

# Fotokatalitička aktivnost hidrotermalno pripremljenih ZnO struktura

---

Lipovski, Maja

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:486044>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Maja Lipovski

FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST HIDROTERMALNO PRIPRAVLJENIH ZnO  
STRUKTURA  
PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF HIDROTHERMALLY SYNTHESIZED ZnO  
STRUCTURES

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Jelena Macan

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

doc. dr. sc. Anamarija Rogina

Zagreb, 2019.

*Zahvaljujem se svojoj mentorici, prof. dr. sc. Jeleni Macan, na svom vremenu, trudu i strpljenju uloženom u izradu ovog rada, pogotovo eksperimentalnog dijela. Hvala Vam i na svom znanju koje sam stekla u radu s Vama tijekom studiranja.*

*Hvala mojim kolegama, prijateljima i obitelji na podršci tijekom studiranja, posebno Matiji.*

## ***Sažetak***

Cilj rada bio je sintetizirati cinkov oksid karakteristične listićave strukture hidrotermalnom metodom te ispitati njegovu fotokatalitičku aktivnost.

Ispitivan je utjecaj različitih čimbenika sinteze cinkova oksida na strukturu krajnjeg produkta: temperature i vremena sinteze, te koncentracije tvari u polaznoj otopini. Iz polazne vodene otopine cinkova acetata uz dodatak heksametilentetramina (HMTA) i natrijeva citrata uspješno su sintetizirani slojevi listićave strukture, čija je struktura sačuvana i nakon žarenja kojim su slojevi prevedeni u ZnO. Otopina bez dodatka HMTA također je dala hijerarhijsku strukturu, ali sinteza nije bila ponovljiva u većem volumenu.

Ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti pripremljenih slojeva ZnO utvrđeno je da pokazuju fotoaktivnost, sličnu kao cinkov oksid dobiven postupkom kemijske depozicije iz metanolne otopine čija je fotokatalitička aktivnost utvrđena u ranijem istraživanju.

**Ključne riječi:** ZnO, hidrotermalna sinteza, morfologija, fotokataliza

## ***Summary***

Purpose of this paper was to synthesize zinc oxide with characteristic layered structure by hydrothermal synthesis and evaluate its photocatalytic activity.

During the synthesis of zinc oxide, the influence of various factors on the final product structure, such as temperature and time of synthesis, as well as the concentration of the substance in the starting solution were examined. From the starting aqueous solution of zinc acetate with the addition of hexamethylenetetramine (HMTA) and sodium citrate, the layered structure was successfully synthesized. Layered structure of zinc oxide coatings was preserved during the annealing process. The solution without the addition of HMTA also gave a hierarchical structure, but the synthesis was not repeatable at greater volume.

By testing photocatalytic activity, it has been found that hydrothermally synthesized zinc oxide shows photoactivity, similar to zinc oxide obtained by a chemical bath deposition process whose photocatalytic activity was determined in an earlier study.

**Keywords:** ZnO, hydrothermal synthesis, morphology, photocatalysis

## ***Sadržaj***

1. Uvod .....	1
2. Teorijski dio .....	2
2.1. Cinkov oksid .....	2
2.2. Morfologija ZnO prevlaka .....	3
2.3. Slojevite bazične soli metala.....	4
2.4. Načini sinteze ZnO prevlaka.....	6
2.4.1. Hidrotermalna sinteza .....	7
3. Eksperimentalni dio.....	9
3.1. Materijali.....	9
3.2. Sinteza ZnO prevlaka .....	9
3.3. Karakterizacija prevlaka .....	10
3.4. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti .....	11
4. Rezultati i rasprava.....	12
4.1. Karakterizacija sintetiziranih prevlaka .....	12
4.2. Utjecaj sloja kristalnog sjemena.....	15
4.3. Utjecaj koncentracije .....	16
4.4. Žarenje prevlaka.....	17
4.5. Rezultati ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti.....	20
4.6. Određivanje kinetike fotokatalitičke razgradnje onečišćivala .....	26
5. Zaključak .....	28
6. Literatura.....	29

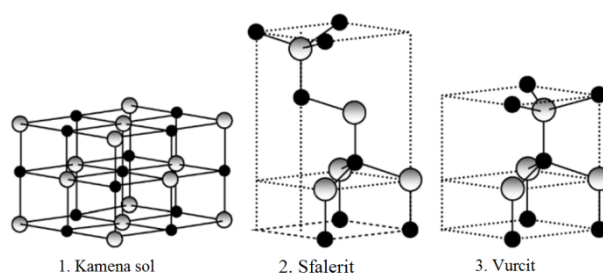
## ***1. Uvod***

U doba sve većeg razvoja industrije potrebno je pronaći način kako što brže i jeftinije dobiti kvalitetan proizvod uz minimalnu količinu otpada. Tu cinkov oksid igra veliku ulogu – njegove strukture s velikom aktivnom površinom mogu učinkovito pročišćavati otpadne vode od boja, farmaceutika, pesticida i raznih drugih organskih onečišćivala, a niska cijena, netoksičnost, mnoštvo načina sinteze, visoka fotokatalitička učinkovitost te razne nanostrukture specifičnih svojstava razlozi su za obilje znanstvenih radova koji se fokusiraju na ZnO. No problem je u sintezi takvih struktura. Ponovljivost sinteza je upitna, pogotovo ako se mjerilo proizvodnje povećava. Također, neke metode zahtijevaju upotrebu otrovnih otapala kao što je metanol, što nije poželjno ukoliko se sinteza provodi u velikom mjerilu. Stoga je za sintezu pogodnija hidrotermalna metoda, jer se kao otapalo koristi voda. Tom metodom cinkov oksid dobiva se žarenjem precipitiranog slojevitog međuprodukta čiji sastav spada u slojevite cinkove bazične soli. Ti spojevi imaju karakterističnu slojevitou strukturu velike specifične površine koja se može modificirati da bi se dobila željena svojstva. Struktura slojevitih metalnih hidroksida nakon tretiranja pri temperaturama od 300– 500 °C i transformacije u ZnO ostaje očuvana, čime ima potencijala za visoku fotokatalitičku aktivnost, što je tema ovog rada.

## 2. Teorijski dio

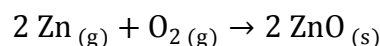
### 2.1. Cinkov oksid

Cinkov oksid (ZnO) pri sobnoj temperaturi je bijeli prah amforternog karaktera - netopljiv je u vodi, ali se otapa u kiselinama i lužinama. Kovalentni je spoj koji može kristalizirati u tri oblika, od kojih je najčešća heksagonska vurcitna struktura koja je termodinamički najstabilnija na sobnoj temperaturi. Ova struktura daje mu svojstva piezoelektričnosti i piroelektričnosti (stvaranje električnog naboja na površini kristala primjenom vanjskog naprezanja odnosno promjenom temperature). Druge strukture u kojima može kristalizirati su kubična sfaleritna te kubična struktura kamene soli (slika 1.).<sup>1</sup>

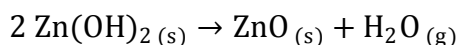
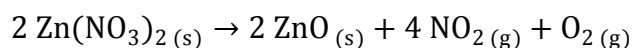


Slika 1. Kristalne strukture cinkova oksida<sup>2</sup>

Cinkov oksid nastaje izgaranjem cinkove pare u struji zraka:



a može se dobiti i zagrijavanjem nitrata, karbonata ili hidroksida:



Svojstva i primjena cinkova oksida ovise o metodi kojom je dobiven. U prošlosti se najviše upotrebljavao kao uljana boja (čisti ZnO kao cinkovo bjelilo, a u kombinaciji s kobaltovim(II) oksidom daje zelenu, odnosno s kalijevim bikromatom žutu boju<sup>3</sup>), ali općenito ima široku primjenu: u proizvodnji keramike, elektronici, medicini, farmaceutskoj industriji, kremama za sunčanje, solarnim ćelijama, kao aditiv u prehrambenoj industriji i za zaštitu od korozije, te kao katalizator u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama.



Cinkov oksid je poluvodič n-tipa čija energija zabranjene zone iznosi 3,37 eV te ima izrazito dobra fotokatalitička svojstva zbog čega spada među najčešće korištene fotokatalizatore (uz  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ). Fotokatalizator je poluvodički materijal (najčešće u čvrstom agregatnom stanju) koji ubrzava kemijsku reakciju pod utjecajem svjetlosti (apsorbira kvante svjetlosti), te iz reakcije izlazi nepromijenjen. Takva kemijska reakcija naziva se fotokatalitička reakcija.<sup>1</sup> Idealni fotokatalizator treba posjedovati slijedeće karakteristike:

- ✓ Prikladno velika osjetljivost prema vidljivom ili UV spektralnom području,
- ✓ Prikladni položaji vodljive i valentne vrpce koje određuju oksidacijsko-redukcijska svojstva fotoelektrona i šupljina,
- ✓ Učinkovit prijenos naboja u poluvodiču,
- ✓ Biološka i kemijska stabilnost pod djelovanjem zračenja,
- ✓ Niska cijena i netoksičnost.<sup>4</sup>

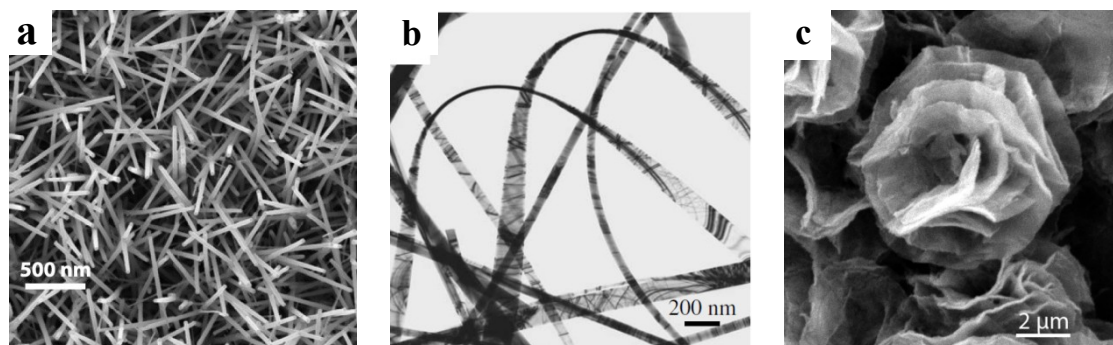
Može se reći da je cinkov oksid idealni fotokatalizator jer zadovoljava sve navedene karakteristike uz dodatnu iznimnu otpornost na fotokoroziju uzrokovanu UV zračenjem.

