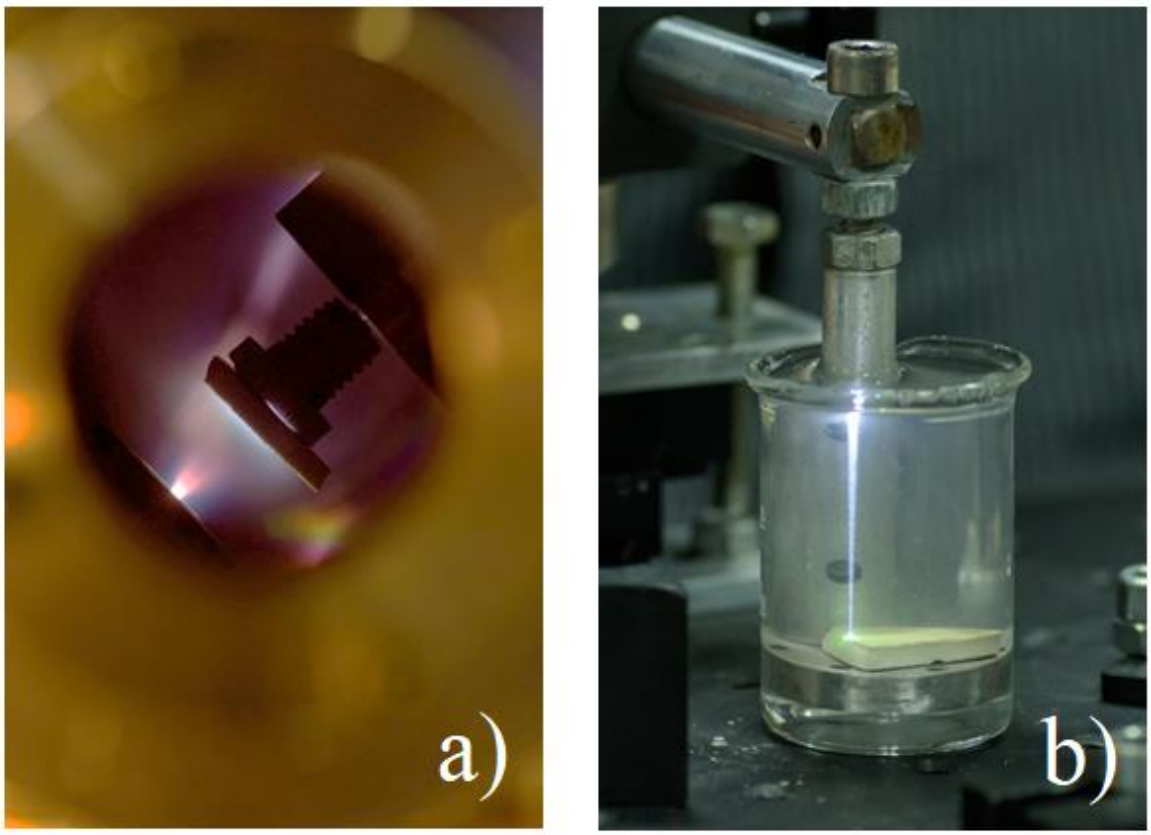
Krateri formirani na meti nakon ablacije snimani su optičkim mikroskopom (Leica DM2700M) kako bi se odredio njihov volumen, oblik, površina i dubina. Metoda određivanja volumena kratera opisana je u [191]. U toj metodi krater se mikroskopom snima na različitim dubinama, pa se iz dobivenih slika može odrediti ovisnost površine kratera o dubini, a za to je korišten program za analizu slika ImageJ. Budući da krater ima kružni presjek, iz svake određene površine može se odrediti odgovarajući radijus, što omogućava da se napravi profil u kojem je prikazana ovisnost radijusa o dubini za taj krater. Tako se prostor kratera može rastaviti na niz krnjih stožaca, kojem je visina određena korakom kojim se spuštao mikroskop prilikom snimanja kratera, a radijusi gornje i donje baze su određeni na način koji je maloprije opisan. Volumen kratera se određuje sumacijom svih na taj način dobivenih krnjih stožaca u krateru. Za snimanje kratera je korišten mikroskop Leic, Leica Aristomet u poglavlju 5.1 gdje je volumen kratera ključan parametar u modelu za račun koncentracija i u poglavlju 5.2. u svrhu određivanja masene koncentracije TiO_2 nanočestica u koloidnoj otopini. U poglavlju 5.3. je za snimanje kratera korišten mikroskop Leica DM2700M (Leica Microsystems) u svrhu izračuna masene koncentracije ablatiranog ZnO materijala u koloidnoj otopini.

U eksperimentima povezanim s poglavljem 5.4., ZnO nanočestice dopirane srebrom sintetizirane su kombinacijom pulsne laserske depozicije i laserske ablacije u vodi. Najprije su tanki filmovi srebra deponirani na supstrate (podloge) cinkovog oksida (ZnO) (čistoća > 99.99%, GoodFellow) pulsnom laserskom depozicijom (PLD) u vakuumu. Kao meta u PLD korištena je srebrna (Ag) pločica (čistoća > 99.99%, GoodFellow). ZnO supstrat i Ag meta su postavljeni u vakuumsku komoru na dva postolja razdvojena 1 cm, koja se oba rotiraju kako bi se osigurala homogeno lasersko ozračivanje Ag mete i homogenost deponiranog Ag filma. Laser korišten u PLD je isti pulsni laser Nd:Yag (Quantell, Brilliant) koji se u ovoj disertaciji koristi za lasersku ablaciju u vodi, i to koristeći iste parametre. Kako bi se sintetizirali uzorci s različitim debljinama filma srebra na ZnO supstratima, ovom metodom je napravljeno šest različitih uzoraka koristeći različit ukupan broj pulseva za lasersko ozračivanje srebra u PLD: 50, 200, 500, 1000, 2000 i 3000. Na Slici 10 je prikazana je općenita shema postupka proizvodnje bikomponentnih nanočestica kombinacijom pulsne laserske depozicije (Slika 10a) i pulsne laserske ablacije u vodi (Slika 10b). U ovom radu oznaka A na Slici 10 odgovara srebru, a oznaka B cinkovom oksidu.



Slika 10: a) Sinteza filma od materijala A na supstratu B pulsnom laserskom depozicijom; b) Sinteza bikomponentnih nanočestica A/B laserskom ablacijom mete proizvedene u a; U ovom radu: A – srebro, B – cinkov oksid, A/B – ZnO dopiran srebrom

Pulsna laserska ablacija prethodno dobivenih uzoraka (ZnO mete prekrivene Ag filmom, uključujući i čistu ZnO metu) u vodi vršena je kako bi se dobila koloidna otopina ZnO nanočestica dopiranih srebrom. Na taj način je napravljeno sedam koloidnih otopina nanočestica za koje se očekuje da će imati različite udjele srebra, koji će ovisiti o debljini Ag filma na ZnO supstratu. Svaka meta je uronjena u 25 ml Milliq vode i nalazi se 2.5 cm ispod njezine površine. Površina mete, koja otprilike iznosi 1 cm^2 kontinuirano je skenirana pulsnom laserskom zrakom kako bi se osigurala što homogenija ablacija mete i postigla što ravnomjernija distribucija nanočestica, s obzirom na udio srebra u njima. Za lasersku ablaciju svakog uzorka korišteno je ukupno 2000 pulseva. Shema opisanog postava pulsne laserske ablacije u vodi za proizvodnju legurnih A/B nanočestica pokazan je na Slici 10b, gdje je u ovom radu A srebro, a B je supstrat ZnO. Slika 11 prikazuje dijelove eksperimenta za lasersku sintezu ZnO nanočestica dopiranih srebrom čije su sheme prethodno prikazane na Slici 10. Na Slici 11a vidi se vakuumska komora za PLD u kojoj se na dnu nalazi meta srebra ozračivana pulsnim laserom, a na vrhu je supstrat ZnO pričvršćen na držač. Na Slici 11b vidi se laserska ablacija u vodi koja se izvršava na meti cinkovog oksida naparenoj srebrom.



Slika 11: a) Naparavanje ZnO supstrata srebrom u PLD komori; b) Laserska ablacija ZnO mete prekrivene filmom srebra za sinteza ZnO nanočestica dopiranih srebrom

4.2. Karakterizacija laserski sintetiziranih nanočestica

Fotoapsorpcija dobivenih laserski sintetiziranih koloidnih otopina nanočestica mjerena je odmah nakon njihove sinteze pomoću UV-Vis spektrofotometra (Lambda 25, Perkin Elmer). Područje valnih duljina u kojem je moguće vršiti fotoapsorpcijska mjerenja je od 190 nm do 1100 nm kad se koristi kvarcna kiveta (kao u poglavljima 5.1 i 5.2). Kad se koristi plastična kiveta (u poglavljima 5.3. i 5.4.) mjerenja ispod 220 nm su neprecizna zbog povećane apsorpcije zračenja na samoj kiveti. Put laserske zrake kroz kivetu u kojoj se nalazi otopina iznosi 1 cm. Fotoapsorpcijska mjerenja na tek sintetiziranim koloidnim otopinama rađena su sa svrhom procjene uspješnosti sinteze, određivanja i usporedbe koncentracije nanočestica i određivanja širine zabranjene zone u TiO_2 i ZnO nanočesticama Tacuovom metodom.

Oblik i distribucija po veličini sintetiziranih TiO_2 i ZnO nanočestica proučavani su elektronskom mikroskopijom. U ovoj disertaciji korištene su dvije vrste elektronske mikroskopije: skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) u kojoj se detektiraju elektroni

odbijeni od snimane mete i transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) u kojoj se detektiraju elektroni koji su prošli kroz metu. TEM-om je moguće dobiti bolju rezoluciju slike, dok je SEM jednostavniji za uporabu. Kako bi se dobio histogram distribucije nanočestica po veličini, za analizu mikroskopskih slika korišten je program ImageJ.

U poglavlju 5.1. je distribucija TiO_2 nanočestica određivana u svrhu izračuna njihove koncentracije, a korišten je elektronski mikroskop Joel 7600F (FE-SEM). Uzorci snimani SEM-om pripremljeni su nakapavanjem koloidne otopine na aluminijev supstrat. Držač s uzorcima prekriven je amorfnim slojem ugljika (PECS 682) debljine 3 nm prije snimanja SEM slika. Kako bi se potvrdila točnost distribucije nanočestica po veličini dobivene iz SEM, ona je također dobivena dinamičkim raspršivanjem svjetlosti (DLS). DLS je metoda u kojoj se mjere fluktuacije intenziteta raspršene svjetlosti na česticama, a te fluktuacije nastaju zbog Brownovog gibanja čestica. Manje čestice imaju veću brzinu Brownovog gibanja zbog čega proizvode i veće fluktuacije. Za DLS je korišten uređaj Zetasizer Ultra (Malver Panalytical, UK), na način da se napravila prosječna distribucija iz 10 mjerenja na koloidnoj otopini nanočestica. Isti uređaj je korišten za određivanje zeta (ζ) - potencijala elektroforetskim raspršivanjem svjetlosti (ELS). Princip metode ELS radi na principu mjerenja ravnotežne brzine čestica u tekućini do koje dolazi izjednačavanjem viskozne sile i Coulombove sile nastale zbog postavljenog električnog polja i čestičnog naboja. Zeta-potencijal je izračunat iz izmjerene elektroforetske mobilnosti pomoću Henrijeve jednadžbe korištenjem aproksimacije Smoluchowskog ($f(k_a)=1.5$). Rezultat je prikazan kao prosjek 3 mjerenja. Obrada podataka rađena je pomoću programa ZS Xplorer 1.20 (Malvern Panalytical). Numerički izračuni udarnih presjeka σ_{ext}, σ_{scatt} i σ_{abs} TiO_2 nanočestica opisani jednadžbama Mieve teorije raspršenja (izrazi 12-21) provedeni su korištenjem Matzlerovog Matlabovog koda [89].

U poglavlju 5.2. je distribucija TiO_2 nanočestica po veličini dobivena TEM-om koristeći uređaj JEL JEM 2100 na naponu 200 kV.

U poglavljima 5.3. i 5.4. nakapavanjem i sušenjem dijela koloidne otopine ZnO nanočestica na silicijskom supstratu formiran je vidljivi film. Oblik i veličina ZnO nanočestica određivana je pomoću SEM elektronskog mikroskopa JSM-7600F (Jeol Ltd.), koji radi na 10 kV i koristi Everhart-Thornley niskoenergijski sekundarni detektor. Nanočestične strukture su detaljnije analizirane dual-beam SEM-om i fokusiranim ionskim snopom (SEM-FIB, Helios NanoLab 650, FEI B.V.) na naponu 15 kV, i energijski disperzivnim rendgenskim spektrometrom (X-max SSD, Oxford Instruments plc).

Kristaliničnost i kristalne faze nanočestica analizirane su rendgenskom difrakcijom (GIXRD). U tu svrhu su koloidne otopine TiO_2 i ZnO nanočestica nakapavane na silicijev supstrat, što je nakon sušenja dovelo do formacije tankog filma TiO_2 ili ZnO nanočestica. Njihova kristalna struktura mjerena je D5000 difraktometrom (Siemens) u geometriji paralelnih zraka između zračenja (Cu K_α za TiO_2 nanočestice i Co K_α za ZnO nanočestice) točkastog detektora i kolimatora u blizini detektora. GIXRD snimanja su rađena pri konstantnom upadnom kutu α_i koji iznosi 1° za TiO_2 nanočestice i 1.5° za ZnO nanočestice, čime se osiguralo da informacija dobivena signalom obuhvaća cijelu debljinu filma. Dobiveni XRD spektri su analizirani na način da su uspoređivani sa spektrima koji već postoje u kristalografskim karticama JCPDS: 21-1272 (anatas), 21-1276 (rutil), 36-1451 (ZnO), 04-0783 (Ag), 43-1038 (AgO) i 76-1393 (Ag_2O).

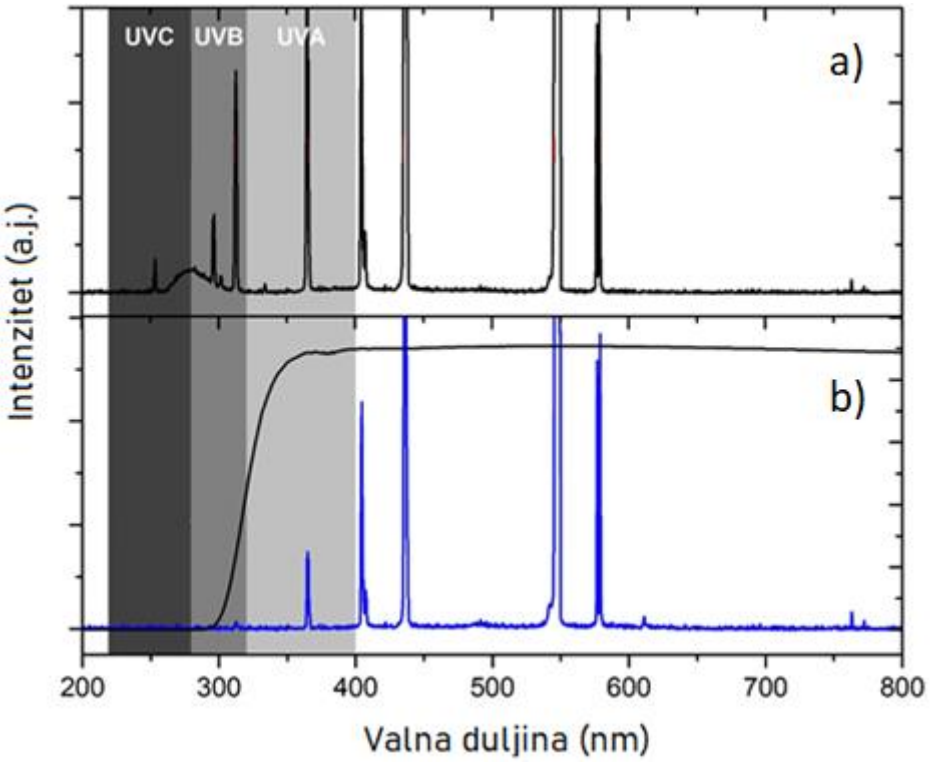
Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) je rađena kako bi se odredila valentna stanja u nanočesticama TiO_2 i ZnO. XPS analiza je vršena PHI-TFA XPS spektrometrom (Physical Electronics Inc., Chanhassen, MN, USA). Uzorci s filmovima nanočestica dobiveni nakapavanjem montirani su na metalni držač uzoraka. Analizirana površina ima dijametar 0.4 mm, a analizirana dubina je oko 3-5 nm. Površina uzorka je pobuđena X-zračenjem iz monokromatskog Al izvora s fotonima energije 1486.6 eV. Korišten je energijski detektor rezolucije 0.6 eV. Točnost određivanja energija vezanja je ±0.3 eV. U obradi podataka površinski spektri su poravnati postavljanjem vrha C 1s, karakterističnog za C-C/C-H veze, na 284.8 eV. U kvantifikaciji kompozicije površine koja je napravljena pomoću analize intenziteta XPS vrhova uzeti su u obzir relativni faktori osjetljivosti o kojima je podatke osigurao proizvođač instrumenta [192]. Za svaki uzorak izvršena su dva XPS mjerenja i kao konačan rezultat promatran je njihov prosjek. XPS spektri su analizirati softverom Multipak (verzija 8.0, Physical Electronics Inc.).

Ramanova spektroskopija je korištena u poglavlju 5.2. za određivanje Ramanovog spektra TiO_2 nanočestica prije i poslije zagrijavanja. Vršena je spektrometrom Horiba (Jobin Yvon T64000) koristeći laser čvrstog stanja na valnoj duljini 532 nm za poticanje ramanskih pobuđenja. Ramanov spektar sušenog uzorka nanočestica sniman je u mikroramanskom modu multikanalnim CCD detektorom. Korištena je snaga lasera od 20mW i objektiv s povećanjem 50.

Kvantitativna elementarna analiza ZnO nanočestica dopiranih srebrom (poglavlje 5.4) u vodi rađena je optičkom emisijskom spektroskopijom induktivno vezane plazme (ICP-OES) koristeći uređaj Thermo Scientific iCAP 7400. Prije analize, 2 ml svake koloidne otopine tretirano je istim volumenom 65% (w/v) HNO_3 ili zlatotopke (Au, Pt), i razrijeđeno s 10 ml deionizirane vode u volumetrijskoj tikvici. Standardne kalibracijske otopine Zn, Au, Pt i Ag pripremljene su koristeći komercijalne standarde (J. T. Baker 1000 µg/ml i Accu Trace 1000 µg/ml) razrjeđivanjem različitim volumenima deionizirane vode s 1% (w/v) HNO_3. Analiza i obrada podataka vršene su koristeći The Thermo Scientific Qtegra Intelligent Scientific Data Solution (ISDS) softver. Dobiveni rezultati prikazani su u obliku srednje vrijednosti tri mjerenja.

4.3. Određivanje fotokatalitičke aktivnosti nanočestica

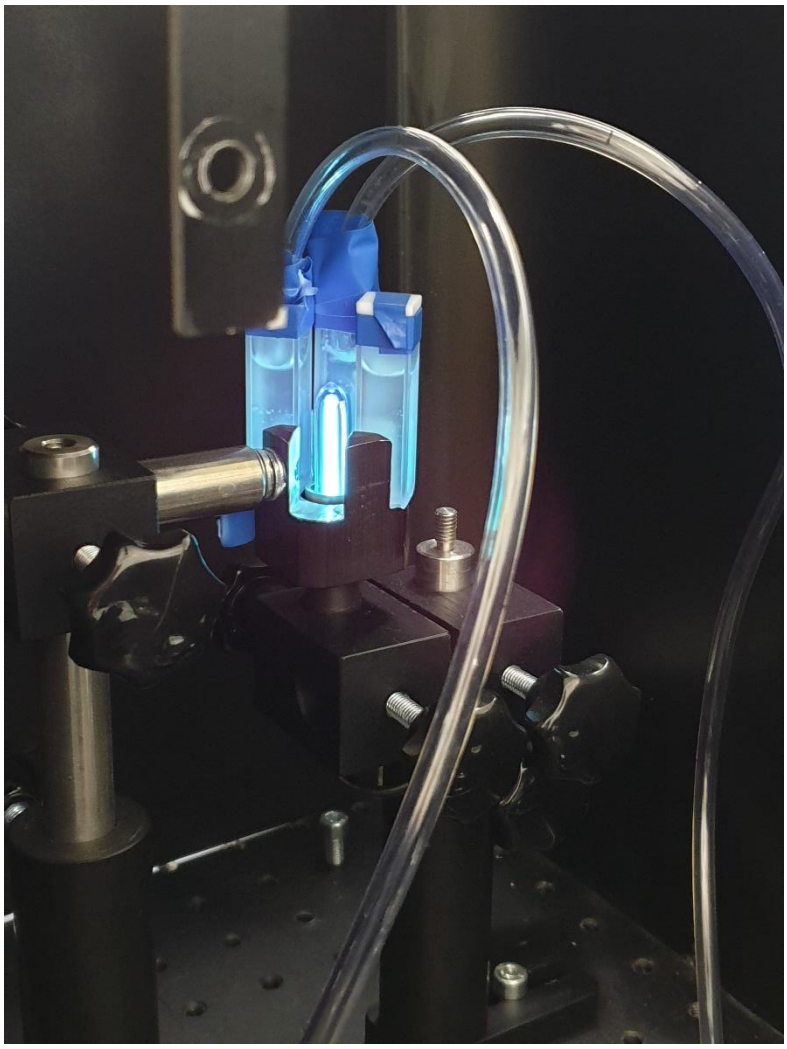
U fotokatalitičkim eksperimentima UV zračenje je dobiveno korištenjem živine lampe (Jelight Co.), pri čemu se može pretpostaviti da je utjecaj vidljivog zračenja koje postoji u njezinom spektru na ukupnu fotodegradaciju puno manji nego utjecaj UV zračenja, jer fotoni vidljivog svjetla imaju energiju manju od širine zabranjene zone TiO_2 i ZnO. Spektar živine lampe je prikazan na gornjem dijelu Slike 12. Intenziteti UV zračenja u pojedinim područjima UV zračenja su mjerena UVX radiometrom (UVP Products) i iznose: 10.2 mW/cm^2 za UVC područje (100nm-280nm), 210 mW/cm^2 za UVB područje (280nm-315nm) i 291 mW/cm^2 za UVA područje (315nm-400nm). Da bi se postiglo ozračivanje vidljivom svjetlošću, svjetlost živine lampe je filtirana staklenim filterom, čime se u vrlo značajnoj mjeri iz njezinog spektra odstranjen dio koji pripada UV zračenju. To se može vidjeti na donjem dijelu Slike 12 koja prikazuje spektar živine lampe nastao filtiranjem njezinog svjetla kroz stakleni filter.



Slika 12: Spektar Hg lampe korištene u fotokatalitičkim eksperimentima: a) bez staklenog filtera i b) sa staklenim filterom (donji graf)

Na Slici 13 prikazan je eksperimentalni postav za ozračivanje otopina u svrhu postizanja fotodegradacije kemikalija u njima. Na slici se vidi živina lampa i tri kvarcne kivete koje sadrže TiO_2 nanočestice i Methylene Blue. Kivete su začepljene kako ne bi došlo do isparavanja otopine tijekom zagrijavanja uzrokovanog ozračivanjem. Cijevima koje ulaze u kivete u njih se dovodi kisik sa svrhom miješanja otopine usred ozračivanja, čime se sprječava sedimentacija katalizatora i osigurava se da svaki dio otopine bude ravnomjerno ozračen. Budući da je u 5.2. uočeno da ne postoji razlika u fotokatalitičkoj aktivnosti u slučaju kad se dovod kisika koristi u odnosu na slučaj kad ga nema, cijevi s dovodom kisika za ostala fotokatalitička mjerenja (u 5.3 i 5.4.) u ovoj disertaciji nisu korištene.

Fotoapsorpcijska mjerenja su rađena UV-Vis spektrofotometrom Lamdba 25 (Perkin Elmer) prije početka ozračivanja i svakih 10 minuta ozračivanja kako bi se analizom postepenog snižavanja fotoapsorpcijske krivulje, uzrokovanog fotokatalitičkom degradacijom bojila, mogla odrediti fotodegradacijska konstanta.



Slika 13: Otopine MB s TiO_2 nanočesticama kao katalizatorom ozračivane svjetlošću Hg lampe u svrhu mjerenja fotodegradacije MB i određivanja fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 nanočestica

Fotokatalitički eksperimenti vezani uz poglavlje 5.2. rađeni su s ciljem da se fotokatalitička aktivnost grijanih TiO_2 nanočestica usporedi s fotokatalitičkom aktivnošću negrijanih TiO_2 nanočestica i komercijalnih TiO_2 čestica Aeroxide P25. Fotokatalitički eksperimenti u tom poglavlju mogu se podijeliti na tri dijela. U prvom fotokatalitičkom eksperimentu određivana je brzina fotodegradacije bojila Methylene Blue (MB) s obzirom na UV zračenje u prisutnosti sva tri katalizatora u zasebnim kivetama, a četvrta ozračivana kiveta je sadržavala čisti MB kao referentni uzorak. U sve četiri otopine je dodana jednaka količina bojila MB (20ppm), a ona u čistoj MB otopini odgovara maksimumu absorbancije koji približno iznosi A=2 na 664 nm. U drugom fotokatalitičkom eksperimentu je ista stvar napravljena s bojilom Rhodamine B (RB) umjesto MB. U trećem fotokatalitičkom eksperimentu je

uspoređivana fotokatalitička aktivnost grijanih TiO_2 nanočestica i čestica Aeroxide P25 s obzirom na vidljivu svjetlost i za obje vrste čestica je promatrana fotodegradacija MB i Diazepama. Prethodno je ustanovljeno da obje kemikalije bez katalizatora ne doživljavaju raspad u prisutnosti primjenjenog intenziteta vidljivog zračenja. U svim fotokatalitičkim eksperimentima korištene su jednake masene koncentracije katalizatora, bez obzira na njihovu vrstu. Početna koncentracija Diazepama u ozračivanim kivetama je 5ppm, a s obzirom na činjenicu da on absorbira najviše u UV području gdje mu se spektar preklapa s TiO_2, promjena njegove koncentracije nije mjerena pomoću UV-Vis nego uređajem HPLC (Knauer, SUPELCO C18, duljina 250 mm, unutarnji dijametar 4.6 mm, UV detekcija na 230 nm i 275 nm). U tu svrhu je korišten izokratski postupak s mobilnom fazom koja se sastoji od acetonitrila, metanola i 1% fosfatnog pufera u omjeru 20:60:20, a protok je 1 mL min^{-1}.

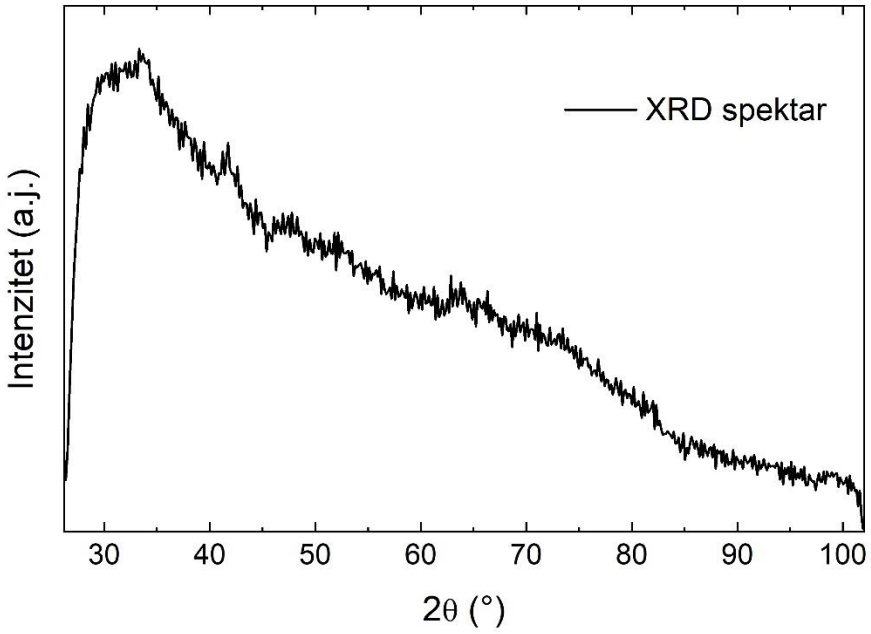
U fotokatalitičkim eksperimentima vezanim uz poglavlje 5.3. mjerena je fotodegradacija pod UV zračenjem za organska bojila Methylene Blue i Rhodamine B u kivetama koje sadrže koloidne otopine različitih koncentracija ZnO nanočestica. Početna koncentracija bojila je varirana na način da se u neozračenu koloidnu otopinu ZnO nanočestica dodaje različiti volumen bojila (MB ili RB), a to je rađeno kako bi se analizirao utjecaj početne koncentracije bojila na iznos fotodegradacijske konstante. Fotodegradacijska konstanta je mjerena na svakoj od četiri masene koncentracije ZnO katalizatora (100%, 30%, 10% i 3%) i na svakoj od njih je mjerena za tri početne koncentracije bojila MB i RB. Te tri početne koncentracije bojila u čistoj Milliq vodi odgovaraju apsorpcijskim maksimumima na $A_0 = 2$, $A_0 = 1$ i $A_0 = 0.5$. MB ima apsorpcijski maksimum na valnoj duljini 664 nm, a RB na 553 nm. Ekstincijski koeficijenti koji odgovaraju tim valnim duljinama su 75 000 cm^{-1}/M za MB i 100 000 cm^{-1}/M za RB. Iz Beer-Lambertovog zakona se dobiva da su na $A_0 = 2$ početne koncentracije bojila približno 2.7×10^{-5} mol/L za MB, i 2×10^{-5} mol/L za RB.

U poglavlju 5.4. za svaku od sedam dobivenih koloidnih otopina ZnO nanočestica dopiranih različitim udjelima srebra određivana je fotokatalitička aktivnost na način da se mjerila brzina fotodegradacije bojila Methylene Blue u njima, pod utjecajem UV i vidljivog zračenja. Početna koncentracija MB u svakoj otopini odgovara apsorpcijskom maksimumu $A_0 = 2$ na 664 nm čiste otopine MB (2.7×10^{-5} mol/L).

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Određivanje koncentracije TiO_2 nanočestica u koloidnoj otopini

Laserskom ablacijom u vodi sintetizirane su TiO_2 nanočestice na tri različite koncentracije koristeći 1000, 3000 i 5000 pulseva. Na Slici 14 prikazan je XRD spektar dobivenih TiO_2 nanočestica. U XRD spektru nema istaknutih Braggovih vrhova, zbog čega se može zaključiti da su dobivene nanočestice amorfne.



Slika 14: XRD spektar TiO_2 nanočestica

Izmjeren ζ-potencijal proizvedene koloidne otopine TiO_2 nanočestica iznosi 30 ± 1 mV što znači da ona ima umjerenu stabilnost. Zato se može pretpostaviti da je koncentracija TiO_2 nanočestica neposredno nakon sinteze homogena u cijeloj otopini, zbog čega ima dobro definiranu vrijednost. Aglomeracija i precipitacija nanočestica u koloidnoj otopini uočena je tek dva dana nakon sinteze.

Oblik i distribucija po veličini TiO_2 nanočestica određeni su SEM mikroskopijom. Tipičan primjer SEM slike TiO_2 nanočestica dobivenim u ovom radu prikazan je na Slici 15a. Na njoj se može se vidjeti da su TiO_2 nanočestice sfernog oblika i da je raspodjela njihovih veličina vrlo široka. Za svaki broj pulseva primijenjen u laserskoj ablaciji (1000, 3000 i 5000) distribucija TiO_2 čestica po veličini je dobivena mjerenjem dijametara od 200 nanočestica sa SEM slika nastalih snimanjem pripadnih uzoraka dobivenih iz koloidnih otopina. Uočeno je da su distribucije vrlo slične za sve tri koloidne otopine TiO_2. Ako se kao vrijednost širine stupca u histogramu distribucije dijametara čestica po veličini odabere 50 nm, tad je ta distribucija za

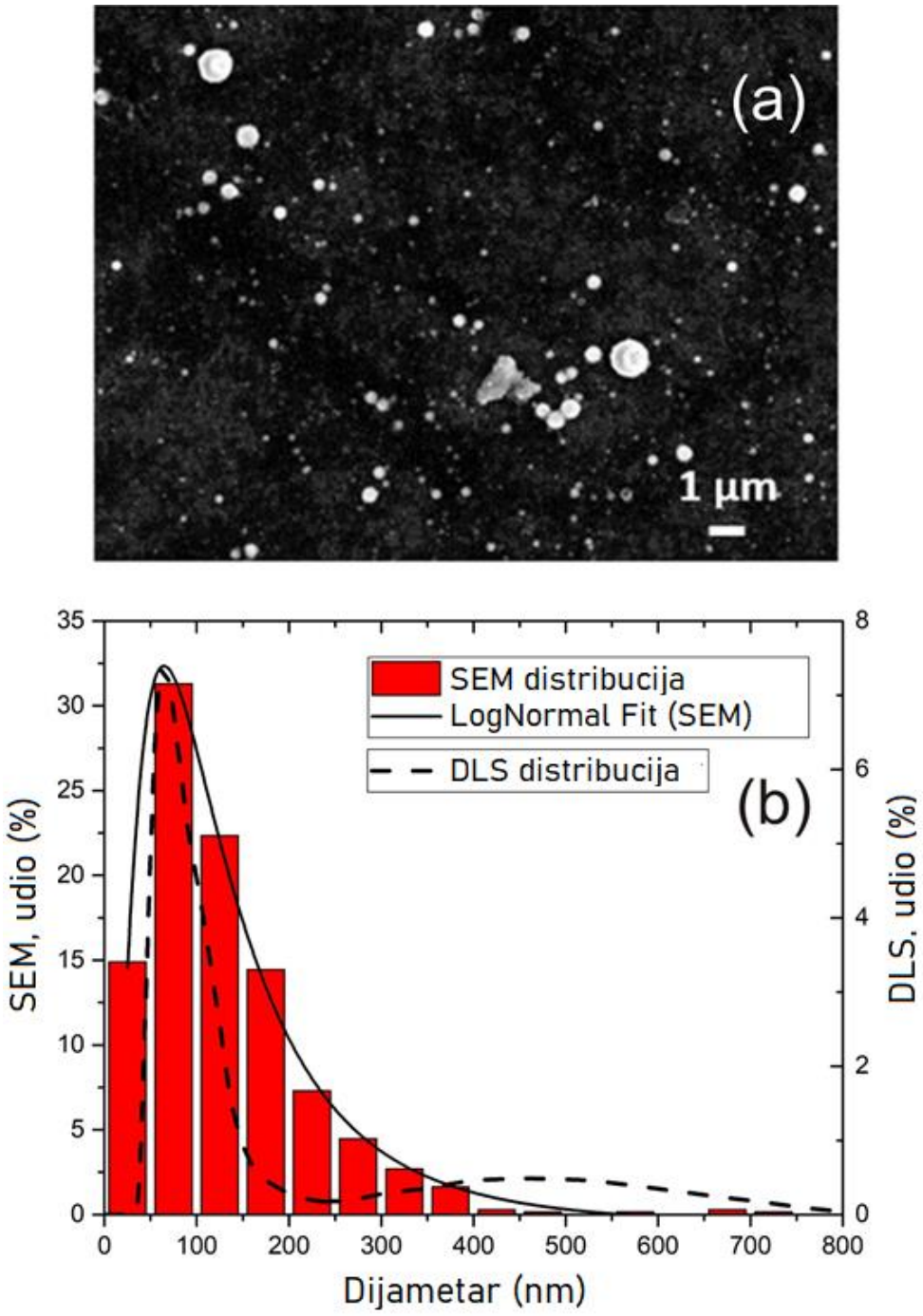
sve tri koloidne otopine TiO_2 nanočestica vjerno predstavljena histogramom na Slici 15b, u koji su uključene vrijednosti dijametra za svih 600 analiziranih čestica. Na Slici 15b se vidi da je distribucija dijametara po veličini široka, a LogNormal prilagodba (čija je krivulja također prikazana na Slici 15b) ima maksimum za vrijednost dijametra 64 nm. Log-Normal funkcija se često koristi kako bi se opisala distribucija po veličini nanočestica nastalih rastom iz plinovite faze, a to je također slučaj i za nanočestice proizvedene laserskom ablacijom. Veličina nanočestica tad ovisi o njihovom vremenu rasta, što je detaljno opisano u poglavlju 2.1. Budući da je ustanovljeno da sintetizirane TiO_2 nanočestice slijede LogNormal distribuciju i na slikama nije vidljiva prisutnost drugih struktura, može se pretpostaviti da je V_{corr} u izrazu (1) zanemariv.

Na Slici 15b je također prikazana i distribucija čestica po veličini dobivena iz DLS mjerenja. Krivulja distribucije dobivena iz DLS mjerenja sadrži dva dijela: Do dijametra 250 nm može biti opisana LogNormal funkcijom s maksimumom na 63 nm, a za veće dijametre može se opisati gausijanom koji ima maksimum na 500 nm. Distribucija dobivena iz SEM-a ima maksimum na skoro istoj vrijednosti kao distribucija dobivena iz DLS-a, ali je šira i u njoj je manji udio čestica većih od 400 nm. Distribucija dobivena iz SEM-a je vjerodostojnija jer u DLS su manje čestice često zasjenjene većima, zbog čega je u DLS dobivena distribucija po veličini pomaknuta prema većim dijametrima. Zbog tog razloga je u ostatku ovog rada za sve izračune korištena distribucija po veličini dobivena iz SEM-a.

Budući da su nanočestice sferične, njihov srednji volumen se može izračunati iz njihove distribucije dijametara po veličini (Slika 15b – SEM) na ovaj način:

$$\bar{V}_{NP} = \frac{1}{6}\overline{d^3}\pi = \frac{1}{6}\sum_{i=1}^{i=M} n_i (d_i)^3 \, \pi \tag{33}$$

gdje je M ukupni broj intervala u distribuciji, d_i je srednji dijametar koji odgovara intervalu i, a $n_i = N_i / N$ je omjer broja čestica N_i koje odgovaraju intervalu i, i ukupnog broja nanočestica N. Srednji volumen nanočestica izračunat preko izraza (33) iznosi $\bar{V}_{NP} = 3.45 \cdot 10^{-3}\ \mu m^3$.

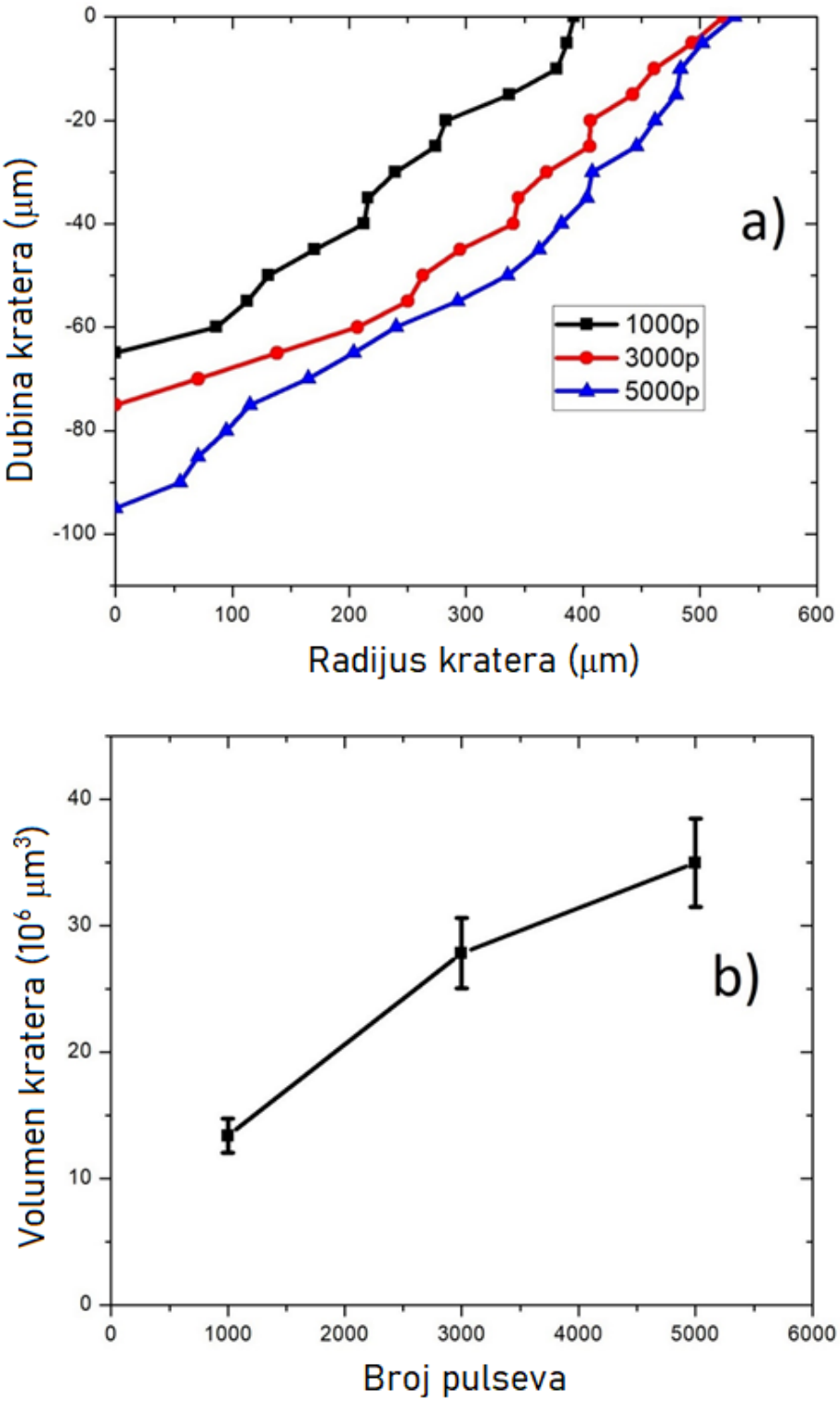


Slika 15: a) Primjer SEM snimke TiO_2 nanočestica, b) Distribucije po veličini TiO_2 nanočestica iz SEM i DLS uključujući LogNormal prilagodbu za SEM distribuciju

Na Slici 16a prikazani su profili kratera preostalih na meti nakon ablacije, za svaki od primjenjenih brojeva pulseva: 1000, 3000 i 5000 (x i y os nisu u istoj skali). Vidi se da krateri imaju relativno visok omjer radijusa u odnosu na dubinu (oko 5:1). To znači da je utjecaj promjene položaja ablatirane površine u odnosu na laserski fokus tijekom ablacije mali i

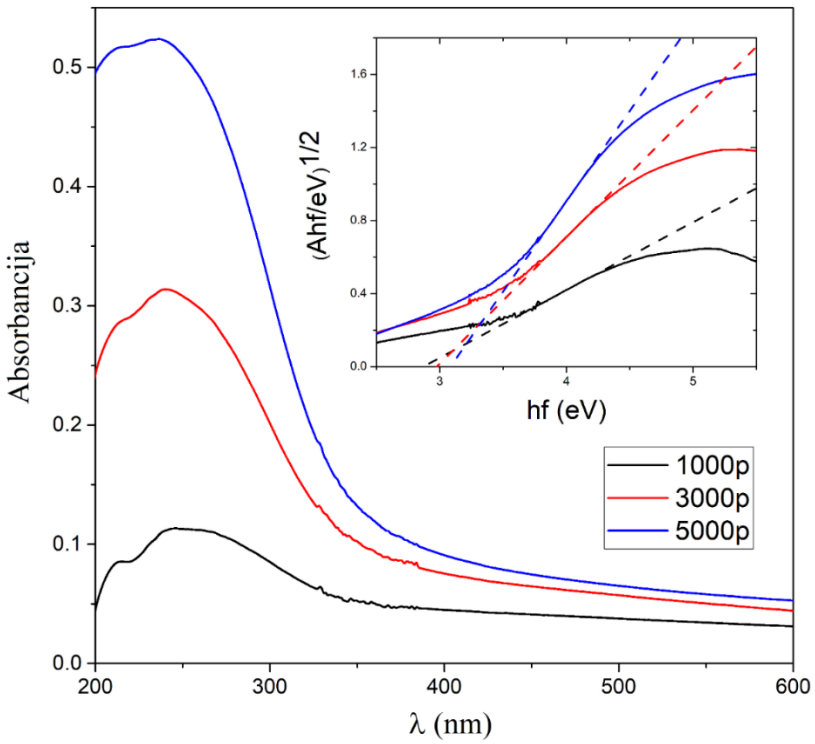
otprilike jednak u sva tri slučaja, zbog čega ukupan broj pulseva u ovom radu nema veliki utjecaj na svojstva proizvedenih nanočestica, uključujući i njihovu raspodjelu po veličini.

Na Slici 16b prikazana je ovisnost volumena kratera V_{crat} u ovisnosti o broju pulseva primijenjenih tijekom ablacije. Oni su iz profila kratera izračunati na način opisan u poglavlju 4.1. Za svaki broj pulseva izračunat je ukupan broj nanočestica N u vodi uvrštavanjem V_{crat} i ostalih odgovarajućih vrijednosti u izraz (2), uključujući $\rho(TiO_2) = 3.8 \pm 0.1\ g/cm^3$ za amorfni TiO_2 [193]. Budući da je u [194] pokazano da se gustoća TiO_2 nanočestica veličine 20 nm i 200 nm razlikuje za samo 4%, zbog pretežno velikih nanočestica koje dominiraju u distribuciji po veličini (Slika 15b) može se zanemariti utjecaj veličine nanočestica na $\rho(TiO_2)$ u izrazu (2). Ovo su dobivene vrijednosti N u ovisnosti o broju pulseva: $N(1000p) = 7.69 \cdot 10^9$, $N(3000p) = 15.94 \cdot 10^9$, $N(5000p) = 20.04 \cdot 10^9$. Kad se broj nanočestica N podijeli s volumenom vode V_{liquid} = 40 ml, kao u izrazu (3), dobije se koncentracija C_V nanočestica u koloidnoj otopini. Dobivene vrijednosti koncentracije su $C_V(1000p) = (1.9 \pm 0.2) \cdot 10^8$ ml^{-1}, $C_V(3000p) = (4.0 \pm 0.4) \cdot 10^8$ ml^{-1}, $C_V(5000p) = (5.0 \pm 0.5) \cdot 10^8$ ml^{-1}. Izračunate vrijednosti volumena kratera, broja nanočestica u otopini i koncentracije C_V u ovisnosti o broju pulseva prikazane su i u Tablici 1.



Slika 16: a) Profili kratera preostalih na Ti meti nakon ablacije u ovisnosti o broju pulseva; b) Ovisnost volumena kratera o broju pulseva

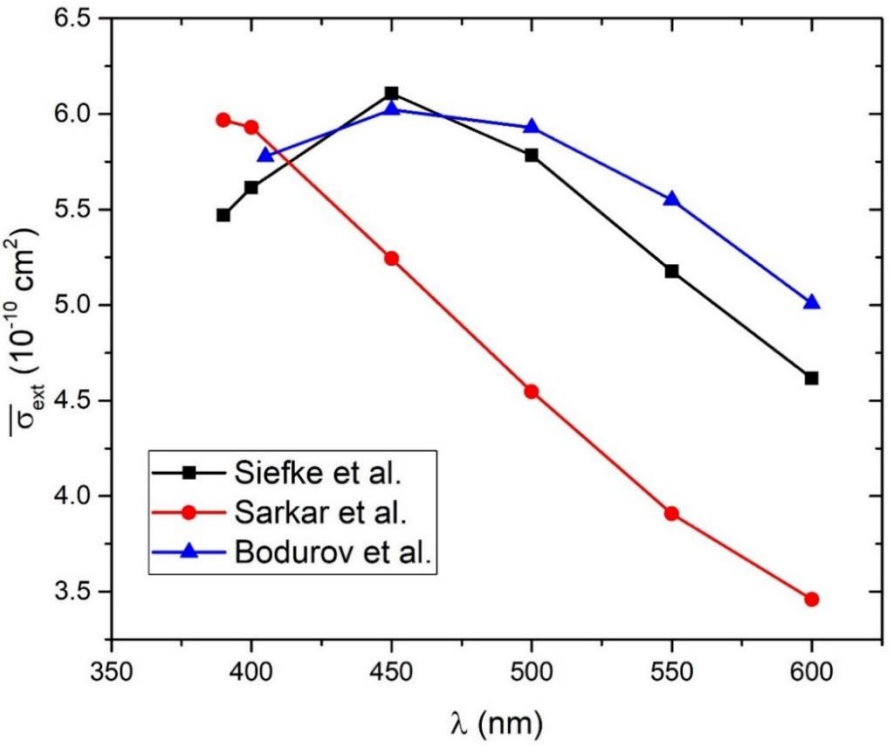
UV-Vis mjerenja za tri sintetizirane koloidne otopine nanočestica prikazana su na Slici 17. Ona su izvršena kako bi se odredila koncentracija C_A TiO_2 nanočestica u vodi pomoću Beer-Lambertovog zakona, s ciljem da se potvrdi prezentirana metoda za računanje koncentracije C_V TiO_2 nanočestica preko volumena kratera. Također su iskorištena da se iz njih izračuna širina zabranjene zone Taucovom metodom, na način opisan u 2.2.2. Taucovi grafovi za računanje indirektne zabranjene zone, s pripadnim linearnim prilagodbama, prikazani su u umetku Slike 17, a grafovi za računanje direktne zabranjene zone nisu prikazani jer rezultiraju u vrijednostima koje su puno veće od onih koje se očekuju za TiO_2. Zato se može zaključiti da sintetizirane TiO_2 nanočestice imaju indirektnu zabranjenu zonu, a vrijednosti njezine širine izračunate preko Taucove metode su 2.87 eV, 2.98 eV i 3.08 eV za 1000, 3000 i 5000 laserskih pulseva, respektivno. One su prikazane i u Tablici 1, zajedno s pripadnim vrijednostima absorbancije A na valnoj duljini koja odgovara izračunatim vrijednostima zabranjene zone. Izračunate vrijednosti zabranjene zone za sve tri koloidne otopine bliske su vrijednosti 3.0 eV dobivenoj za indirektnu zabranjenu zonu amorfnih TiO_2 tankih filmova u [195], što je jednako iznosu zabranjene zone rutila (3.0 eV), dok je indirektna priroda zabranjene zone karakteristična za anatas (3.2 eV) [8].



Slika 17: Fotoapsorpcijski UV-Vis spektri TiO_2 koloidnih otopina za svaki broj pulseva; Umetak: Grafovi za izračun indirektne zabranjene zone Taucovom metodom iz pripadnih fotoabsorpcijskih krivulja

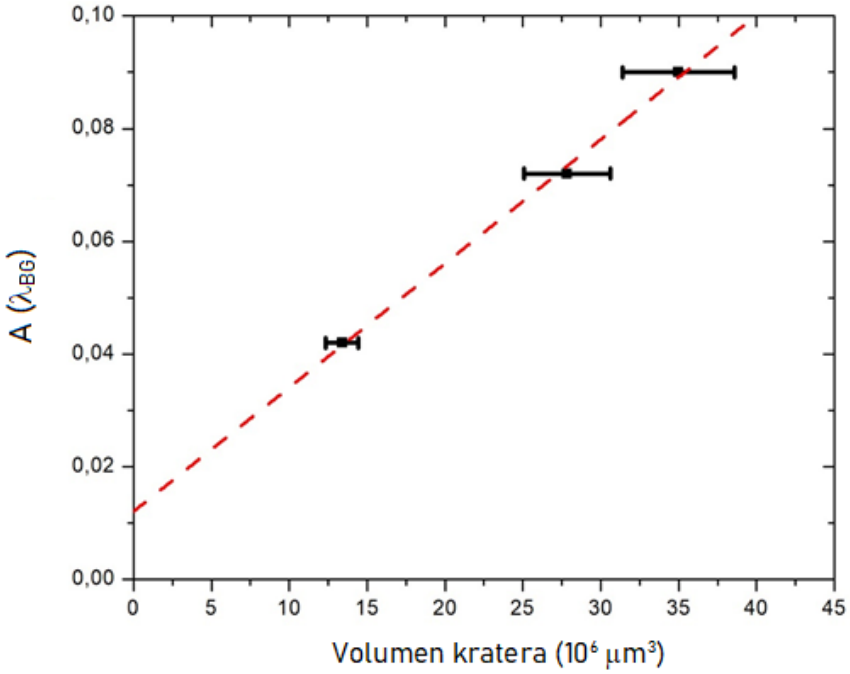
Da bi se izračunale koncentracije TiO_2 nanočestica C_A iz Beer-Lambertovog zakona pomoću fotoapsorpcijskih mjerenja i jednadžbe (11), treba odrediti ovisnost srednjeg ekstincijskog udarnog presjeka $\bar{\sigma}_{ext}$ nanočestica u koloidnim otopinama o valnoj duljini. Za to je korištena ista distribucija nanočestica po veličini (Slika 15b – SEM) koja je korištena i za računanje C_V. Da bi se izračunala ovisnost ekstincijskog udarnog presjeka o valnoj duljini $\sigma_{ext}(\lambda,d_i)$ za sferne TiO_2 nanočestice dijametra d_i, korištene su jednadžbe 12-20. Udarni presjek $\sigma_{ext}(\lambda,d_i)$ je izračunat za svaki dijametar d_i koji odgovara intervalu *i* dijametara u korištenoj distribuciji po veličini (Slika 15b – SEM), a vrijednost d_i je jednaka aritmetičkoj sredini krajnjih vrijednosti dijametara u intervalu *i*. U jednadžbe 12-20 (Mieva teorija raspršenja) uvrštene su odgovarajuće vrijednosti vrijednosti indeksa loma za TiO_2 i H_2O koje su ovisne o valnoj duljini. Izračuni su napravljeni za tri različite ovisnosti indeksa loma TiO_2 o valnoj duljini, pronađene u tri sljedeća rada: Siefke et al. [196], Sarkar et al. [197] i Bodurov et al. [198, 199], a pregled indeksa loma iz tih radova je dan na stranici [200]. Indeks loma amorfnog TiO_2 sličan je indeksu loma anatasa, i u manjoj mjeri rutila, kako je dobiveno u [201]. Znači da je korištenje vrijednosti indeksa loma iz literature koji su dobiveni za kristalni TiO_2 opravdano za potrebe određivanja $\bar{\sigma}_{ext}$ za amorfne TiO_2 nanočestice. Analiza je napravljena za indekse loma od TiO_2 iz različitih izvora kako bi se procijenilo koliki utjecaj na udarni presjek imaju razlike između indeksa loma različitih TiO_2 materijala, a to je važno kako bi se moglo procijeniti na kojim valnim duljinama postoji najveća sigurnost da srednji ekstincijski udarni presjek izračunat preko indeksa loma iz literature odgovara stvarnom ekstincijskom udarnom presjeku TiO_2 nanočestica sintetiziranih u ovom radu. Siefke et al. su WGP („wire grid polarizer“) tehnikom odredili indekse loma TiO_2 tankog filma debljine 350 nm napravljenog depozicijom atomskih slojeva („atomic layer deposition“ – ALD) u rasponu valnih duljina 120 nm – 125 μm koristeći TiO_2 materijal sa širinom zabranjene zone 3.2 eV [196, 200]. Sarkar et al. koristili su opto-plazmonski senzor za određivanje indeksa loma u TiO_2 tankom filmu debljine 200 nm u rasponu valnih duljina 300 nm – 1.69 μm [197, 200]. Bodurov et al. su koristili Bruggemanovu efektivnu medijsku aproksimaciju za računanje indeksa loma nanočestica anatasa (dijametra manjeg od 35 nm) u vodi, u rasponu valnih duljina 405 nm – 635 nm, a mjerenja su napravljena laserskim mikro-refraktormetrom [198, 199, 200]. Numerički izračuni izraza 12-20 korištenih u određivanju $\sigma_{ext}(\lambda,d_i)$ provedeni su pomoću Matzlerovog koda u Matlabu [89], a $\bar{\sigma}_{ext}(\lambda)$ je izračunat usrednjavanjem $\overline{\sigma}_{ext}(\lambda) = \sum_i n_i \sigma_{ext}(\lambda, d_i)$ po svim intervalima i, gdje je n_i udio nanočestica koji odgovara intervalu i njihove distribucije po veličini.

Na Slici 18 je prikazana ovisnost ekstincijskog udarnog presjeka o valnoj duljini izračunata za TiO_2 indekse loma iz sva tri spomenuta rada (Siefke et al., Sarkar et al., Bodurov et al.) u rasponu valnih duljina 390 nm – 600 nm. Sa Slike 9 se može zaključiti da su ekstincijski udarni presjeci za sva tri slučaja vrlo slični u rasponu valnih duljina 390 nm – 415 nm, koji odgovara rasponu energija fotona 3 eV – 3.2 eV, a to je područje energija u kojem se tipično nalazi energija zabranjene zone za TiO_2. Na većim valnim duljinama, razlika između njih je puno veća. Dakle, jednadžba (11) će osigurati najbolju procjenu koncentracije TiO_2 nanočestica C_A ako se u nju uvrste A (λ) i $\bar{\sigma}_{ext}(\lambda)$ na valnoj duljini λ koja odgovara energiji zabranjene zone TiO_2. Nadalje, obje veličine - eksperimentalna absorbancija A (λ) i Miev ekstincijski udarni presjek $\bar{\sigma}_{ext}(\lambda)$ na manjim valnim duljinama imaju veće vrijednosti pa zato i manju relativnu grešku, i to je drugi razlog zašto jednadžba (11) daje točnije vrijednosti koncentracije C_A na valnim duljinama koje odgovaraju zabranjenoj zoni. Treća prednost takvog pristupa je činjenica da se energija zabranjene zone dobivenih TiO_2 nanočestica može lako izračunati Taucovom metodom (umetak Slike 17), što znači da je moguće točno odrediti koje eksperimentalne vrijednosti absorbancije odgovaraju zabranjenoj zoni i njih treba uvrstiti u jednadžbu (11) kako bi se izračunala koncentracija C_A u svakoj koloidnoj otopini TiO_2. Te vrijednosti su prikazane u Tablici 1 za svaki broj pulseva: 0.042 za 1000p, 0.072 za 3000p i 0.090 za 5000p.



Slika 18: Ovisnost ekstincijskog udarnog presjeka o valnoj duljini izračunata iz Mieve teorije raspršenja za koloidnu otopinu sfernih TiO_2 nanočestica u vodi, koristeći SEM distribuciju nanočestica po veličini iz Slike 15 i podatke o indeksima loma za TiO_2 iz tri izvora: Siefke et al. [196], Sarkar et al. [197] i Bodurov et al. [198, 199]

Na Slici 19 je prikazana ovisnost nabrojanih vrijednosti eksperimentalne absorbancije na energiji zabranjene zone o volumenu ablacijskog kratera za svaki broj pulseva. Može se vidjeti da je ta ovisnost linearna, što znači da za svaki korišteni broj pulseva jednaki volumen ablatiranog materijala s Ti mete rezultira u sintezi TiO_2 nanočestica koje imaju otprilike jednak srednji optički udarni presjek. To je očekivano zbog sličnosti koje postoje u distribuciji po veličini TiO_2 nanočestica za različit broj pulseva pa je to još jedna potvrda da srednji optički udarni presjek ne ovisi o broju primijenjenih pulseva. Zato za svaki broj pulseva jednaki ekstincijski udarni presjek na valnoj duljini zabranjene zone može biti uvršten u jednadžbu (11) za izračun C_A.

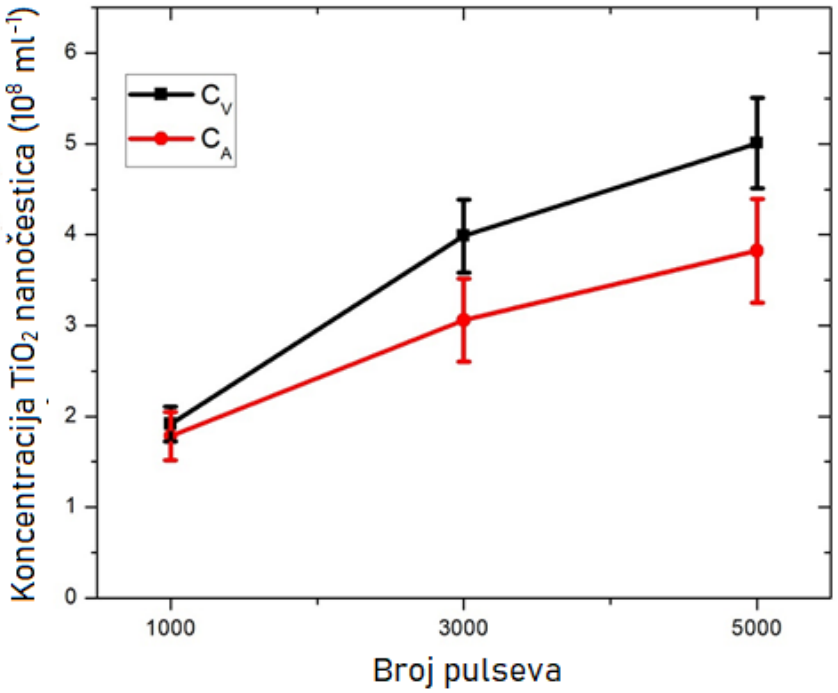


Slika 19: Ovisnost absorbancije na valnoj duljini zabranjene zone izmjerene Taucovom metodom o volumenu kratera preostalog na Ti meti nakon ablacije za svaku koloidnu otopinu TiO_2 nanočestica zajedno s pripadnom linearnom prilagodbom.

Ekstincijski udarni presjek TiO_2 nanočestica koji je uvršten u jednadžbu (11) za izračun C_A je onaj čija je vrijednost izračunata pomoću podataka o indeksima loma iz rada Siefke et al. (Slika 18) na valnoj duljini 390 nm koja odgovara širini zabranjene zone TiO_2 nanočestica proučavanih u tom radu i iznosi $\bar{\sigma}_{ext}(390\ \text{nm}) = 5.42 \cdot 10^{-10}\ \text{cm}^2$. Rad Siefke et al. je u tu svrhu odabran zbog dobro definirane širine zabranjene zone u TiO_2 i zato što je ona indirektna, baš kao i kod ovdje sintetiziranih TiO_2 nanočestica. Razlika u izračunatoj vrijednosti C_A koja bi se pojavila u slučaju korištenja indeksa loma iz druga dva rada (Sarkar et al., Bodurov et al.) uključena je kao doprinos pogrešci izračunate C_A. Njezine vrijednosti u ovisnosti o broju pulseva s pripadnim pogreškama su: $C_A(1000p) = (1.8 \pm 0.3) \cdot 10^8\ \text{ml}^{-1}$, $C_A(3000p) = (3.1 \pm 0.5) \cdot 10^8\ \text{ml}^{-1}$, $C_A(5000p) = (3.8 \pm 0.6) \cdot 10^8\ \text{ml}^{-1}$, a one su također prikazane i u Tablici 1.

Koncentracije C_V i C_A u ovisnosti o broju pulseva izračunate na opisane načine prikazane su na Slici 20. Vrijednosti C_A su bliske onima od C_V, ali nešto niže: 5% za 1000p, 22% za 3000p i 24% za 5000p. Ako se uzmu u obzir i pripadne pogreške za C_V i C_A, njihovo podudaranje je još izraženije. Zato se može zaključiti da je metoda prezentirana u ovom radu za određivanje koncentracije laserski sintetiziranih TiO_2 nanočestica iz njihove distribucije po veličini i volumena ablacijskog kratera potvrđena i precizna barem unutar granica 5%-25% relativne greške, a ta je preciznost dovoljna u mnogim praktičnim primjenama. Jedno moguće

objašnjenje rezultata da je C_A manji od C_V je mogućnost da je stvarni optički udarni presjek TiO_2 nanočestica manji od izračunate vrijednosti zbog efekata mnogostrukog raspršenja koje se pojavljuje u koloidnoj otopini. Drugi razlog je mogućnost da je volumen kratera na Ti meti nešto veći nego volumen ablatiranog Ti materijala koji sudjeluje u formaciji TiO_2 nanočestica, do čega može doći jer usred kulonske eksplozije uslijed laserske ablacije u krateru postoji mehanički tlak koji na visokim temperaturama može dovesti do njegovog širenja. Treće objašnjenje je mogućnost da amorfne TiO_2 nanočestice imaju nešto manji indeks loma od preuzete vrijednosti iz literature za anatas, na što upućuje rad [201]. Najveći doprinos izračunatim pogreškama za C_V i C_A je povezan s nepreciznošću u korištenoj distribuciji TiO_2 nanočestica po veličini, što utječe na preciznost izračunog prosječnog volumena i prosječnog optičkog udarnog presjeka TiO_2 nanočestica u koloidnoj otopini. Predložena metoda za računanje koncentracije TiO_2 nanočestica pomoću volumena ablacijskih kratera (C_V) ima velike prednosti u odnosu na njezino računanje preko Beer-Lambertovog zakona (C_A). Kod računanja C_A korištena je vrlo kompleksna Mieva teorija raspršenja u kojoj je za izračune potrebno koristiti numeričke metode i alate, trebaju se poznavati indeksi loma nanočestica, postoji neka gornja granica gustoće koloidne otopine do koje fotoapsorpcijska mjerenja daju točne rezultate, potrebna je velika homogenost raspodjele nanočestica u koloidnoj otopini, a kako bi se postigli precizniji rezultati potrebno je uzeti u obzir i kutnu raspodjelu raspršenja u Mievoj teoriji. Svi ti problemi ne postoje u metodi prezentiranoj u ovom radu za računanje koncentracije TiO_2 nanočestica.



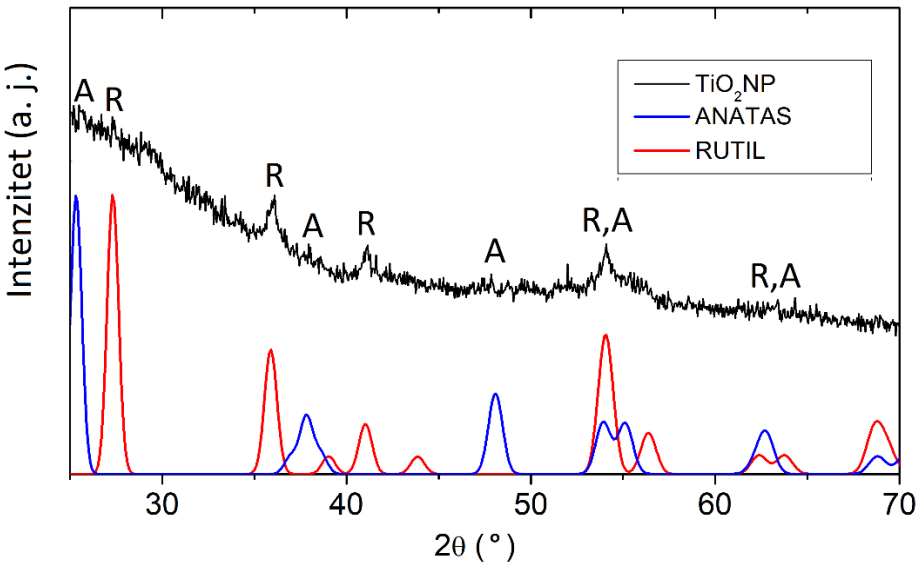
Slika 20: Ovisnost koncentracije TiO_2 nanočestica u koloidnim otopinama o broju pulseva, za dva različita načina računanja koncentracije: preko volumena kratera (C_V) i preko absorbancije (C_A)

Tablica 1: Pregled koncentracija TiO_2 nanočestica za svaki broj pulseva, izračunatih iz volumena kratera (C_V) i UV-Vis (C_A), zajedno s najvažnijim parametrima korištenim u izračunima

Broj laserskih pulseva	V_{crater} ($\cdot 10^6$ μm^3)	$\bar{V}_{NP}$ ($\cdot 10^{-3}$ μm^3)	Broj nanočestica u otopini ($\cdot 10^9$)	**Cv ($\cdot 10^8$ ml^{-1})**	Indirektna vrijednost zabranjene zone (eV)	A ($\lambda_{Bandgap}$)	$\bar{\sigma}_{ext,}$ (λ_{BG}) iz Mieve teorije ($\cdot 10^{-2} \mu m^2$)	**C_A ($\cdot 10^8$ ml^{-1})**
1000	13.4	3.45	7.7	**1.9**	2.87	0.042	5.42	**1.8**
3000	27.8		15.9	**4.0**	2.98	0.072		**3.1**
5000	35.0		20.0	**5.0**	3.08	0.090		**3.8**

5.2. Fotokatalitička aktivnost laserski sintetiziranih TiO_2 nanočestica

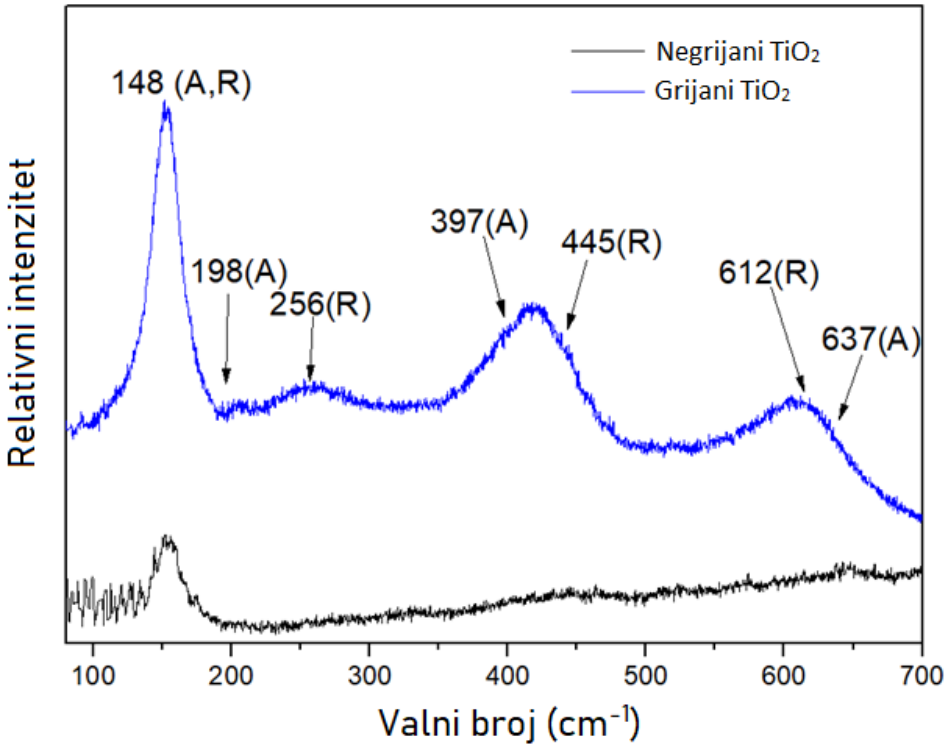
Koloidna otopina TiO_2 nanočestica je sintetizirane laserskom ablacijom u vodi, nakon čega je podijeljena na dvije otopine od kojih je jedna tretirana grijanjem u trajanju od 6h na 90°C, dok druga otopina nije grijana. U XRD mjerenju na sintetiziranim (negrijanim) TiO_2 nanočesticama nije dobiven nijedan karakteristični vrh, jednako kao što je bio slučaj u prethodnom poglavlju (Slika 14), iz čega se može zaključiti da su one amorfne, odnosno da nisu kristalizirale. Slika 21 prikazuje XRD spektar grijanih TiO_2 nanočestica. U ovom spektru vidljivo je nekoliko izraženih lokalnih maksimuma, što upućuje na to da je grijanje dovelo do kristalizacije nanočestica. Na toj slici su također prikazani i karakteristični vrhovi za anatas (JCPDS: 21-1272) i rutil (JCPDS: 21-1276). Obilježena su mjesta gdje postoje preklapanja između izmjerenog spektra i prikazanih karakterističnih vrhova. Vidljivo je da svaki maksimum u spektru odgovara nekom karakterističnom vrhu rutila ili anatasa, ali ne može se sa sigurnošću odrediti koja je faza dominantnija.



Slika 21: XRD spektar grijanih TiO_2 nanočestica i referentni spektri za rutil i anatas

Na Slici 22 prikazan je Ramanov spektar za negrijane i grijane TiO_2 nanočestice. Kod negrijanih čestica vidljiv je jedan maksimum niskog intenziteta koji se može pripisati rutilu ili anatasu, ali u najvećem dijelu spektra nema izraženih vrhova. To upućuje na ispravnost prethodnog zaključka da su negrijane TiO_2 nanočestice najvećim dijelom amorfne, ali u jednoj maloj mjeri su također prisutni rutil ili anatas. Kod grijanih nanočestica je vidljivo tri vrha velikog intenziteta, koji su karakteristični za rutil ili anatas, i vidljiva su dva vrha malog intenziteta od kojih jedan pripada rutilu, a drugi anatasu. To je u skladu s rezultatima dobivenim u XRD, koji je također pokazao vrlo izraženu prisutnost rutila ili anatasa u grijanim

nanočesticama. Rutil i anatas u ovim mjerenjima najčešće nije moguće razlikovati zbog prevelike blizine teorijskih položaja njihovih maksimuma u odnosu na dobivenu širinu (FWHM).