## **2.2. Morfologija ZnO prevlaka**

Osim sastava, na fizikalna i kemijska svojstva materijala utječu i kristalna struktura i morfologija. Kad je riječ o materijalima čija kristalna zrna su mikro- i nano- dimenzija, najveći utjecaj na svojstva ima upravo morfologija materijala, odnosno način na koji su plohe kristala posložene u prostoru. Tako nanomaterijali imaju sitna zrna kristala te samim time i veću gustoću i poboljšana mehanička svojstva od klasičnih materijala. Cinkov oksid dobiva se, ovisno o postupku, u različitim mikro- i nanostrukturama što je razlog njegove široke primjene. Tako ZnO nanočestice mogu biti:

- Jednodimenzijske (1D) – nanožice, nanoštapići, nanocijevi, nanovlakna
- Dvodimenzijske (2D) – nanolistovi, nanopojasevi, nanoploče
- Trodimenzijske (3D) – hijerarhijske strukture<sup>3</sup>

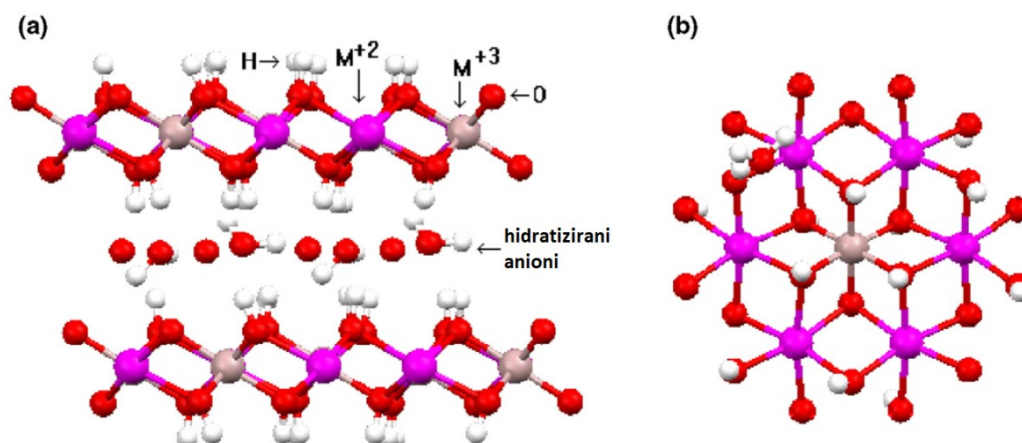
Jednodimenzijske nanostrukture imaju dvije dimenzije na nanoskali, dok je treća višestruko veća i reda su veličine od 10 nm do 10  $\mu\text{m}$  (npr. nanovlakna, nanožice, nanocijevčice). Dvodimenzijske nanostrukture imaju jednu dimenziju na nanoskali (npr. nanolistići, nanoremeni, nanospirale). Hijerarhijske nanostrukture sastoje se od 1D i 2D nanostrukture koje zajedno tvore novu trodimenzionalnu strukturu (npr. nanocvjetići od nanoštapića ili nanolistića).<sup>5</sup>



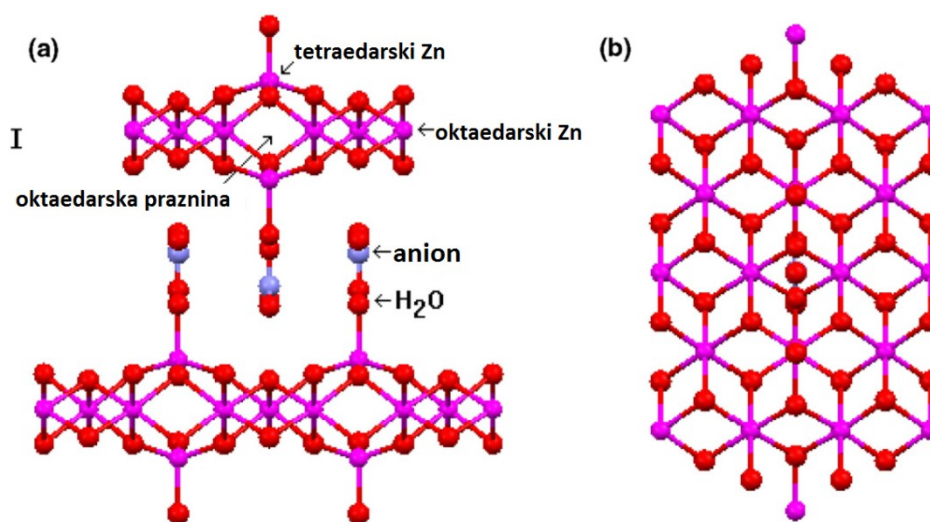
**Slika 2.** Nanostrukture ZnO: a) 1D nanoštapići<sup>6</sup>, b) 2D nanopojasevi<sup>6</sup> i c) 3D nanocvjetići<sup>1</sup>

### **2.3. Slojevite bazične soli metala**

Slojeviti dvostruki hidroksidi (LDH, iz eng. *layered double hydroxides*) su anorganski materijali, po sastavu bazične soli metala čija struktura je modifikacija strukture brucita (slika 3.). Građeni su od pozitivno nabijenih slojeva koji su međusobno povezani slabim elektrostatskim silama, a između tih slojeva nalaze se anioni. Pozitivan naboj u sloju nastaje djelomičnim izmjenjivanjem dvovalentnih kationa trovalentnim te ga je potrebno kompenzirati anionima. Tako se mogu izmjenjivati anioni različitog naboja sa povećanjem međuplošnog razmaka bez narušavanja početne strukture. Ovo svojstvo čini ih zanimljivim jer je namještanjem strukture moguće dobiti materijale s novim svojstvima. Slojevite bazične soli specifične su zbog svoje topotaktičke prirode - termalnom razgradnjom ovih soli nastaju metalni oksidi na način da se iz sloja gubi manja molekula (npr. voda ili amonijak), a početna struktura materijala ostaje sačuvana.<sup>7</sup>



Slika 3. Shematski prikaz općenite strukture LDH: a) bočni prikaz, b) prikaz odozgo<sup>7</sup>



Slika 4. Shematski prikaz općenite strukture LBZ soli: a) bočni prikaz, b) prikaz odozgo<sup>7</sup>

Slojeviti bazični cinkov acetat (LBZA, iz eng. *layered basic zinc acetate*),  $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2 \cdot nH_2O$ , je slojeviti dvostruki hidroksid čija struktura još nije točno određena, ali se pretpostavlja da je slična hidrocinkitima gdje cink zauzima i oktaedarsku i tetraedarsku koordinaciju u omjeru 3:2.<sup>7,8</sup> Precipitira iz otopine cinkova acetata dihidrata, a žarenjem prelazi u ZnO zadržavajući listićavu morfologiju LBZA.

## 2.4. Načini sinteze ZnO prevlaka

Cinkov oksid može se sintetizirati sljedećim metodama:

- Kemijska depozicija iz parne faze,
- Kemijska depozicija iz otopine,
- Radiofrekvencijsko magnetronsko raspršivanje,
- Epitaksija molekulskim snopom,
- Sol-gel postupak,
- Hidrotermalna sinteza,
- Elektrokemijska depozicija.<sup>1</sup>

Kemijska depozicija iz parne faze je metoda u kojoj se dekompozicijom reaktanata iz parne faze talože tanki filmovi materijala na supstratu. Proces dekompozicije i taloženja najčešće se provodi pri povišenoj temperaturi, iako je reakcija moguća i pod utjecajem svjetlosti i plazme.<sup>9</sup>

Metoda kemijske depozicije iz otopine jednostavna je metoda bazirana na nukleaciji i rastu čestica u otopini reaktanta pri povišenoj temperaturi. Ovom metodom moguće je dobiti tanke filmove i praškaste materijale čestica nano- dimenzija.<sup>10</sup>

Radiofrekvencijsko magnetronsko raspršivanje metoda je prevlačenja materijala poput metala, slitina ili tekstila debljine do 5  $\mu\text{m}$  tankim slojem metala. Metal koji se želi upotrijebiti kao prevlaka bombardira se ionima argona ili helija visoke energije čime se postiže raspršivanje atoma metala u prostoru. Ovako raspršeni atomi talože se na supstrat tvoreći metalni film. Prevlake mogu biti metalne i keramičke, a materijalu daju antibakterijska i antistatička svojstva.<sup>11</sup>

Metodom epitaksije molekulskim snopom dobiva se tanki kristalni film koji se gradi na način sloj po sloj, gdje je debljina sloja jedan atom. Metoda se izvodi u uvjetima visokog vakuuma, a nastali film je monokristal visoke čistoće.<sup>12</sup>

Sol-gel postupak je metoda u kojoj tekuća faza – koloidna suspenzija metalnih alkoksida u vodi (sol) – reakcijama hidrolize i kondenzacije prelazi u čvrstu fazu (gel). Na ovaj način nastaju anorganski polimerni filmovi koji obradom pri višim temperaturama prelaze u keramičku prevlaku. Metoda je jednostavna i njome je moguće kontrolirati morfologiju i veličinu čestica.<sup>3</sup>

Metodom elektrokemijske depozicije moguće je dobiti prevlake metala ili vodljivih polimera na vodljivom supstratu (npr. grafen). Metoda se temelji na elektrokemijskoj izmjeni iona između elektrolita ili anode te katode na kojoj se stvara vodljivi film.<sup>13</sup>

#### **2.4.1. Hidrotermalna sinteza**

Hidrotermalna sinteza je metoda temeljena na kemijskoj reakciji tvari u zatvorenoj zagrijanoj vodenoj otopini iznad sobne temperature i atmosferskog tlaka. Kao što i samo ime sinteze govori, kao otapalo se koristi voda (iako se može koristiti i neko drugo otapalo te se tada govori o solvotermalnoj sintezi).