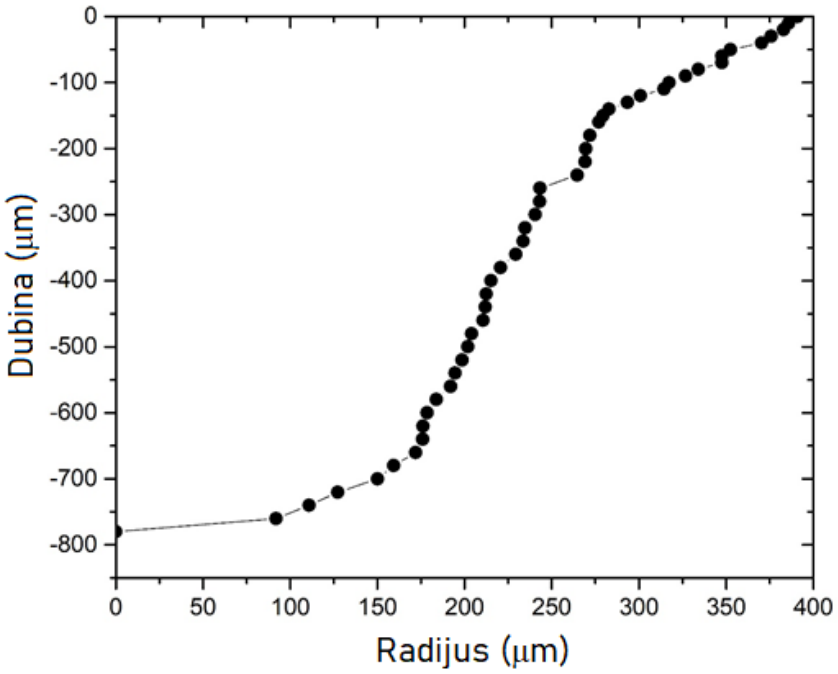
Slika 22: Ramanovi spektri za negrijane i grijane TiO_2 nanočestice (karakteristični maksimumi imaju oznake: A – anatas, R – rutil)

Slika 23 prikazuje dubinski profil kratera preostalog na Ti meti nakon ablacije. Iz tog profila izračunat je volumen kratera: $V_{crat} = (1.347 \pm 0.007) * 10^8\ \mu m^3$. Uz pretpostavku da je ablatirani materijal titana iskorišten za sintezu TiO_2 nanočestica, njihov ukupan volumen se može izračunati iz volumena kratera i izraza (2) te iznosi $2.391 * 10^8\ \mu m^3$. Iz tog podatka i gustoće TiO_2 nanočestica ($3.8 \pm 0.1\ g/cm^3$ za amorfne TiO_2 [193]) može se izračunati ukupna masa TiO_2 nanočestica:

$$m_{NP}(TiO_2) = V_{NP} * \rho(TiO_2) = 0.98\ mg \tag{31}$$

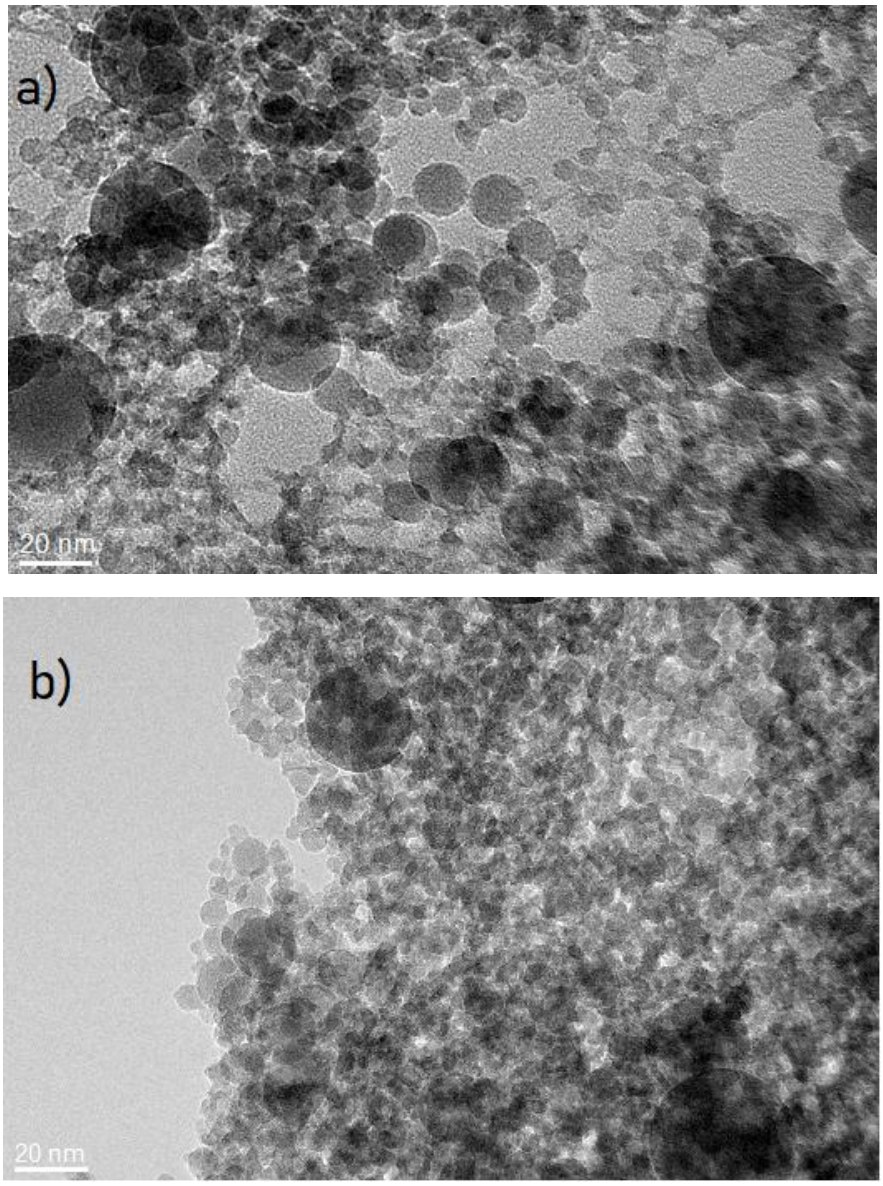
Pulsna laserska ablacija je vršena u volumenu vode 60 mL pa masena koncentracija TiO_2 nanočestica iznosi:

$$\rho = \frac{m_{NP}(TiO_2)}{V_{liq}} = 16.3 \frac{mg}{L} \tag{32}$$



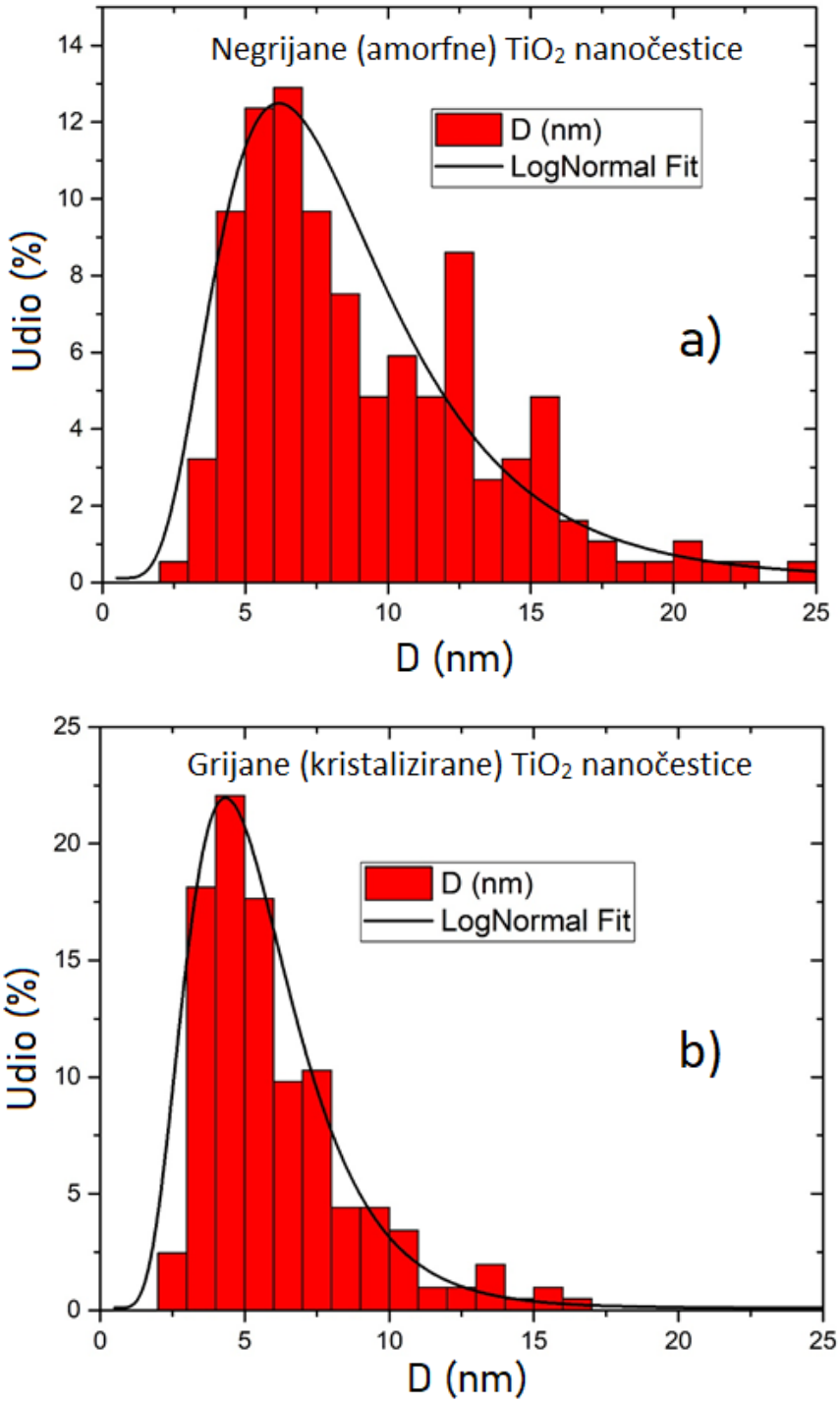
Slika 23: Profil kratera preostalog nakon ablacije na Ti meti

TEM mjerenja su napravljena za negrijane i grijane nanočestice kako bi se odredio njihov oblik i distribucija po veličini. Na Slici 24a prikazan je jedan primjer TEM slike za negrijane TiO_2 nanočestice, a na Slici 24b za grijane nanočestice. Na obje slike vidljivo je da veliku većinu TiO_2 čestica čine nanočestice sfernog oblika, i da je u vrlo maloj mjeri izražena prisutnost drugih, nepravilnih struktura.



Slika 24: Primjeri TEM snimki TiO_2 nanočestica (a – negrijane, b – grijane)

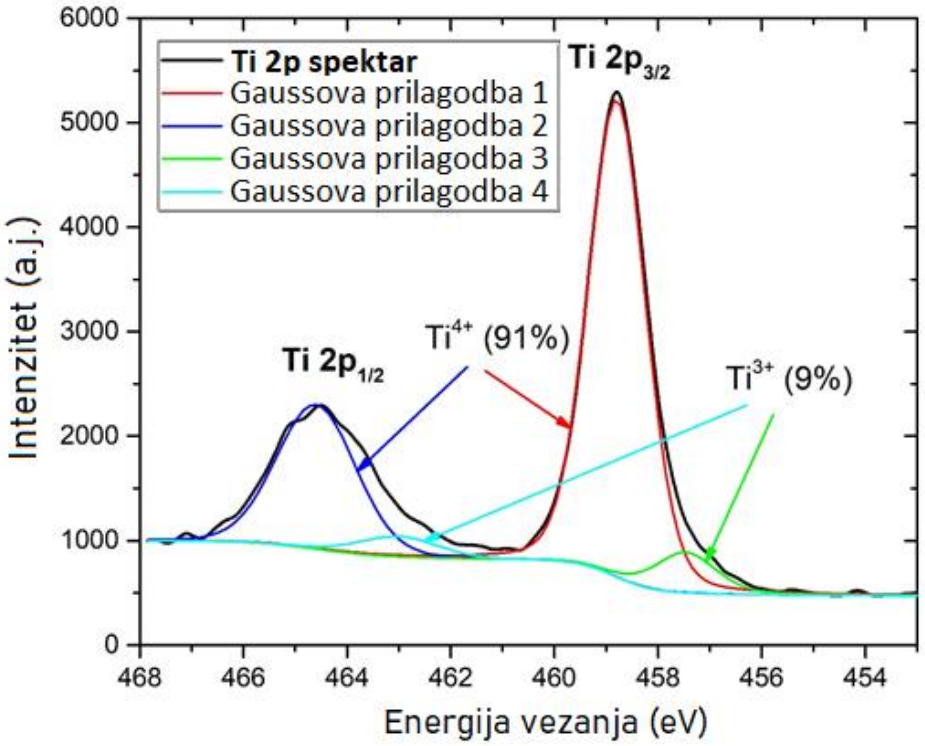
Distribucija TiO_2 nanočestica po veličini dobivena je analizom velikog broja TEM slika kakve su prikazane na Slici 24. Distribucija dijametara negrijanih TiO_2 nanočestica prikazana je na Slici 25a, a grijanih nanočestica na Slici 25b. Za obje distribucije je napravljena LogNormal prilagodba, a pripadne krivulje su također prikazane na Slici 25. Maksimum LogNormal krivulje dobivene prilagodbom iznosi 8.0 ± 0.3 nm za negrijane nanočestice i 5.1 ± 0.3 nm za grijane nanočestice. Širina na polovici visine („Full width at half maximum" - FWHM) iznosi 5.1 nm za negrijane nanočestice i 3.9 nm za grijane nanočestice. Manja veličina i uža distribucija grijanih nanočestica su logična posljedica njihove kristalizacije uslijed grijanja, na koju upućuje XRD. Naime, atomi strukturirani u uređenoj kristalnoj fazi zauzimaju manje prostora nego atomi u neuređenoj amorfnoj fazi.



Slika 25: Distribucija TiO_2 nanočestica po veličini (a – negrijane, b – grijane) s pripadnim LogNormal prilagodbama

Visokorezolucijski XPS spektar grijanih TiO_2 nanočestica za Ti 2p stanja prikazan je na Slici 26. Gaussijanske prilagodbe su napravljene kako bi se otkrili udjeli pojedinih oksidacijskih stanja Ti atoma. Ti 2p ima dubletnu strukturu $Ti2p_{3/2}$ i $Ti\ 2p_{1/2}$. Ti^{4+} stanjima mogu se pripisati energije vezanja 458.8 eV ($Ti\ 2p_{3/2}$) i 464.6 eV ($Ti\ 2p_{1/2}$) a dva mala $Ti\ 2p_{3/2}$ vrha na energijama vezanja 457.5 eV i 463.2 eV mogu se pripisati Ti^{3+} stanjima [202, 203]. Izračunato je da

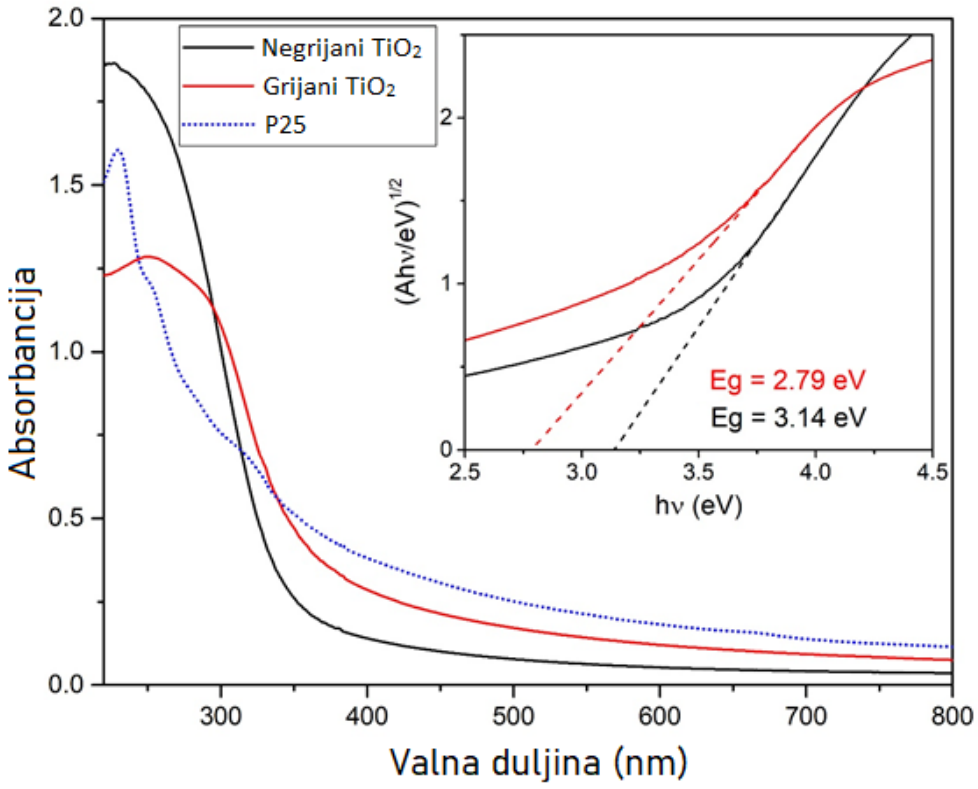
relativni udio Ti^{3+} stanja iznosi 9%, a relativni udio Ti^{4+} stanja je 91%. Stanjima Ti^{3+} su, kako je navedeno u poglavlju 3.2.1, često pridružene kisikove vakancije.



Slika 26: XPS spektar TiO_2 nanočestica i pripadne prilagodbe

Na Slici 27 prikazani su fotoapsorpcijski spektri koloidnih otopina koje sadrže negrijane i grijane TiO_2 nanočestice te P25. Vidljivo je da se nakon zagrijavanja TiO_2 nanočestica značajno povećala apsorpcija vidljivog svjetla (pogotovo plavog svjetla) na njima, dok je istovremeno pala apsorpcija UV zračenja. Povećanje apsorpcije u vidljivom spektru je u skladu s opažanjem da su nanočestice tijekom zagrijavanja potamnile. Taj efekt je, u skladu s prethodnim razmatranjima, najvjerojatnije uzrokovan prisutnošću Ti^{3+} i njima pridruženih kisikovih vakancija na površini nanočestica. Fotoapsorpcijski spektar P25 (čija je masena koncentracija u vodi jednaka onoj od laserski sintetiziranih TiO_2 nanočestica) pokazuje veću apsorpciju u vidljivom području od grijanih i negrijanih nanočestica, ali uzrok tome je činjenica da su P25 čestice puno veće zbog čega imaju veći udarni presjek raspršenja. Taucovom metodom je određeno da je zabranjena zona negrijanih i grijanih nanočestica indirektna. To upućuje na to da je vjerojatno anatas dominantnija faza od rutila, a to nije bilo moguće očitati iz XRD i Ramanove spektroskopije. U umetku Slike 27 prikazani su Taucovi grafovi i pripadne linearne prilagodbe za određivanje indirektne širine zabranjene zone negrijanih i grijanih nanočestica. Širina zabranjene zone negrijanih nanočestica iznosi 3.14 eV, što je vrijednost koja

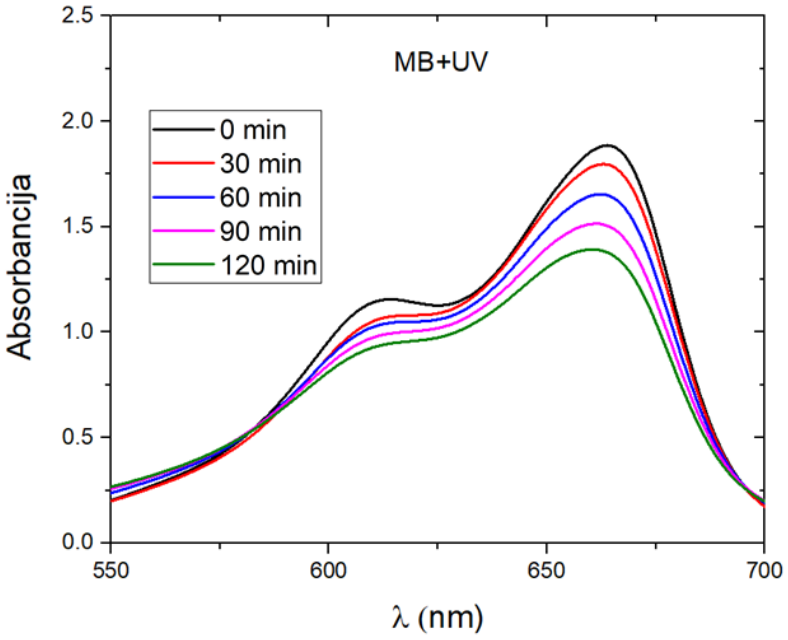
je bliža uobičajenoj širini zabranjene zone za anatas (3.2 eV) nego rutil, što također upućuje na zaključak da anatasa u nanočesticama ima više nego rutila. Grijanjem je širina zabranjene zone pala s 3.14 eV na 2.79 eV. Iz tog rezultata je jasno da je za povećanu apsorpciju vidljivog svjetla zaslužno upravo efektivno smanjenje širine zabranjenog pojasa, a iz prethodnih rezultata se može naslutiti da je uzrok tom smanjenju upravo prisutnost Ti^{3+} i vjerojatna prisutnost kisikovih vakancija.



Slika 27: Fotoapsorpcijski (UV-Vis) spektri TiO_2 nanočestica (grijane, negrijane i P25); Umetak: Pripadni Taucovi grafovi za računanje indirektne zabranjene zone negrijanih i grijanih TiO_2 nanočestica

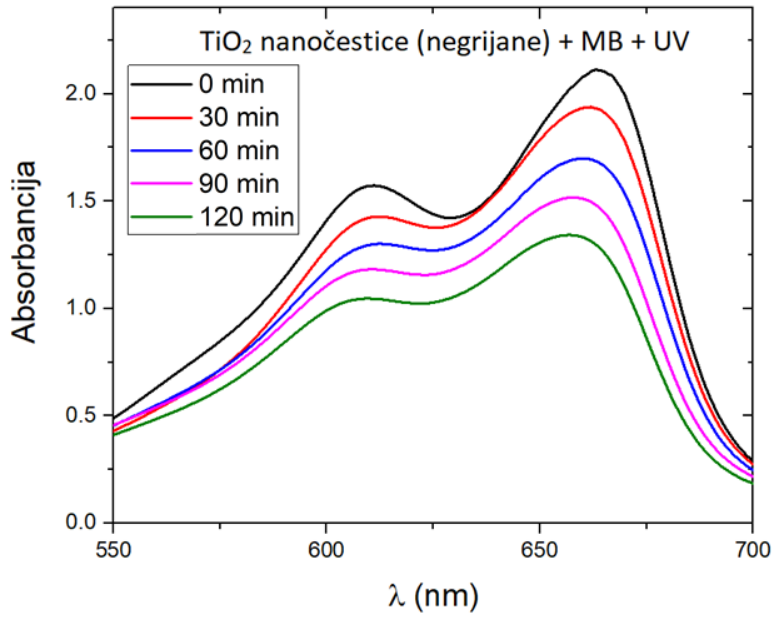
Na Slici 28 prikazani su rezultati fotoapsorpcijskih mjerenja za čistu otopinu Mehtylene Blue u vodi tijekom fotodegradacije uzrokovane UV zračenjem. Vidi se da je u 120 minuta ozračivanja absorbancija MB poprimala sve niže vrijednosti u mjerenom rasponu valnih duljina (550 nm – 700 nm). Ovo mjerenje je izvršeno kako bi se kod ostalih mjerenja u kojima se promatra fotodegradacija MB u svrhu određivanja fotokatalitičke aktivnosti nanočestica moglo odrediti koliko fotodegradaciji doprinosi sama fotokatalitička aktivnost, a koliki je udio degradacije koja nastaje zbog interakcije MB s UV zračenjem. Smanjenje absorbancije je najviše izraženo oko valne duljine 664 nm gdje absorbancija MB postiže maksimum i zato će upravo podaci o maksimumima fotoapsorpcijske krivulje MB tijekom ozračivanja (od kojih će

se oduzeti odgovarajući doprinos TiO_2 nanočestica) poslužiti za određivanje iznosa fotodegradacijske konstante.



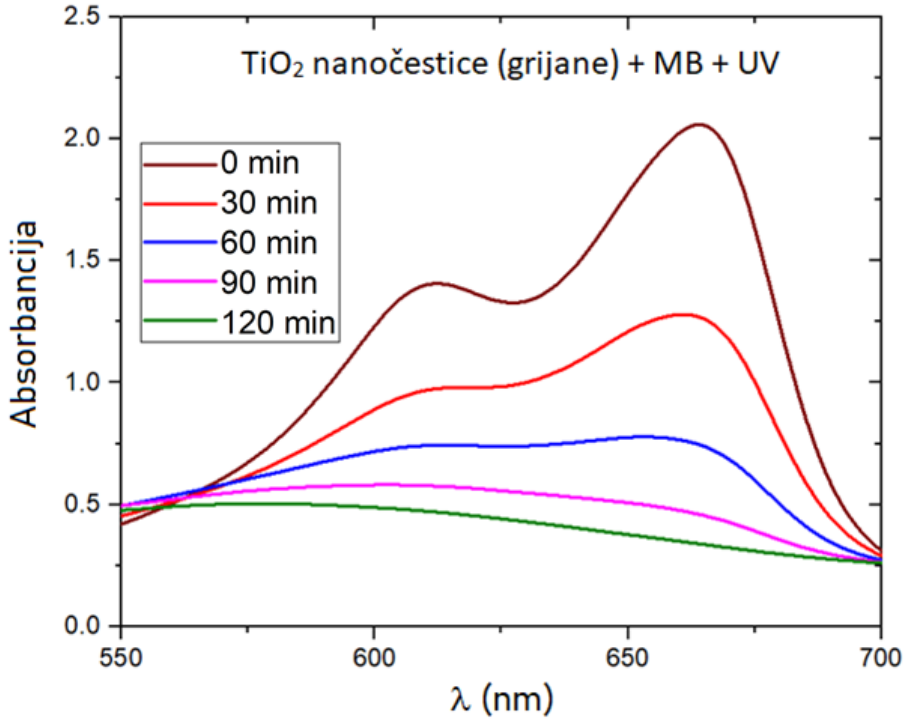
Slika 28: Fotodegradacija čiste otopine Methylene Blue tijekom ozračivanja UV zračenjem

Na Slici 29 je prikazana ovisnost fotoapsorpcijske krivulje u vremenu za MB u prisutnosti negrijanih nanočestica TiO_2 kao katalizatora tijekom ozračivanja UV zračenjem. Vidi se da je smanjenje intenziteta absorbancije nešto veće nego za čisti MB, što je znak fotokatalitičke aktivnosti negrijanih TiO_2 nanočestica, ali ona nije velika.



Slika 29: Fotodegradacija Methylene Blue u prisutnosti negrijanih TiO_2 nanočestica tijekom ozračivanja UV zračenjem

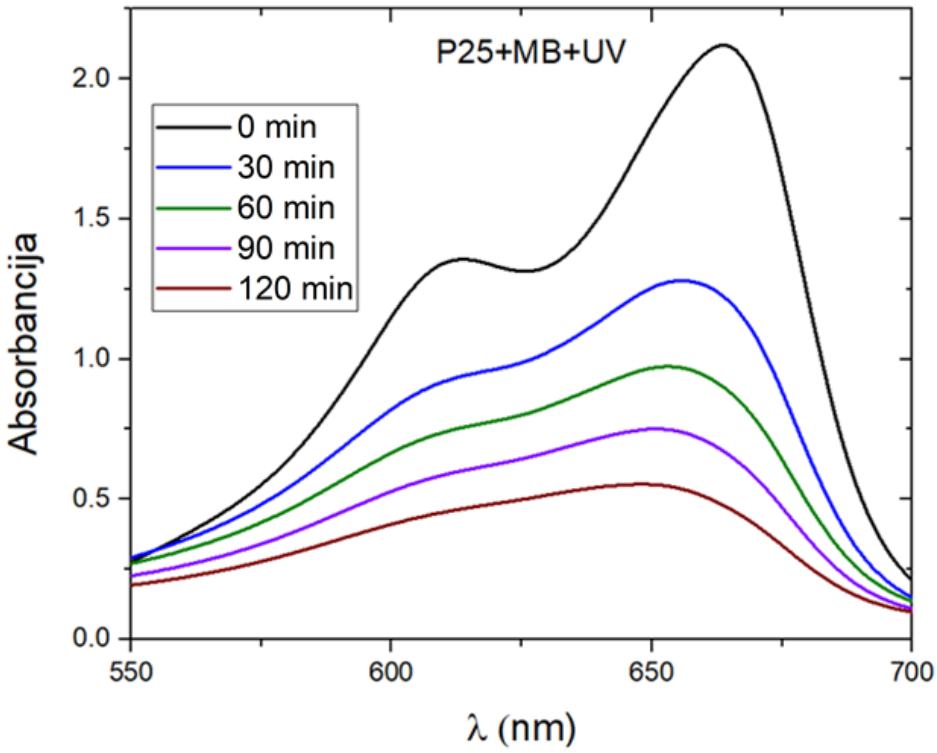
Na Slici 30 je prikazana ovisnost fotoapsorpcijske krivulje u vremenu za MB u prisutnosti grijanih nanočestica TiO_2 kao katalizatora tijekom ozračivanja UV zračenjem. U 120 minuta je došlo do vrlo značajnog snižavanja fotoapsorpcijske krivulje, a to je bilo popraćeno intenzitvnom dekolorizacijom ozračivane koloidne otopine. To pokazuje da grijane TiO_2 nanočestice pokazuju jaku fotokatalitičku aktivnost za raspad MB pod UV zračenjem. Fotoapsorpcijska krivulja MB nakon 90 minuta više nije imala izražen maksimum na 664 nm koji je potpuno nestao. Absorbancija nakon 90 i 120 minuta ima čak nešto veće vrijednosti na manjim valnim duljinama nego na većim, a to je uzrokovano utjecajem TiO_2 nanočestica na spektar. Do potpune fotodegradacije MB u ovom vremenu nije još došlo, jer fotoapsorpcijski spektar nakon 120 minuta još uvijek ima oko dva puta veće vrijednosti nego spektar čistih grijanih TiO_2 nanočestica, a to pokazuje i opažanje da je koloidna otopina još uvijek imala lagano plavičastu boju.



Slika 30: Fotodegradacija Methylene Blue u prisutnosti grijanih TiO_2 nanočestica tijekom ozračivanja UV zračenjem

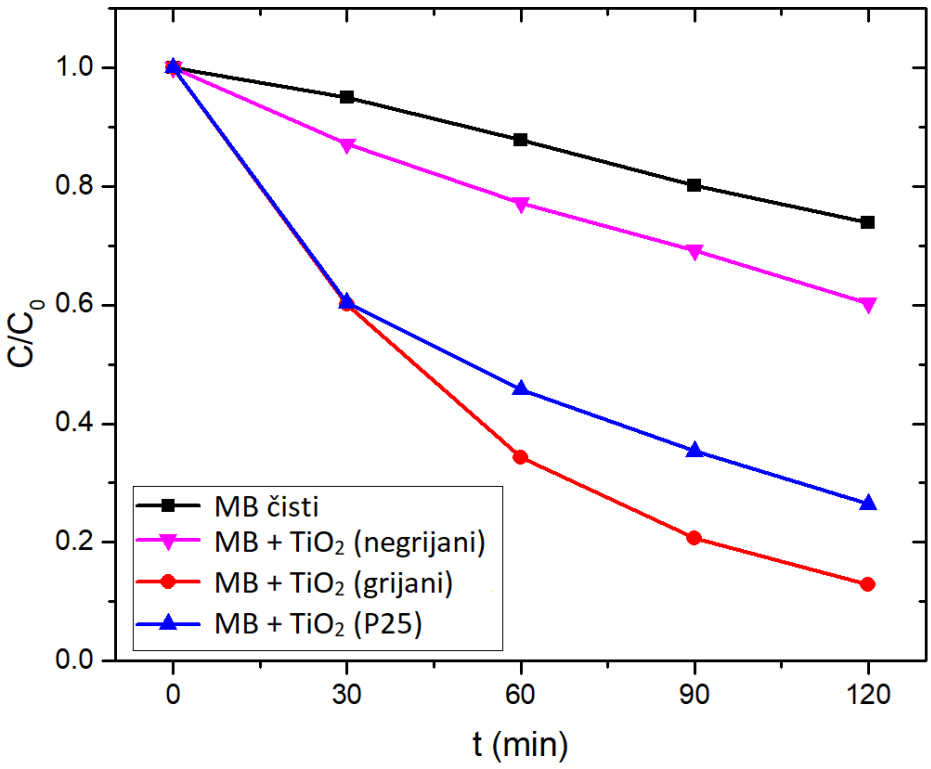
Slika 31 prikazuje fotoapsorpcijska mjerenja za raspad MB pod UV zračenjem u prisutnosti P25 TiO_2 čestica kao katalizatora. Vidi se da je njihova fotokatalitička aktivnost

veća nego za negrijane TiO_2 nanočestice, a manja od fotokatalitičke aktivnosti grijanih TiO_2 nanočestica.



Slika 31: Fotodegradacija Methylene Blue u prisutnosti P25 tijekom ozračivanja UV zračenjem

Iz Beer-Lambertovog zakona je jasno da je koncetracija Methylena Blue proporcionalna vrijednosti absorbancije Methylena Blue na nekoj valnoj duljini. U ovim fotokatalitičkim eksperimentima ona je računata tako da se od ukupne absorbancije na valnoj duljini gdje MB postiže maksimum (oko 664 nm) oduzme vrijednost absorbancije koju na toj istoj valnoj duljini ima otopina čistog katalizatora. Ako je C_0 početna vrijednost koncentracije MB, a A_0 početna vrijednost maksimalne absorbancije MB, ovisnost koncentracije MB o vremenu C(t) je proporcionalna ovisnosti absorbancije o vremenu A(t): $C(t)/C_0 = A(t)/A_0$. Tako je na Slici 32 napravljen graf $C(t)/C_0$ u ovisnosti o vremenu za sve slučajeve različitih katalizatora u fotodegradaciji MB: a) bez katalizatora, b) negrijani TiO_2 c) grijani TiO_2 i d) P25. Najveća fotodegradacija je u 120 min postignuta za grijane TiO_2 nanočestice (87%), i ona je nešto veća nego za P25 (74%), a puno veća nego za negrijane TiO_2 nanočestice (40%) i čisti MB (26%).



Slika 32: Ovisnost maksimuma vrha MB u UV-Vis o vremenu u fotokatalitičkim testovima za UV zračenje u slučajevima različitih katalizatora: a) bez katalizatora b) negrijanih TiO_2 nanočestica, c) grijanih TiO_2 nanočestica i d) P25

Budući da u su fotokatalitičkoj degradaciji koncentracija i djelovanje katalizatora otprilike konstantni, fotodegradacija kemikalije slijedi tzv. kinetiku pseudo-prvog reda (taj naziv se koristi jer se zapravo radi o reakciji drugog reda čija je kinetika jednaka ili slična onoj prvog reda) u kojoj je promjena njezine koncentracije u vremenu opisana sljedećom jednadžbom:

$$C(t) = C_0 e^{-k_{DR}t} \tag{33}$$

Tu je k_{DR} fotodegradacijska konstanta. Logaritmiranjem izraza (33) slijedi:

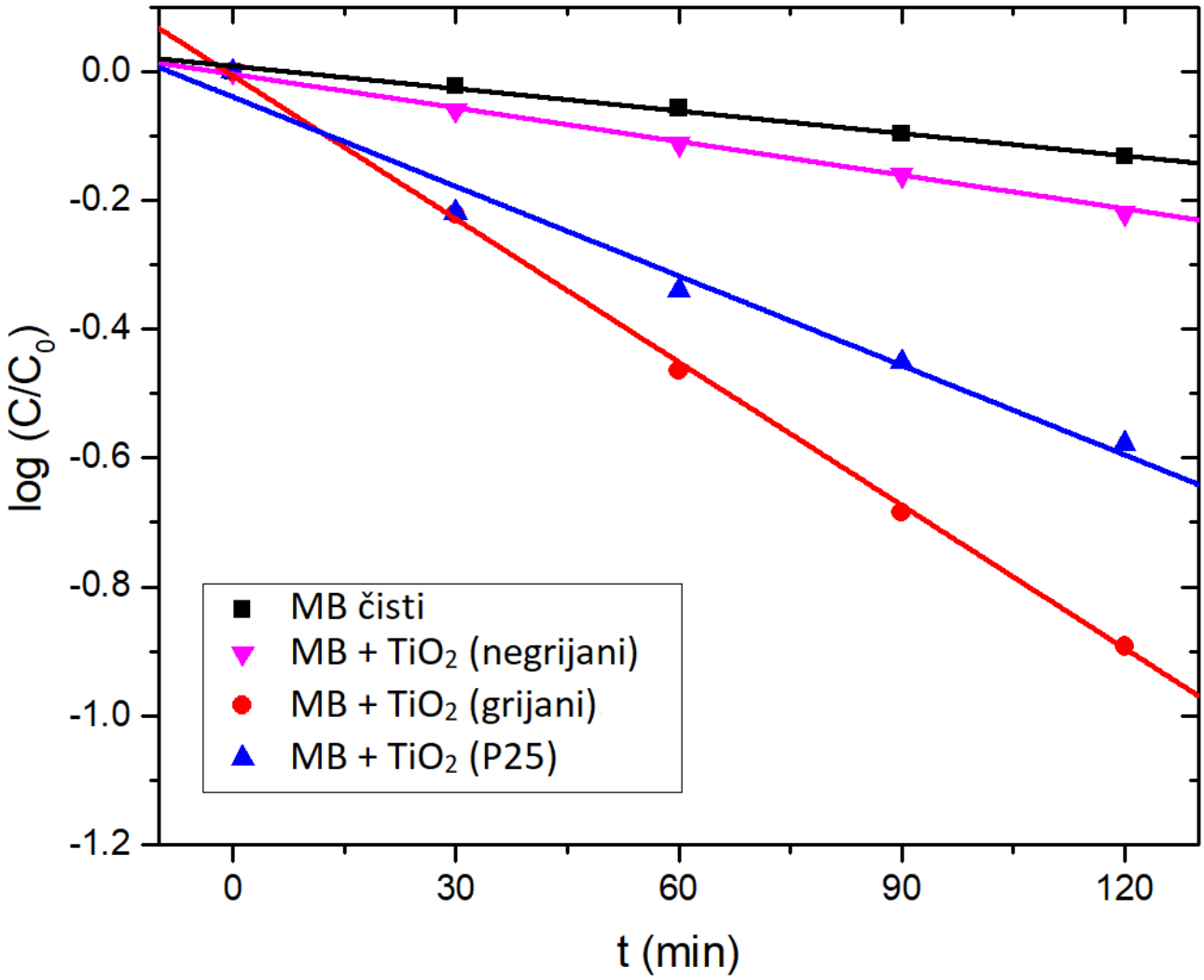
$$\ln\left(\frac{C(t)}{C_0}\right) = -k_{DR}t \tag{34}$$

umjesto čega se ponekad koristi i sljedeći oblik:

$$\log\left(\frac{C(t)}{C_0}\right) = -\frac{1}{\ln(10)} k_{DR}t \tag{35}$$

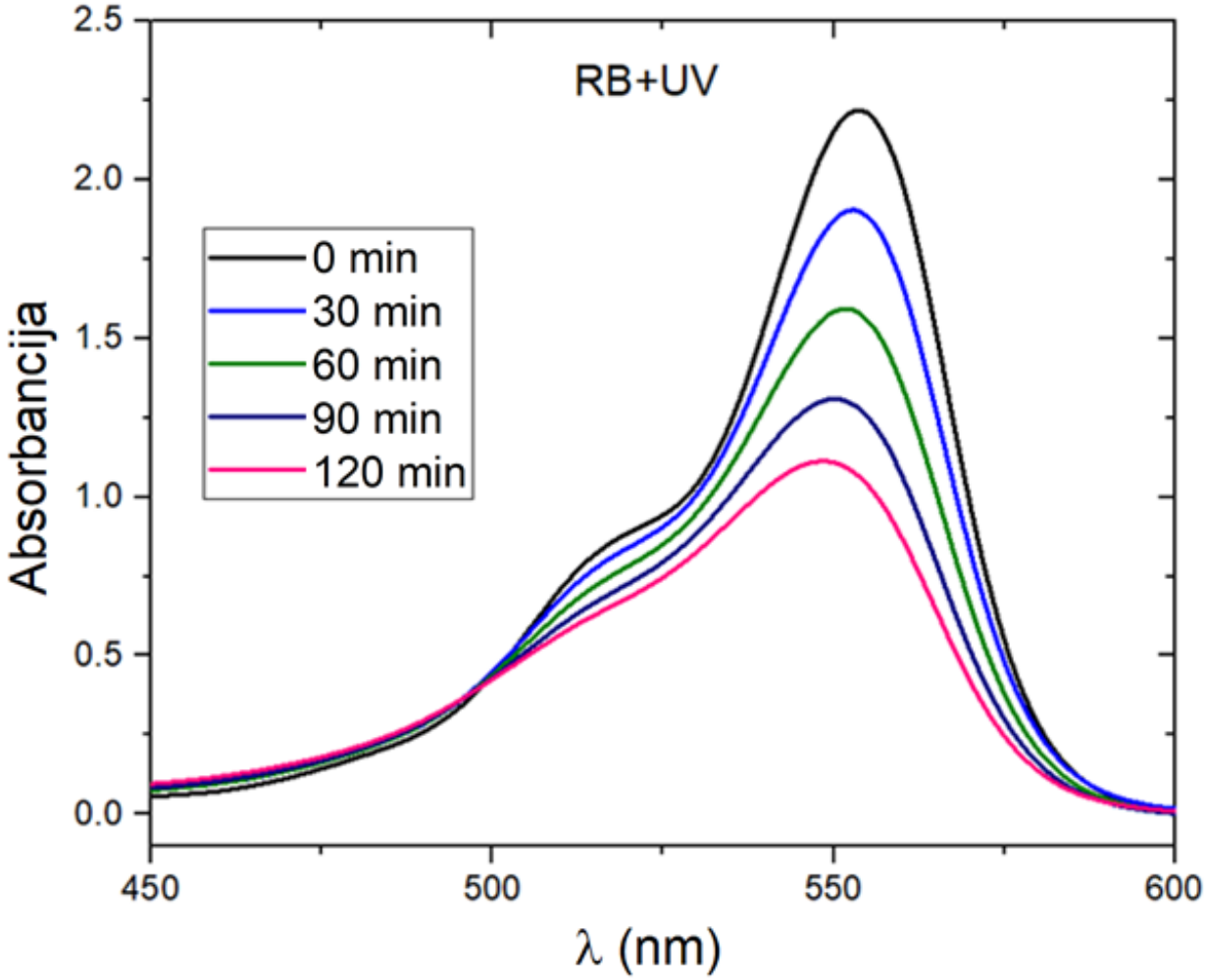
Logaritmiranjem y-osi C/C_0 sa Slike 32 dobiju se grafovi $\log(C/C_0)$ vs. t koji su prikazani na Slici 33. Dobivene točke u sva četiri slučaja leže na pravcu i zbog toga su napravljene četiri linearne prilagodbe. Apsolutna vrijednost nagiba svakog od tih pravaca

odgovara vrijednosti $k_{DR}/\ln(10)$ u izrazu (35) pa se na taj način za sva četiri slučajeva fotodegradacije MB može izračunati fotodegradacijska konstanta k_{DR}. Tako izračunate vrijednosti fotodegradacijskih konstanti su prikazane u Tablici 2. Fotodegradacijska konstanta negrijanih TiO_2 nanočestica (0.00401 min^{-1}) nešto je veća nego za čistu MB otopinu (0.00267 min^{-1}) pa se može zaključiti da one imaju slabu fotokatalitičku aktivnost. Razlog tome je što su one amorfne pa je vjerojatno u njima veliki utjecaj rekombinacijskih centara na vrijeme života pobuđenih elektrona i šupljina. Fotodegradacijska konstanta grijanih TiO_2 nanočestica (0.01706 min^{-1}) je više od četiri puta veća nego za negrijane TiO_2 nanočestice, što znači da je grijanje jako povećalo njihovu fotokatalitičku aktivnost. Može se zaključiti da je uzrok tome kristalizacija koja je rezultirala time da nastanu nanočestice s velikim udjelom anatasa i rutila koji sami po sebi imaju veliku fotokatalitičku aktivnost, a fotokatalitičkoj aktivnosti još dodatno mogu doprinositi svi pozitivni utjecaji Ti^{3+} defekata koji su nabrojani u poglavlju 3.2.1.: smanjenje širine zabranjene zone, smanjena rekombinacija elektrona i šupljina i formacija {001} kristalnih ravnina. Fotodegradacijska konstanta P25 nanočestica iznosi 0.01066 min^{-1}, što je oko 40% manje nego za grijane laserski sintetizirane TiO_2 nanočestice. Budući da se P25 čestice koriste kao referentni uzorak za uspoređivanje fotokatalitičkih efikasnosti, to je dokaz da grijane laserski sintetizirane TiO_2 nanočestice proizvedene u ovom radu imaju izvrsnu fotokatalitičku efikasnost. Uzrok tome može biti spomenuta prisutnost Ti^{3+} stanja, ali jedna od prednosti laserski sintetiziranih TiO_2 nanočestica u odnosu na P25 je i to što imaju manje dimenzije, zbog čega imaju veći omjer površina/volumen koji je jako važan za fotokatalitičku efikasnost.