Mehanizam ove sinteze temelji se na sposobnosti vode ili vodene otopine da pri povišenoj temperaturi ili tlaku izazove raspad gotovo svih anorganskih tvari nakon čega u otopini dolazi do kristalizacije novih faza. Glavni parametri hidrotermalne sinteze koji definiraju kinetiku procesa i svojstva dobivenih produkata su koncentracija reaktanata, početni pH medija, trajanje i temperatura sinteze te tlak u sustavu.

Hidrotermalna sinteza koristi se za pripremu mikroporoznih kristala (zeoliti), superionskih vodiča, kemijskih senzora, kompleksnih oksidnih keramika te magnetskih i luminescentnih materijala. Za dobivanje novih materijala specifičnih svojstava u hidrotermalnoj sintezi koriste se različite metode poput rasta kristala na sloju kristalnog sjemena, sinteza pri visokom tlaku i temperaturi, kompleksiranje, rast u kontroliranim redoks-uvjetima, dodataka agensa koji preusmjeravaju rast kristala.<sup>14</sup>

Primjer hidrotermalne sinteze cinkova oksida je metoda iz vodene otopine cinkova acetata dihidrata uz dodatak heksametilentetramina i natrijeva citrata u omjeru 1:1:0,1 pri 80 °C nakon čega se dobiveni precipitat žari na 400 °C.<sup>15</sup> Umjesto cinkova acetata dihidrata može se koristiti cinkov nitrat heksahidrat<sup>16</sup>, ili kombinacija cinkova acetata dihidrata sa dietilen glikolom.<sup>17</sup> Temperatura sinteze varira između 80 i 90 °C, ovisno o autorima. Svim navedenim metodama moguće je dobiti listićave sfere cinkova oksida u suspenziji ili kao prevlake na supstratu.

### ***2.5. Fotokatalitička aktivnost ZnO prevlaka***

Fotokatalitička aktivnost ZnO može se ispitati razgradnjom metilenskog plavila pri sobnoj temperaturi koristeći izvor UV zračenja. Suspenzija fotokatalizatora u vodenoj otopini bojila nalazi se u reaktoru ispod lampe te se tijekom cijele reakcije miješa. U određenim vremenskim intervalima uzima se uzorak koji se centrifugira nakon čega se mjeri apsorbancija na spektrofotometru.<sup>18</sup> Može se ispitivati i fotokatalitička aktivnost prevlaka ZnO na substratu tako da se supstrat učvrsti u reaktoru te preko njega protječe otopina s organskim spojem koji se razgrađuje, a umjesto metilenskog plavila koristi se fenol<sup>19</sup> ili neka druga organska tvar osjetljiva na UV zračenje. U ovom radu kao onečišćivalo korištena je 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina, kao izvor zračenja služila je UV lampa, a reakcija se odvijala pri sobnoj temperaturi u protočnom reaktoru spojenom na pumpu.

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Materijali

Za pripravu vodene otopine cinkova acetata korištene su slijedeće kemikalije:

- cinkov acetat dihidrat ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $M = 219,51 \text{ g mol}^{-1}$ , Sigma Aldrich)
- heksametilentetramin (HMTA,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ;  $M = 140,19 \text{ g mol}^{-1}$ , Sigma Aldrich ACS reagent,  $\geq 99 \%$ )
- natrijev citrat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ ;  $M = 357,18 \text{ g mol}^{-1}$ , Merck)

Za pripravu sloja kristalnog sjemena (eng. *seed layer*) kao otapalo korišten je metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $M = 32,04 \text{ g mol}^{-1}$ , Alkaloid Ad Skopje).

Kao podloga za taloženje slojevitih cinkovih hidroksida iz otopine korištena su predmetna stakla za mikroskopiju.

Za pripravu baždarnih otopina te radne otopine za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti ZnO korištena je 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina (2,5-DHBA,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ ,  $M = 154,12 \text{ g mol}^{-1}$ , Sigma Aldrich). Fotokataliza se odvijala u pločastom protočnom reaktoru pod UV lampom.

#### 3.2. Sinteza ZnO prevlaka

Vodena otopina iz koje se talože prevlake pripravljena je otapanjem potrebne količine cinkova acetata dihidrata (ZnAc), heksametilentetramina i natrijeva citrata u željenom volumenu destilirane vode.

Ovako pripremljena otopina pretočena je u staklene bočice u kojima se nalaze predmetna stakla koja su prethodno izrezana na manje dimenzije, oprana deterdžentom i isprana destiliranom vodom. Zatvorene bočice držane su u sušioniku na srednjoj rešetki na temperaturi od  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nakon određenog vremena sinteze bočice su izvađene iz sušionika, otopina je dekantirana te su staklene pločice i bočice isprane etanolom i sušene u sušioniku oko 30 min.

S obzirom na to da su prethodna istraživanja<sup>20</sup> pokazala slabu adheziju sloja na staklo, poboljšanje adhezije bilo je glavna svrha ispitivanja. Kako bi se pronašli najbolji uvjeti za sintezu (tablica 1.), ispitivani su redom: utjecaj povećanja odnosno smanjenja udjela HMTA (omjeri 1:1,2:0,1 odnosno 1:0:0,1 u tablici), utjecaj sloja kristalnog sjemena i utjecaj koncentracije cinkova acetata.

Sloj kristalnog sjemena ZnO pripravljen je na čistim i suhim predmetnim staklima metodom izvlačenja iz otopine (engl. *dip-coating*). Stakla su uronjena u metanolnu otopinu cinkova acetata dihidrata ( $c = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i izvlačena brzinom od  $10 \text{ cm min}^{-1}$ . Nanošen je jedan ili dva sloja, koji su nakon svakog nanošenja sušeni 30 min na  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pripremljeni slojevi žareni su 2 h na  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pločice sa slojem kristalnog sjemena podvrgnute su gore opisanom postupku sinteze slojeva.

**Tablica 1.** Uvjeti sinteze slojeva

Omjer ZnAc:HMTA:citrat	Koncentracija ZnAc	Sloj kristalnog sjemena	Vrijeme sinteze	Temperatura žarenja / $^\circ\text{C}$
1:1:0,1	0,1 M	/	3 h	300, 400, 500
1:1,2:0,1	0,1 M	/	3 h	300, 400, 500
1:1:0,1	0,1 M	1s, 2s	2 h	/
1:0:0,1	0,1 M	1s, 2s	2 h	/
1:0:0,1	0,1 M	1s, 2s	3 h, 4 h	samo 2s 3 h 400
1:0:0,1	0,1 M	/	1 h, 2 h	300
1:1:0,1	0,1 M	1s, 2s	2 h	/
1:1:0,1	0,05 M	1s, 2s	2 h	/
1:1:0,1	0,01 M	1s, 2s	2 h	300
1:1:0,1	0,01 M	/	2 h	300

### 3.3. Karakterizacija prevlaka

Dobivene prevlake karakterizirane su prije i nakon žarenja slijedećim metodama:

- Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)
  - instrument TESCAN Vega3 SEM Easyprobe
  - uvjeti rada: energija elektronskog snopa od 10 kV, neparivanje slojem zlata i paladija
- Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR)
  - instrument ATR-FTIR BrukerVertex 70 s dijamantnim kristalom
  - uvjeti rada: raspon mjerenja od  $4000 \text{ do } 400 \text{ cm}^{-1}$  s rezolucijom od  $4 \text{ cm}^{-1}$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$



- Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)
  - instrument Shimadzu XRD 6000
  - uvjeti rada: CuK $\alpha$  zračenje pri 30 kV i 30 mA u području 3 do 70° 2 $\theta$  s korakom od 0,02° te vremenom zadržavanja od 0,6 s

### ***3.4. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti***

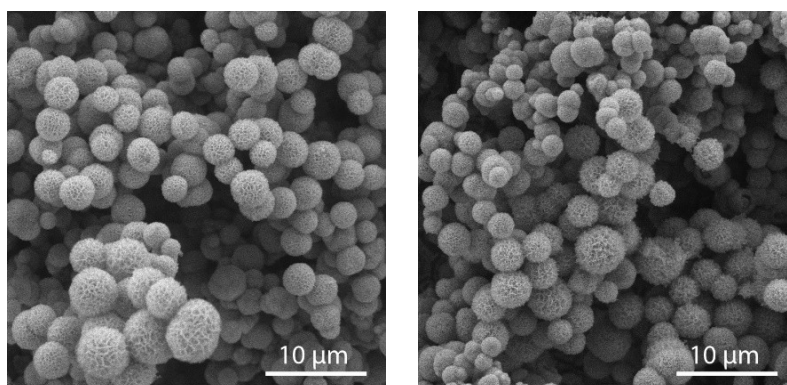
Fotokatalitička aktivnost dobivenih prevlaka ZnO ispitivala se u pločastom protočnom reaktoru u kojemu se nalazilo 100 ml 0,2 mmol dm<sup>-3</sup> 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline kao modelnog onečišćivala koje je kroz reaktor protjecalo protokom od 30 ml min<sup>-1</sup>. Na dnu reaktora nalazile su se po dvije pločice s prevlakom fotokatalizatora, a 3 cm iznad njih smještena je UV lampa koja je korištena kao izvor zračenja. Radna otopina i pločice s prevlakama izložene su svjetlosnom zračenju u trajanju 4 h. Uzorci su uzimani 30 min prije početka zračenja radi provjere događa li se fotokatalitička razgradnja i bez prisutnosti izvora zračenja, zatim na samom početku reakcije te nakon toga u pravilnim vremenskim razmacima (30 min odnosno 1 h).

Koncentracija 2,5-DHBA određivana je spektrofotometrijski pomoću UV-Vis spektrofotometra. Određivala se apsorbancija uzoraka i baždarnih otopina pri 320 nm (vrijednost apsorpcijskog maksimuma 2,5-DHBA), a točna koncentracija onečišćivala u uzorcima određena je pomoću baždarnog pravca.

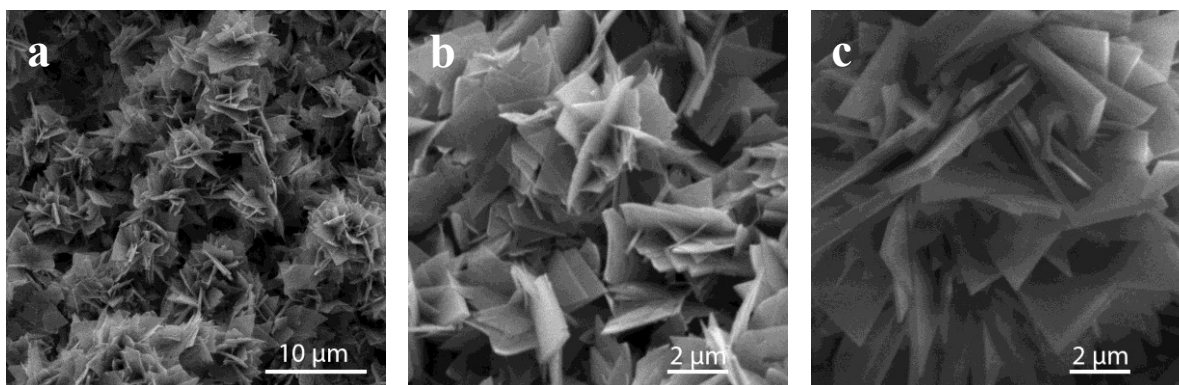
## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1. Karakterizacija sintetiziranih prevlaka

Utjecaj povećanog omjera HMTA ispitivan je ponajprije da se provjeri nastaje li time homogenija raspodjela veličina i bolje izražena „cvjetasta“ morfologija čestica, što je bilo indicirano prethodnim istraživanjem<sup>20</sup>. Na slici 5. može se vidjeti da nema veće razlike - morfologija je jednako izražena, a u oba slučaja postoji primjetna varijacija u promjeru čestica. Stoga je za daljnja ispitivanja odlučeno ostati na omjeru 1:1:0,1.

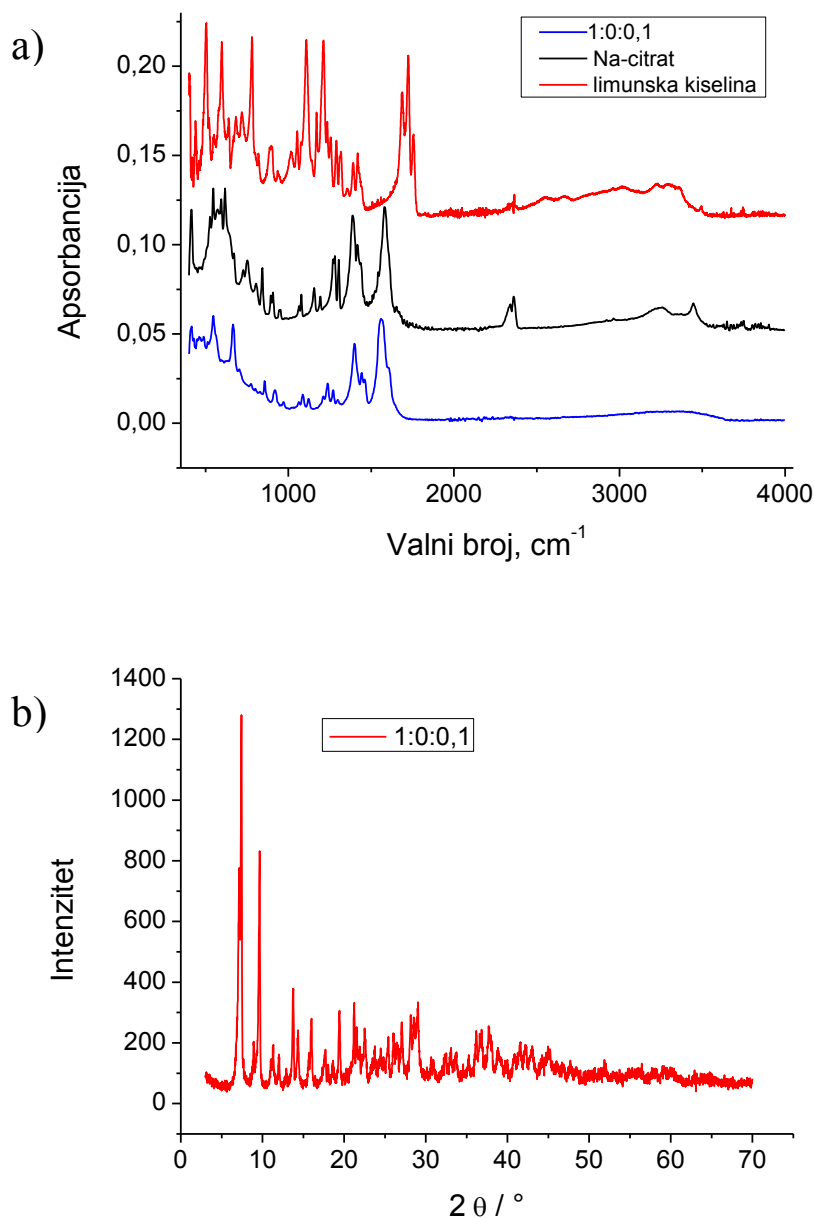


**Slika 5.** Prevlake dobivene iz otopine s omjerom komponenti 1:1:0,1 nakon 2 h žarenja na 300 °C (lijevo), i otopine s omjerom komponenti 1:1,2:0,1 nakon 2 h žarenja na 400 °C (desno)



**Slika 6.** Prevlake dobivene iz otopine s omjerom komponenti 1:0:0,1 nakon 2 h (a i b) odnosno 4 h sinteze (c)

Bez dodavanja HMTA, kristaliziraju listićave nakupine neidentificiranog cink-organskog spoja (slika 6.).



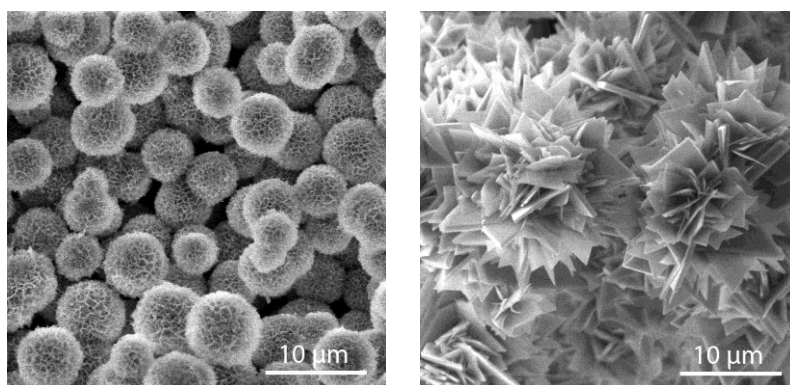
**Slika 7.** Talog iz otopine bez dodatka HMTA nakon sinteze: a) FTIR spektar; b) difraktogram

Slojevi bez dodatka HMTA su karakterizirani FTIR-om i XRD-om (slika 7.). Analizom FTIR spektara pronađeno je nekoliko preklapanja uzorka s referencama: s natrijevim citratom pri  $414$  i  $1270 \text{ cm}^{-1}$ , s limunskom kiselinom pri  $1212$  i  $1236 \text{ cm}^{-1}$ , a pri

545  $\text{cm}^{-1}$  i s citratom i s limunskom kiselinom. Iz tablice<sup>21</sup> s vrijednostima apsorbanije u infracrvenom području za vrijednosti oko 1200  $\text{cm}^{-1}$  može se zaključiti da se radi o rastezanju C-O organske skupine. Veći dio linija spektra uzorka pomaknut je oko linija citrata i limunske kiseline, iako oni naizgled djeluju preklopljeno, npr. linije većeg intenziteta pri 920, 1400 i 1560  $\text{cm}^{-1}$  za uzorak, odnosno 900, 1390, 1580  $\text{cm}^{-1}$  za natrijev citrat i limunsku kiselinu. Ove vrijednosti označavaju savijanje O-H veze u karboksilnoj skupini, karboksilnu skupinu koja tvori vodikove veze odnosno soli karboksilne kiseline iz čega se može zaključiti da je spoj derivat limunske kiseline. U raspoloživim datotekama nije nađen kristalni spoj koji bi odgovarao dobivenom difraktogramu, a pokazuje sličnosti s nekoliko cink-organskih kompleksnih spojeva. Slojevi također pokazuju dobru adheziju na podlogu, te su stoga odabrani za dalja istraživanja. Na slici 6. također se vidi da duljom sintezom na 90 °C nastaju deblji slojevi.