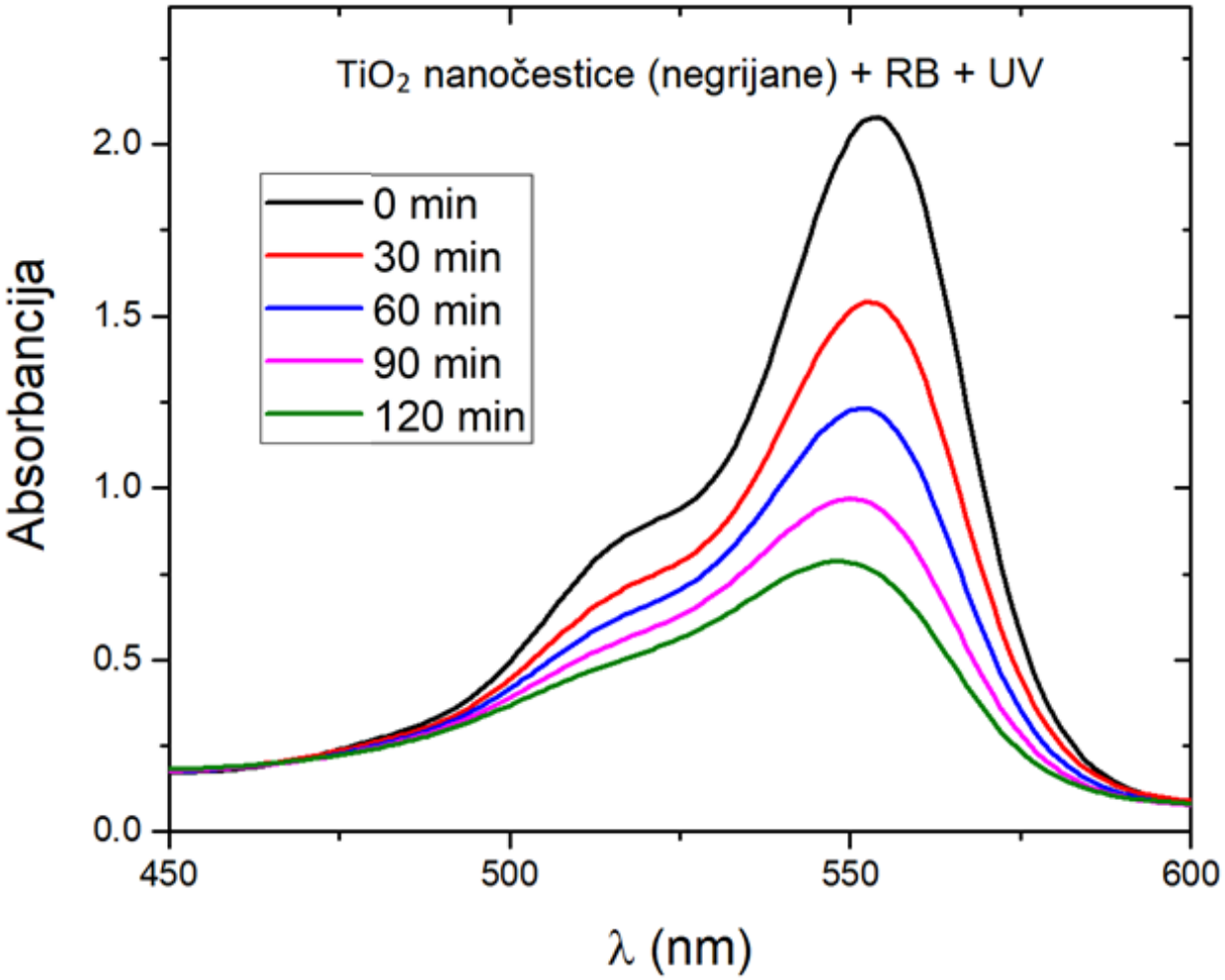
Slika 33: Logaritamska ovisnost koncentracije MB o vremenu i odgovarajuće linearne prilagodbe za izračun fotodegradacijske konstante raspada MB u prisutnosti različitih katalizatora i UV zračenja

Na Slici 34 prikazana su UV-Vis mjerenja fotodegradacije čiste otopine Rhodamine B pod UV zračenjem. Vidljivo je da sve točke na fotoapsorpcijskoj krivulji s vremenom ozračivanja (ukupno 120 minuta) poprimaju sve niže vrijednosti, a to je najizraženije za maksimum (oko valne duljine 554 nm).



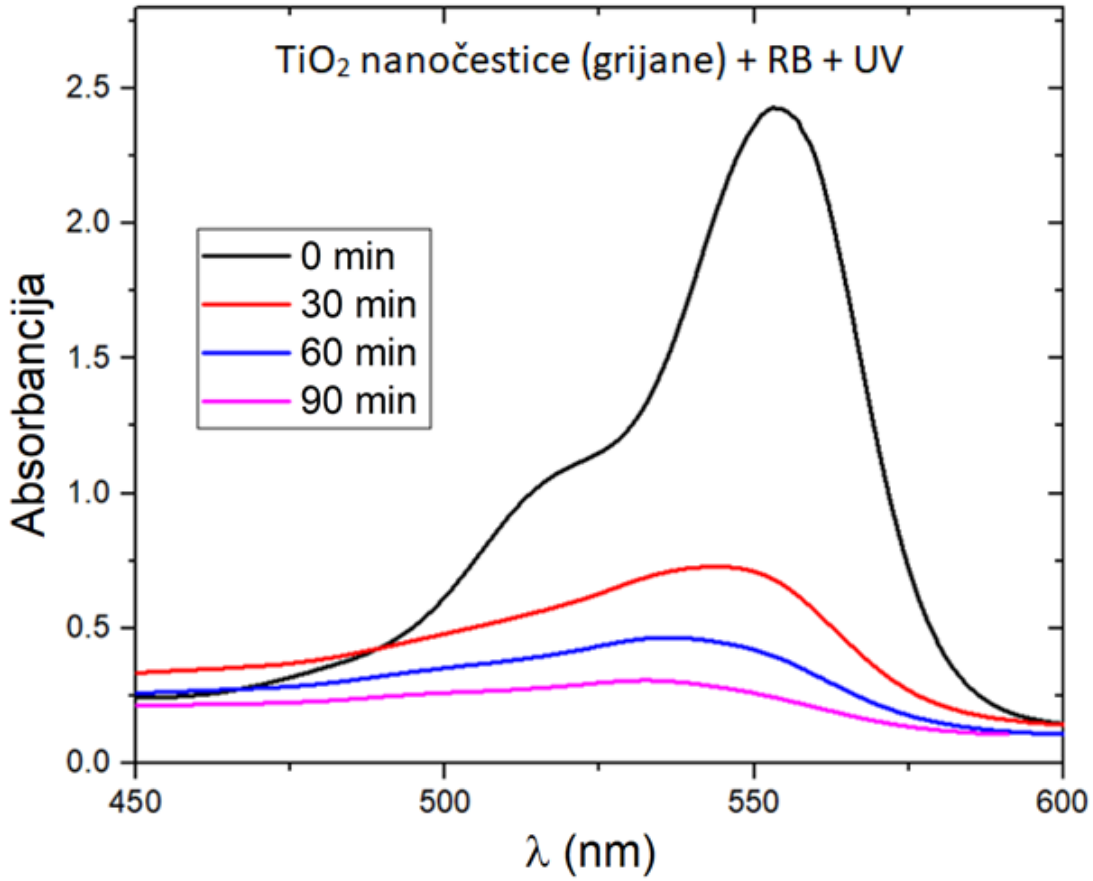
Slika 34: Fotodegradacija čiste otopine Rhodamine B tijekom ozračivanja UV zračenjem

Slika 35 prikazuje UV-Vis mjerenja fotodegradacije RB pod utjecajem UV zračenja u prisutnosti negrijanih TiO_2 nanočestica. Usporedbom sa Slikom 34 vidi se da je došlo do nešto veće fotodegradacije u istom vremenu, što je znak da negrijane TiO_2 nanočestice pokazuju neku malu razinu fotokatalitičke aktivnosti i za raspad RB, kao što je bio slučaj i kod MB.



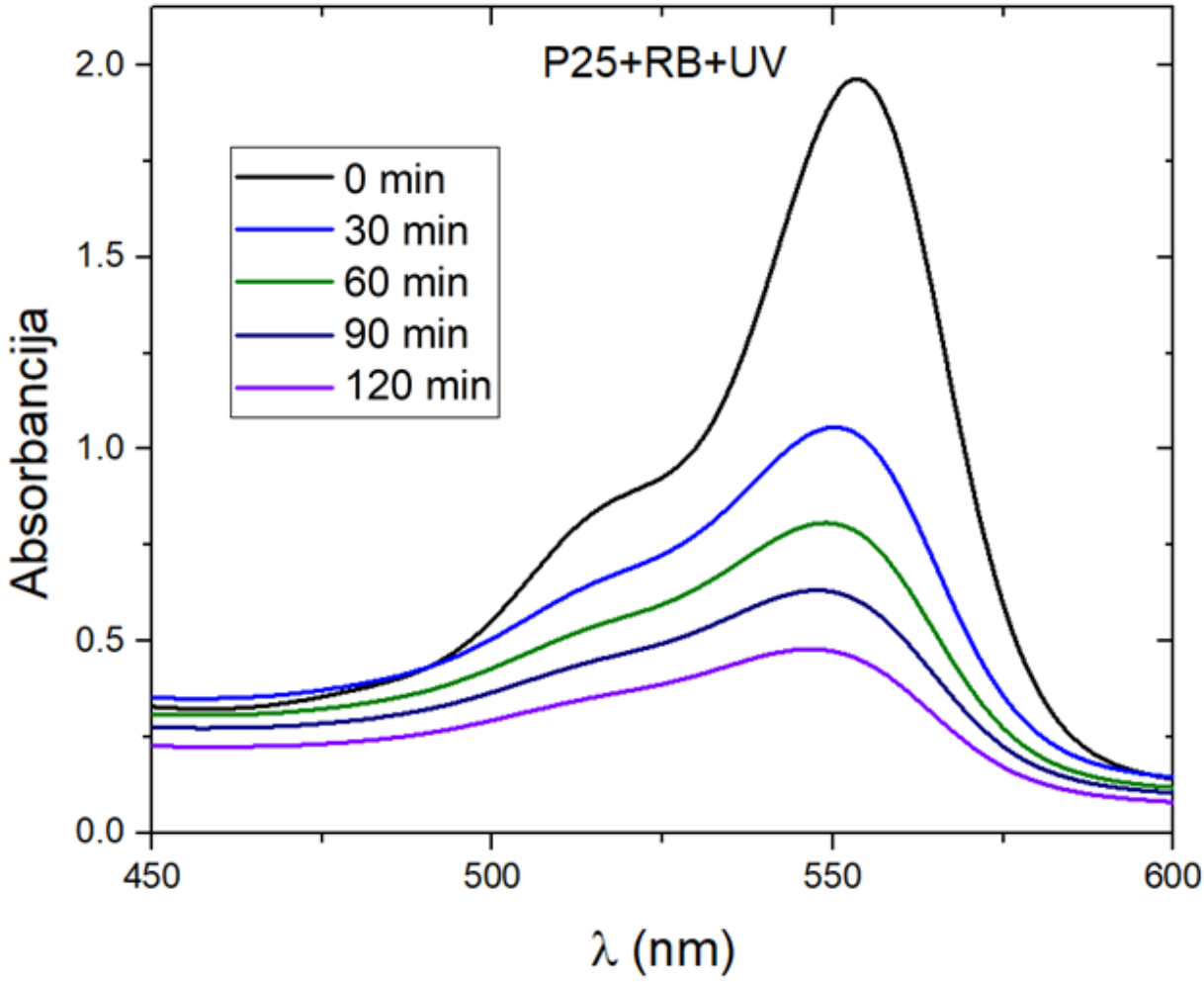
Slika 35: Fotodegradacija Methylene Blue u prisutnosti negrijanih TiO_2 nanočestica tijekom ozračivanja UV zračenjem

Na Slici 36 prikazana su UV-Vis mjerenja usred 90 minuta fotodegradacije RB pod UV zračenjem u prisutnosti grijanih laserski sintetiziranih TiO_2 nanočestica. Ovdje je, kao i u slučaju MB, fotokatalitička aktivnost vrlo intenzivna, i nakon 90 minuta ozračivanja došlo je do skoro potpune fotodegradacije RB.



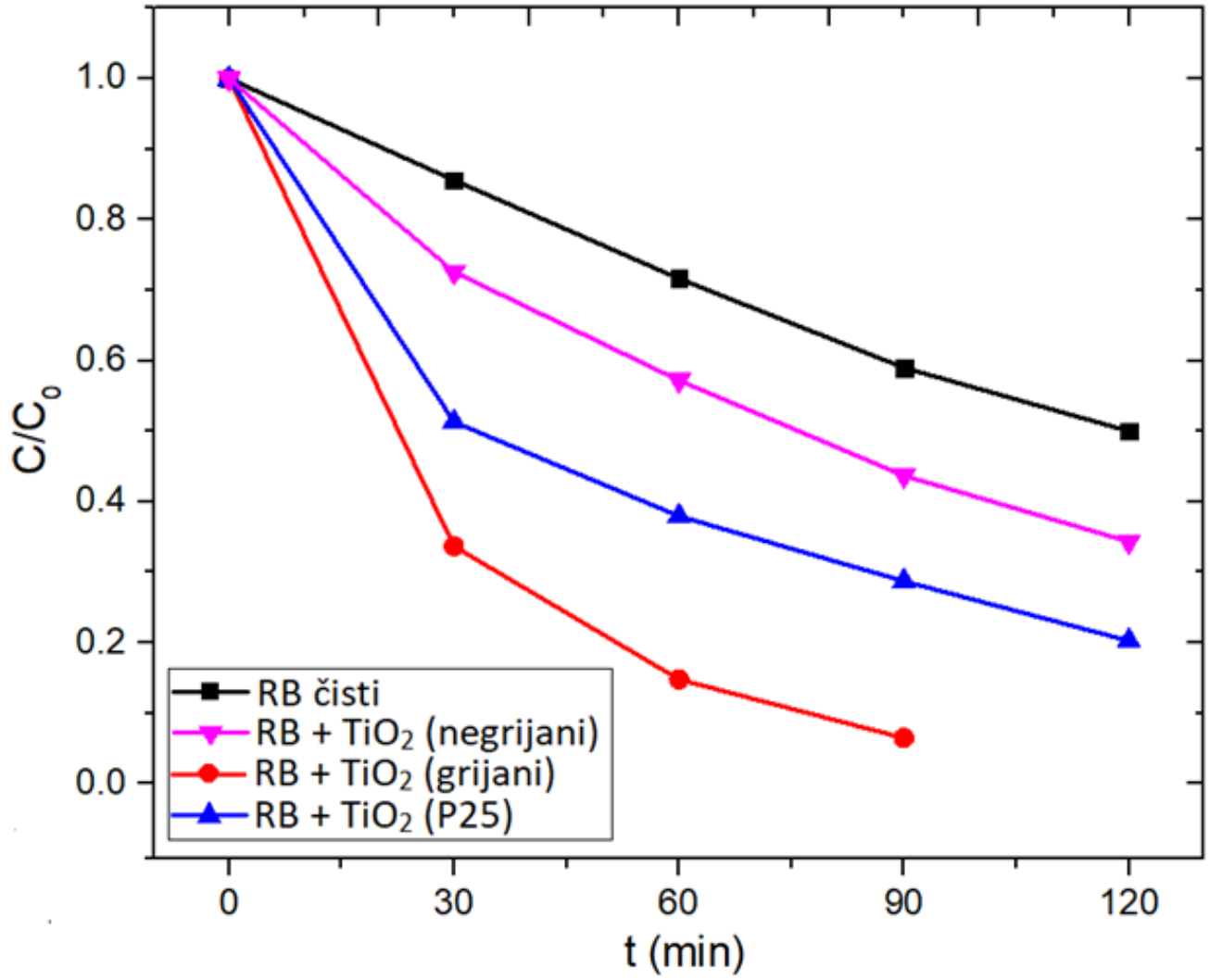
Slika 36: Fotodegradacija Rhodamine B u prisutnosti grijanih TiO_2 nanočestica tijekom ozračivanja UV zračenjem

Na Slici 37 prikazana su UV-Vis mjerenja fotodegradacijskog raspada RB pod UV zračenjem u prisutnosti P25 TiO_2 čestica. Kao i u slučaju MB, P25 pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost nego negrijane TiO_2 nanočestice, a manju nego grijane TiO_2 nanočestice u razgradnji RB.



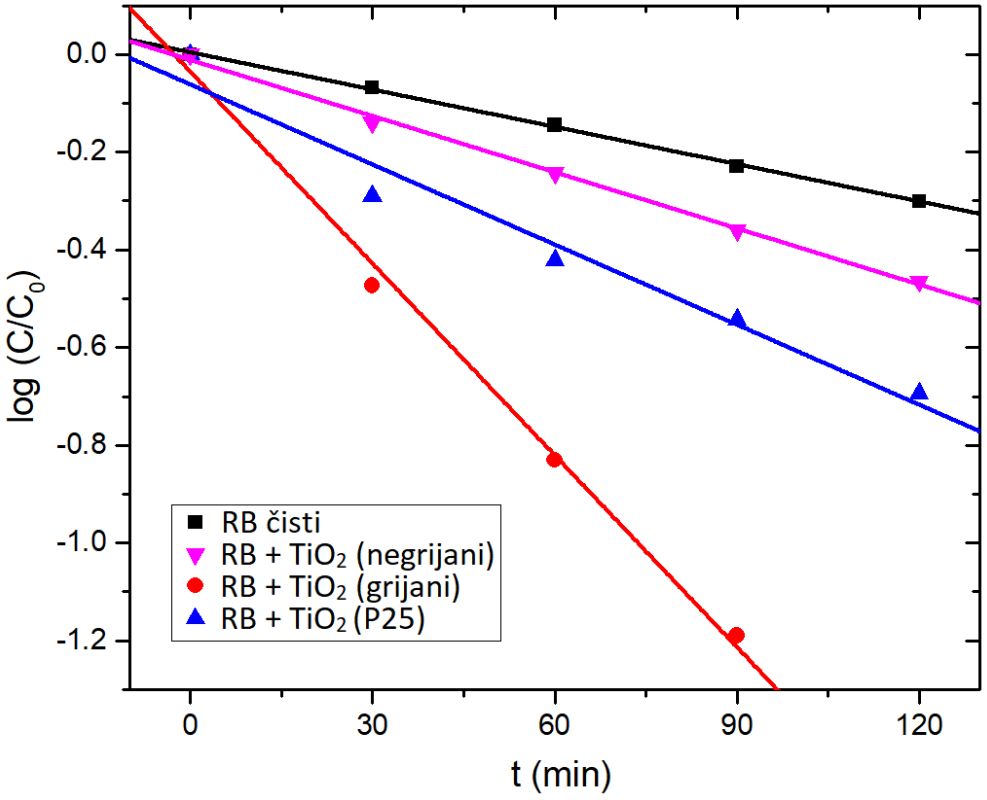
Slika 37: Fotodegradacija Rhodamine B u prisutnosti P25 čestica tijekom ozračivanja UV zračenjem

Na Slici 38 prikazan je omjer $C(t)/C_0$ koncentracije $C(t)$ u vremenu t i početne koncentracije C_0 za RB tijekom ozračivanja UV zračenjem, koji je dobiven na isti način kao i za MB, a pokazani su grafovi za sve provedene fotodegradacijske testove na RB: a) bez katalizatora, i u prisutnosti b) negrijanih TiO_2 nanočestica, c) grijanih TiO_2 laserski sintetiziranih nanočestica i c) P25 kao katalizatorima.



Slika 38: Ovisnost maksimuma vrha RB u UV-Vis o vremenu u fotokatalitičkim testovima za UV zračenje u slučajevima različitih katalizatora: a) bez katalizatora, b) grijanih TiO_2 nanočestica i c) P25

Na Slici 39 prikazani su log(C/C_0) grafovi za sva četiri mjerenja fotodegradacije RB i pripadni pravci linearne prilagodbe iz čijih se nagiba računaju fotodegradacijske konstante na isti način kako je opisano za slučaj MB.



Slika 39: Logaritamska ovisnost koncentracije RB o vremenu i odgovarajuće linearne prilagodbe za izračun fotodegradacijske konstante raspada RB u prisutnosti različitih katalizatora

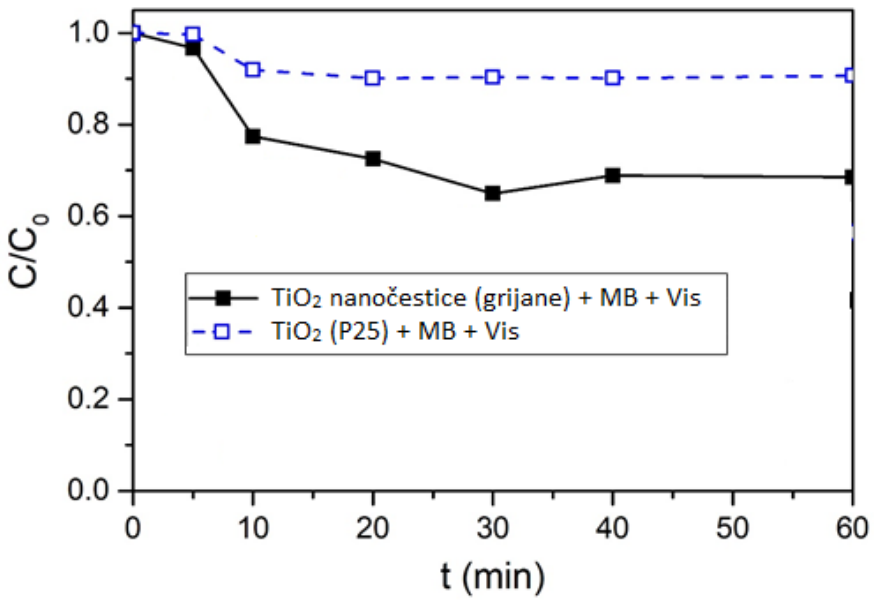
U Tablici 2 su prikazani podaci o fotodegradacijskim konstantama za mjerenja izvršena za MB i RB pod UV zračenjem u prisutnosti različitih katalizatora. Fotodegradacijska konstanta za raspad čistog RB iznosi 0.00587 min^{-1} što je 2.2 puta više nego za raspad čistog MB. U prisutnosti negrijanih TiO_2 nanočestica fotodegradacijska konstanta za raspad RB iznosi 0.00882 min^{-1}, što je 50% više nego u slučaju kad nema katalizatora, i to je znak fotokatalitičke aktivnosti negrijanih TiO_2 nanočestica za raspad RB, a točno toliko povećanje fotodegradacije (50%) je bilo prisutno i kod raspada MB u njihovoj prisutnosti. Maksimalna fotokatalitička aktivnost je dobivena kad su kao katalizator korištene grijane TiO_2 nanočestice i tu fotodegradacijska konstanta iznosi 0.02869 min^{-1}, što je 5.1 puta više nego za čisti RB. Ona je 1.8 puta veća nego kod raspada MB u prisutnosti grijanih TiO_2 nanočestica, a toliko je puta otprilike fotodegradacijska konstanta veća i u slučaju raspada čistog RB u odnosu na raspad čistog MB (2.1 puta) i raspada RB u prisutnosti negrijanih TiO_2 nanočestica u odnosu na raspad

MB u njihovoj prisutnosti (2.1 puta). Fotokatalitička aktivnost grijanih TiO_2 nanočestica je za raspad RB pod UV zračenjem 2.4 puta veća nego kad se kao katalizator koristi P25 (fotodegradacijska konstanta 0.01257 min^{-1}), što je pokazatelj vrlo velike fotokatalitičke aktivnosti. Ona je puno izraženija nego kod MB, gdje je bila 60% veća u odnosu na referentni katalizator P25.

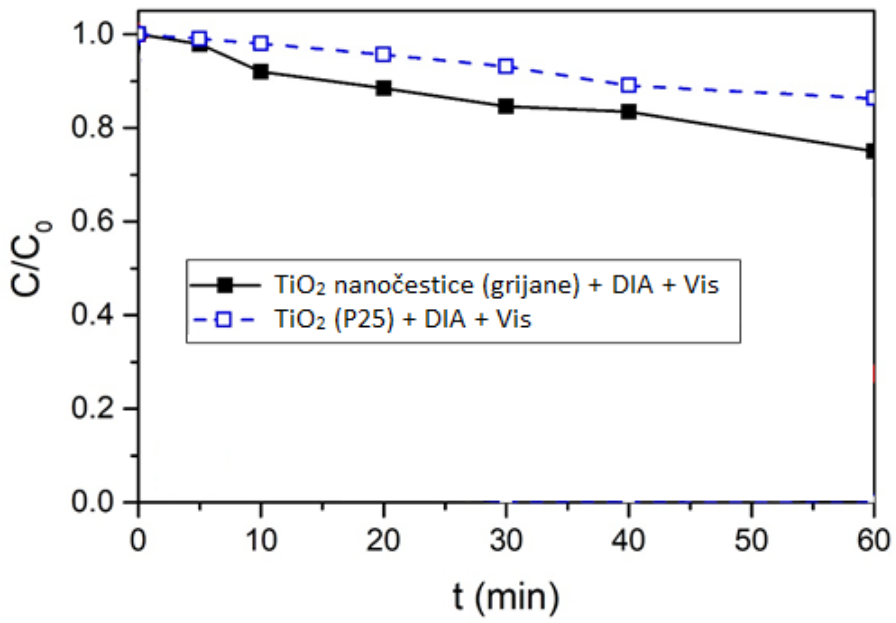
Tablica 2: Fotodegradacijske konstante k_{DR} izračunate za fotodegradaciju Methylena Blue i Rhodamina B pod UV zračenjem u prisutnosti različitih katalizatora

Bojilo / katalizator	Bez TiO_2 / min^{-1}	Negrijani TiO_2/ min^{-1}	Grijani TiO_2 / min^{-1}	P25 / min^{-1}
Methylene Blue	0.00267	0.00401	0.01706	0.01066
Rhodamine B	0.00587	0.00882	0.03014	0.01257

Na Slici 40 prikazan je omjer $C(t)/C_0$ koncentracije C(t) u vremenu t i početne koncentracije C_0 za Methylene Blue tijekom ozračivanja vidljivim svjetlom u prisutnosti grijanih TiO_2 nanočestica i P25 kao referentnog katalizatora, a na Slici 41 je isto prikazano za Diazepam. Čiste otopine MB i Diazepama ne doživljavaju raspad u prisutnosti primjenjenog intenziteta vidljivog svjetla tako da se prikazani raspadi mogu pripisati isključivo fotokatalizi.



Slika 40: Ovisnost koncentracije Methylene Blue o vremenu u fotokatalitičkim testovima za ozračivanje vidljivim svjetlom u prisutnosti grijanih TiO_2 nanočestica i P25 kao katalizatora



Slika 41: Ovisnost koncentracije Diazepama o vremenu u fotokatalitičkim testovima za ozračivanje vidljivim svjetlom u prisutnosti grijanih TiO_2 nanočestica i P25 kao katalizatora

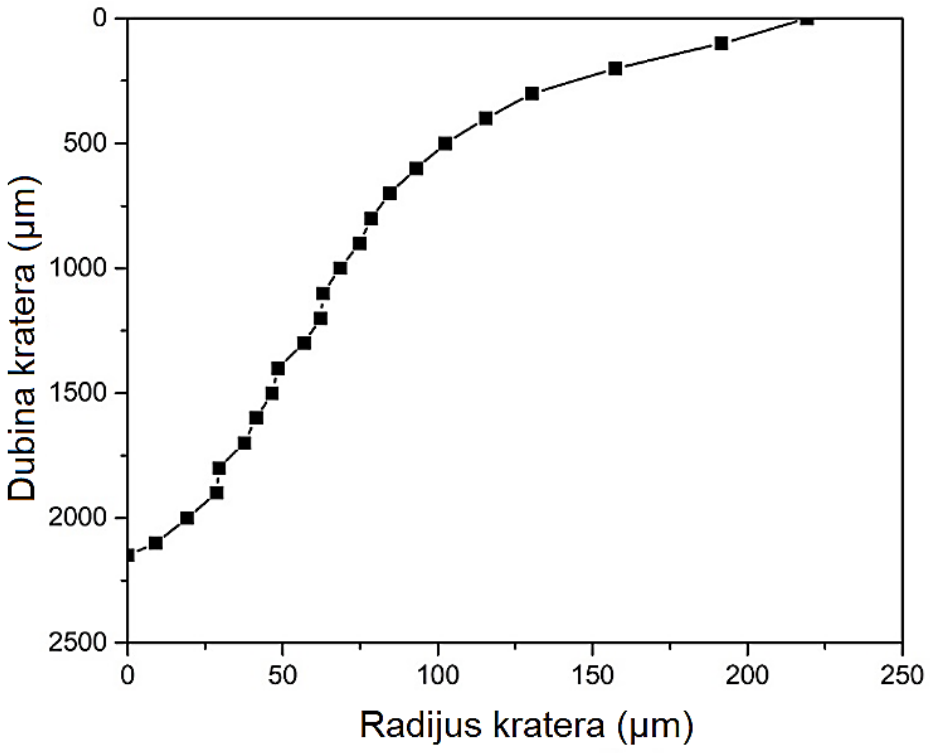
Iz podataka prikazanih na Slikama 40 i 41 izračunate su fotodegradacijske konstante za svaki prikazan slučaj, i one su prikazane u Tablici 3. Mjerenja koncentracije Diazepama su vršena HPLC-om zbog čega su one preciznije određene nego koncentracije MB koje su dobivene iz UV-Vis podataka. To je razlog zbog čega pripadne relativne pogreške veće za MB nego za Diazepam. Iz prikazanih rezultata vidi se da je fotodegradacijska konstanta za raspad MB pod vidljivim zračenjem četiri puta veća kad se kao katalizator koriste grijane TiO_2 nanočestice (0.0064 min^{-1}) nego P25 (0.0016 min^{-1}), a za raspad Diazepama je ona 1.8 puta veća kad se koriste TiO_2 grijane nanočestice (0.0046 min^{-1}) nego P25 (0.0026 min^{-1}). Iz strukturne analize grijanih TiO_2 nanočestica može se zaključiti da je uzrok njihove fotokatalitičke aktivnosti s obzirom na vidljivu svjetlost smanjena širina zabranjene zone i pojačana apsorpcija vidljivog svjetla čemu vjerojatno doprinose unutarpojasna stanja od kojih najznačajniji utjecaj imaju Ti^{3+} stanja i kisikove vakancije.

Tablica 3: Fotodegradacijske konstante k_{DR} raspada MB i DIA u prisutnosti različitih katalizatora i vidljivog svjetla

Bojilo/katalizator	Grijani TiO_2 / min^{-1}	P25 /min^{-1}
Methylene Blue	0.0064 ± 0.0009	0.0016 ± 0.0004
Diazepam	0.0046 ± 0.0003	0.0026 ± 0.0001

5.3. Fotodegradacija MB i RB u prisutnosti laserski sintetiziranih ZnO nanočestica u ovisnosti o koncentraciji katalizatora i bojila

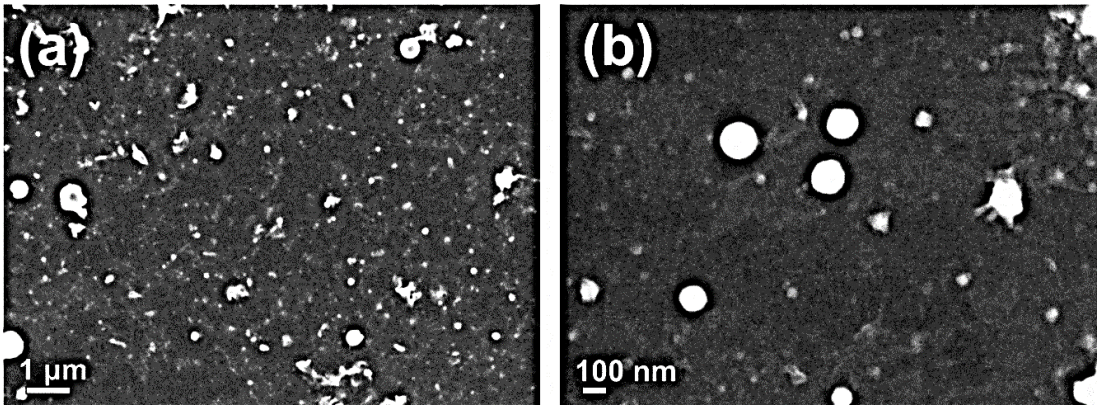
Laserskom ablacijom u vodi sintetizirana je koloidna otopina ZnO nanočestica. Na Slici 42 prikazan je poluprofil kratera preostalog na ZnO meti nakon laserske ablacije dobiven obradom mikroskopskih slika kratera na različitim dubinama, na način opisan u poglavlju 4.1. Iz njega je izračunat volumen kratera koji iznosi $V_{ZnO} = 5.61 \cdot 10^7 \mu m^3$. Kad se V_{ZnO} pomnoži s gustoćom ZnO ($\rho_{ZnO} = 5.61\ g/cm^3$) dobiva se masa ablatiranog ZnO koja iznosi $m_{ZnO} = 0.31\ mg$. Kad se m_{ZnO} podijeli s volumenom Milliq vode $V_{liq} = 25\ mL$ dobije se masena gustoća ZnO čestica u sintetiziranoj koloidnoj otopini: $C_{100\%} = 12.6\ mg/L$, gdje je oznaka $C_{100\%}$ upotrijebljena kako bi se naznačilo da se radi o nerazrijeđenoj otopini. Ta je otopina razrijeđena miješanjem s odgovarajućim količinama vode kako bi se dobile otopine sa sljedećim udjelima ZnO u odnosu na početnu otopinu: 30%, 10% i 3% i u skladu s time njihove masene koncentracije iznose $C_{30\%} = 3.8\ mg/L$, $C_{10\%} = 1.3\ mg/L$ i $C_{3\%} = 0.4\ mg/L$.



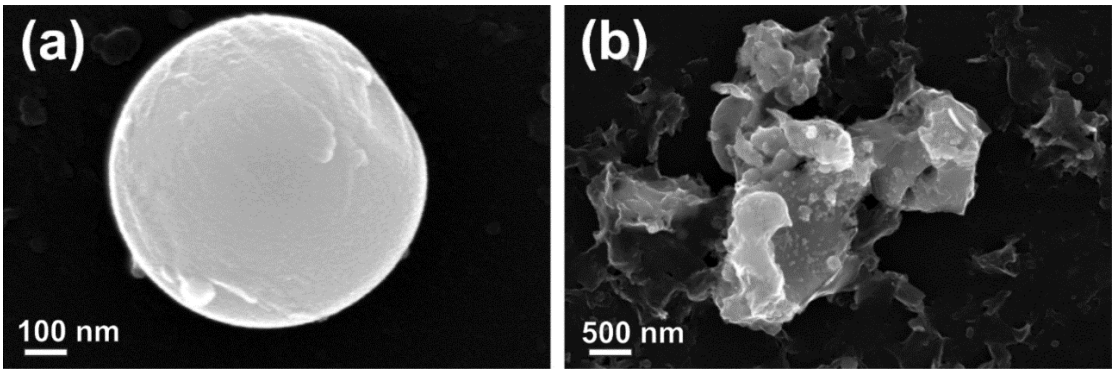
Slika 42: Poluprofil kratera preostalog na ZnO meti nakon laserske ablacije

Na Slici 43 prikazane su primjeri SEM slika čestica iz koloidne otopine na silicijevom supstratu. Na Slici 43a vidi pregledno se vidi raznolikost nastalih čestica. Među njima najviše ima nanočestica, ali osim njih ablacijom su nastale i razne druge strukture, često nepravilnog oblika. Fokusiranjem na nanočestice vidi se da su one uglavnom sfernog oblika, kako je vidljivo

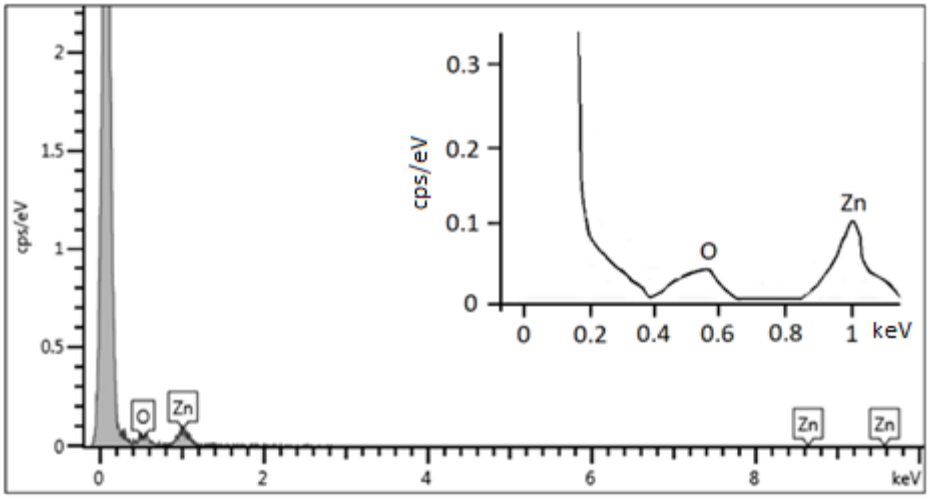
na Slici 43b. Na Slici 44 su prikazani primjeri struktura koje nisu nanočestice pa tako Slika 44a prikazuje veliku sfernu česticu koja površinom i oblikom podsjeća na grudu snijega, a na Slici 44b prikazane su nano-ravnine na kojima je vidljiva prisutnost sfernih nanočestica koje su zarobljene na njima ili prianjaju uz njih. Analizom rezultata EDS mjerenja (Slika 45) dobiveno je da u sintetiziranim česticama omjer broja atoma Zn i O iznosi 52:48, iz čega slijedi da je, očekivano, ZnO u njima dominantan materijal zbog čega će u nastavku teksta biti korišten naziv „ZnO nanočestice“, budući da prevladavaju nanočestične stukture.



Slika 43: Primjeri SEM slika laserski sintetiziranih ZnO čestica: a) rezolucija 12x9 µm – detaljan pregled sintetiziranih ZnO struktura, b) rezolucija 2x1.5 µm – sferne ZnO nanočestice

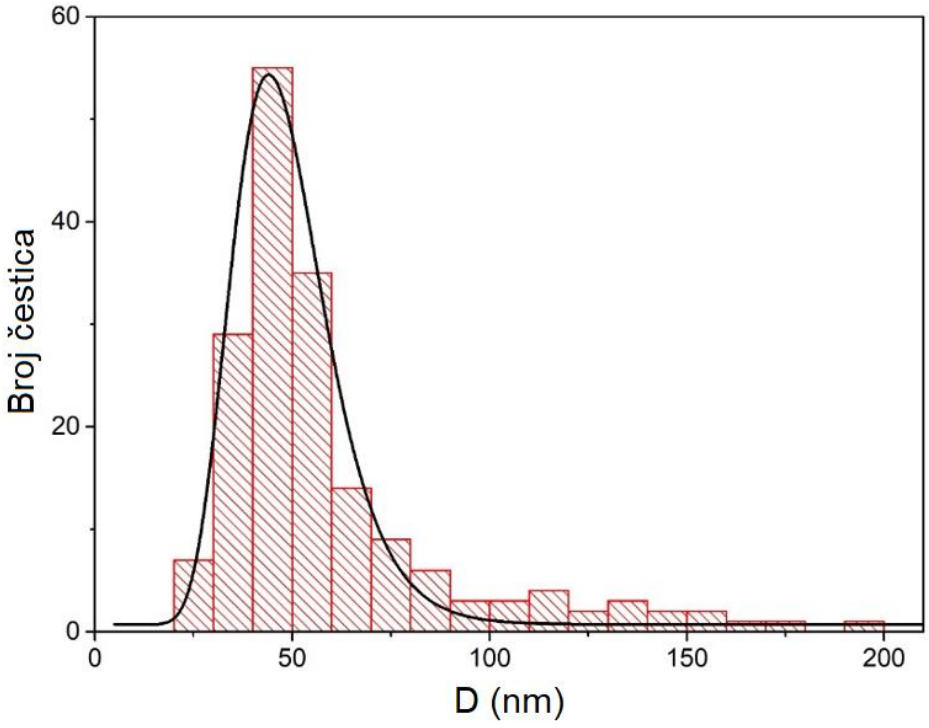


Slika 44: SEM slike: a) struktura jedne sferne nanočestice, b) nano-ravnine prekrivene nanočesticama



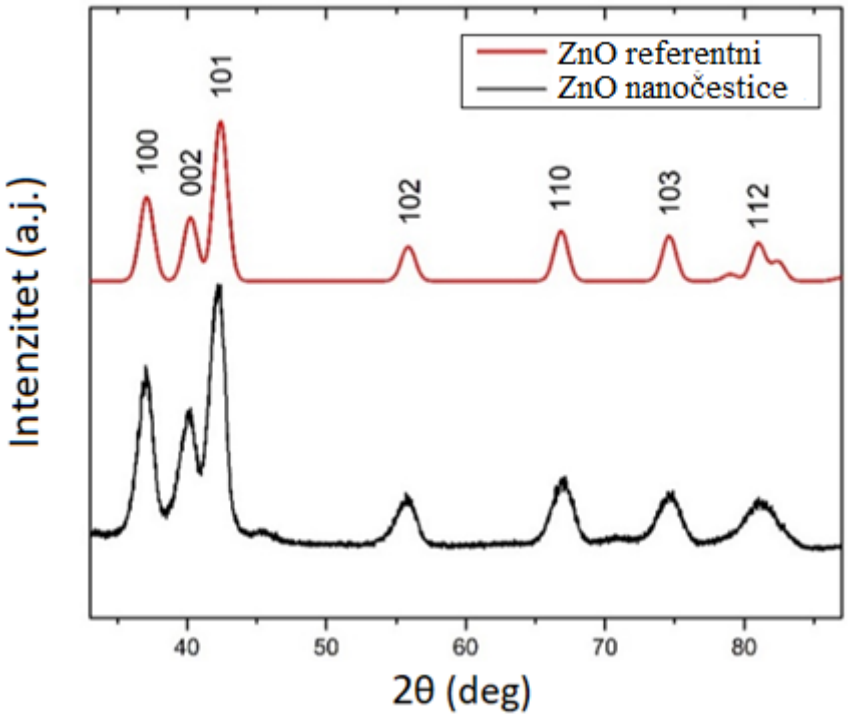
Slika 45: EDS mjerenje na ZnO nanočestici (umetak: uvećan prikaz glavnih vrhova za O i Zn)

Analizom SEM slika poput onih na Slici 43 određena je distribucija nastalih čestica po veličini, koja je prikazana na Slici 46. Prilagodbom dobivene raspodjele na LogNormal krivulju dobiveno je da ona ima maksimum na dijametru nanočestica $d = 47 \pm 2\ nm$. Zbog postojanja nepravilnih struktura u koloidnoj otopini nije moguće precizno odrediti brojčanu koncentraciju nanočestica u njoj kao što je to napravljeno za TiO_2 nanočestice u 5.1.



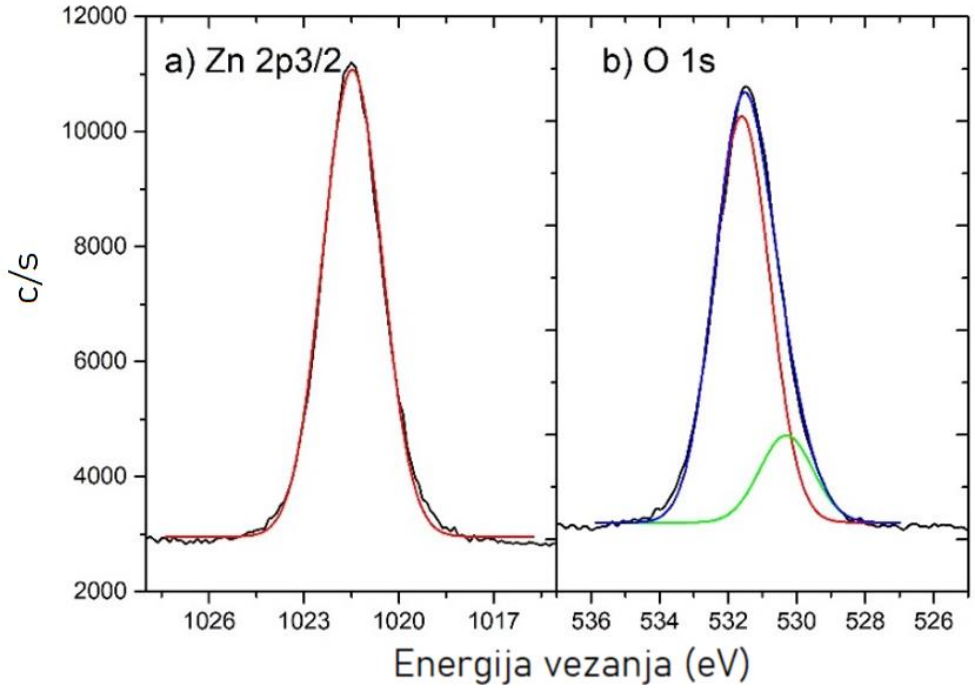
Slika 46: Distribucija ZnO nanočestica po veličini

Na Slici 44 prikazan je izmjereni XRD spektar ZnO nanočestica čija je kristaliničnost ispitivana, a zbog usporedbe je prikazan i referentni ZnO spektar (JCPDS-ICDD #36-1451). Iz XRD spektra se vidi da su ZnO nanočestice kristalinične i usporedbom s teorijskim spektrom može se zaključiti da imaju heksagonskoj vurcitnu fazu. Prisutnost svih glavnih difrakcijskih maksimuma ukazuje na proizvoljnu usmjerenost pojedinih kristalita u ZnO, odnosno ne postoji dominantna orijentiranost.

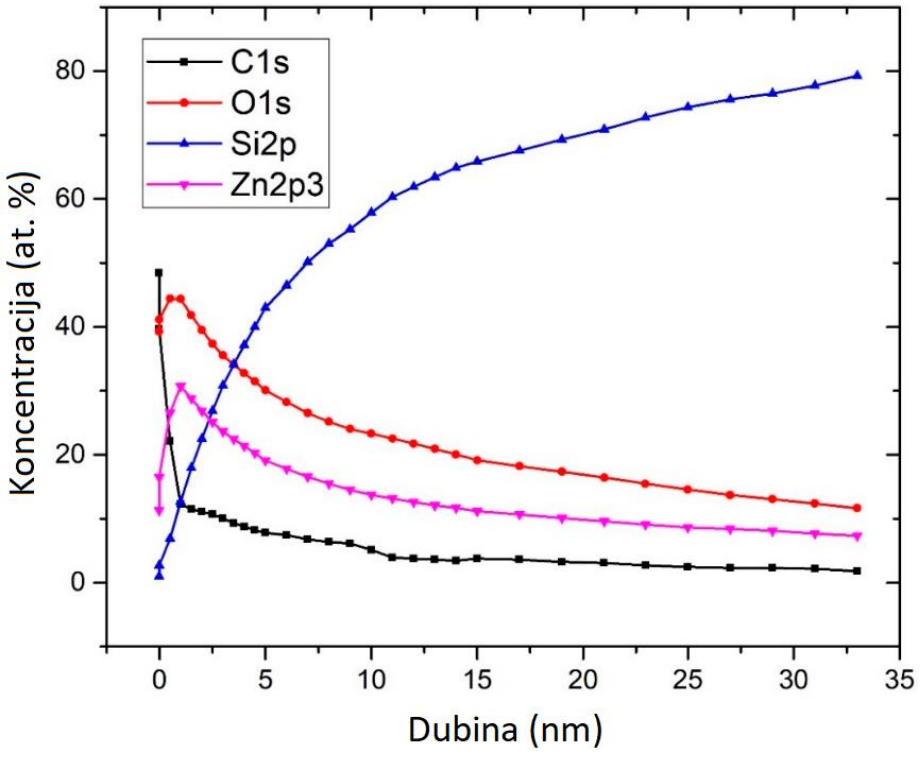


Slika 47: XRD spektar sintetiziranih ZnO nanočestica i referentni spektar ZnO (JCPDS 36-1451)

Visokorezolucijski XPS spektri prikazani su na Slici 48a (za Zn $2p_{3/2}$) i Slici 48b (za O 1s). Zn $2p_{3/2}$ vrhu odgovara prilagodba koja postiže maksimum na 1021.5 eV, a koji odgovara Zn^{2+} stanjima u ZnO kristalnoj rešetci. O 1s spektar ima dva doprinosa. Gaussijan s maksimumom na 531.6 eV u prilagodbi sudjeluje s udjelom 87% i može se pripisati adsorbiranim OH ili C-O grupama i djelomično područjima s deficitom kisika u kristalnoj rešetci ZnO, odnosno kisikovim vakancijama [204]. Drugi gaussijan ima maksimum na 530.3 eV i u prilagodbi O 1s spektra sudjeluje s udjelom 13%, a može se pripisati O^{2-} stanjima u ZnO kristalnoj rešetci. Na XPS dubinskim profilima prikazanima na Slici 49 vidljiva je visoka koncentracija C blizu površine uzorka, što je vjerojatno povezano s C-O grupama koje su nastale površinskim onečišćenjem tijekom pripreme uzorka za XPS analizu.



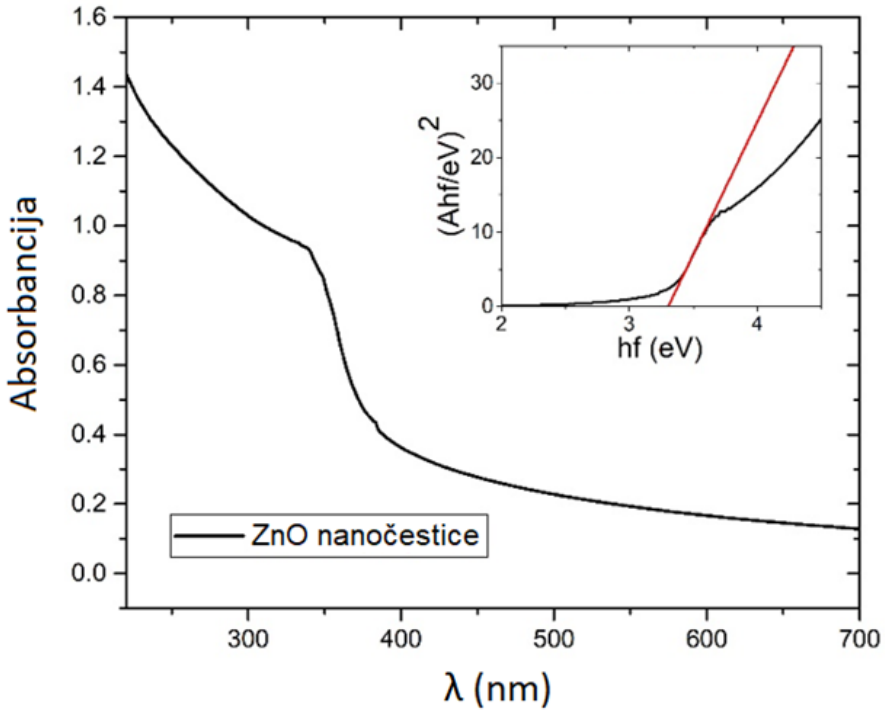
Slika 48: Visokorezolucijski XPS spektar sintetiziranih ZnO nanočestica i prilagodbe za a) Zn $2p_{3/2}$ i b) O 1s



Slika 49: Dubinski profil kemijskih elemenata ZnO sloja na Si supstratu dobiven iz XPS

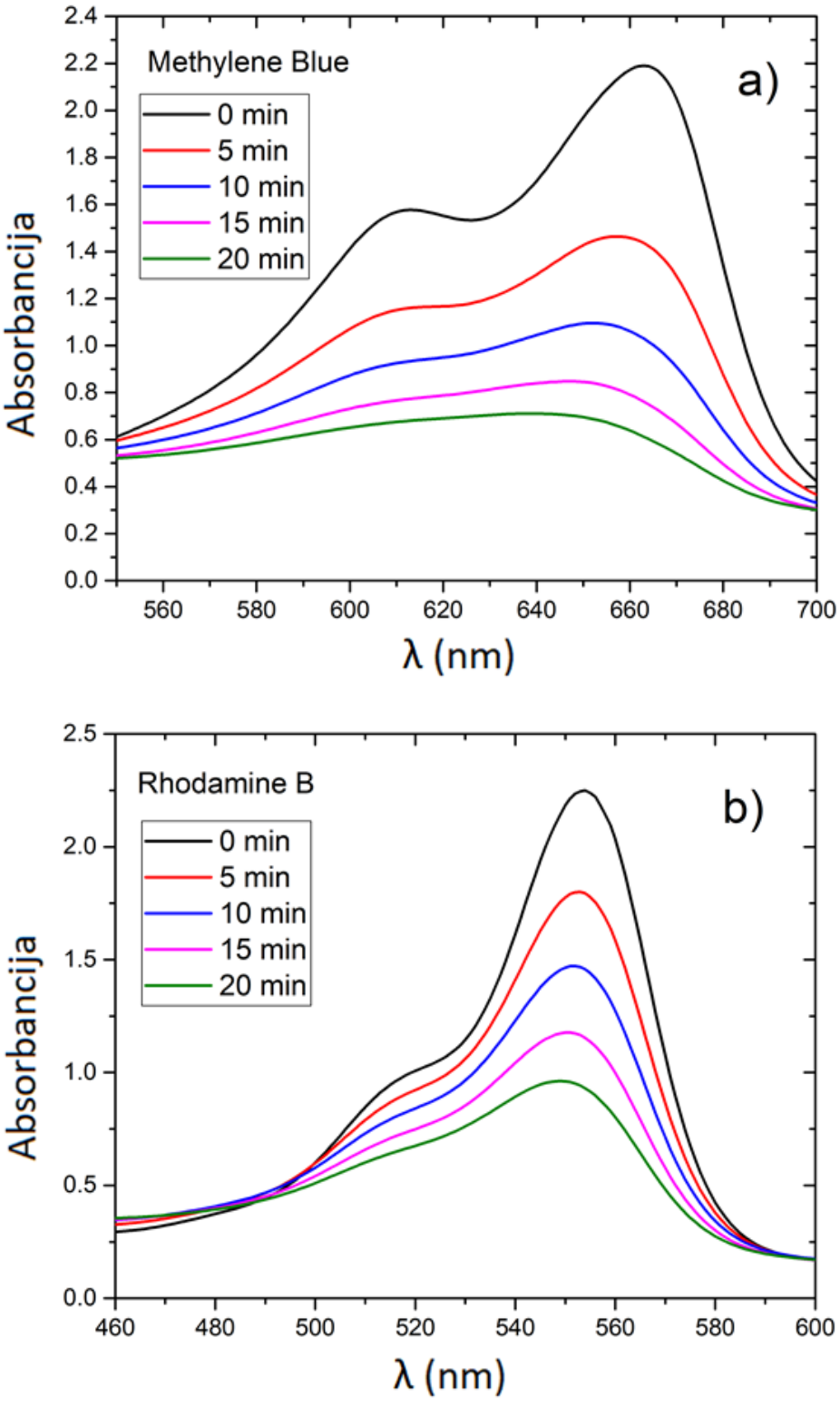
Na Slici 50 vidi se fotoapsorpcijski spektar čiste koloidne otopine ZnO nanočestica ($C_{ZnO} = 100\%$). On je iskorišten kako bi se Taucovom metodom (umetak slike 50) odredila vrsta i širina zabranjenog pojasa ZnO. Linearnom prilagodbom dijela Taucovog grafa

$(Ahf)^2$ *vs* hf dobiven je pravac koji ima odsječak na osi hf iznosa 3.30 eV, što je upravo iznos energije direktnog zabranjenog pojasa. To je vrlo blisko očekivanoj vrijednosti zabranjenog pojasa za ZnO (3.37 eV), koji je direktan poluvodič.



Slika 50: Fotoapsorpcijski spektar ZnO koloidne otopine; Umetak: Taucov graf za računanje indirektne širine zabranjenog pojasa

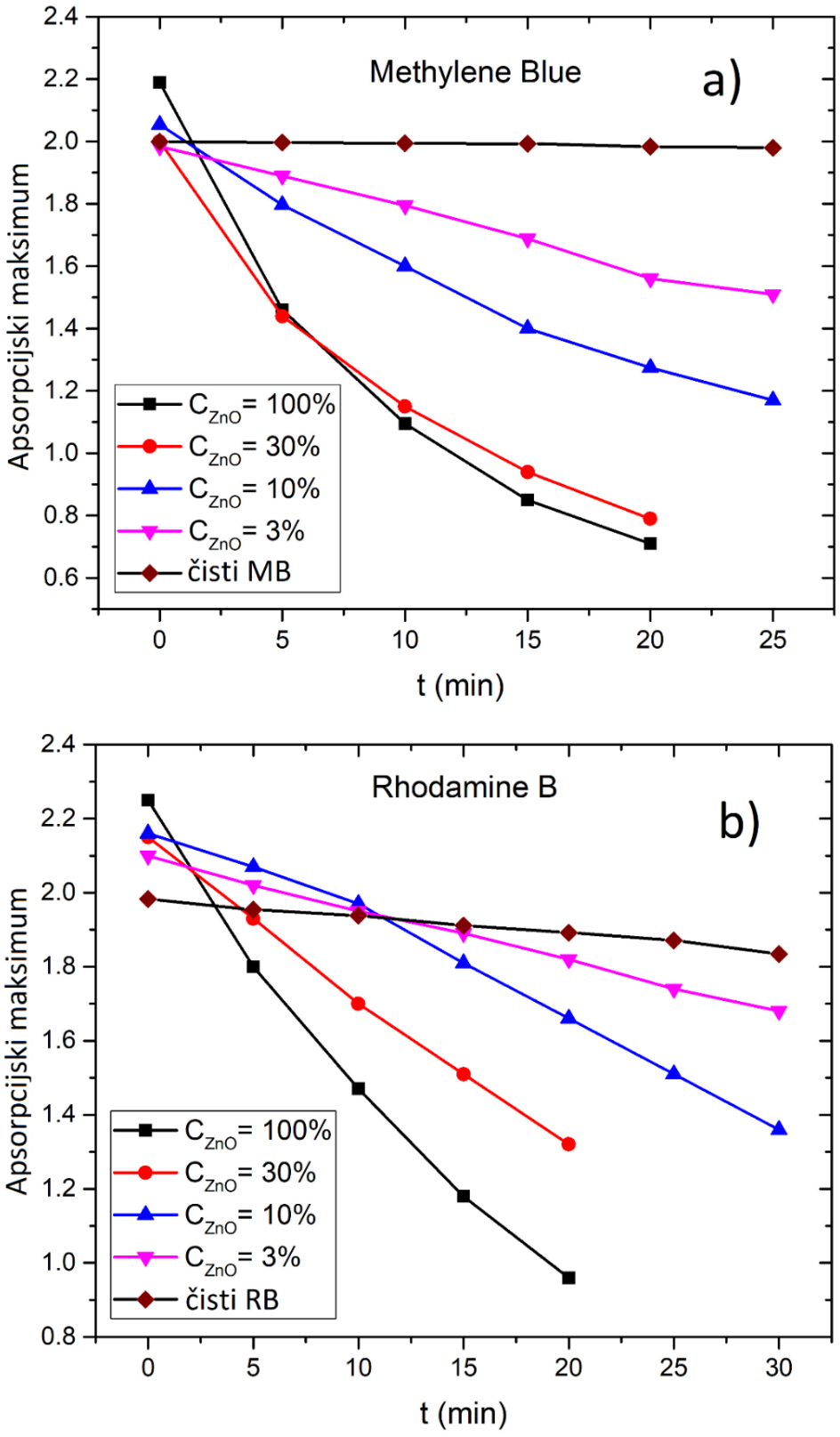
Na slici 51 prikazani su primjeri smanjenja absorbancije uslijed fotodegradacije MB (Slika 51a) i RB (Slika 51b) tijekom ozračivanja UV zračenjem u prisutnosti laserski sintetiziranih ZnO nanočestica. U ovim primjerima bojila se nalaze u nerazrijeđenoj ($C_{100\%}$) koloidnoj otopini ZnO gdje početna koncentracija bojila odgovara maksimumu A_0=2 fotoapsorpcijskog spektra otopine čistog bojila u području valnih duljina vidljive svjetlosti.



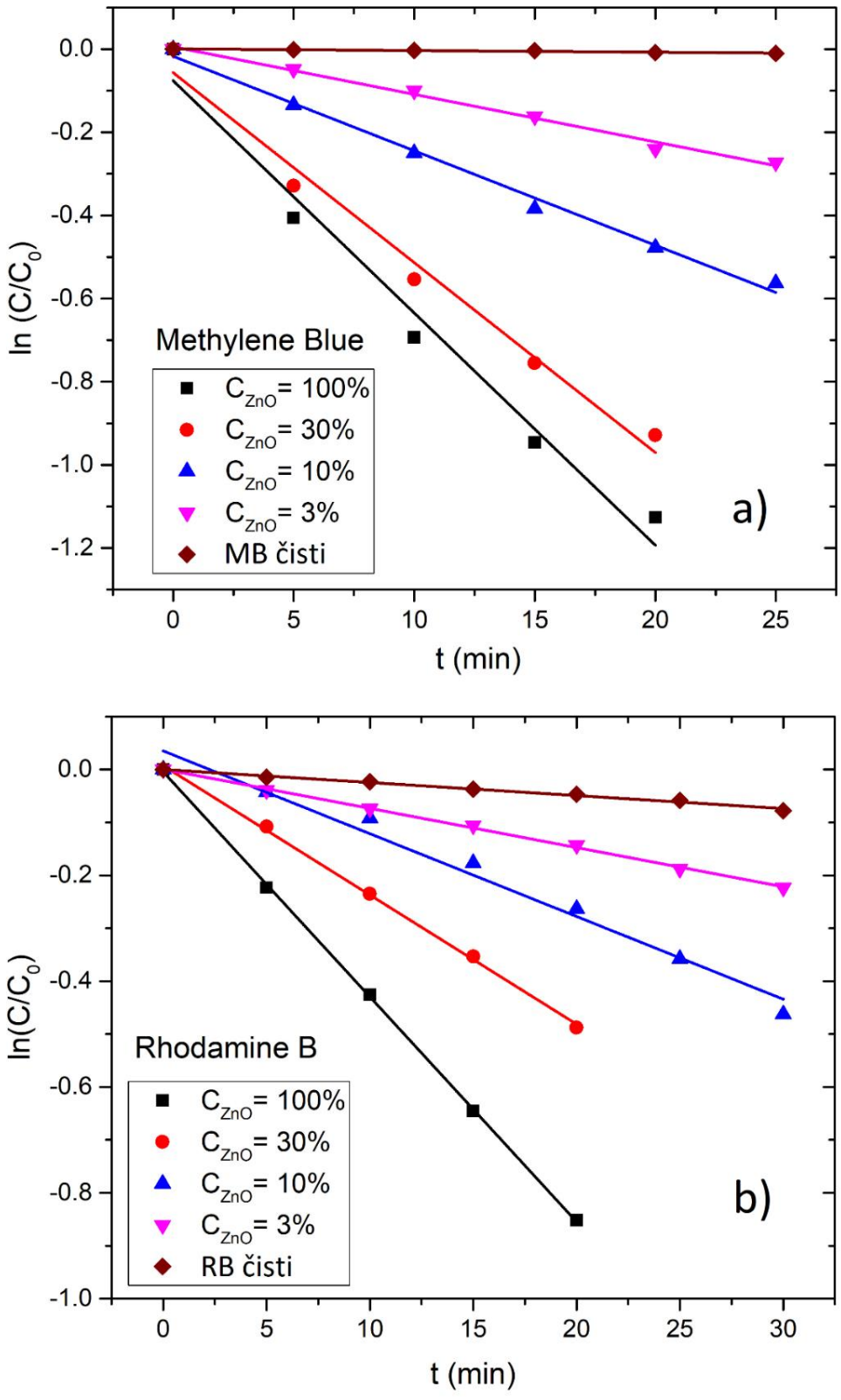
Slika 51: Fotodegradacija a) MB i b) RB u nerazrijeđenoj koloidnoj otopini ZnO (C_{ZnO} = 100%) tijekom ozračivanja UV zračenjem

Na Slici 52 prikazana je vremenska ovisnost fotoapsorpcijskog maksimuma otopina MB (Slika 52a) i RB (Slika 52b) ozračivanih UV zračenjem za četiri različite koncentracije katalizatora ZnO, u slučaju početne koncentracije bojila koja odgovara fotoapsorpcijskom maksimumu A_0=2 u otopini bez katalizatora. Ti su podaci dobiveni očitavanjem maksimuma fotoapsorpcijskih krivulja usred fotodegradacije (kao sa Slike 51 za slučaj $C_{100\%}$ i $A_0 = 2$). Njihova početna vrijednost je veća od 2 upravo zbog prisutnosti katalizatora.

Iz podataka kakvi su prikazani na Slici 52 od kojih su oduzete vrijednosti absorbancije za čistu otopinu ZnO na odgovarajućoj valnoj duljini, napravljeni su $\ln(C/C_0)$ vs. t grafovi (Slika 53) na isti način kako je to napravljeno za TiO_2 u poglavlju 5.2. (Slike 33 i 39) kako bi se korištenjem pseudo-prvog modela reakcije iz nagiba dobivenih pravaca izračunale fotodegradacijske konstante k_{DR}.



Slika 52: Ovisnost apsorpcijskog maksimuma a) MB i b) RB tijekom fotodegradacije za različite koncentracije ZnO katalizatora i početnu koncentraciju bojila koja odgovara $A_0 = 2$



Slika 53: $\ln(C/C_0)$ vs. t graf fotodegradacije a) MB i b) RB pod UV zračenjem u prisutnosti različitih koncentracija katalizatora ZnO, za početnu koncentraciju bojila koja odgovara A_0 = 2

U Tablici 4 dan je pregled izračunatih fotodegradacijskih konstanti i odgovarajućih vremena poluraspada za svaki mjereni slučaj (bojilo MB i RB, različite koncentracije ZnO i različite početne koncentracije bojila).

Tablica 4: Fotodegradacijske konstante (k_{DR}), R^2 i vremena poluraspada MB i RB za različite koncentracije ZnO nanočestica i različite početne koncentracije bojila

A_0	C_{ZnO}	MB			RB		
		k_{DR} (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)	k_{DR} (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
2	$C_{100\%}$	0.0559	0.9784	12.4	0.0425	0.9998	16.3
	$C_{30\%}$	0.0457	0.9838	15.2	0.0244	0.9988	28.4
	$C_{10\%}$	0.0227	0.9934	30.5	0.0156	0.9793	44.3
	$C_{3\%}$	0.0114	0.9916	60.8	0.0074	0.9983	93.5
	bez ZnO	0.0004	0.9350	1733	0.0025	0.9899	281
1	$C_{100\%}$	0.0805	0.9855	8.6	0.0510	0.9855	13.6
	$C_{30\%}$	0.0636	0.9914	10.9	0.0301	0.9914	23.1
	$C_{10\%}$	0.0565	0.9991	12.3	0.0258	0.9991	26.9
	$C_{3\%}$	0.0192	0.9872	36.1	0.0168	0.9872	41.4
	bez ZnO	0.0010	0.9844	673	0.0036	0.9863	193
0.5	$C_{100\%}$	0.0983	0.9942	7.1	0.0538	0.9979	12.9
	$C_{30\%}$	0.0820	0.9925	8.5	0.0343	0.9942	20.2
	$C_{10\%}$	0.0456	0.9964	15.2	0.0262	0.9914	26.4
	$C_{3\%}$	0.0185	0.9709	37.5	0.0258	0.9927	26.9
	bez ZnO	0.0026	0.9688	266	0.0044	0.9800	159

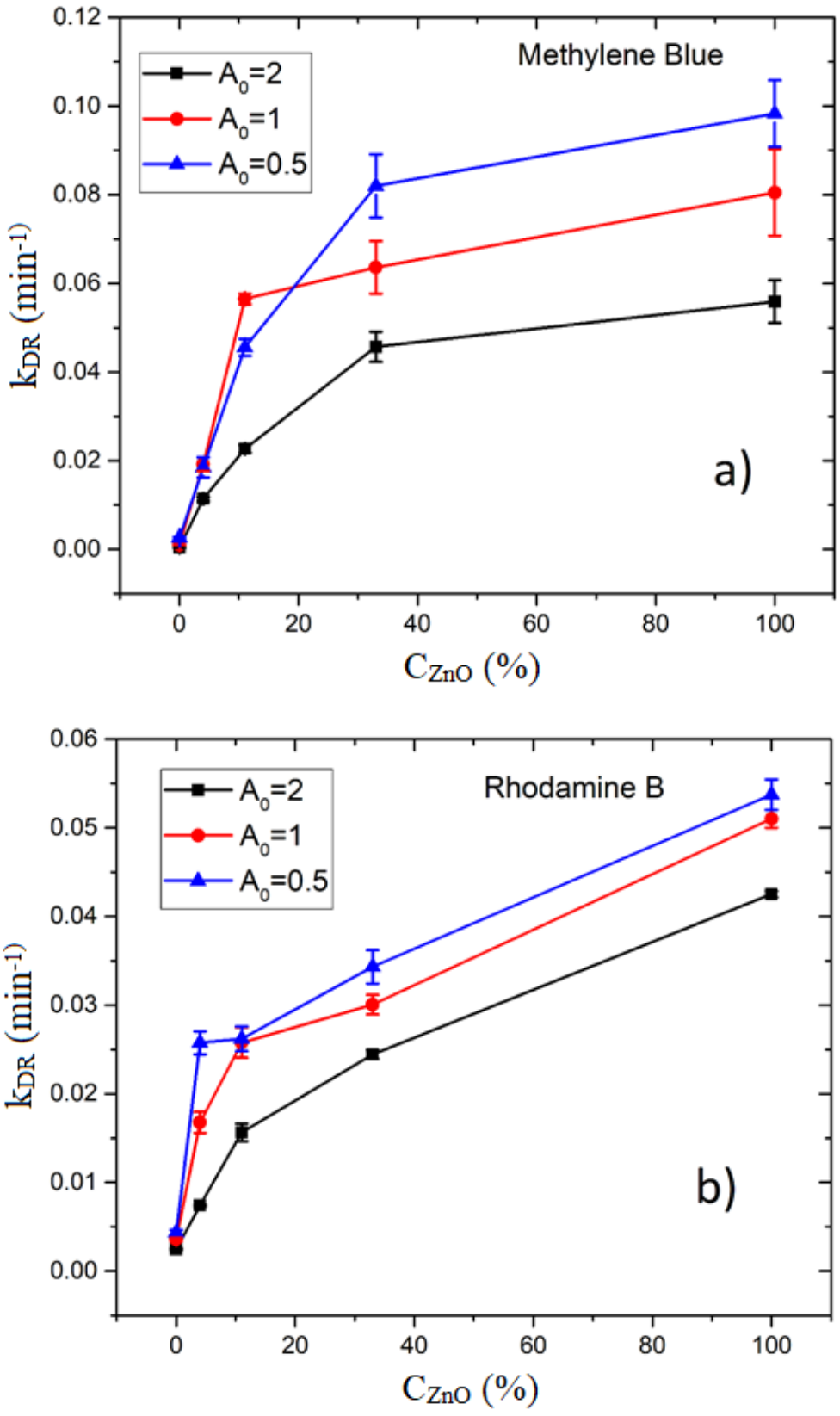
Ovisnost fotodegradacijskih konstanti k_{DR} o koncentraciji katalizatora ZnO (uključujući i slučaj bez katalizatora) je prikazana na Slici 54 za MB (Slika 54a), RB (Slika 54b) za sve tri početne koncentracije bojila (A_0 = 2, 1 i 0.5). Za svaku fotodegradacijsku konstantu prikazana je i pripadna pogreška.

Fotodegradacijska konstanta k_{DR} za MB (Slika 54a) u svim slučajevima raste s povećanjem C_{ZnO}, dok se istovremeno nagib k_{DR} vs. C_{ZnO} krivulje smanjuje s povećanjem C_{ZnO}. Taj rezultat može biti objašnjen istovremenim djelovanjem dvaju efekata. Prvi efekt doprinosi rastu fotodegradacijske konstante jer se povećanjem koncentracije fotokatalitičkog materijala povećava i površina tog materijala na kojoj se događaju fotokatalitičke reakcije i upada UV zračenje. Tada je broj pobuđenih elektrona i šupljina veći što dovodi do povećane proizvodnje reaktivnih radikala odgovornih za degradaciju bojila. Drugi efekt doprinosi smanjenoj fotodegradaciji zbog smanjenja transmitivnosti UV zračenja u koloidnoj otopini s povećanjem koncentracije ZnO. To znači da se smanjuje i broj pobuđenja elektrona i šupljina jer su ona uzrokovana UV zračenjem, a to smanjenje je više izraženo u dijelovima otopine koji su udaljeniji od dijela kivete na koji zračenje upada.