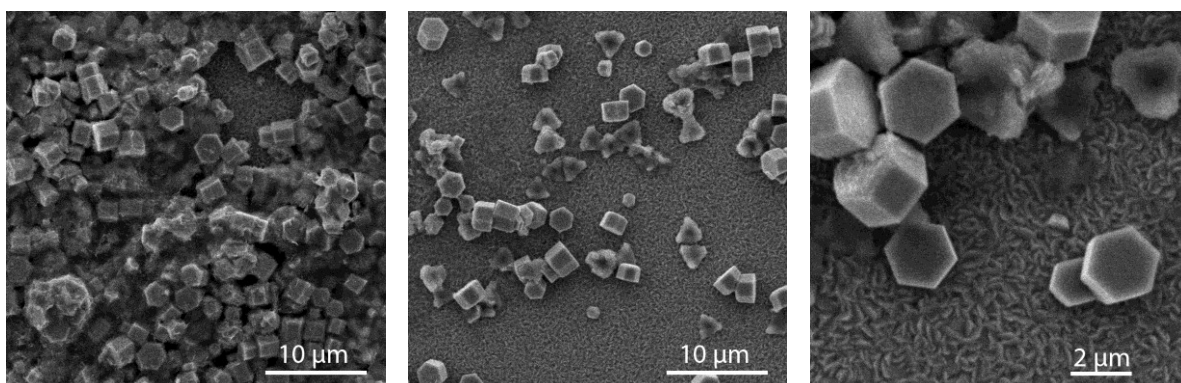
#### 4.2. Utjecaj sloja kristalnog sjemena

Radi poboljšanja adhezije slojevi su pripremljeni na sloju kristalnog sjemena. Postojanje sloja kristalnog sjemena ne utječe znatnije na morfologiju slojeva niti za omjer 1:1:0,1 niti za 1:0:0,1. Slojevi kristalnog sjemena nisu utjecali niti na adheziju, jer su se prevlake iz 1:1:0,1 i dalje lako uklanjale sa staklene podloge.



**Slika 8.** Prevlake dobivene na jednom sloju kristalnog sjemena iz otopine omjera 1:1:0,1 (lijevo) odnosno 1:0:0,1 (desno)

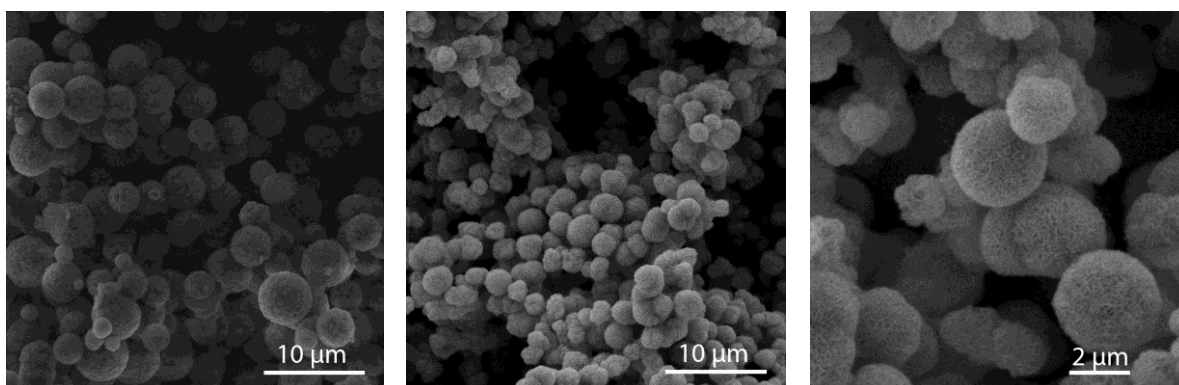
Kako je u literaturi<sup>22</sup> navedeno da je cvjetaste strukture moguće dobiti iz same otopine cinkova acetata na sloju kristalnog sjemena, ispitano je i to (slika 9.), ali u našem slučaju kristalizira vjerojatno izravno ZnO u obliku tipičnih heksagonskih prizmi<sup>23</sup>. Zbog tankog nastalog sloja, uzorak nije ispitivan rendgenskom difrakcijskom analizom da bi se to potvrdilo.



**Slika 9.** Prevlake dobivene iz otopine samog  $\text{ZnAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nakon 4 h sinteze na 90 °C na podlogama sa slojem kristalnog sjemena

### 4.3. Utjecaj koncentracije

Kako je potrebno barem 2 h sinteze da bi nastala razvijena cvjetasta morfologija iz 1:1:0,1 otopine, slojevi koji se istalože u tom vremenu dosta su debeli, što može doprinijeti njihovoj slaboj adheziji. Stoga je ispitan utjecaj smanjenja koncentracije otopine, da bi nastali tanji slojevi koji bolje prijanjaju uz podlogu. Razrjeđenjem na 0,05 M nema primjetnije promjene u morfologiji niti u adheziji, no kod 0,01 M nastaju sitnije čestice razvijene cvjetaste morfologije, a nastali sloj je homogeniji i bolje prijanja (slika 10.).

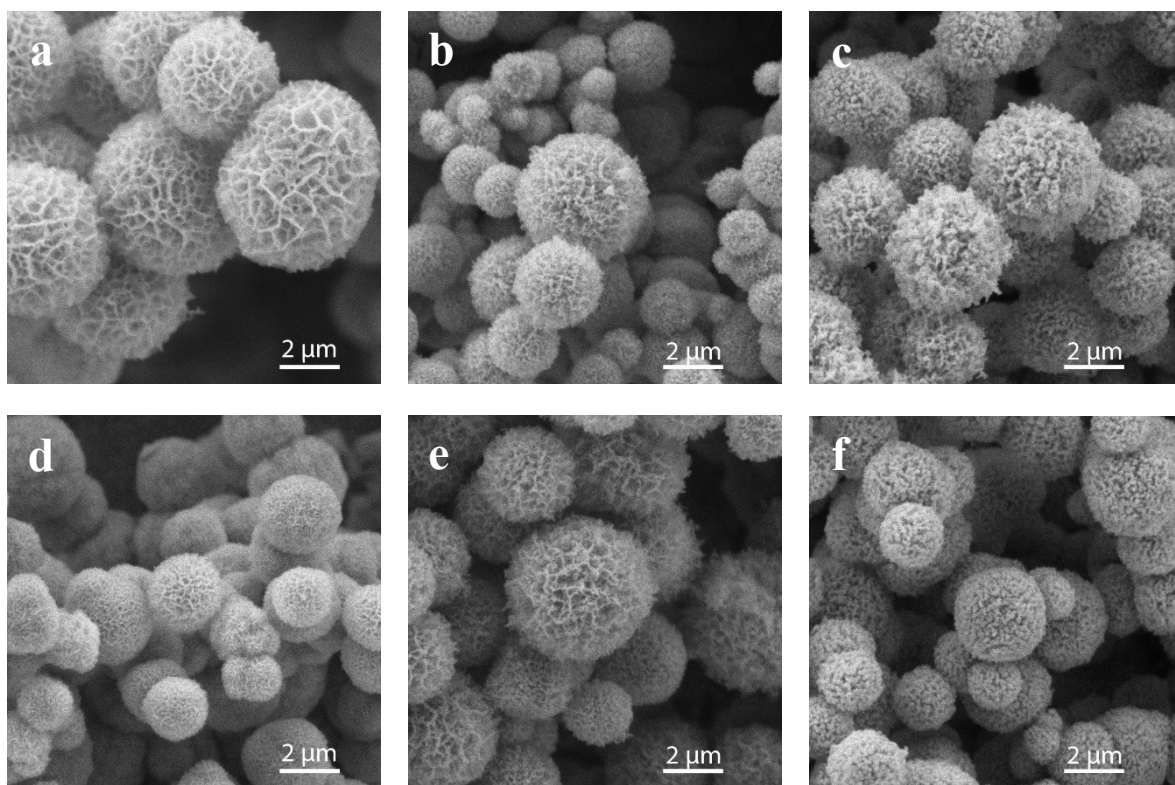


**Slika 10.** Prevlake dobivene nakon 2 h sinteze na 90 °C iz 0,05M (lijevo) i 0,01M otopine (sredina i desno)

I u ovom slučaju ispitan je utjecaj sloja kristalnog sjemena, i nađeno je da nema nikakve razlike niti u morfologiji niti u adheziji sloja. Stoga je zaključeno da nema potrebe za nanošenjem sloja kristalnog sjemena u daljnjem radu.

#### 4.4. Žarenje prevlaka

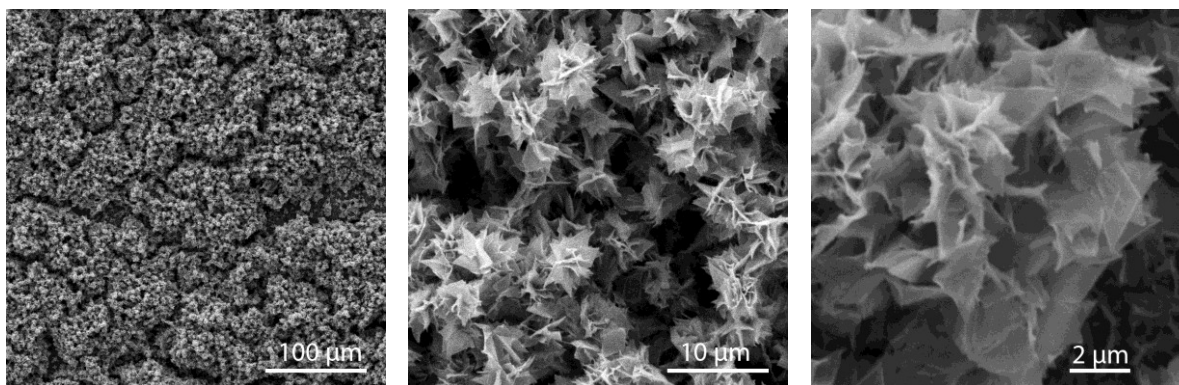
Prevlake pripravljene s omjerima 1:1:0,1 i 1:1,2:0,1 žarene su pri 300 - 500 °C da se utvrdi zadržava li se morfologija prilikom prijelaza u ZnO. Kako se može vidjeti na slici 11., do 400 °C nema veće promjene, a pri 500 °C dolazi do djelomičnog raspada morfologije. Adhezija na podlogu bila je jednako loša nakon žarenja.