U skladu s tom analizom, očekivano je da postoji neka koncentracija C_M katalizatora na kojoj fotodegradacijska konstanta postiže maksimalnu vrijednost zbog međudjelovanja dva

spomenuta efekta. Postojanje takve optimalne koncentracije vidi se u [205] gdje je mjerena fotodegradacija MB u prisutnosti različitih koncentracija TiO_2 nanočestica, u [206] gdje je varirana koncentracija ZnO i TiO_2 u fotokatalitičkoj degradaciji bojila Acid-Brown 14, i u [207] gdje je varirana koncentracija ZrO_2 katalizatora u fotodegradaciji MB i RB.

Koncentracije ZnO katalizatora u ovom radu su očito manje od C_M, iako je u slučaju MB skoro došlo do saturacije k_{DR} s povećanjem C_{ZnO}. Najveća fotodegradacijska konstanta za MB u ovom radu postignuta je na koncentraciji ZnO $C_{100\%}$ i koncentraciji MB koja odgovara $A_0 = 0.5$ i iznosi $k_{DR} = 0.0983\ min^{-1}$, s pripadnim vremenom poluraspada $t_{1/2} = 7.1$ min. Zanimljivo je usporediti ovu fotokatalitičku aktivnost s onom koja se postiže koristeći ZnO nanočestice proizvedene drugim metodama, poput sol-gel ili precipitacije. Te metode su korištene za sintezu ZnO nanočestica u [208] gdje je mjerena fotodegradacija MB ozračenog UV zračenjem u njihovoj prisutnosti na različitim masenim koncentracijama katalizatora. U tom radu optimalna koncentracija katalizatora iznosi 250 mg/L i na njoj je postignuta fotodegradacijska konstanta $0.008\ min^{-1}$ za ZnO nanočestice sintetizirane sol-gel metodom i $0.0079\ min^{-1}$ za ZnO nanočestice sintetizirane precipitacijom, oboje na početnoj koncentraciji bojila 20 mg/L. Fotodegradacijska konstanta postignuta u ovom radu je desetak puta veća na dvadesetak puta manjoj masenoj koncentraciji ZnO katalizatora, što ukazuje na veliku fotokatalitičku aktivnost laserski sintetiziranih ZnO nanočestica, iako usporedba sa spomenutim radom nije savršena zbog nemogućnosti usporedbe drugih uvjeta poput intenziteta UV zračenja.



Slika 54: Fotodegradacijske konstante (k_{DR}) za raspad a) MB i b) RB u ovisnosti o koncentraciji ZnO katalizatora za različite početne koncentracije bojila

Fotodegradacijska konstanta k_{DR} za RB prikazana na Slici 54b raste se s povećanjem koncentracije C_{ZnO} katalizatora za sve tri početne koncentracije bojila, ali saturacija je puno manje izražena nego u slučaju MB. To znači da u ovom slučaju efekt povezan s povećanjem površine fotokatalitičkog materijala ima puno veći utjecaj nego drugi efekt, povezan sa smanjenjem transmitivnosti UV zračenja uslijed povećanja koncentracije ZnO. Uzrok te razlike u odnosu na MB, može biti činjenica da MB ima puno veću absorbanciju u UV području nego RB. Veće vrijednosti greške k_{DR} u slučaju fotodegradacije MB u odnosu na RB mogu se pripisati tome da tijekom fotodegradacije MB dolazi do većih promjena u transmitivnosti otopine s obzirom na UV zračenje nego u slučaju fotodegradacije RB, a uzrok tome je opet činjenica da MB značajno više absorbira UV zračenje nego RB pa to dovodi do veće promjene k_{DR} usred raspada bojila. Najveća fotodegradacijska konstanta za RB je postignuta za $A_0 = 0.5$ i $C_{ZnO} = 100\%$ gdje je $k_{DR} = 0.0537\ min^{-1}$ i $t_{1/2} = 12.9$ min.

U slučaju MB, razlika između fotodegradacijskih konstanti za koncentracije ZnO katalizatora $C_{100\%}$ i $C_{30\%}$ manja je od 20%. To znači da koloidna otopina s koncentracijom katalizatora $C_{30\%} = 3.8$ mg/L može biti korištena u fotokatalitičkoj degradaciji MB sa skoro istom efikasnošću kao kad se koristi koncentracija $C_{100\%} = 12.6$ mg/L, što je u praktičnim primjenama korisno zbog uštede materijala i energije u proizvodnji katalizatora, a smanjena je i mogućnost aglomeracije ZnO nanočestica.

Kako bi se odredio efekt početne koncentracije bojila na efikasnost fotodegradacije, u Tablici 5 prikazana je usporedba fotodegradacijskih konstanti za $C_{100\%}$ i $C_{30\%}$ na različitim početnim koncentracijama bojila. Očito je da se sa povećanjem početne koncentracije bojila smanjuje fotodegradacijska konstanta. Takva relacija je dobivena i u [206, 209, 210] gdje je objašnjena s nekoliko mogućih uzroka. Prvi uzrok je apsorpcija UV svjetla na molekulama bojila (slobodnim ili onima koje prianjaju na površinu katalizatora) i produktima nastalim njihovom degradacijom, što znači da je s povećanjem koncentracije bojila manje UV svjetla dostupno za pobuđivanje parova elektron/šupljina u fotokatalitičkom materijalu. Očekuje se da je taj efekt jači u slučaju MB, jer on u većoj mjeri absorbira UV svjetlo nego RB i vjerojatno je to razlog zašto je omjer $k_{DR}(A_0=0.5)/k_{DR}(A_0=2)$ (Tablica 5) veći za MB nego za RB za obje prikazane koncentracije ZnO ($C_{100\%}$ i $C_{30\%}$). Nadalje, prevelika prekrivenost površine katalizatora molekulama bojila može značajno smanjiti brzinu fotodegradacije tih molekula zbog blokiranja upadnog UV svjetla na katalizator što onemogućava proizvodnju dovoljne količine reaktivnih radikala potrebne za njihovu brzu razgradnju. To smanjuje efektivnu površinu katalizatora zbog čega se smanjuje fotodegradacijska konstanta. Zatim, reaktivni

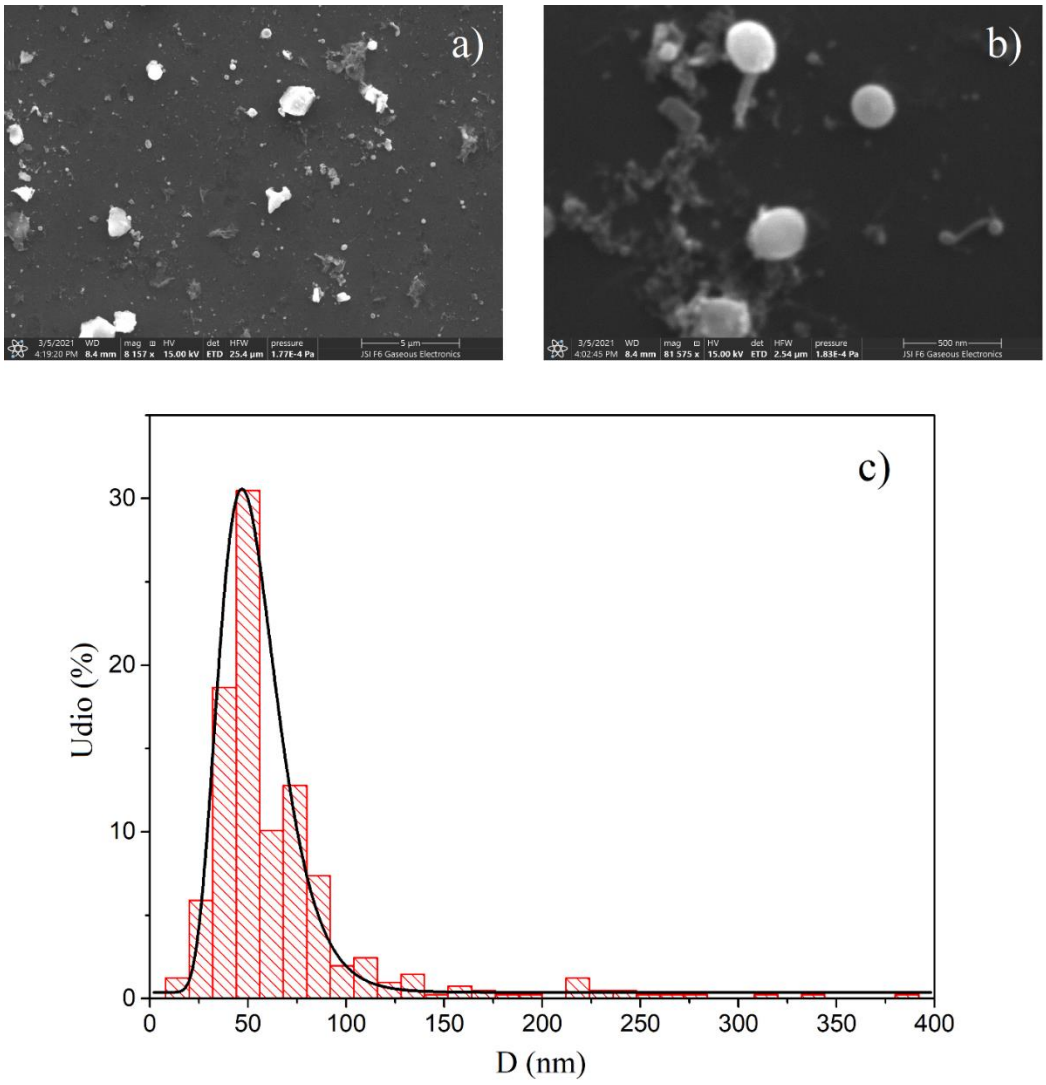
radikali interagiraju i sa degradacijskim produktima bojila pa ih je manje dostupno za degradaciju samog bojila, što je također uzrok pojave da je fotodegradacijska konstanta manja na većim početnim koncentracijama bojila. Taj efekt je dodatno pojačan činjenicom da je koncentracija degradacijskih produkata najveća upravo u blizini površine fotokatalitičkog materijala gdje reaktivni radikali stupaju u reakcije.

Tablica 5: Fotodegradacijske konstante (k_{DR}) i omjer $k_{DR}(A_0=0.5)/k_{DR}(A_0=2)$ raspada MB i RB za različite početne koncentracije bojila i koncentracije katalizatora $C_{100\%}$ i $C_{30\%}$

Veličina	***C*100%**		***C*30%**	
A_0	DR (MB) /min^{-1}	DR (RB) /min^{-1}	DR (MB) /min^{-1}	DR (RB) /min^{-1}
2	0.056	0.043	0.046	0.024
1	0.081	0.051	0.064	0.030
0.5	0.098	0.054	0.082	0.034
DR(A_0 = 0.5)/DR (A_0 = 2)	1.75	1.26	1.78	1.42

5.4. Fotokatalitička aktivnost laserski sintetiziranih ZnO nanočestica dopiranih srebrom

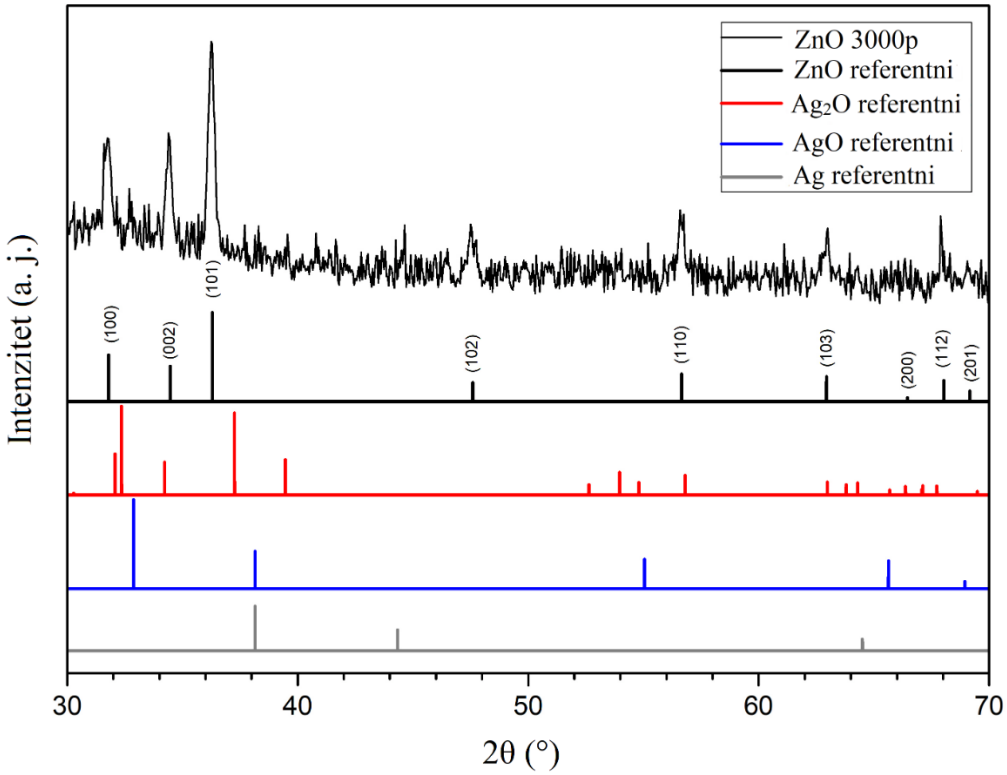
Laserskom ablacija je vršena u vodi na ZnO meti. SEM slike svih uzoraka pokazuju da je ona rezultirala sintezom koloidnih čestica raznolikih veličina i oblika. Na Slici 55 pokazani su primjeri SEM snimki za dvije različite skale i za slučajeve u kojima je za depoziciju srebra u PLD korišteno 1000 pulseva (Slika 55a) i 500 pulseva (Slika 55b). Na Slici 55a vidi se da prevladavaju sferne nanočestice, ali vidljive su i mikročestice u obliku krhotina nepravilnog oblika. Te krhotine su vjerojatno ZnO materijal koji nije sintetiziran u procesima koji se pojavljuju tijekom hlađenja ablacijskog oblaka, nego je nastao otkidanjem od površine ablacijske mete tijekom interakcije s laserskom zrakom. Na Slici 55b jasno se vidi nekoliko sfernih nanočestica veličine dijametra oko 100 nm, ali također je prisutan i aglomerirani materijal koji sadrži brojne manje nanočestice i nanožice. Distribucija sintetiziranih čestica po veličini napravljena je analizom desetak SEM slika kakve su prikazane na Slikama 55a i 55b, a prikazana je na Slici 55c. Na istoj slici je prikazana i LogNormal funkcija koja je dobra prilagodba dobivene distribucije, a dijametar na kojoj ona postiže maksimum je (47 ± 2) nm.



Slika 55: SEM slike koloidnih čestica iz laserski sintetiziranih otopina za a) 1000 pulseva i b) 500 pulseva korištenih za depoziciju srebra na ZnO supstrat u PLD; c) Distribucija po veličini iz SEM

Na Slici 56 prikazan je XRD spektar koloidnih nanočestica (uzorak u kojem je 3000 pulseva u PLD korišteno za depoziciju srebra) i referentni XRD spektralni vrhovi za ZnO (JCPDS 36-1451), Ag (JCPDS 04-0783), AgO (JCPDS 43-1038) i Ag_2O (JCPDS 76-1393). Većina vidljivih Braggovih vrhova u spektru (31.75° - 100, 34.45° - 002, 36.2° - 101, 47.6° - 102, 56.55° - 110, 62.85° - 103, 68° - 112 i 69.1° - 201) odgovara ZnO vurcitnoj kristalnoj strukturi, što se vidi iz usporedbe s referentnim ZnO spektrom, pa na tu strukturu otpada i većina ablatiranog materijala. Prisutnost svih glavnih ZnO difrakcijskih vrhova ukazuje na to da su ZnO kristaliti u filmu proizvoljno orijentirani. Vrh niskog intenziteta na 32.75° vjerojatno se može pripisati odgovarajućem vrhu u AgO referentnom spektru. Vrhovi za čisto srebro nisu vidljivi, iz čega se može zaključiti da srebra u koloidnoj otopini nema u obliku čistih

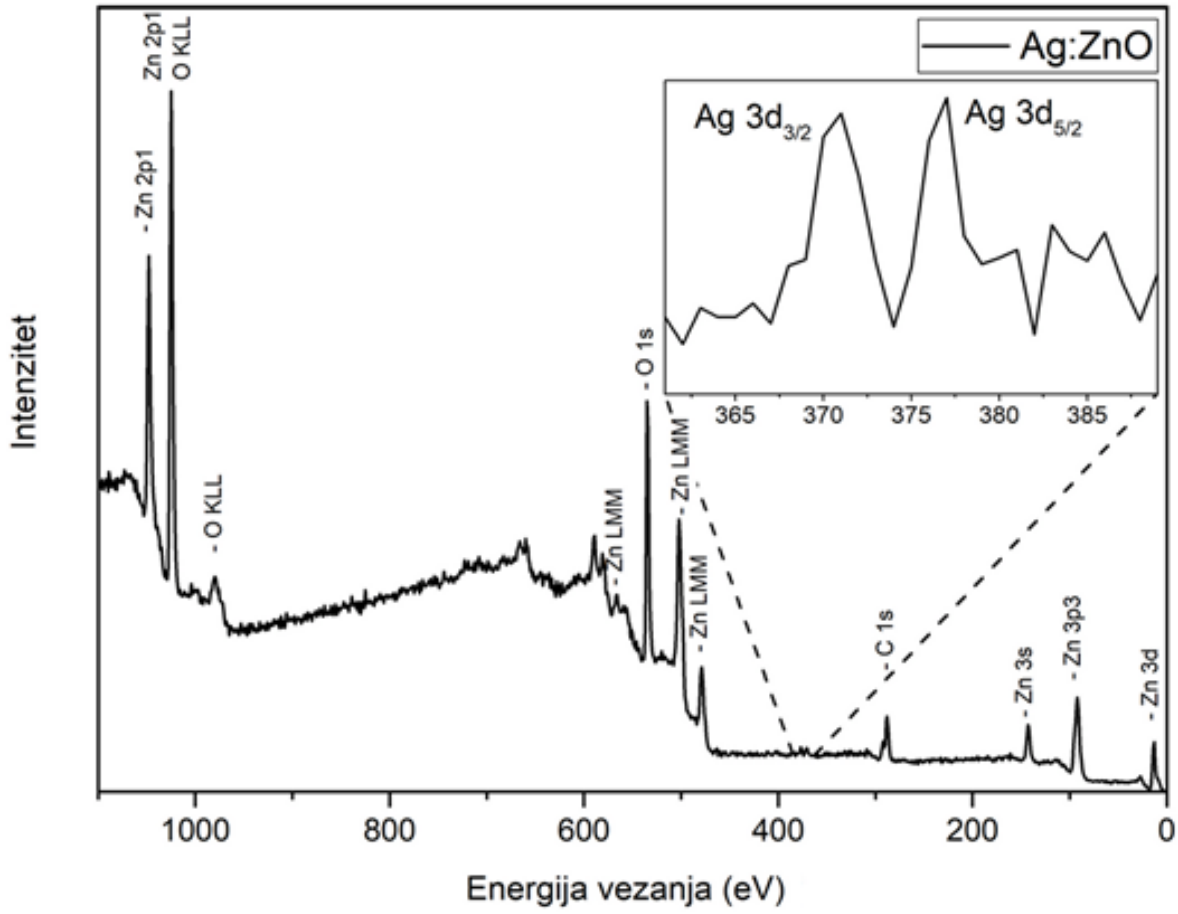
nanočestica srebra ili srebrnih kristalita, nego su atomi srebra dobro inkorporirani u ZnO kristalnu rešektu. Budući da je za XRD analizu odabran uzorak u kojem je korišten najveći broj pulseva za depoziciju srebra u PLD (3000p) i jer je to jedini parametar u sintezi koji se razlikuje u odnosu na sintezu drugih uzoraka, slijedi da se i za druge uzorke također može očekivati da u njima prevladava ZnO vurcitna kristalna struktura s nekim udjelom srebra inkorporiranim u ZnO kristalnu rešetku.



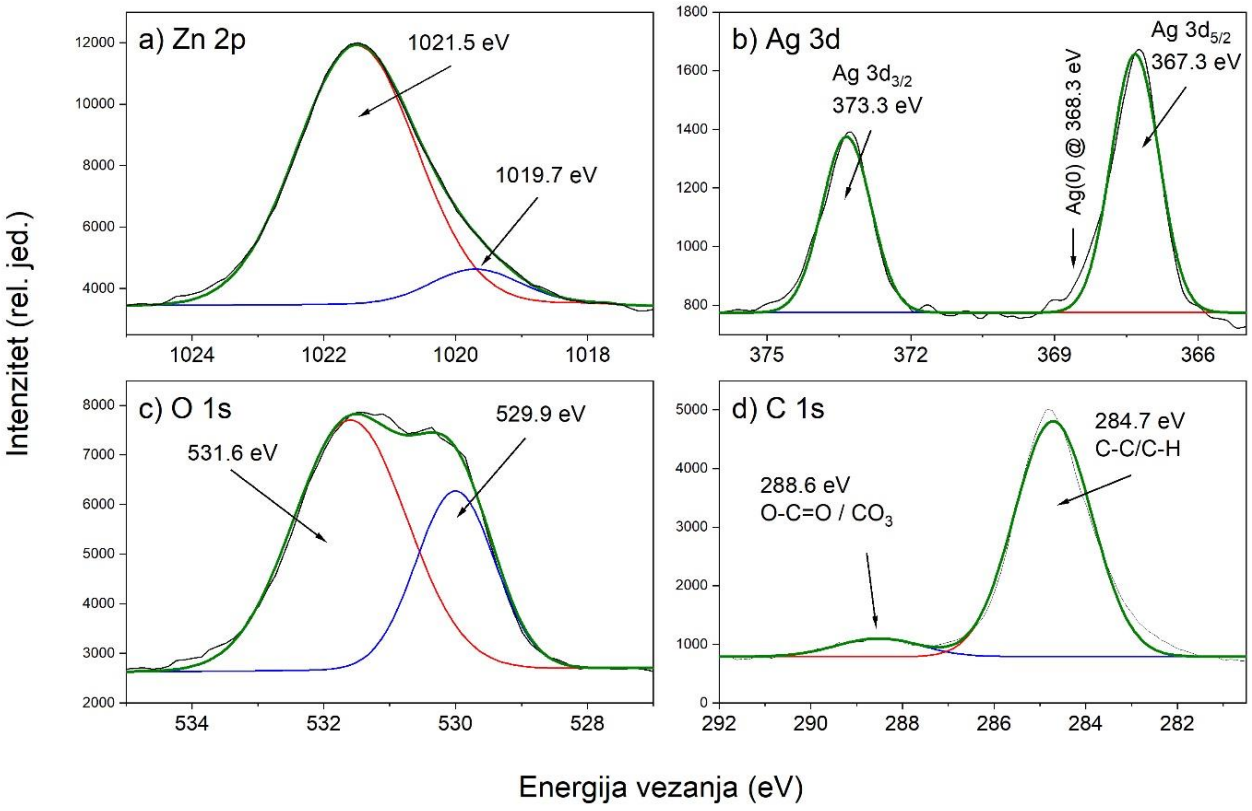
Slika 56: XRD spektar ZnO nanočestica dopiranih srebrom (3000 pulseva korišteno za depoziciju srebra u PLD) i referentni XRD spektralni vrhovi za ZnO, Ag, AgO i Ag_2O

Na Slici 57 prikazan je XPS spektar ZnO nanočestica dopiranih srebrom za uzorak u kojem je 3000 pulseva korišteno za depoziciju srebra u PLD. U njemu je vidljiva prisutnost karakterističnih vrhova za cink (Zn 2p, Zn 3s, Zn 3p, Zn 3d i Augerovi vrhovi Zn LMM), kisik (O 1s i Augerovi vrhovi O KLL), srebro (Ag 3d) i ugljik (C 1s). Pripadni visokorezolucijski XPS spektri prikazani su na Slici 58, za vrhove a) Zn $2p_{3/2}$, b) Ag 3d, c) O 1s i d) C 1s. Dekonvolucijom Zn $2p_{3/2}$ vrha (Slika 58a) dobiva se da dominira gaussijan s maksimumom na 1021.5 eV koji odgovara Zn^{2+} stanjima u ZnO kristalnoj rešetci [211], dok je porijeklo vrha na 1019.7 eV nejasno, ali njegov doprinos je vrlo mali. Od Ag 3d stanja (Slika 58b) prisutni su Ag $3d_{5/2}$ vrh na 367.3 eV i Ag $3d_{3/2}$ vrh na 373.3 eV koji su vjerojatno povezani s Ag-O vezama, jer isti vrhovi su karakteristični za Ag_2O [212]. Za čisto metalno srebro očekivane vrijednosti

Ag 3d stanja su 368.3 eV za Ag $3d_{5/2}$ i 374.3 eV za Ag $3d_{5/2}$ [213], a njihova odsutnost znači da se srebro ne javlja u formi samostalnih Ag nanočestica već je inkorporirano u ZnO. Dekonvolucijom O 1s (Slika 58c) vrha dobije se gaussijan s maksimumom na 529.9 eV koji dolazi od kisika u kristalnoj rešetci ZnO i gaussijan s maksimumom na 531.6 eV koji se može pripisati kisiku u hidroksilnim (O-H) vezama [211]. Dekonvolucijom C 1s stanja (Slika 58d) dobije se da doprinose dva gaussijana, s maksimumom na 288.6 eV koji se može pripisati C=O vezama, i s maksimumom na 284.7 eV koji se može pripisati C-C vezama [214]. Ugljik je prisutan kao nečistoća na snimanom uzorku.

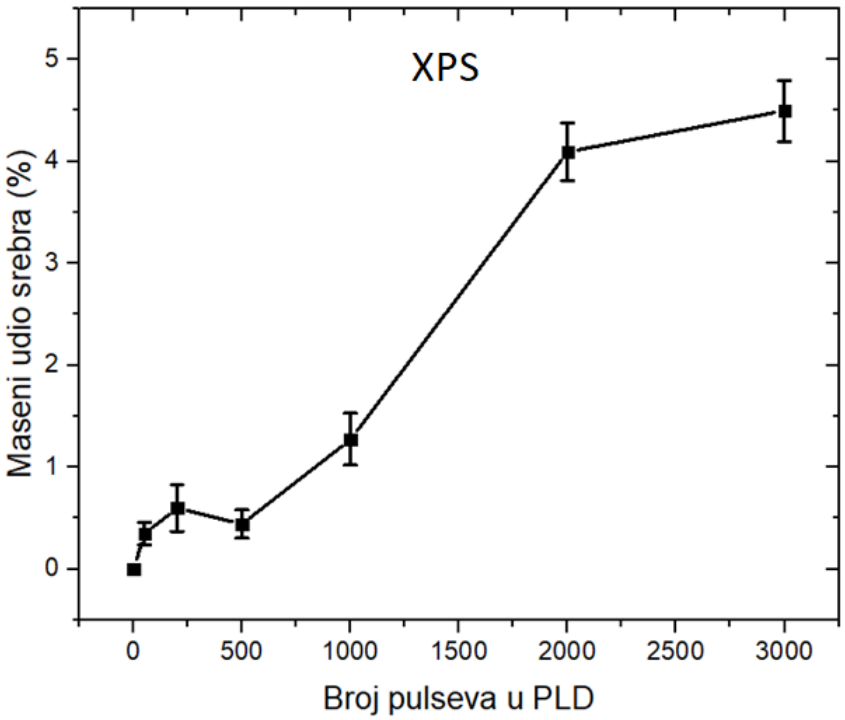


Slika 57: XPS spektar ZnO nanočestica dopiranih srebrom (3000 pulseva korišteno za depoziciju srebra u PLD)



Slika 58: Visokorezolucijski spektri ZnO nanočestica dopiranih srebrom (3000 pulseva korišteno za depoziciju srebra u PLD) i prilagodbe za a) Zn $2p_{3/2}$, b) Ag 3d, c) O 1s i d) C 1s

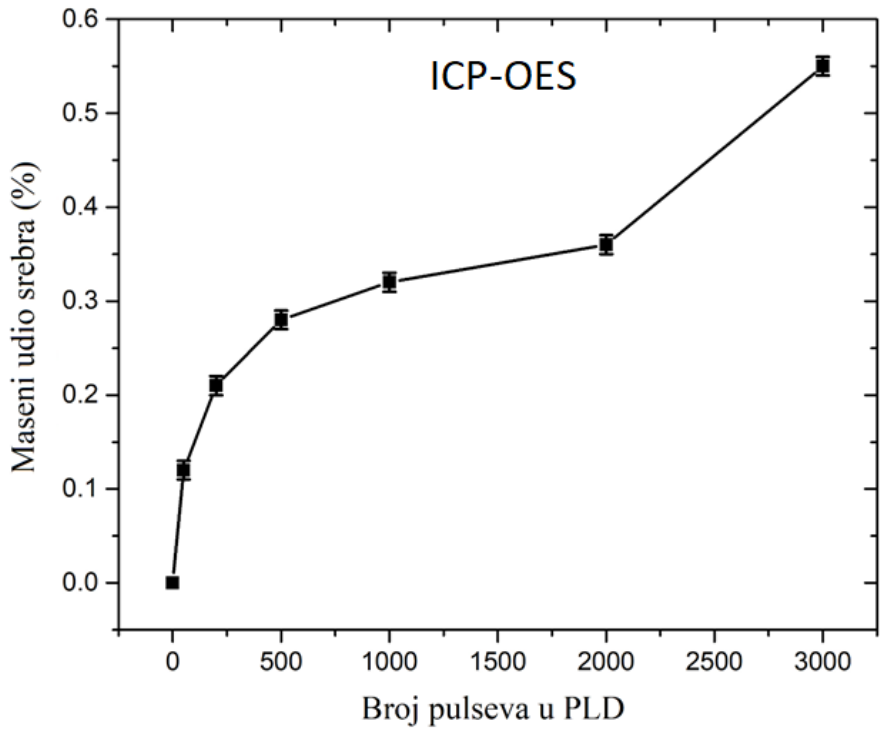
Iz XPS su izračunati atomski udjeli za svaki element vidljiv u spektru (Zn, O, Ag i C). Iz njih se, nakon oduzimanja doprinosa nečistoća, mogu izračunati maseni udjeli Ag atoma u ZnO nanočesticama, ali dobivene vrijednosti se odnose samo na područje u nanočesticama koje je snimano XPS-om, odnosno do dubine 5 nm u materijalu. Na Slici 59 prikazana je ovisnost masenog udjela srebra u nanočesticama ZnO (izračunato iz XPS podataka) u ovisnosti o broju pulseva korištenih za depoziciju srebra u PLD. Vidi se da udio srebra u ZnO raste s brojem pulseva u PLD, do maksimalne vrijednosti 4.5% za 3000 pulseva.



Slika 59: Maseni udio srebra u ZnO nanočesticama dopiranim srebrom u ovisnosti o broju pulseva korištenih za depoziciju srebra u PLD, izračunato preko XPS

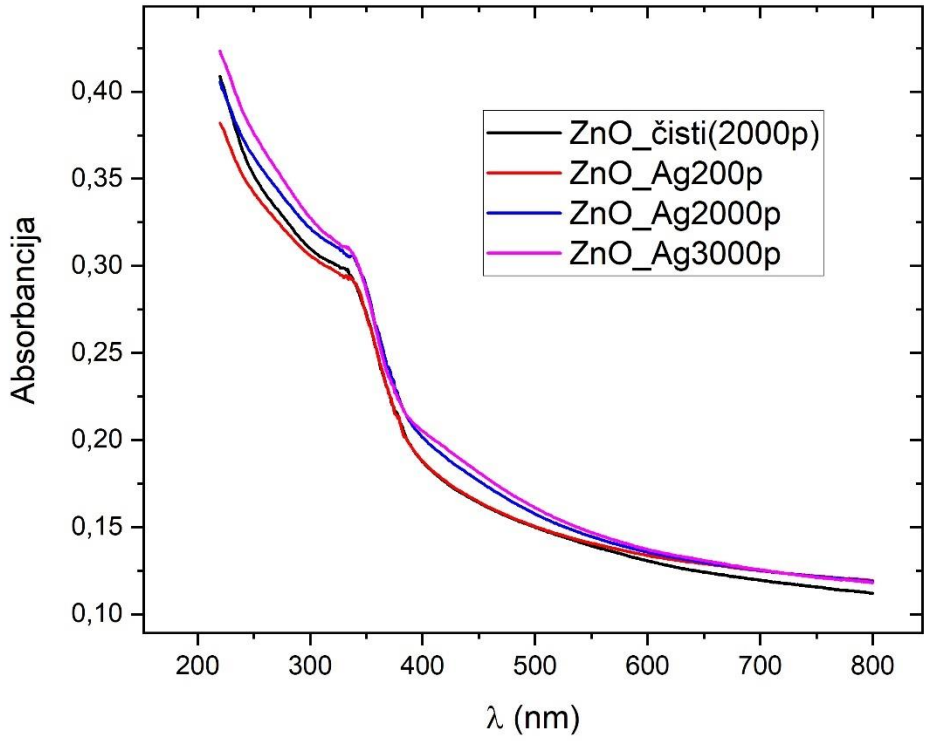
Iz ICP-OES mjerenja dobiveno je da je masena koncentracija cinka u svakoj koloidnoj otopini približno jednaka i ima vrijednost 80 ± 3 mg/L. Pod pretpostavkom da je većina koloidnog materijala u sintetiziranim otopinama ZnO (dopiran srebrom), može se izračunati masena koncentracija ZnO i ona iznosi 101 ± 3 mg/L. Maseni udio srebra u koloidnim nanočesticama je (osim preko XPS kao na Slici 59) procijenjen i preko rezultata dobivenim iz ICP-OES mjerenja, pod pretpostavkom da je većina Ag atoma inkorporirana u ZnO, a da je ta pretpostavka zadovoljena zaključeno iz XRD i XPS mjerenja. Na Slici 60 prikazan je na taj način izračunat maseni udio srebra u ZnO nanočesticama za svaki broj pulseva korišten za depoziciju Ag u PLD. Može se uočiti da su maseni udjeli srebra izračunati pomoću ICP-OES (Slika 60) puno manji nego oni dobiveni iz XPS (Slika 59). Tako za uzorak u kojem je 3000 pulseva korišteno za depoziciju srebra u PLD maseni udio srebra dobiven preko XPS iznosi 4.5%, a preko ICP-OES iznosi 0.55%, dakle 8 puta manje. ICP-OES mjerenje je sigurno preciznije jer je u njega uključen sav koloidni materijal iz otopine, dok XPS snima samo do 5 nm dubine i to na pojedinim točkama na uzorku gdje je izvršeno mjerenje. Zato se može zaključiti da je srebro u dobivenim dopiranim nanočesticama ZnO puno više koncentrirano u blizini njihove površine nego u njihovoj unutrašnjosti.

Na Slici 60 vidi se i da je porast masenog udjela srebra sa brojem pulseva sporiji za veći broj pulseva u PLD. Takva ovisnost je vjerojatno povezana sa ovisnošću broja deponiranih Ag atoma na ZnO supstrat o broju pulseva u PLD. Nekoliko je mogućih objašnjenja za tu relaciju. Prvo, upadni Ag atomi iz oblaka plazme formiranog tijekom ablacije u PLD mogu imati dovoljno veliku energiju da potaknu izbacivanje drugih Ag atoma koji su već deponirani na ZnO supstrat. Drugo, Ag ioni su pozitivno nabijeni pa postoji velika vjerojatnost da je deponirani Ag film također pozitivno nabijen budući da se ZnO supstrat nalazi na električki neizoliranom postolju. Zato bi Ag ioni mogli biti električki odbijeni od Ag filma i očekivano je da to odbijanje bude veće kad je više Ag atoma već prisutno u filmu pa bi se zbog toga brzina depozicije smanjivala s povećanjem broja pulseva u PLD. Treće, s povećanjem broja pulseva u PLD, prosječan broj laserskih pulseva koji pogodi istu poziciju na Ag meti također raste. To znači da se uvjeti fokusiranja s vremenom ozračivanja pogoršavaju, pa se energija pulsa raspodjeljuje na veću površinu Ag mete. Zbog toga se smanjuje prosječna energija atoma u plazmi, što znači da manje Ag atoma ima dovoljnu energiju potrebnu za uspješnu depoziciju na ZnO supstrat.



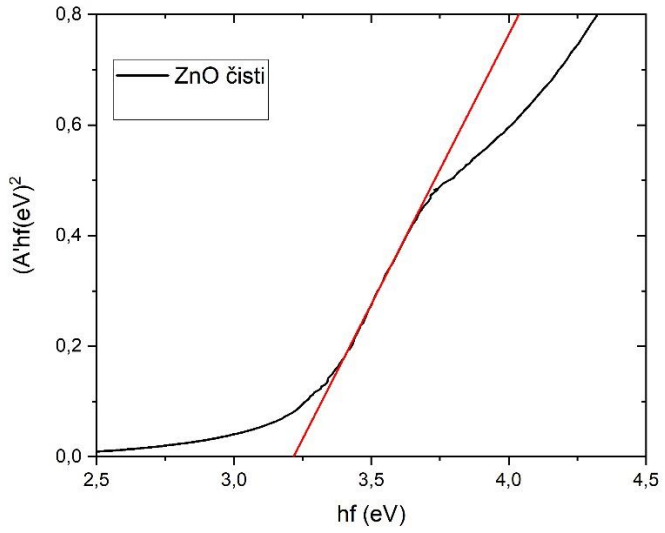
Slika 60: Maseni udio srebra u ZnO nanočesticama dopiranim srebrom u ovisnosti o broju pulseva korištenih za depoziciju srebra u PLD, izračunato preko ICP-OES

Na Slici 61 prikazana su fotoapsorpcijska mjerenja na koloidnim otopinama čistih ZnO nanočestica i ZnO nanočestica dopiranih srebrom u kojima je za depoziciju srebra u PLD korišteno 200, 2000 i 3000 pulseva. Iz sličnosti između apsorpcijskih intenziteta u različitim koloidnim otopinama i činjenice da su u njima masene koncentracije ZnO približno jednake (iz ICP-OES), može se zaključiti da nema velike razlike između distribucija po veličini ZnO nanočestica u različitim sintetiziranim koloidnim otopinama. Zato je glavna razlika između njih drugačiji udio srebra u ZnO nanočesticama, što je posebno važno za njihovu primjenu kao katalizatora u fotokatalitičkoj degradaciji okolnih kemikalija. U području valnih duljina 350 – 600 nm vidi se da konveksnost fotoapsorpcijske krivulje pada s porastom broja pulseva za depoziciju srebra u PLD. Nadalje, vrijednosti absorbancije u području 350 – 600 nm i UV području su nešto veće kad je u PLD korišten veći broj pulseva. Ta opažanja mogu se objasniti utjecajem prisutnosti srebra, čija apsorpcija je najveća u tim područjima valnih duljina [27]. Metalni vrh srebra s maksimumom na oko 400 nm nije jasno vidljiv i to je još jedan pokazatelj da je srebro inkorporirano u ZnO kristalnu rešetku.