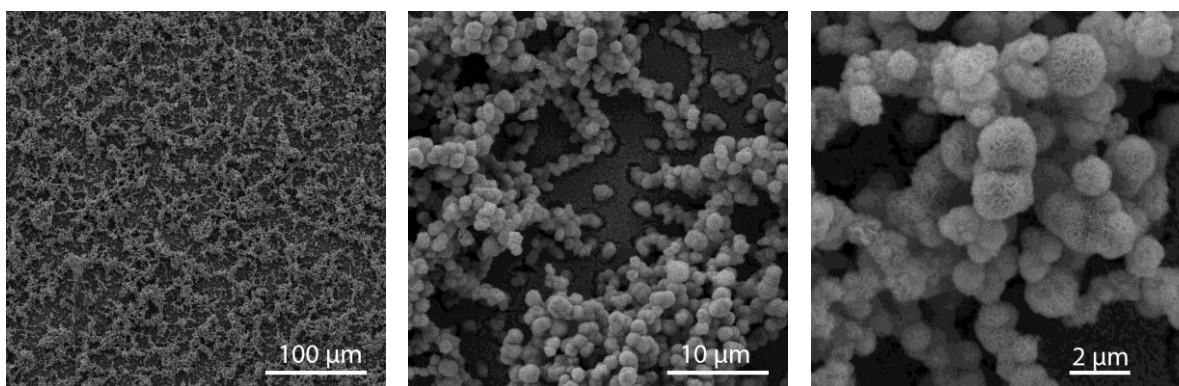
**Slika 11.** Prevlake dobivene iz otopine s omjerom komponenti 1:1:0,1 (a-c) i 1:1,2:0,1 (d-f) nakon 2 h žarenja na 300 (a, d), 400 (b, e) i 500 °C (c, f)

Od ostalih uzoraka, odabrana su dva koja su imala najbolju adheziju: 1:0:0,1 i 1:1:0,1 koncentracije 0,01 M, te je ispitano kako žarenje na 300 °C utječe na morfologiju i transformaciju u ZnO. Za oba uzorka (slike 12. i 13.) može se vidjeti da je morfologija zadržana. Zanimljivo je da kod 0,01 M uzorka dolazi do vidljivog smanjenja debljine ili homogenosti prevlake – postala je prozirnija, što se može vidjeti usporedbom (slike 10. i 13.). Moguće je da prilikom žarenja dolazi do hlapljenja cinkovih spojeva, ali to nije dalje ispitivano.

Transformacija u ZnO za LBZA kakav nastaje i kod 0,01 M je već potvrđena ranije<sup>20</sup>, te nije posebno ispitivana. Za 1:0:0,1 snimljen je XRD i FTIR (slika 14.) koji potvrđuju da je došlo do transformacije u ZnO, ali vrpca na  $1430\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na zaostale C=O skupine. Na slici 14. b) prikazana je usporedba XRD uzorka bez dodatka HMTA s uzorkom sa HMTA iz prethodnog istraživanja (LBZA)<sup>20</sup> gdje se vidi da u oba slučaja nastaje ZnO.

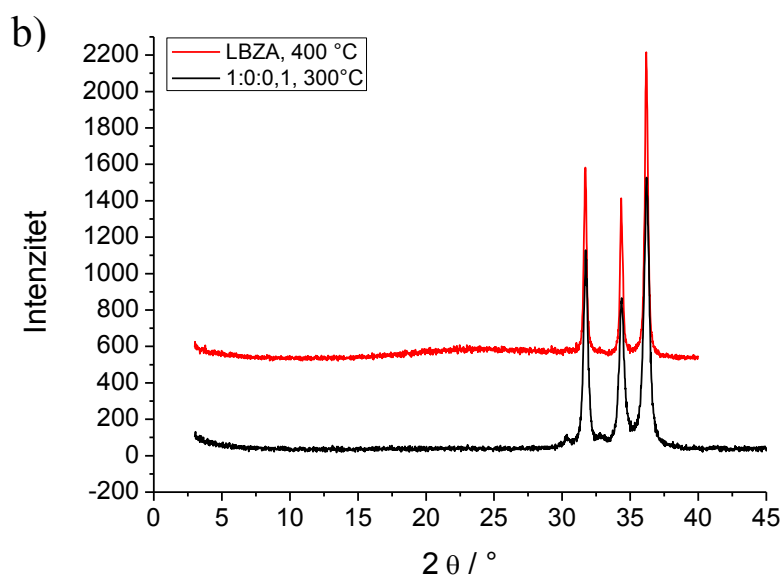
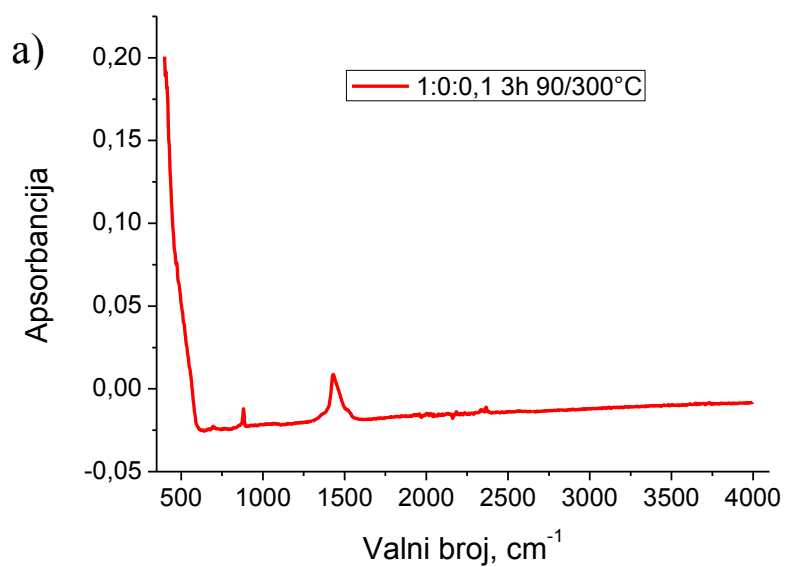


**Slika 12.** Prevlake dobivene iz otopine omjera 1:0:0,1 nakon 2 h sinteze i nakon žarenja na  $300\text{ °C}$



**Slika 13.** Prevlake dobivene iz otopine omjera 1:1:0,1 koncentracije 0,01 M nakon žarenja na  $300\text{ °C}$

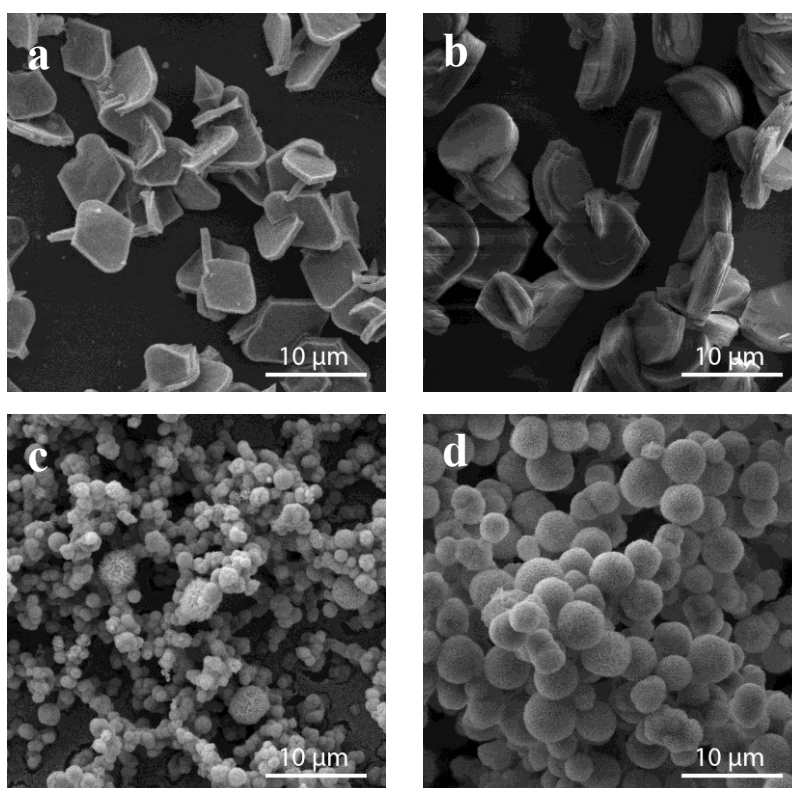




**Slika 14.** Talog nakon žarenja: a) FTIR spektar; b) difraktogram

#### 4.5. Rezultati ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti

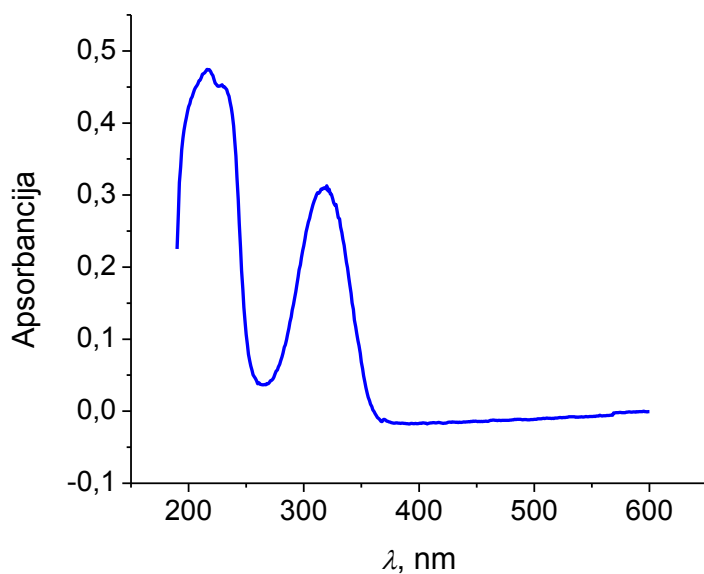
Uzorci za reakciju fotokatalize pripremljeni su iz otopina omjera komponenti 1:0:0,1 odnosno 1:1:0,1 koncentracije 0,1 M jer se prethodnim ispitivanjima pokazalo da imaju zadovoljavajuću listićavu strukturu i dobro prijanjaju za podlogu. S obzirom da nakon planiranih 3 h sinteze nisu nastali slojevi, sinteza je produljena na 4 i 5 h. Pripremljeni slojevi žareni su na 300 i 400 °C da bi došlo do transformacije u ZnO bez oštećenja cvjetaste strukture. U slučaju otopine 1:0:0,1 nisu nastale razgranate listićave nakupine kao kod sinteze u manjem volumenu, nego debele pločice (slika 15.).



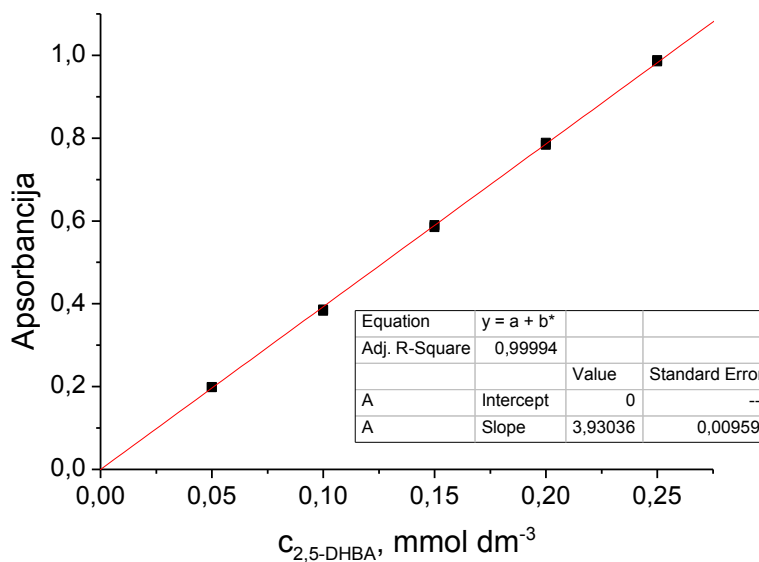
**Slika 15.** Prevlake za katalizu, žarene na 400 °C:

- a) 1:0:0,1 nakon 4 h sinteze
- b) 1:0:0,1 nakon 5 h sinteze
- c) 0,01 M nakon 4 h sinteze
- d) 0,01 M nakon 5 h sinteze

Za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti dobivenih ZnO prevlaka kao modelno onečišćivalo korištena je 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina (2,5-DHBA) čiji apsorpcijski maksimum je pri valnoj duljini 320 nm (slika 16.). Na istoj valnoj duljini praćena je promjena koncentracije DHBA tijekom reakcije.



**Slika 16.** Apсорpcijski spektar onečišćivala 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline



**Slika 17.** Primjer baždarnog pravca za 2,5-DHBA gdje  $3,93036 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$  predstavlja nagib pravca

Pomoću baždarnog pravca određena je koncentracija onečišćivala (slika 17.) prema slijedećem izrazu:

$$c_{2,5-DHBA} (\text{mmol dm}^{-3}) = \frac{1}{\text{nagib pravca}} \cdot A_{320 \text{ nm}} = \frac{1}{3,93036 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1}} \cdot 0,732$$

$$= 0,186 \text{ mmol dm}^{-3}$$

U tablicama 2. - 5. prikazani su rezultati. S obzirom na to da je u nekim slučajevima došlo do znatnog odstupanja pojedinih točaka (vrijednosti označene crveno), one su izuzete iz grafičkog prikaza i određivanja kinetike degradacije.

**Tablica 2.** Rezultati fotokatalitičkog ispitivanja na prevlakama ZnO sintetiziranih iz otopine 1:1:0,1 koncentracije 0,01 M u trajanju 4 h te žarenih na 300 °C

<i>t</i> , min	<i>A</i> <sub>320 nm</sub>	<i>c</i> <sub>2,5-DHBA</sub> , mmol dm <sup>-3</sup>	<i>c/c</i> <sub>0</sub>
<b>-30</b>	<b>0,835</b>	<b>0,2684</b>	<b>1,376</b>
<b>0</b>	<b>0,607</b>	<b>0,1951</b>	<b>1,000</b>
30	0,713	0,2292	1,175
60	0,682	0,2192	1,124
90	0,721	0,2317	1,188
120	0,673	0,2163	1,109
180	0,621	0,1996	1,023
240	0,556	0,1787	0,916

**Tablica 3.** Rezultati fotokatalitičkog ispitivanja na prevlakama ZnO sintetiziranih iz otopine 1:1:0,1 koncentracije 0,01 M u trajanju 4 h te žarenih na 400 °C

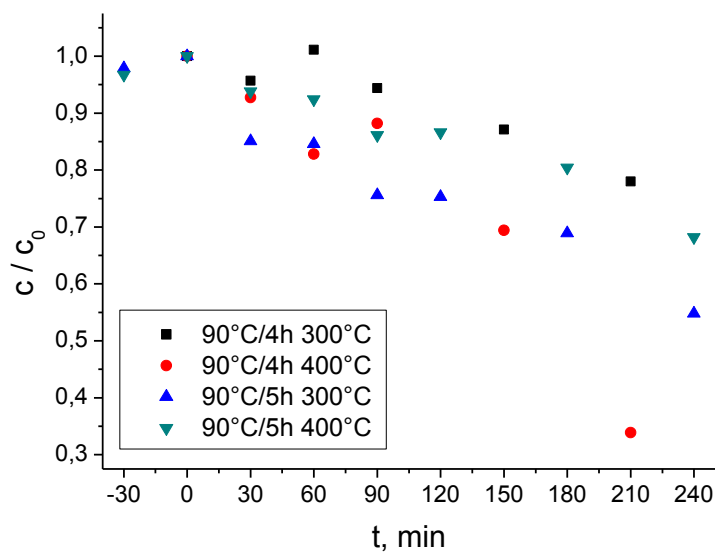
$t$ , min	$A_{320\text{ nm}}$	$c_{2,5\text{-DHBA}}$ , mmol dm <sup>-3</sup>	$c/c_0$
-30	0,592	0,1732	1,007
0	0,588	0,1720	1,000
30	0,797	0,2331	1,355
60	0,739	0,2162	1,257
90	0,660	0,1931	1,122
120	0,703	0,2056	1,196
180	0,553	0,1618	0,940
240	0,270	0,0790	0,459

**Tablica 4.** Rezultati fotokatalitičkog ispitivanja na prevlakama ZnO sintetiziranih iz otopine 1:1:0,1 koncentracije 0,01 M u trajanju 5 h te žarenih na 300 °C

$t$ , min	$A_{320\text{ nm}}$	$c_{2,5\text{-DHBA}}$ , mmol dm <sup>-3</sup>	$c/c_0$
-30	0,793	0,3088	0,979
0	0,810	0,3154	1,000
30	0,689	0,2683	0,851
60	0,685	0,5668	0,846
90	0,612	0,2383	0,756
120	0,610	0,2376	0,753
180	0,558	0,2173	0,689
240	0,444	0,1729	0,548

**Tablica 5.** Rezultati fotokatalitičkog ispitivanja na prevlakama ZnO sintetiziranih iz otopine 1:1:0,1 koncentracije 0,01 M u trajanju 5 h te žarenih na 400 °C

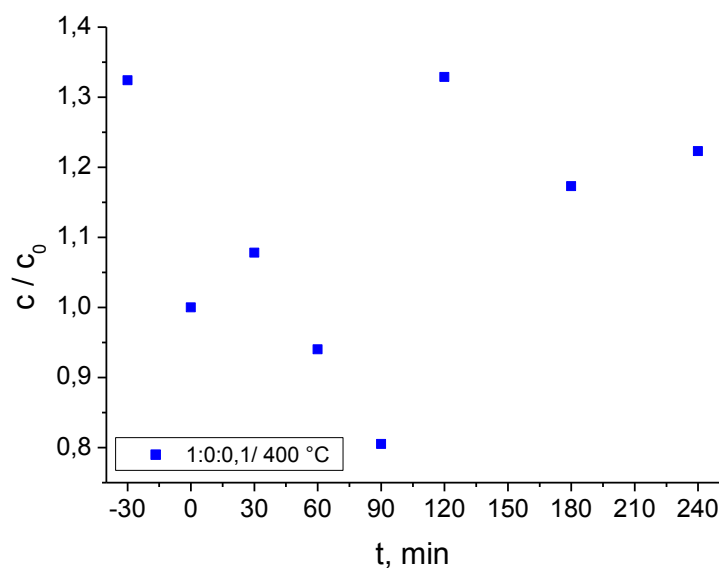
$t$ , min	$A_{320\text{ nm}}$	$c_{2,5\text{-DHBA}}$ , $\text{mmol dm}^{-3}$	$c/c_0$
-30	0,766	0,1949	0,967
0	0,792	0,2015	1,000
30	0,743	0,1890	0,938
60	0,732	0,1862	0,924
90	0,682	0,1735	0,861
120	0,686	0,1745	0,866
180	0,637	0,1621	0,804
240	0,540	0,1374	0,682



**Slika 18.** Smanjenje koncentracije 2,5-DHBA u ovisnosti o vremenu za prevlake dobivene pri različitim vremenima sinteze i temperaturama žarenja (polazna otopina  $c(\text{ZnAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,01\text{ M}$ )

Na slici 18. prikazana je usporedba smanjenja koncentracije onečišćivala s vremenom za slojeve iz 0,01 M otopine. Može se primijetiti da je smanjenje koncentracije linearnije za slučaj dulje sinteze (5 h), no fotokatalitička učinkovitost ovako dobivenih prevlaka je manja od prevlaka koje su sintetizirane 4 h s obzirom da je pad koncentracije manji. Uzrok ovakve razlike može biti u različitoj morfologiji prevlaka jer, kako je već spomenuto, ona se mijenja s vremenom sinteze. Dalje, može se vidjeti da je za kraće vrijeme sinteze bolje žariti pri 400 °C, a za duže vrijeme sinteze pri 300 °C.