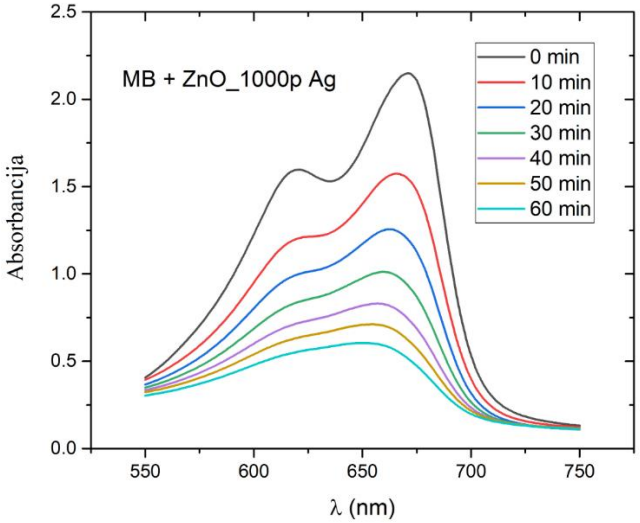
Slika 61: Fotoapsorpcijski spektar koloidnih otopina sintetiziranih laserskom ablacijom u vodi na čistoj ZnO meti i ZnO metama prekrivenim slojem srebra sa 200, 2000 i 3000 pulseva korištenih u PLD

Fotoapsorpcijska mjerenja napravljena na sintetiziranim koloidnim otopinama ZnO nanočestica dopiranim srebrom (kakva su prikazana na Slici 58) korištena su za računanje širine zabranjenog pojasa Taucovom metodom. Taucov graf za otopinu čistih ZnO nanočestica, kojim se računa širina direktnog zabranjenog pojasa, prikazan je na Slici 62. Direktan zabranjeni pojas čistog ZnO iznosi 3.23 ± 0.03 eV. Ista metoda je primijenjena za sve ostale otopine, u kojima je korišten različit broj pulseva za depoziciju srebra u PLD. Sve izračunate zabranjene zone su u rasponu 3.23 ± 0.08 eV, što je nešto manje od očekivane vrijednosti za ZnO (3.37 eV). Može se zaključiti da dopiranje srebrom nije utjecalo na širinu zabranjene zone ZnO nanočestica.



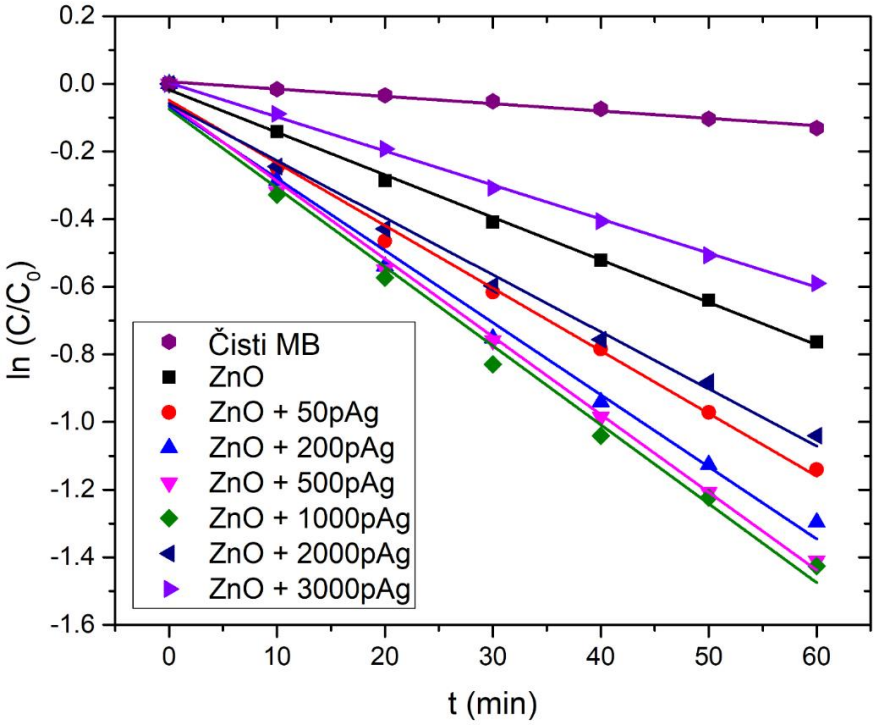
Slika 62: Taucov graf za izračun direktne energije zabranjenog pojasa koloidne otopine čistih ZnO nanočestica

Kako bi se izmjerila fotokatalitička aktivnost ZnO nanočestica dopiranih srebrom, promatrana je fotodegradacija MB tijekom sat vremena ozračivanja UV zračenjem svakih 10 minuta za svaki uzorak. Na Slici 63 prikazan je primjer fotoapsorpcijskih mjerenja za fotodegradaciju MB tijekom ozračivanja za uzorak u kojem je u PLD korišteno 1000 pulseva, što odgovara udjelu srebra od 0.32% (iz ICP-OES). Vidi se da se fotoapsorpcijski maksimum smanjio s 2.15 na 0.60 u 60 minuta ozračivanja, što ukazuje na jaku fotokatalitičku aktivnost ZnO nanočestica dopiranih srebrom.



Slika 63: Fotokatalitička degradacija MB u u prisutnosti laserski sintetiziranih ZnO nanočestica dopiranih srebrom (1000 pulseva u PLD) pod UV zračenjem

Fotodegradacijske konstante (k_{DR}) su izračunate na isti način kao u poglavljima 5.2 i 5.3, uz pretpostavku psedu-prvog reakcijskog modela, što znači da njihova vrijednost odgovara nagibu pravca dobivenog prilagodbom grafa ovisnosti $\ln(C/C_0)$ u vremenu t za pojedini ozračivani uzorak. Grafovi $\ln (C/C_0)$ u ovisnosti o vremenu t prikazani su na Slici 64 za svaku ozračivanu koloidnu otopinu MB u prisutnosti ZnO nanočestica s različitim udjelima srebra.



Slika 64: $\ln(C/C_0)$ u ovisnosti o vremenu za fotokatalitičku degradaciju MB u različitim koloidnim otopinama ZnO nanočestica dopiranih srebrom pod UV zračenjem

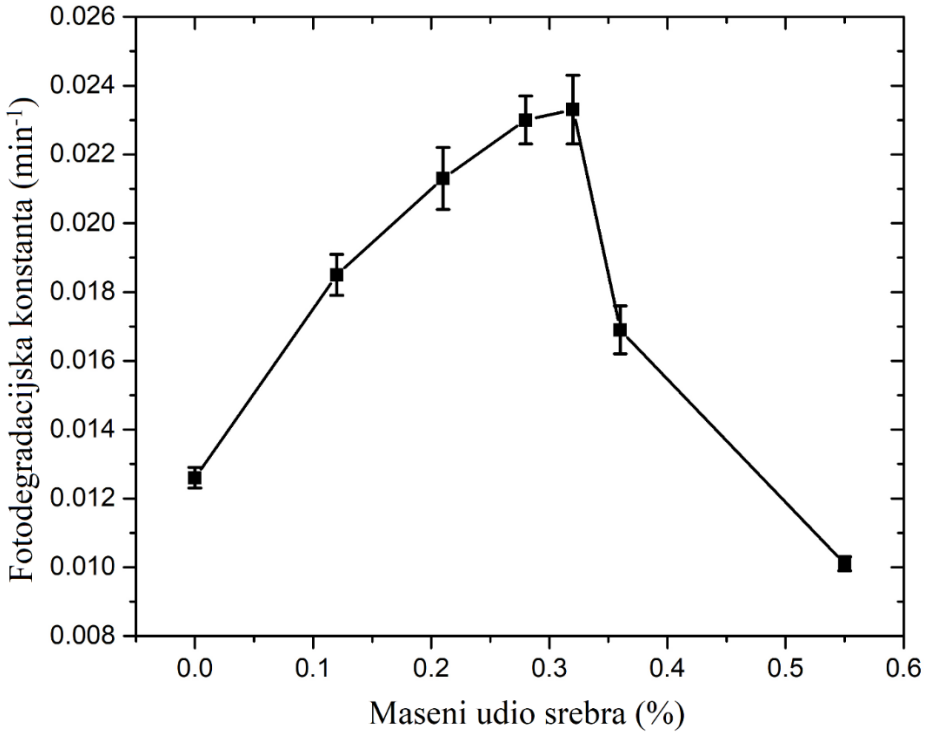
U Tablici 6 navedene su izračunate vrijednosti svih fotodegradacijskih konstanti i vremena poluraspada u ovisnosti o masenom udjelu srebra (izračunatog iz ICP-OES) za sve koloidne otopine ZnO nanočestica.

Tablica 6: Fotodegradacijske konstante i vremena poluraspada za MB, izvedeni preko pseudo-prvog reakcijskog modela za različite masene udjele srebra u ZnO

Otopina	Maseni udio srebra (ICP-OES) / %	k_{DR} / min^{-1}	$t_{1/2}$ / min
Čisti MB	/	0.00217	319.4
ZnO	0	0.0126	55.0
ZnO_50Ag	0.12	0.0185	37.5
ZnO_200Ag	0.21	0.0213	32.5
ZnO_500Ag	0.28	0.0230	30.1
ZnO_1000Ag	0.32	0.0233	29.7
ZnO_2000Ag	0.36	0.0169	41.0
ZnO_3000Ag	0.55	0.0101	68.6

Na Slici 65 prikazana je ovisnost fotodegradacijske konstante o masenom udjelu srebra u ZnO nanočesticama (izračunat iz ICP-OES). Fotodegradacijska konstanta otopine čistog ZnO je 0.0126 min^{-1}. S uvođenjem Ag dopanta i s povećanjem njegove masene koncentracije u nanočesticama, fotodegradacijska konstanta raste i postiže maksimalnu vrijednost 0.0233 min^{-1} na 0.32 Ag wt% (1000 p u PLD), što je skoro isto kao 0.230 min^{-1} dobiveno na 0.28% Ag wt% (500 p u PLD). Za veće koncentracije Ag (2000 i 3000 p u PLD) fotodegradacijska konstanta pada i postiže vrijednost 0.0101 min^{-1} za 0.55 Ag wt% (3000 p u PLD), što je manje od fotodegradacijske konstante čistih nanočestica ZnO. Postojanje optimalnog udjela Ag dopanta za maksimizaciju fotokatalitičke aktivnosti uočeno je u brojnim radovima [170, 215-219] i on najčešće ima vrijednost od 0.5 wt% do 2.5 wt%. Rast fotodegradacijske konstante s porastom udjela Ag u ZnO nanočesticama može biti objašnjen pomoću različitih utjecaja dopiranja srebrom povoljnih za fotokatalizu, detaljno opisanih u poglavlju 3.3., poput pojačanog razdvajanja naboja, plazmonskih oscilacija i smanjene rekombinacije zbog uvedenih unutarpojasnih Ag energijskih nivoa. Ipak, među njima nije efekt smanjenja širine zabranjene zone, što je vidljivo iz Slike 62b. Smanjenje fotodegradacijske konstante na masenim udjelima srebra većim od optimalnog može biti uzrokovano s nekoliko efekata također opisanih u

poglavlju 3.3. Na primjer, defekti uvedeni u ZnO kristalnu rešetku zbog prisutnosti srebra mogu djelovati kao rekombinacijski centri i smanjiti vrijeme života elektrona i šupljina [184], smanjena je dostupna površina za upad UV zračenja i smanjena adsorpcija MB zbog prisutnosti Ag na površini ZnO [188]. Kao što je zaključeno iz usporedbe udjela srebra izračunatog preko ICP-OES i XPS, Ag atomi su vjerojatno dominantno pozicionirani blizu površine ZnO nanočestica, pa je njihov utjecaj na sve spomenute efekte, bilo povoljne bilo negativne za fotokatalizu, veći nego u slučaju homogenog dopiranja. Razlog tome je što se i ozračivanje svjetlom i fotokatalitičke reakcije događaju upravo na površini katalizatora. To je vjerojatno i razlog zašto je optimalni maseni udio srebra za maksimizaciju fotokatalitičke aktivnosti, izračunat iz ICP-OES koji uzima u obzir cijeli volumen katalitičkog materijala, relativno mali (0.32 wt%). Veliki pad fotodegradacijske konstante s 0.0233 min^{-1} na 0.0169 min^{-1} do kojeg je došlo s vrlo malim povećanjem masenog udjela srebra (0.32% na 0.36%) može se objasniti upravo činjenicom da je kod površine ZnO istovremeno došlo do puno značajnijeg povećanja masenog udjela srebra, s 1.3% na 4.1%.



Slika 65: Ovisnost fotodegradacijske konstante o masenom udjelu srebra (izračunat preko ICP-OES) u ZnO nanočesticama dopiranim srebrom

Zanimljivo je usporediti dobivene rezultate s onima iz slični radova: [215], [220] i [185]. U [215] je proučavana fotokatalitičnost nanostrukturiranog ZnO filma dopiranog srebrom, sintetiziranog sol-gel metodom, za degradaciju MB pod UV zračenjem. U njemu je izmjeren optimalni maseni udio Ag dopanta 0.5%, sa fotodegradacijskom konstantom 1.6 puta većom (0.039 min^{-1}) kad se usporedi sa slučajem čistog ZnO filma (0.024 min^{-1}). To je nešto manje poboljšanje od onog postignutog u našem radu (1.85 puta veći k_{DR}) kad se usporedi slučaj s optimalnim udjelom Ag i čisti ZnO. U [215] energija zabranjenog pojasa je skoro ista za ta dva slučaja (3.27 eV za čisti ZnO i 3.26 za 0.5% wt Ag dopirani ZnO film), a to je dobiveno i u ovom istraživanju. U [220] su ZnO nanočestice dopirane srebrom sintetizirane kombinacijom precipitacijske metode i HILF („hybrid induction and laser heating“) tehnike i njihova fotokatalitička aktivnost je analizirana za raspad MB pod UV zračenjem. Najveća fotodegradacijska konstanta (0.126 min^{-1} – 85% u 15 min) je postignuta za Ag/Zn omjer 2%, što odgovara masenom udjelu srebra 2.5 wt%. Ona je oko 5 puta veća nego za čiste ZnO nanočestice (0.024 min^{-1} – 30% in 15 min). U [185] ZnO nanočestice dopirane srebrom su sintetizirane precipitacijskom metodom i u njihovoj prisutnosti je ispitivana fotodegradacija bojila Brillian Green pod UV zračenjem. Optimalna fotokatalitička aktivnost (0.031 min^{-1}) je dobivena za težinski udio srebra 2% i ona je 2.6 puta bolja nego za čiste ZnO nanočestice (0.012 min^{-1}). Ovdje je primjećeno i jako smanjenje energija zabranjenog pojasa, od 3.09 eV za čisti ZnO na 2.79 eV kod udjela srebra 2 wt%. Iako je optimalno dopiranje srebrom u radovima [220] i [185] dovelo do povećanja fotodegradacijske konstante ZnO više nego što je to slučaj u ovom istraživanju (5 i 2.6 u usporedbi s 1.85), dobro je uočiti da je u tim radovima to postignuto na puno većim masenim udjelima srebra (2.5% i 2% u usporedbi s 0.32%). Niski optimalni udio srebra koji istovremeno ima značajan utjecaj na fotokatalitičku aktivnost, kakav je dobiven u ovom istraživanju, može predstavljati prednost u fotokatalitičkim primjenama s ekonomske točke gledišta s obzirom na potrošnju srebra kao materijala.

6. ZAKLJUČAK

U poglavlju 5.1. pokazano je da su vrijednosti koncentracija laserski sintetiziranih TiO_2 nanočestica u vodi koje su izračunate iz volumena kratera preostalih na Ti meti nakon ablacije 5-35% veće od vrijednosti koncentracija dobivenih preko Beer-Lambertovog zakon koristeći absorbancije koloidnih otopina TiO_2 nanočestica i Mievu teoriju raspršenja. To znači da je potvrđeno da je metoda računanja koncentracije nanočestica sintetiziranih laserskom ablacijom, koja je u [27] testirana za metalne nanočestice srebra, uspješno prilagođena i za računanje

koncentracije TiO_2 nanočestica sintetiziranih laserskom ablacijom. Može se očekivati da se ovom metodom također mogu računati koncentracije nanočestica sintetiziranih ablacijom meta od drugih metal-oksidnih materijala. Za dobivanje točnog rezultata koncentracije nanočestica, distribucija nanočestica po veličini treba biti određena s velikom točnošću budući da ona u ovoj metodi ima veliki utjecaj na iznos izračunate vrijednosti njihove koncentracije.

U poglavlju 5.2. pokazano je da 6-satno zagrijavanje na 90° koloidne otopine amorfnih TiO_2 nanočestica dobivenim laserskom ablacijom Ti mete dovodi do njihove kristalizacije čime su nastale TiO_2 nanočestice građene od mješavine različitih kristalnih faza TiO_2 - anatasa, rutila i Magnéli faze. Njihovom strukturnom analizom ustanovljeno je da se u njima (ili barem na njihovoj površini) nalaze Ti atomi u Ti^{3+} stanju. One su pokazale puno veću fotokatalitičku aktivnost u prisutnosti UV zračenja nego amorfne (negrijane) TiO_2 nanočestice u degradaciji Methylene Blue i Rhodamine B, a odgovarajuća konstanta degradacija je veća nego kad je u istim uvjetima kao katalizator korištena ista masena koncentracija referentnih TiO_2 čestica P25. Grijane TiO_2 nanočestice su također pokazale i fotokatalitičku aktivnost u prisutnosti vidljivog zračenja u degradaciji Methylene Blue i Diazepama. Fotokatalitička aktivnost u prisutnosti vidljivog svjetla veća je nego kad se kao katalizator koristi ista masena koncentracija P25. Osim što je sama kristalizacija TiO_2 vrlo značajno doprinijela njihovoj fotokatalitičkoj aktivnosti, ona je još dodatno pojačana zbog prisutnosti Ti^{3+} stanja, a ona su također doprinijela i pojavi fotokatalitičke aktivnosti s obzirom na vidljivo zračenje. Ti^{3+} stanja na pozitivno utječu na fotokatalitičku aktivnost jer zbog njih dolazi do smanjenja širine zabranjene zone, smanjene rekombinacije elektrona i šupljina i formacije {001} kristalnih ravnina.

U poglavlju 5.3. koloidna otopina sintetizirana pulsnom laserskom ablacijom ZnO mete u kojoj dominiraju ZnO nanočestice, pokazala je jaka fotokatalitička svojstva u degradaciji Methylene Blue i Rhodamine B. Fotodegradacijska konstanta je oko 40% veća za MB nego za RB. U mjerenjima koja su provedena u ovom radu, fotokatalitička aktivnost raste s povećanjem koncentracije ZnO nanočestica i pada s povećanjem početne koncentracije bojila. U slučaju fotodegradacije MB, postignuta je saturacija fotodegradacijske konstante s porastom koncentracije katalizatora. Rast fotodegradacijske konstante s povećanjem koncentracije ZnO više je izražen kod degradacije RB nego MB. Dobiveni odnosi objašnjeni su analizom faktora koji utječu na intenzitet proizvodnje slobodnih radikala koji sudjeluju u fotokatalitičkoj degradaciji bojila. Na nju pozitivno utječe ukupna površina fotokatalitičkog materijala, ali negativan utjecaj dolazi zbog smanjenja intenziteta UV zračenja koje dolazi do te površine. Do smanjene transmisije UV zračenja u otopini dolazi zbog njegove apsorpcije na ZnO i bojilu

(pogotovo MB koji jako absorbira u UV području). Činjenica da je fotodegradacijska konstanta puno veća na manjim koncentracijama bojila vrlo je važna u primjeni pročišćavanja vode gdje su koncentracije zagađivača obično puno manje nego one korištene u ovom radu.

U poglavlju 5.4 uspješno su sintetizirane nanočestice ZnO dopirane srebrom koristeći kombinaciju laserskih metoda PLD i PLAL. Razlika u masenim udjelima srebra izračunatim preko XPS i ICP-OES upućuje na zaključak da je srebro gušće koncentrirano blizu površine nanočestica, što za posljedicu ima i to da u puno većoj mjeri utječe na fotokatalitička svojstva ZnO. Najveću fotokatalitičku aktivnost pokazale su nanočestice ZnO dopirane s 0.32 wt % srebra (ICP-OES). Na toj koncentraciji je fotodegradacijska konstanta za raspad MB pod UV zračenjem dva puta veća nego u prisutnosti čistih ZnO nanočestica, do čega dolazi zbog pozitivnih utjecaja dopiranja srebrom na fotokatalitičku aktivnost, poput smanjenja rekombinacije uzrokovanim uvođenjem energijskih nivoa u zabranjenu zonu ZnO koji djeluju kao zamke za nosioce naboja. Dopiranje srebrom nije imalo utjecaja na širinu zabranjene zone ZnO. Fotodegradacijska konstanta na većim udjelima srebra naglo pada, do čega najvjerojatnije dolazi zbog utjecaja srebra koje na površini blokira upad UV zračenja i fotokatalitičke reakcije i zbog činjenice da atomi srebra usred deformacije kristalne rešetke ZnO mogu djelovati i kao rekombinacijski centri. Optimalni maseni udio srebra dobiven ovim istraživanjem manji je od uobičajenih vrijednosti iz literature (0.5 wt % - 2.5 wt %), a istovremeno ima značajan utjecaj na fotokatalitičku aktivnost ZnO nanočestica, što ukazuje na to da je postignuta vrlo dobra iskoristivost srebra kao materijala za dopiranje.

Literatura

[1] S. M. Gupta, M. Tripathi, *A Review of TiO_2 Nanoparticles*, Chinese Sci. Bull. **56**, 1639 (2011).

[2] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann, *Understanding TiO_2 photocatalysis: Mechanisms and Materials*, Chem. Rev. **114**, 9919 (2014).

[3] D. Blažeka, J. Car, N. Klobučar, A. Jurov, J. Zavašnik, A. Jagodar, E. Kovačević, N. Krstulović, *Photodegradation of Methylene Blue and Rhodamine b Using Laser-Synthesized ZnO Nanoparticles*, Materials (Basel). **13**, 1 (2020).

[4] K. Pathakoti, M. Manubolu, H. M. Hwang, *Nanotechnology Applications for Environmental Industry* (Elsevier Inc., 2018).

[5] L. Madhura, S. Singh, *A Review on the Advancements of Nanomembranes for Water Treatment*, Nanotechnol. Environ. Sci. **1**–**2**, 391 (2018).

[6] D. Beydonn, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, *Role of nanoparticles in photocatalysis,* J. Nanopart. Res. **1,** 439 (1999).

[7] R. Ameta, S. C. Ameta, *Photocatalysis: Principles and Applications,* 1st Edn., (CRC Press, 2017).

[8] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, *Mini Review on Photocatalysis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Their Solar Applications*, Nano Energy **2**, 1031 (2013).

[9] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, J. C. Juan, *Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review*, Water Res. **88**, 428 (2016).

[10] S. G. Kumar, L. G. Devi, *Review on Modified TiO_2 Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics*, J. Phys. Chem. A **115**, 13211 (2011).

[11] G. Yang, *Laser Ablation in Liquids*, 1.st Edn. (Pan Stanford Publishing, Singapore, 2012).

[12] N. Mintcheva, A. A. Aljulaih, W. Wunderlich, S. A. Kulinich, S. Iwamori, *Laser-Ablated ZnO Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity toward Organic Pollutants*, Materials **11,** 1127 (2018).

[13] M. Honda, T. Goto, T. Owashi, A. G. Rozhin, S. Yamaguchi, T. Ito, S. A. Kulinich, *ZnO Nanorods Prepared: Via Ablation of Zn with Millisecond Laser in Liquid Media*, Phys. Chem. Chem. Phys. **18,** 23628 (2016).

[14] N. Krstulović, K. Salamon, O. Budimlija, J. Kovač, J. Dasović, P. Umek, I. Capan, *Parameters Optimization for Synthesis of Al-Doped ZnO Nanoparticles by Laser Ablation in Water*, Appl. Surf. Sci. **440**, 916 (2018).

[15] T. Baati, A. Al-Kattan, M. A. Esteve, L. Njim, Y. Ryabchikov, F. Chaspoul, M. Hammami, M. Sentis, A. V. Kabashin, D. Braguer, *Ultrapure Laser-Synthesized Si-Based Nanomaterials for Biomedical Applications: In Vivo Assessment of Safety and Biodistribution*, Sci. Rep. **6**, 1 (2016).

[16] S. Iqbal, M. Fakhar-e-Alam, F. Akbar, M. Shafiq, M. Atif, N. Amin, M. Ismail, A. Hanif, W. A. Farooq, *Application of Silver Oxide Nanoparticles for the Treatment of Cancer*, J. Mol. Struct. **1189**, 203 (2019).

[17] A. Buccolieri, A. Serra, G. Giancane, D. Manno, *Colloidal Solution of Silver Nanoparticles for Label-Free Colorimetric Sensing of Ammonia in Aqueous Solutions*, Beilstein J. Nanotechnol. **9**, 499 (2018).

[18] S. E. Lohse, C. J. Murphy, *Applications of Colloidal Inorganic Nanoparticles: From Medicine to Energy*, J. Am. Chem. Soc. **134**, 15607 (2012).

[19] J. Shang, X. Gao, *Nanoparticle Counting: Towards Accurate Determination of the Molar Concentration*, Chem. Soc. Rev. **43**, 7267 (2014).

[20] V. V. Vysotskii, O. Y. Uryupina, A. V. Gusel'Nikova, V. I. Roldugin, *On the Feasibility of Determining Nanoparticle Concentration by the Dynamic Light Scattering Method*, Colloid J. **71**, 739 (2009).

[21] J. M. Irache, C. Durrer, G. Ponchel, D. Duchêne, *Determination of Particle Concentration in Latexes by Turbidimetry*, Int. J. Pharm. **90**, 93 (1993).

[22] L. H. Schmoll, T. M. Peters, P. T. O'Shaughnessy, *Use of a Condensation Particle Counter and an Optical Particle Counter to Assess the Number Concentration of Engineered Nanoparticles*, J. Occup. Environ. Hyg. **7**, 535 (2010).

[23] M. Tong, O. S. Brown, P. R. Stone, L. M. Cree, L. W. Chamley, *Flow Speed Alters the Apparent Size and Concentration of Particles Measured Using NanoSight Nanoparticle Tracking Analysis*, Placenta **38**, 29 (2016).

[24] L. Fréchette-Viens, M. Hadioui, K. J. Wilkinson, *Quantification of ZnO Nanoparticles and Other Zn Containing Colloids in Natural Waters Using a High Sensitivity Single Particle ICP-MS*, Talanta **200**, 156 (2019).

[25] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig, *Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra*, Anal. Chem. **79**, 4215 (2007).

[26] D. Kozak, W. Anderson, R. Vogel, M. Trau, *Advances in Resistive Pulse Sensors: Devices Bridging the Void between Molecular and Microscopic Detection*, Nano Today **6**, 531 (2011).

[27] J. Car, D. Blažeka, T. Bajan, L. Krce, I. Aviani, N. Krstulović, *A quantitative analysis of colloidal solution of metal nanoparticles produced by laser ablation in liquids,* Appl. Phys. A **127,** 838 (2021).

[28] D. Blažeka, J. Car, N. Krstulović, *Concentration Quantification of TiO_2 Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation of a Ti Target in Water,* Materials **15,** 3146 (2022).

[29] X. Liu, M. Atwater, J. Wang, Q. Huo, *Extinction Coefficient of Gold Nanoparticles with Different Sizes and Different Capping Ligands*, Colloids Surfaces B Biointerfaces **58**, 3 (2007).

[30] E. S. Thiele, R. H. French, *Light-Scattering Properties of Representative, Morphological Rutile Titania Particles Studied Using a Finite-Element Method*, J. Am. Ceram. Soc. **81**, 469 (2005).

[31] T. A. Egerton, *Uv-Absorption-the Primary Process in Photocatalysis and Some Practical Consequences*, Molecules **19**, 18192 (2014).

[32] W. Krengvirat, S. Sreekantan, A. F. Mohd Noor, N. Negishi, G. Kawamura, H. Muto, A. Matsuda, *Low-Temperature Crystallization of TiO2 Nanotube Arrays via Hot Water Treatment and Their Photocatalytic Properties under Visible-Light Irradiation*, Mater. Chem. Phys. **137**, 991 (2013).

[33] A. Lamberti, A. Chiodoni, N. Shahzad, S. Bianco, M. Quaglio, C. F. Pirri, *Ultrafast Room-Temperature Crystallization of TiO2 Nanotubes Exploiting Water-Vapor Treatment*, Sci. Rep. **5**, 1 (2015).

[34] C. Larue, H. Khodja, N. Herlin-Boime, F. Brisset, A. M. Flank, B. Fayard, S. Chaillou, M. Carrière, *Investigation of Titanium Dioxide Nanoparticles Toxicity and Uptake by Plants*, J. Phys. Conf. Ser. **304**, (2011).

[35] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diazepam#section=Kovats-Retention-Index, 02.11.2021.

[36] N. Klobučar, *Laserska sinteza dvokomponentnih nanočestica u tekućinama za primjene u fotokatalizi,* Diplomski rad (Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek), urn:nbn:hr:217:406856 (2020).

[37] M. S. Satya Bharati, B. Chandu, S. V. Rao, *Explosives Sensing Using Ag-Cu Alloy Nanoparticles Synthesized by Femtosecond Laser Ablation and Irradiation*, RSC Adv. **9**, 1517 (2019).

[38] I. Lee, S. W. Han, K. Kim, *Production of Au–Ag Alloy Nanoparticles by Laser Ablation of Bulk Alloys*, Chem. Commun. **1**, 1782 (2001).

[39] V. Amendola, S. Scaramuzza, F. Carraro, E. Cattaruzza, *Formation of Alloy Nanoparticles by Laser Ablation of Au/Fe Multilayer Films in Liquid Environment*, J. Colloid Interface Sci. **489**, 18 (2017).

[40] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications - Led Growth of Functional Materials,* 1st Edn. (John Wiley & Sons, Inc. 2007).

[41] J. Fröhlingsdorf, W. Zander, B. Stritzker, *Direct Preparation of High-Tc-Superconducting Films by Laser Ablation*, Solid State Commun. **67**, 965 (1988).

[42] J. Musiol, M. Luetke, M. Schweier, J. Hatwig, A. Wetzig, E. Beyer, M. F. Zaeh, *Combining Remote Ablation Cutting and Remote Welding: Opportunities and Application Areas*, High Power Laser Mater. Process. Lasers, Beam Deliv. Diagnostics, Appl. **8239**, 82390Q (2012).

[43] M. Groenendijk, J. Meijer, *Microstructuring Using Femtosecond Pulsed Laser Ablation*, 24th Int. Congr. Appl. Lasers Electro-Optics, ICALEO 2005 - Congr. Proc. **408**, 219 (2005).

[44] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy,* 2nd Edn. (John Wiley & Sons, Ltd, 2013).

[45] A. Limbeck, P. Galler, M. Bonta, G. Bauer, W. Nischkauer, F. Vanhaecke, *Recent Advances in Quantitative LA-ICP-MS Analysis: Challenges and Solutions in the Life Sciences and Environmental Chemistry ABC Highlights: Authored by Rising Stars and Top Experts*, Anal. Bioanal. Chem. **407**, 6593 (2015).

[46] S. M. Arakelyan, V. P. Veiko, S. V. Kutrovskaya, A. O. Kucherik, A. V. Osipov, T. A. Vartanyan, T. E. Itina, *Reliable and Well-Controlled Synthesis of Noble Metal Nanoparticles by Continuous Wave Laser Ablation in Different Liquids for Deposition of Thin Films with Variable Optical Properties*, J. Nanoparticle Res. **18**, (2016).

[47] A. Fojtik, A. Henglein, Laser ablation of films and suspended particles in a solvent: formation of cluster and colloid solutions, Phys. Chem. 97, 252 (1993).

[48] M. I. Mendivil Palma, B. Krishnan, G. A. C. Rodriguez, T. K. Das Roy, D. A. Avellaneda, S. Shaji, *Synthesis and Properties of Platinum Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in Liquid*, J. Nanomater. **2016**, 1 (2016).

[49] N. G. Semaltianos, S. Logothetidis, W. Perrie, S. Romani, R. J. Potter, M. Sharp, P. French, G. Dearden, K. G. Watkins, *II-VI Semiconductor Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation*, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. **94**, 641 (2009).

[50] B. K. Pandey, A. K. Shahi, J. Shah, R. K. Kotnala, R. Gopal, *Optical and Magnetic Properties of Fe_2O_3 Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation/Fragmentation Technique in Different Liquid Media*, Appl. Surf. Sci. **289**, 462 (2014).

[51] M. Flores-Castañeda, E. C. González, I. Ruiz-Aguilar, E. Camps, M. P. Cruces, E. Pimentel, M. Camacho-López, *Preparation and Characterization of Organic Nanoparticles by Laser Ablation in Liquids Technique and Their Biological Activity*, Mater. Res. Express **6**, 105091 (2019).

[52] L. Franzel, M. F. Bertino, Z. J. Huba, E. E. Carpenter, *Synthesis of Magnetic Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation*, Appl. Surf. Sci. **261**, 332 (2012).

[53] S. Ravi-Kumar, B. Lies, X. Zhang, H. Lyu, H. Qin, *Laser Ablation of Polymers: A Review*, Polym. Int. **68**, 1391 (2019).

[54] X. Song, K. L. Xiao, X. Q. Wu, G. Wilde, M. Q. Jiang, *Nanoparticles Produced by Nanosecond Pulse Laser Ablation of a Metallic Glass in Water*, J. Non. Cryst. Solids **517**, 119 (2019).

[55] C. L. Sajti, R. Sattari, B. N. Chichkov, S. Barcikowski, *Gram Scale Synthesis of Pure Ceramic Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid*, J. Phys. Chem. C **114**, 2421 (2010).

[56] S. Shadmehr, S.M. Mahdavi, N. Taghavinia, A. Azarian, *Growth of TiO_2 nanoparticles by pulsed laser ablation (PLA) in liquid media and study of photocatalytic properties,* International Journal of Modern Physics B **22**, 3193 (2008).

[57] R. Zhou, S. Lin, H. Zong, T. Huang, F. Li, J. Pan, J. Cui, *Continuous Synthesis of Ag/TiO2 Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Activity by Pulsed Laser Ablation*, J. Nanomater. **2017**, (2017).

[58] Y. K. Kim, G. Lee, Y. Kim, H. Kang, *Enhanced Photoactivity of Stable Colloidal TiO2 Nanoparticles Prepared in Water by Nanosecond Infrared Laser Pulses*, Korean J. Chem. Eng. **34**, 1822 (2017).

[59] M. Amin, J. Tomko, J. J. Naddeo, R. Jimenez, D. M. Bubb, M. Steiner, J. Fitz-Gerald, S. M. O'Malley, *Laser-Assisted Synthesis of Ultra-Small Anatase TiO 2 Nanoparticles*, Appl. Surf. Sci. **348**, 30 (2015).

[60] H. Zeng, X. W. Du, S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. Yang, J. He, W. Cai, *Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review*, Adv. Funct. Mater. **22**, 1333 (2012).

[61] M. Dell'Aglio, R. Gaudiuso, O. De Pascale, A. De Giacomo, *Mechanisms and Processes of Pulsed Laser Ablation in Liquids during Nanoparticle Production*, Appl. Surf. Sci. **348**, 4 (2015).

[62] T. E. Itina, *On Nanoparticle Formation by Laser Ablation in Liquids*, J. Phys. Chem. C **115**, 5044 (2011).

[63] T. Mościcki, J. Hoffman, Z. Szymański, *Modelling of Plasma Formation during Nanosecond Laser Ablation*, Arch. Mech. **63**, 99 (2011).

[64] B. S. Luk'yanchuk, W. Marine, S. I. Anisimov, *Condensation of Vapor and Nanoclusters Formation within the Vapor Plume, Produced by Ns-Laser Ablation of Si*, Laser Phys. **8**, 291 (1998).

[65] S. Ibrahimkutty, P. Wagener, A. Menzel, A. Plech, S. Barcikowski, *Nanoparticle Formation in a Cavitation Bubble after Pulsed Laser Ablation in Liquid Studied with High Time Resolution Small Angle X-Ray Scattering*, Appl. Phys. Lett. **101**, (2012).

[66] L. B. Kiss, J. Söderlund, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *New Approach to the Origin of Lognormal Size Distributions of Nanoparticles*, Nanotechnology **10**, 25 (1999).

[67] J. Söderlund, L. B. Kiss, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Lognormal Size Distributions in Particle Growth Processes without Coagulation*, Phys. Rev. Lett. **80**, 2386 (1998).

[68] L. Torrisi, A. Borrielli, D. Margarone, *Study on the Ablation Threshold Induced by Pulsed Lasers at Different Wavelengths*, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms **255**, 373 (2007).

[69] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, E. E. B. Campbell, *Coulomb Explosion in Ultrashort Pulsed Laser Ablation of Al2O3*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **62**, 13167 (2000).

[70] T. Tsuji, *Preparation of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Solution.Pdf*, Appl. Surf. Sci. **202**, 80 (2002).

[71] C.-H. Shih, M.-V. Shugaev, C. Wu, L. V. Shigilei, *The effect of pulse duration on nanoparticle generation in pulsed laser ablation in liquids: insights from large-scale atomistic simulations,* Phys. Chem. Chem. Phys. **22,** 7077 (2020).

[72] E. Solati, M. Mashayekh, D. Dorranian, *Effects of Laser Pulse Wavelength and Laser Fluence on the Characteristics of Silver Nanoparticle Generated by Laser Ablation*, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. **112**, 689 (2013).

[73] K. A. Elsayed, H. Imam, M. A. Ahmed, R. Ramadan, *Effect of Focusing Conditions and Laser Parameters on the Fabrication of Gold Nanoparticles via Laser Ablation in Liquid*, Opt. Laser Technol. **45**, 495 (2013).

[74] A. Nath, S. S. Laha, A. Khare, *Effect of Focusing Conditions on Synthesis of Titanium Oxide Nanoparticles via Laser Ablation in Titanium-Water Interface*, Appl. Surf. Sci. **257**, 3118 (2011).

[75] O. Armbruster, A. Naghilou, M. Kitzler, W. Kautek, *Spot Size and Pulse Number Dependence of Femtosecond Laser Ablation Thresholds of Silicon and Stainless Steel*, Appl. Surf. Sci. **396**, 1736 (2017).

[76] A. S. Nikolov, I. I. Balchev, N. N. Nedyalkov, I. K. Kostadinov, D. B. Karashanova, G. B. Atanasova, *Influence of the Laser Pulse Repetition Rate and Scanning Speed on the Morphology of Ag Nanostructures Fabricated by Pulsed Laser Ablation of Solid Target in Water*, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. **123**, 719 (2017).

[77] A. Baladi, R. Sarraf Mamoory, *Investigation of Different Liquid Media and Ablation Times on Pulsed Laser Ablation Synthesis of Aluminum Nanoparticles*, Appl. Surf. Sci. **256**, 7559 (2010).

[78] Y. Chen, C. Yeh, *Ablation in Salt, Dispersed Particles*, Colloids and Surfaces **197**, 133 (2002).

[79] N. Krstulović, S. Shannon, R. Stefanuik, C. Fanara, *Underwater-Laser Drilling of Aluminum*, Int. J. Adv. Manuf. Technol. **69**, 1765 (2013).

[80] L. Torrisi, A. Torrisi, *Laser Ablation Parameters Influencing Gold Nanoparticle Synthesis in Water*, Radiat. Eff. Defects Solids **173**, 729 (2018).

[81] N. V. Tarasenko, A. V. Butsen, E. A. Nevar, *Laser-Induced Modification of Metal Nanoparticles Formed by Laser Ablation Technique in Liquids*, Appl. Surf. Sci. **247**, 418 (2005).

[82] N. G. Semaltianos, S. Logothetidis, W. Perrie, S. Romani, R. J. Potter, S. P. Edwardson, P. French, M. Sharp, G. Dearden, K. G. Watkins, *Silicon Nanoparticles Generated by Femtosecond Laser Ablation in a Liquid Environment*, J. Nanoparticle Res. **12**, 573 (2010).

[83] S. Barcikowski, A. Meńndez-Manjón, B. Chichkov, M. Brikas, G. Račiukaitis, *Generation of Nanoparticle Colloids by Picosecond and Femtosecond Laser Ablations in Liquid Flow*, Appl. Phys. Lett. **91**, 083113 (2007).

[84] A. A. Menazea, *Femtosecond Laser Ablation-Assisted Synthesis of Silver Nanoparticles in Organic and Inorganic Liquids Medium and Their Antibacterial Efficiency*, Radiat. Phys. Chem. **168**, 108616 (2020).

[85] G. Palazzo, G. Valenza, M. Dell'Aglio, A. De Giacomo, *On the Stability of Gold Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Liquids*, J. Colloid Interface Sci. **489**, 47 (2017).

[86] F. Mafuné, J. Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, *Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant*, J. Phys. Chem. B **105**, 5114 (2001).

[87] Z. Chen, H. N. Dinh, E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*, 126 (2013).

[88] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles,* (Wiley, New York, 1983).

[89] C. Mätzler, *MATLAB functions for Mie scattering and absorption,* IAP Res. Rep. 2002–08 1139 (2002).

[90] I. K. Munda, K. Mužina, M. Tkalčević, V. Mandić, S. Kurajica, *Određivanje Zabranjene Zone Poluvodiča Metodom UV-Vis Difuzne Refleksijske Spektroskopije*, Kem. Ind. **68**, 415 (2019).

[91] L. D. Yuan, H. X. Deng, S. S. Li, S. H. Wei, J. W. Luo, *Unified Theory of Direct or Indirect Band-Gap Nature of Conventional Semiconductors*, Phys. Rev. B **98**, 1 (2018).

[92] J. Tauc, J. Grigovorivi, A.Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium,* Phys. Stat. Sol. **15,** 627 (1966).

[93] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,* Nature **238,** 37 (1972).

[94] P. Pichat, *Photocatalysis and water purification: from fundamentals to recent applications,* (Wiley-VCH, 2013).

[95] E. Boonen, A. Beeldens, *Recent Photocatalytic Applications for Air Purification in Belgium*, Coatings **4**, 553 (2014).

[96] J. Zhao, X. Yang, *Photocatalytic Oxidation for Indoor Air Purification: A Literature Review*, Build. Environ. **38**, 645 (2003).

[97] S. Banerjee, D. D. Dionysiou, S. C. Pillai, *Self-Cleaning Applications of TiO_2 by Photo-Induced Hydrophilicity and Photocatalysis*, Appl. Catal. B Environ. **176**–**177**, 396 (2015).

[98] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass*, Thin Solid Films **351**, 260 (1999).

[99] Y. Ohko, Y. Utsumi, C. Niwa, T. Tatsuma, K. Kobayakawa, Y. Satoh, Y. Kubota, A. Fujishima, *Self-Sterilizing and Self-Cleaning of Silicone Catheters Coated with TiO2 Photocatalyst Thin Films: A Preclinical Work*, J. Biomed. Mater. Res. **58**, 97 (2001).

[100] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, S. C. Pillai, *Photocatalytic Hydrogen Production Using Metal Doped TiO2: A Review of Recent Advances*, Appl. Catal. B Environ. **244**, 1021 (2019).

[101] H. M. Yadav, J. S. Kim, S. H. Pawar, *Developments in Photocatalytic Antibacterial Activity of Nano TiO2: A Review*, Korean J. Chem. Eng. **33**, 1989 (2016).

[102] J. W. Seo, H. Chung, M. Y. Kim, J. Lee, I. H. Choi, J. Cheon, *Development of Water-Soluble Single-Crystalline TiO2 Nanoparticles for Photocatalytic Cancer-Cell Treatment*, Small **3**, 850 (2007).

[103] J. Low, B. Cheng, J. Yu, *Surface Modification and Enhanced Photocatalytic CO 2 Reduction Performance of TiO 2 : A Review*, Appl. Surf. Sci. **392**, 658 (2017).

[104] O. Ola, M. M. Maroto-Valer, *Review of Material Design and Reactor Engineering on TiO2 Photocatalysis for CO2 Reduction*, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. **24**, 16 (2015).

[105] X. Li, J. Wen, J. Low, Y. Fang, J. Yu, *Design and Fabrication of Semiconductor Photocatalyst for Photocatalytic Reduction of CO_2 to Solar Fuel*, **57,** 70 (2014).

[106] J. Peral, X. Domenech, D. F. Ollis, *Heterogenous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air,* J. Chem. Technol. Biotechnol. **70,** 117 (1997).

[107] R. Qian, H. Zong, J. Schneider, G. Zhou, T. Zhao, Y. Li, J. Yang, D. W. Bahnemann, J. H. Pan, *Charge Carrier Trapping, Recombination and Transfer during TiO2 Photocatalysis: An Overview*, Catal. Today **335**, 78 (2019).

[108] Y. Nosaka, A. Y. Nosaka, *Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis*, Chem. Rev. **117**, 11302 (2017).

[109] L. Zhang, M. Jaroniec, *Fundamentals of Adsorption for Photocatalysis*, Interface Sci. Technol. **31**, 39 (2020).

[110] O. M. Alfano, D. Bahnemann, A. E. Cassano, R. Dillert, R. Goslich, *Photocatalysis in Water Environments Using Artificial and Solar Light*, Catalysis Today **58,** 199 (2000).

[111] J.-M. Herrmann, *Photocatalysis,* In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (John Wiley & Sons, Inc, Ed. 5, 2017).

[112] A. A. L. S. Duarte, M. T. P. Amorim, *Photocatalytic Treatment Techniques using Titanium Dioxide Nanoparticles for Antibiotic Removal from Water,* (IntechOpen, 2017).

[113] R. A. Doong, T. C. Hsieh, C. P. Huang, *Photoassisted Reduction of Metal Ions and Organic Dye by Titanium Dioxide Nanoparticles in Aqueous Solution under Anoxic Conditions*, Sci. Total Environ. **408**, 3334 (2010).

[114] C. Byrne, G. Subramanian, S. C. Pillai, *Recent Advances in Photocatalysis for Environmental Applications*, J. Environ. Chem. Eng. **6**, 3531 (2018).

[115] J. Kumar, A. Bansal, *Photocatalysis by Nanoparticles of Titanium Dioxide for Drinking Water Purification: A Conceptual and State-of-Art Review*, Mater. Sci. Forum **764**, 130 (2013).

[116] U. G. Akpan, B. H. Hameed, *Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO_2-Based Photocatalysts: A Review*, J. Hazard. Mater. **170**, 520 (2009).

[117] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide*, Prog. Solid State Chem. **32**, 33 (2004).

[118] J. Winkler, *Titanium dioxide, 2nd Revised Edn.* (Vincentz Network, 2013).

[119] K. Hashimoto, H. Irie, Akira Fujishima, *TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*, Jpn. J. Appl. Phys. **44,** 8269 (2005).

[120] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis,* J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. **1,** 1 (2000).

[121] J. Singh, K. Sahu, A. Pandey, M. Kumar, T. Ghosh, B. Satpati, T. Som, S. Varma, D. K. Avasthi, S. Mohapatra, *Atom Beam Sputtered Ag-TiO_2 Plasmonic Nanocomposite Thin Films for Photocatalytic Applications*, Appl. Surf. Sci. **411**, 347 (2017).

[122] T. Čižmar, I. Panžić, K. Salamon, I. Grčić, L. Radetić, J. Marčec, A. Gajović, *Low-cost synthesis of Cu-modified immobilized nanoporous TiO_2 for photocatalytic degradation of 1H-benzotriazole,* Catalysts. **10,** 1 (2019).

[123] M. Plodinec, I. Grčić, M. G. Willinger, A. Hammud, X. Huang, I. Panžić, A. Gajović, *Black TiO_2 nanotube arrays decorated with Ag nanoparticles for enhanced visible-light photocatalytic oxidation of salicylic acid,* Journal of alloys and compounds, J. Alloys Compd. **776,** 883 (2019).

[124] K. Okuyama, M. Shimada, T. Fujimoto, T. Maekawa, K. Nakaso, T. Seto, *Effects of preparation conditions on the characteristics of titanium dioxide particles produced by a CVD method,* J. Aerosol Sci. **29,** 907 (1998).

[125] R. Campostrini, M. Ischia, L. Palmisano, *Pyrolysis study of sol–gel derived TiO_2 powders. Part I. TiO_2-anatase prepared by reacting titanium (IV) isopropoxide with formic acid,* J. Therm. Anal. Calorim. **71,** 997 (2003).

[126] T.K. Ghorai, D. Dhak, S.K. Biswas, S. Dalai, P. Pramanik, *Photocatalytic oxidation of organic dyes by nano-sizedmetal molybdate incorporated titanium dioxide (MxMoxTi1−xO6) (M= Ni, Cu, Zn) photocatalysts*, J. Mol. Catal. A: Chem. **273,** 224 (2007).

[127] G. Cacciato, M. Zimbone, F. Ruffino, M. G. Grimaldi, *TiO_2 Nanostructures and Nanocomposites for Sustainable Photocatalytic Water Purification*, In Green Nanotechnology – Overview and Further Prospects (IntechOpen, 2016).

[128] M. Tian, M. Mahjouri-Samani, G. Eres, R. Sachan, M. Yoon, M. F. Chisholm, K. Wang, A. A. Puretzky, C. M. Rouleau, D. B. Geohegan, G. Duscher, *Structure and Formation Mechanism of Black TiO_2 Nanoparticles,* ACS Nano **9**, 10482 (2015).

[129] M. Plodinec, A. Gajović, G. Jakša, K. Žagar, M. Čeh, *High-temperature hydrogenation of pure and silver-decorated titanate nanotubes to increase their solar absorbance for photocatalytic applications,* J. Alloys Compd. **591,** 147 (2014).

[130] V. A. Zuñiga-Ibarra, S. Shaji, B. Krishnan, J. Johny, S. Sharma Kanakkillama, D. A. Avellaneda, J. A. Aguilar Martinez, T. K. Das Roya, N. A. Ramos-Delgado, *Synthesis and characterization of black TiO2 nanoparticles by pulsed laser irradiation in liquid,* Appl. Surf. Sci. **483,** 156 (2019).

[131] A. Naldoni, M. Allieta, S. Santangelo, M. Marelli, F. Fabbri, S. Cappelli, C. L. Bianchi, R. Psaro, V. Dal Santo, *Effect of Nature and Location of Defects on Bandgap Narrowing in Black TiO 2 Nanoparticles*, J. Am. Chem. Soc. **134**, 7600 (2012).

[132] L. Bin Xiong, J. L. Li, B. Yang, Y. Yu, *Ti^{3+} in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application*, J. Nanomater. **2012**, (2012).

[133] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, *Reduced and N-Type Doped TiO_2 : Nature of Ti^{3+} Species*, J. Phys. Chem. C **113**, 20543 (2009).

[134] W. H. Saputera, G. Mul, M. S. Hamdy, *Ti^{3+}-Containing Titania: Synthesis Tactics and Photocatalytic Performance*, Catal. Today **246**, 60 (2015).

[135] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S. C. Pillai, *Visible-Light Activation of TiO2 Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments*, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. **25**, 1 (2015).

[136] D. Zhen, C. Gao, D. Yang, X. Zhu, C. A. Grimes, Y. Liu, Q. Cai, *Blue Ti^{3+} Self-Doped TiO_2 Nanosheets with Rich {001} Facets for Photocatalytic Performance*, New J. Chem. **43**, 5759 (2019).

[137] L. Ye, J. Mao, T. Peng, L. Zan, Y. Zhang, *Opposite photocatalytic activity orders of low-index facets of anatase TiO2 for liquid phase dye degradation and gaseous phase CO2 photoreduction*, Phys. Chem. Chem. Phys. **16,** 15675 (2014).

[138] A. De Bonis, A. Galasso, N. Ibris, A. Laurita, A. Santagata, R. Teghil, *Rutile Microtubes Assembly from Nanostructures Obtained by Ultra-Short Laser Ablation of Titanium in Liquid*, Appl. Surf. Sci. **268**, 571 (2013).

[139] A. F. Arif, R. Balgis, T. Ogi, F. Iskandar, A. Kinoshita, K. Nakamura, K. Okuyama, *Highly Conductive Nano-Sized Magnéli Phases Titanium Oxide (TiOx)*, Sci. Rep. **7**, 1 (2017).

[140] D. C. Look, *Recent Advances in ZnO Materials and Devices*, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. **80**, 383 (2001).

[141] W. Chen, C. Yao, J. Gan, K. Jiang, Z. Hu, J. Lin, N. Xu, J. Sun, J. Wua, W. Chen, C. Yao, J. Gan, K. Jiang, Z. Hu, J. Lin, N. Xu, J. Sun, J. Wua, *ZnO colloids and ZnO nanoparticles synthesized. Materials Science in Semiconductor Processing,* **109,** 104918 (2020).

[142] C. F. Klingshirn, *ZnO: Material, Physics and Applications*, ChemPhysChem **8**, 782 (2007).

[143] R. Singh, P. B. Barman, D. Sharma, *Synthesis, Structural and Optical Properties of Ag Doped ZnO Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Properties by Photo Degradation of Organic Dyes*, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **28**, 5705 (2017).

[144] P. J. P. Espitia, N. de F. F. Soares, J. S. dos R. Coimbra, N. J. de Andrade, R. S. Cruz, E. A. A. Medeiros, *Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications*, Food. Bioproc.Tech. **5,** 1447 (2012).

[145] N. Jayaprakash, R. Suresh, S. Rajalakshmi, S. Raja, E. Sundaravadivel, M. Gayathri, M. Sridharan, *One-Step Synthesis, Characterisation, Photocatalytic and Bio-Medical Applications of ZnO Nanoplates*, Mater. Technol. **35,** 112 (2020).

[146] W. Raza, S. M. Faisal, M. Owais, D. Bahnemann, M. Muneer, *Facile fabrication of highly efficient modified ZnO photocatalyst with enhanced photocatalytic, antibacterial and anticancer activity,* RSC Adv. **6,** 78335 (2016).

[147] M. E. Ashebir, G. M. Tesfamariam, G. Y. Nigussie, T. W. Gebreab, *Structural, Optical, and Photocatalytic Activities of Ag-Doped and Mn-Doped ZnO Nanoparticles*, J. Nanomater. **2018,** 1 (2018).

[148] H. Ma, Williams, P. L., S. A. Diamond, *Ecotoxicity of Manufactured ZnO Nanoparticlese - A Review*, Environ. Pollut. **172**, 76 (2013).

[149] R. J. Barnes, R. Molina, J. Xu, P. J. Dobson, I. P. Thompson, *Comparison of TiO2 and ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and the correlated inactivation of gram-positive and gram-negative bacteria,* J. Nanopart. Res. **15,** 1432 (2013).

[150] K. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, *Review on the Improvement of the Photocatalytic and Antibacterial Activities of ZnO*, J. Alloys Compd. **727**, 792 (2017).

[151] L. Song, Y. Wang, J. Ma, Q. Zhang, Z. Shen, *Core/shell structured Zn/ZnO Nanoparticles Synthesized by Gaseous Laser Ablation with Enhanced Photocatalysis Efficiency,* Appl. Surf. Sci. **442,** 101 (2018).

[152] C. B. Ong, L. Y. Ng, A. W. Mohammad, *A Review of ZnO Nanoparticles as Solar Photocatalysts: Synthesis, Mechanisms and Applications*, Renew. Sustain. Energy Rev. **81**, 536 (2018).

[153] D. Ma, S. Zhai, Y. Wang, A. Liu, C. Chen, *TiO_2 Photocatalysis for Transfer Hydrogenation*, Molecules. **24,** 330 (2019).

[154] C. Hariharan, *Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited.* Appl. Catal. A-Gen. **304,** 55 (2006).

[155] D. Dworschak, C. Brunnhofer, M. Valtiner, *Photocorrosion of ZnO Single Crystals during Electrochemical Water Splitting*, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 51530 (2020).

[156] D. Bae, B. Seger, P. C. K. Vesborg, O. Hansen, I. Chorkendorff, *Strategies for stable water splitting via protected photoelectrodes,* Chem. Soc. Rev. **46,** 1933 (2017).

[157] L. Zhang, H. Cheng, R. Zong, Y. Zhu, *Photocorrosion Suppression of ZnO Nanoparticles via Hybridization with Graphite-like Carbon and Enhanced Photocatalytic Activity,* J. Phys. Chem. C. **113,** 2368 (2009).

[158] H. Fu, T. Xu, S. Zhu, Y. Zhu, *Photocorrosion Inhibition and Enhancement of Photocatalytic Activity for ZnO via Hybridization with C60,* Environ. Sci. Technol. **42,** 8064 (2008).

[159] M. Tayebi, A. Tayebi, B. K. Lee, *Photocorrosion suppression and photoelectrochemical (PEC) enhancement of ZnO via hybridization with graphene nanosheets,* Appl. Surf. Sci. **502,** 144 (2020).

[160] H. Kim, B. L. Yang, *A polyaniline-coated ZnS/ZnO/FTO photoelectrode for improving photocorrosion prevention and visible light absorption,* New J. Chem. **43,** 16699 (2019).

[161] C. Chen, J. Liu, P. Liu, B. Yu, *Investigation of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Using Nano-Sized ZnO Catalysts*, Adv. Chem. Engineer. Sci. **1,** 9 (2011).

[162] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N. H. M. Kaus, L. C. Ann, S. K. M. Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad, *Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism,* Nano-Micro Lett. **7,** 219 (2015).

[163] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A. Z. Moshfegh, *Recent Progress on Doped ZnO Nanostructures for Visible-Light Photocatalysis*, Thin Solid Films **605**, 2 (2016).

[164] T. Zhang, S. Wang, F. Chen, *Pt-Ru Bimetal Alloy Loaded TiO2 Photocatalyst and Its Enhanced Photocatalytic Performance for CO Oxidation*, J. Phys. Chem. C, **120,** 9732 (2016).

[165] H. Guan, X. Wang, Y. Guo, C. Shao, X. Zhang, Y. Liu, R. F. Louh, *Controlled Synthesis of Ag-Coated TiO 2 Nanofibers and Their Enhanced Effect in Photocatalytic Applications*, Appl. Surf. Sci. **280**, 720 (2013).

[166] P. Wang, B. Huang, Y. Dai, M. - H. Whangbo, *Plasmonic photocatalysts: harvesting visible light with noble metal nanoparticles,* Phys. Chem. Chem. Phys. **14,** 9813 (2012).

[167] A. Chauhan, M. Rastogi, P. Scheier, C. Bowen, R. V. Kumar, R. Vaish, *Janus Nanostructures for Heterogeneous Photocatalysis*, Appl. Phys. Rev. **5**, (2018).

[168] O. M. Ishchenko, V. Rogé, G. Lamblin, D. Lenoble, *Semiconductor Photocatalysis: Materials,* Mechanisms *and Applications, Chapter 1: TiO_2 - and ZnO-Based Materials for Photocatalysis : Material Properties, Device Architecture and Emerging Concepts,* W. Cao, IntechOpen (2016).

[169] T. S. Atabaev, A. Molkenova, *Upconversion Optical Nanomaterials Applied for Photocatalysis and Photovoltaics: Recent Advances and Perspectives*, Front. Mater. Sci. **13**, 335 (2019).

[170] S. M. Hosseini, I. A. Sarsari, P. Kameli, H. Salamati, *Effect of Ag Doping on Structural, Optical, and Photocatalytic Properties of ZnO Nanoparticles*, J. Alloys Compd. **640**, 408 (2015).

[171] S. Kumar, V. Singh, A. Tanwar, *Structural, Morphological, Optical and Photocatalytic Properties of Ag-Doped ZnO Nanoparticles*, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **27**, 2166 (2016).

[172] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization,* 3rd edn. (John Wiley & Sons, 2006).

[173] B. Hussain, A. Aslam, T. M. Khan, M. Creighton, B. Zohuri, *Electron Affinity and Bandgap Optimization of Zinc Oxide for Improved Performance of Zno/Si Heterojunction Solar Cell Using PC1D Simulations*, Electron. **8**, 1 (2019).

[174] S. Kashiwaya, J. Morasch, V. Streibel, T. Toupance, W. Jaegermann, A. Klein, *The Work Function of TiO_2*, Surfaces **1**, 73 (2018).

[175] Y. Liu, S. Wei, W. Gao, *Ag/ZnO Heterostructures and Their Photocatalytic Activity under Visible Light: Effect of Reducing Medium*, J. Hazard. Mater. **287**, 59 (2015).

[176] A. Lefort, M. Akbi, M.-J. Parizet, *Experimental Determination of Work Function of Silver Alloys*, XVI Int. Symp. Discharges Electr. Insul. Vac. **2259**, 486 (1994).

[177] D. Blažeka*, Transportna svojstva poluvodičkih detektora,* Diplomski rad (Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek), urn:nbn:hr:217:298620 (2017).

[178] L. Ahmed, E. S. Fadhil, A. F. Mohammed, *Effect of Silver Doping on Structural and Photocatalytic Circumstances of ZnO Nanoparticles*, Iraqi J. Nanotechnol. **1**, 13 (2020).

[179] T. Alammar, A. V. Mudring, *Facile Preparation of Ag/ZnO Nanoparticles via Photoreduction*, J. Mater. Sci. **44**, 3218 (2009).

[180] L. Muñoz-Fernandez, A. Sierra-Fernandez, O. Milošević, M. E. Rabanal, *Solvothermal Synthesis of Ag/ZnO and Pt/ZnO Nanocomposites and Comparison of Their Photocatalytic Behaviors on Dyes Degradation*, Adv. Powder Technol. **27**, 983 (2016).

[181] R. Ebrahimi, K. Hossienzadeh, A. Maleki, R. Ghanbari, R. Rezaee, M. Safari, B. Shahmoradi, H. Daraei, A. Jafari, K. Yetilmezsoy, S. H. Puttaiah, *Effects of dopig zinc oxide nanoparticles with transition metals (Ag, Cu, Mn) on photocatalytic degradation*

of Direct Blue 15 dye under UV and visible light irradiation, J. environ. health sci. **17(1),** 479 (2019).

[182] C. Karunakaran, V. Rajeswari, P. Gomathisankar, *Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activities of Solgel Synthesized ZnO and Ag-ZnO*, Mater. Sci. Semicond. Process. **14,** 133 (2011).

[183] C. Abinaya, J. Mayandi, J. Osborne, M. Frost, C. Ekstrum, J. M. Pearce, *Inhibition of Growth of S. Epidermidis by Hydrothermally Synthesized ZnO Nanoplates*, Mater. Res. Express **4,** 075401 (2017).

[184] R. Chauhan, A. Kumar, R. P. Chaudhary, *Photocatalytic studies of silver doped ZnO nanoparticles synthesized by chemical precipitation method*, J. Solgel. Sci. Technol. **63,** 546 (2012).

[185] A. Gnanaprakasam, V. M. Sivakumar, M. Thirumarimurugan, *A study on Cu and Ag doped ZnO nanoparticles for the photocatalytic degradation of brilliant green dye: Synthesis and characterization,* Water. Sci. Technol. **74,** 1426 (2016).

[186] T. J. Whang, M. T. Hsieh, H. H. Chen, *Visible-Light Photocatalytic Degradation of Methylene Blue with Laser-Induced Ag/ZnO Nanoparticles*, Appl. Surf. Sci. **258**, 2796 (2012).

[187] K. B. Dermenci, B. Genc, B. Ebin, T. Olmez-Hanci, S. Gürmen, *Photocatalytic Studies of Ag/ZnO Nanocomposite Particles Produced via Ultrasonic Spray Pyrolysis Method*, J. Alloys Compd. **586**, 267 (2014).

[188] M. J. Height, S. E. Pratsinis, O. Mekasuwandumrong, P. Praserthdam, *Ag-ZnO Catalysts for UV-Photodegradation of Methylene Blue*, Appl. Catal. B Environ. **63**, 305 (2006).

[189] G. Y. Nigussie, G. M. Tesfamariam, B. M. Tegegne, Y. A. Weldemichel, T. W. Gebreab, D. G. Gebrehiwot, G. E. Gebremichel, *Antibacterial Activity of Ag-Doped TiO2 and Ag-Doped ZnO Nanoparticles*, Int. J. Photoenergy **2018**, (2018).

[190] N. Sharma, J. Kumar, S. Thakur, S. Sharma, V. Shrivastava, *Antibacterial Study of Silver Doped Zinc Oxide Nanoparticles against Staphylococcus Aureus and Bacillus Subtilis*, Drug Invent. Today **5**, 50 (2013).

[191] N. Krstulović, S. Milošević, *Drilling Enhancement by Nanosecond-Nanosecond Collinear Dual-Pulse Laser Ablation of Titanium in Vacuum*, Appl. Surf. Sci. **256**, 4142 (2010).

[192] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy,* (Physical Electronics Inc.: Eden Prairie, MN, USA, 1995.)

[193] T. Nakamura, T. Ichitsubo, E. Matsubara, A. Muramatsu, N. Sato, H. Takahashi, *On the Preferential Formation of Anatase in Amorphous Titanium Oxide Film*, Scr. Mater. **53**, 1019 (2005).

[194] G. C. Papanicolaou, V. Kostopoulos, L. C. Kontaxis, E. Kollia, A. Kotrotsos*, A comparative study between epoxy/Titania micro- and nanoparticulate composites thermal and mechanical behavior by means of particle-matrix interphase considerations,* Polym. Eng. Sci. **58,** (2017).

[195] V. M. Naik, D. Haddad, R. Naik, J. Benci, G. W. Auner, *Optical Properties of Anatase, Rutile and Amorphous Phases of TiO2 Thin Films Grown at Room Temperature by RF Magnetron Sputtering,* Mat. Res. Soc. Symp. **755,** (2003).

[196] T. Siefke, S. Kroker, K. Pfeiffer, O. Puffky, K. Dietrich, D. Franta, I. Ohlídal, A. Szeghalmi, E. B. Kley, A. Tünnermann, *Materials Pushing the Application Limits of Wire Grid Polarizers Further into the Deep Ultraviolet Spectral Range*, Adv. Opt. Mater. **4**, 1780 (2016).

[197] S. Sarkar, V. Gupta, M. Kumar, J. Schubert, P. T. Probst, J. Joseph, T. A. F. König, *Hybridized guided-mode resonances via colloidal plasmonic self-assembled grating,* ACS Appl. Mater. Interfaces. **11,** 13752 (2019).

[198] I. Bodurov, I. Vlaeva, A. Viraneva, T. Yovcheva, S. Sainov, *Modified design of a laser refractometer,* Nanoscience & Nanotechnology **16,** 31 (2016).

[199] I. Bodurov, T. Yovcheva, S. Sainov, *Refractive Index Investigations of Nanoparticles Dispersed in Water*, J. Phys. Conf. Ser. **558**, (2014).

[200] https://refractiveindex.info/, 21.10.2021.

[201] A. Bendavid, P. J. Martin, *Review of thin film materials deposition by the filtered cathodic vacuum arc process at CSIRO,* J. Aust. Ceram. Soc. **50,** 86 (2014).

[202] X. Liu, G. Du, M. Li, *True Photoreactivity Origin of $Ti3^{+}$-Doped Anatase TiO2 Crystals with Respectively Dominated Exposed {001}, {101}, and {100} Facets*, ACS Omega **4**, 14902 (2019).

[203] M. M. Khan, S. A. Ansari, D. Pradhan, M. O. Ansari, D. H. Han, J. Lee, M. H. Cho, *Band Gap Engineered TiO_2 Nanoparticles for Visible Light Induced Photoelectrochemical and Photocatalytic Studies*, J. Mater. Chem. A **2**, 637 (2014).

[204] C. A. Tseng, J. C. Lin, W. H. Weng, C. C. Lin, *Photoelectron spectroscopy and optical properties of Al-doped ZnO films prepared by sputtering with radio frequency power applied to Al target,* Jpn. J. Appl. Phys. **52,** 025801 (2013).

[205] C. H. Wu, J. M. Chern, *Kinetics of Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue*, Ind. Eng. Chem. Res. **45,** 6450 (2006).

[206] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO_2,* Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **77,** 65 (2003).

[207] M. Kumar, S. Sharma, D. Kumar, *Removal of methylene blue and rhodamine B from water by zirconium oxide/graphene,* Water Sci. **30,** 51 (2016).

[208] A. Balcha, O. P. Yadav, T. Dey, *Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye by Zinc Oxide Nanoparticles Obtained from Precipitation and Sol-Gel Methods*, Environ. Sci. Pollut. Res. Int. **23,** 25485 (2016).

[209] Y. J. Jang, C. Simer, T. Ohm, *Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nano-crystalline particles on the photocatalytic degradation of Methylene Blue,* Mater. Res. Bull. **41,** 67 (2006).

[210] M. H. Abdellah, S. A. Nosier, A. H. El-Shazly, A. A. Mubarak, *Photocatalytic Decolorization of Methylene Blue Using TiO_2/UV System Enhanced by Air Sparging*, Alex. Eng. J. **57,** 3727 (2018).

[211] S. Narath, S. K. Koroth, S. S. Shankar, B. George, V. Mutta, S. Wacławek, M. Cerník, V. V. T. Padil, R. S. Varma, *Cinnamomum tamala Leaf Extract Stabilized Zinc Oxide Nanoparticles: A Promising Photocatalyst for Methylene Blue Degradation.* Nanomaterials **11,** 1558 (2021).

[212] L. H. Tjeng, M. B. J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, R. L. Johnson, *Electronic structure of Ag_2O,* Phys. Rev. B **41,** 3190 (1990).

[213] J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Co., Minnesota 1991).

[214] R. Ajay Rakkesh, D. Durgalakshmi, S. Balakumar, *Beyond Chemical Bonding Interaction: An Insight into the Growth Process of 1D ZnO on Few-Layer Graphene for Excellent Photocatalytic and Room Temperature Gas Sensing Applications,* ChemistrySelect **3,** 7302 (2018).

[215] A. Riaz, A. Ashraf, H. Taimoor, S. Javed, M. A. Akram, M. Islam, M. Mujahid, L. Ahmad, K. Saeed, *Photocatalytic and Photostability Behavior of Ag- and/or Al-Doped ZnO Films in Methylene Blue and Rhodamine B under UV-C Irradiation,* Coatings **9,** 202 (2019).

[216] P. Pascariu, C. Cojocaru, P. Samoila, A. Airinei, N. Olaru, D. Rusu, I. Rosca, M. Suchea, *Photocatalytic and antimicrobial activity of electrospun ZnO:Ag nanostructures,* J. Alloys Compd. **834,** 155144 (2020).

[217] R. Mohammadzadeh Kakhki, R. Tayebee, F. Ahsani, *New and highly efficient Ag doped ZnO visible nano photocatalyst for removing of methylene blue*, J. Mater. Sci.: Mater Electron **28**, 5941 (2017).

[218] Ö. A. Yıldırım, H.E. Unalan, C. Durucan, *Highly Efficient Room Temperature Synthesis of Silver-Doped Zinc Oxide (ZnO:Ag) Nanoparticles: Structural, Optical, and Photocatalytic Properties,* J. Am. Ceram. Soc. **96,** 766 (2013).

[219] B. Divband, M. Khatamian, G. R. K. Eslamian, M. Darbandi, *Synthesis of Ag/ZnO nanostructures by different methods and investigation of their photocatalytic efficiency for 4-nitrophenol degradation*, Appl. Surf. Sci. **284,** 80 (2013).

[220] R. Wang, J. H. Xin, Y. Yang, H. Liu, L. Xu, J. Hu, *The Characteristics and Photocatalytic Activities of Silver Doped ZnO Nanocrystallites,* Appl. Surf. Sci. **227,** 312 (2004).

Curriculum vitae

Damjan Blažeka rođen je 16. 7. 1993. u Zagrebu. U Zagrebu je pohađao i završio OŠ Ivana Meštrovića i V. gimnaziju, pri čemu je sudjelovao na brojnim natjecanjima na kojima je najveći postignut uspjeh 3. mjesto na državnom natjecanju iz fizike u 3. razredu gimnazije. 2017. godine diplomirao na Istraživačkom smjeru fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu. Te je godine je na istom fakultetu upisao Poslijediplomski studij atomske i molekulske fizike i u isto vrijeme se zaposlio na Institutu za fiziku kao doktorand/asistent na istraživanjima vezanima uz fiziku plazme, proizvodnju nanočestica laserskom ablacijom i njihovu primjenu u fotokatalizi pod vodstvom mentora dr. sc. Nikše Krstulovića. Kao asistent je držao vježbe na PMF-u na kolegijima „Strukture podataka i algoritmi“ i „Osnove fizike 1-4“ u ukupno 8 semestara. Tijekom doktorata bio je suradnik na 9 znanstvenih i popularizacijskih projekata, a najviše je sudjelovao u projektima „Laserska sinteza nanočestica i primjene“ (HrZZ IP-2019-04-6418) i „Sinteza naprednih nanočestica i primjene u fotokatalizi i tekstilnim materijalima“ (HrZZ - PZS-2019-02-5276) čiji je voditelj dr. sc. Nikša Krstulović. Autor je na 8 objavljenih znanstvenih radova, od kojih je 7 zastupljenih u Current Contents bazi, od kojih je na dva rada glavni autor. Sudjelovao je na 16 znanstvenih konferencija na kojima je prezentirao rezultate istraživanja. Koautor je jednog prijavljenog patenta. Održao je 1 pozvano predavanje. U pripremi je još 4 znanstvenih radova (od kojih je Damjan Blažeka na 2 prvi autor) i još jedna patentna prijava. Pohađao je međunarodnu ljetnu školu za lasere u Rochesteru (SAD). Oženjen je i trenutno otac dvoje djece.

Popis znanstvenih članaka (međunarodna recenzija):

1. D. Blažeka, J. Car, N. Klobučar, A. Jurov, J. Zavašnik, A. Jagodar, E. Kovačević, N. Krstulović, *Photodegradation of Methylene Blue and Rhodamine B Using Laser-Synthesized ZnO Nanoparticles,* Materials **13,** 4357 (2020). DOI: 10.3390/ma13194357 20200

2. W. Schlemmer, W. Fischer, A. Zankel, T. Vukušić, G. Filipič, A. Jurov, D. Blažeka, W. Goessler, W. Bauer, S. Spirk, N. Krstulović, *Green Procedure to Manufacture Nanoparticle-Decorated Paper Substrates,* Materials **11(12),** 2412 (2018). DOI: 10.3390/ma11122412 20

3. I. Panžić, K. Juraić, N. Krstulović, A. Šantić, D. Belić, D. Blažeka, M. Plodinec, V. Mandić, J. Macan, A. Hammud, et al., *ZnO@TiO_2 Core Shell Nanorod Arrays with Tailored Structural, Electrical, and Optical Properties for Photovoltaic Application,* Molecules **24,** 3965 **(**2019). DOI: 10.3390/molecules24213965

4. L. Krce, M. Šprung, T. Rončević, A. Maravić, V, Čikeš Čulić, D. Blažeka, N. Krstulović, I. Aviani, *Probing the Mode of Antibacterial Action of Silver Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Water: What Fluorescence and AFM Data Tell Us,* Nanomaterials **10,** 1040 (2020). DOI:10.3390/nano10061040

5. J. Car, D. Blažeka, T. Bajan, L. Krce, I. Aviani, N. Krstulović, *A quantitative analysis of colloidal solution of metal nanoparticles produced by laser ablation in liquids,* Applied physics. A, Materials science & processing **127,** 1 (2021). DOI:10.1007/s00339-021-04966-z

6. K. Pietrzak, N. Krstulović, D. Blažeka, J. Car, S. Malinowski, C. Wardak, *Metal oxide nanoparticles as solid contact in ion-selective electrodes sensitive to potassium ions,* Talanta **243,** 123335 (2022). DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123335 2

7. D. Blažeka, J. Car, N. Krstulović, *Concentration Quantification of TiO_2 Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation of a Ti Target in Water,* Materials **15,** 3146 (2022). DOI: 10.3390/ma15093146 20

Patenti

1. Patentna prijava (broj P20211098A, nositelj prava: Institut za fiziku, Zagreb), Autori: N. Krstulović, D. Blaženka, J. Car, D. Maletić, M. Rakić, *Metoda proizvodnje dvokomponentnih nanočestica korištenjem lasera*