Na slici 19. prikazana je ovisnost koncentracije o vremenu za prevlake dobivene iz otopine bez HMTA koje su za ispitivanje žarene na 300 °C i 400 °C. Prevlake žarene na nižoj temperaturi iz peći su izašle pocrnjele zbog zaostalih organskih spojeva i čađe te nisu podvrgnute ispitivanju. Prevlake žarene na 400 °C nisu pokazale trend pada koncentracije (slika 19.). Može se zaključiti da nastali nerazgranati slojevi nemaju dovoljnu površinu za uspješnu fotokatalitičku razgradnju.



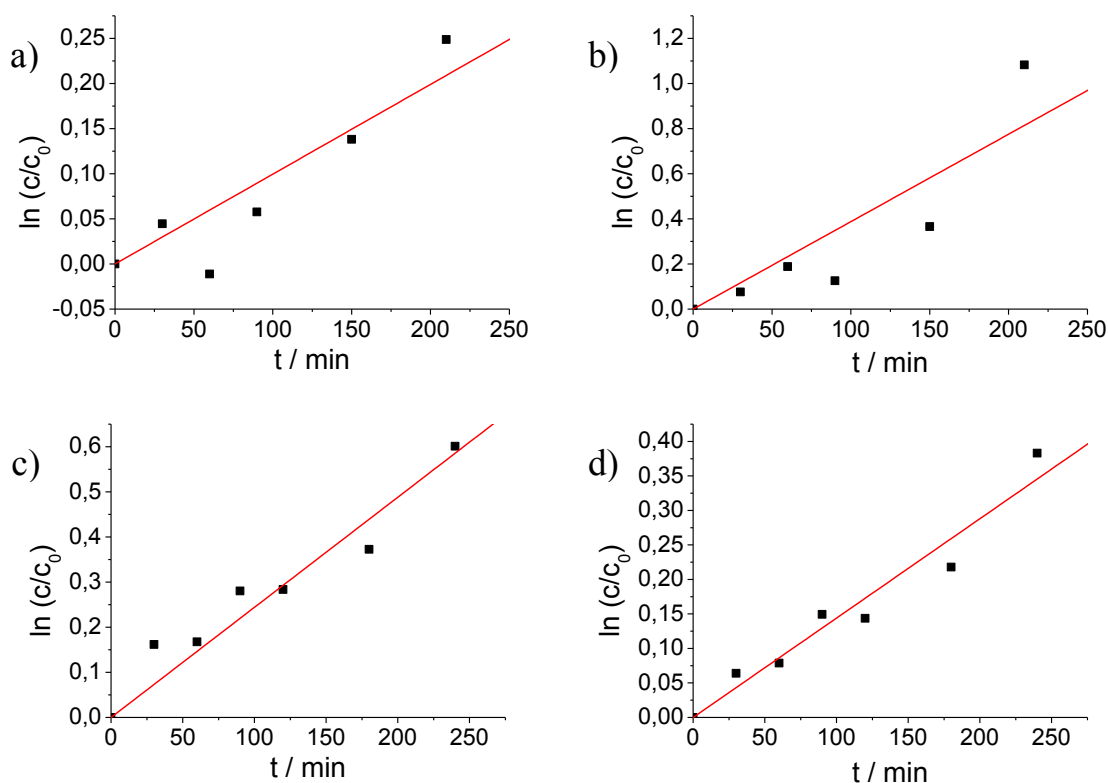
**Slika 19.** Promjena koncentracije 2,5-DHBA u ovisnosti o vremenu za prevlake dobivene iz otopine bez HMTA i žarene na 400 °C

#### 4.6. Određivanje kinetike fotokatalitičke razgradnje onečišćivala

Fotokatalitička razgradnja 2,5-DHBA uz ZnO pod djelovanjem UV zračenja odgovara kinetici prvog reda, te su dobiveni rezultati prikazani grafički kao ovisnost  $\ln(c_0/c)$  o vremenu (slika 20.). Konstanta brzine reakcije,  $k$ , određena je iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt$$

Na svakom paru pločica napravljen je jedan ciklus fotokatalitičke reakcije razgradnje onečišćivala pod UV svjetlom u trajanju od 4 sata. Za dulje vrijeme sinteze dobiveno je manje odstupanje od regresijskog pravca (slika 20.). Iz ovih rezultata može se zaključiti da dulje vrijeme sinteze pogoduje fotokatalitičkoj aktivnosti hidrotermalno dobivenog ZnO.



**Slika 20.** Kinetika razgradnje za uzorke 1:1:0,1,  $c = 0,01$  M:

- a) 4 h sinteze i žarenje na 300 °C,
- b) 4 h sinteze i žarenje na 400 °C,
- c) 5 h sinteze i žarenje na 300 °C,
- d) 5 h sinteze i žarenje na 400 °C



Vrijednosti konstanta brzine reakcije (tablica 6.) veće su za uzorke koji su podvrgnuti duljem vremenu sinteze, odnosno ravnoteža reakcija na ovim uzorcima više je pomaknuta prema nastajanju produkata razgradnje. Iznimka je uzorak s vremenom sinteze 4 h žaren na 400 °C. Ova vrijednost nije dalje istraživana u ovom radu, te bi se reakciju fotokatalize na ovom uzorku trebalo ponoviti kako bi se odredilo je li dobivena vrijednost konstante slučajna.

**Tablica 6.** Vrijednosti nagiba  $k$  i  $R^2$  regresijskih pravaca fotokatalitičke razgradnje

Uzorak	$k$	$R^2$
4 h / 300 °C	$9,95114 \cdot 10^{-4}$	0,88945
4 h / 400 °C	0,00388	0,84836
5 h / 300 °C	0,00244	0,97264
5 h / 400 °C	0,00144	0,97717

## **5. Zaključak**

Hidrotermalnom metodom uspješno je sintetiziran cinkov oksid. Morfologija ovako dobivenog ZnO ovisi o vremenu sinteze te koncentraciji i omjerima komponenata početne otopine. Duljim vremenom sinteze nastaju deblji slojevi razvijenije listićave strukture, a smanjenjem koncentracije nastale strukture su manje. Iz vodene otopine cinkova acetata dihidrata s dodatkom heksametilentetramina i natrijeva citrata na staklenoj podlozi sintetiziraju se listićave sfere, dok se izuzetkom HMTA iz početne otopine dobiva listićava struktura. Sloj kristalnog sjemena nema utjecaja na adheziju slojeva za podlogu koja je općenito slaba, ali niti na morfologiju nastalog sloja.

Žarenjem prevlaka dolazi do transformacije u ZnO sa očuvanjem morfologije, no u slučaju bez dodatka HMTA u polaznu otopinu nakon žarenja zaostaju cink-organski spojevi. Zbog organskih zaostataka i nedovoljno razgranate morfologije, dobivene prevlake nisu zadovoljile fotokatalitička ispitivanja.

Prevlake dobivene iz polazne otopine sa sve tri komponente smanjene koncentracije pokazuju dobru fotokatalitičku aktivnost. Rezultati pokazuju da dulje vrijeme sinteze pogoduje fotokatalitičkoj aktivnosti hidrotermalno dobivenog cinkova oksida.

## 6. Literatura

1. M. Kovačević, M. Lipovski, *Uklanjanje organskih onečišćivala iz vode pomoću ZnO fotokatalizatora oblika cvjetića*, rad za Rektorovu nagradu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2018.
2. 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 Research 88, 2016., 428-448
3. L. Kifer, *Priprava ZnO nanočestica sol-gel postupkom*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2016.
4. A. Šulčiute, *Synthesis, structure and electrochemical properties of ZnO and ZnO-Co oxide coatings*, Doctoral Dissertation, Kaunas University of Technology, 2016.
5. S. Lučić-Blagojević, S. Kurajica, *Materijali za predavanja iz kolegija Uvod u nanotehnologiju*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2018.
6. Z.L.Wang, *Nanostructures of zinc oxide*, Materials Today 7, 2004., 26-33
7. G. G. Carbajal Arizaga, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, *Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications*, Solid State Ionics 178, 2007., 1143-1162
8. T. Biswick, W. Jones, A. Pacuła, E. Serwicka, J. Podobinski, *Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate,  $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$  to ZnO*, Solid State Sciences 11, 2009., 330-335
9. P. O'Brien, *Chemical Vapor Deposition*, u: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (ur.: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssière), Elsevier – Pergamon, 2001., 1173-1177
10. M. M. Hassan, *Antimicrobial Coatings for Textiles*, u: *Handbook of Antimicrobial Coatings*, Elsevier, Amsterdam - Oxford - Cambridge, 2018., 321-355
11. K. Alavi, *Molecular Beam Epitaxy*, u: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (ur.: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssière), Elsevier – Pergamon, 2001., 5765-5780
12. S. Arulmani, S. Anandan, M. Ashokkumar, *Introduction to Advanced Nanomaterials*, u: *Nanomaterials for Green Energy* (ur.: B. A. Bhanvase, V. Pawade, S. J. Dhoble, S. H. Sonawane, M. Ashokkumar), Elsevier, 2018., 1-53

13. S. Feng, R. Xu, *New Materials in Hydrothermal Synthesis*, Acc. Chem. Res. 34, 2001., 239-247
14. Y. Fang, Z. Xia, F. Yu, J. Sha, Y. Wang, W. Zhou, *Formation mechanism of hollow microspheres consisting of ZnO nanosheets*, CrystEngComm 14, 2012., 8615-8619
15. H. Lu, S. Wang, L. Zhao, J. Li, B. Dong, Z. Xu, *Hierarchical ZnO microarchitectures assembled by ultrathin nanosheets: hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity*, Journal of Materials Chemistry 21, 2011., 4228-4234
16. J. Xie, H. Wang, M. Duan, L. Zhang, *Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method*, Applied Surface Science 257, 2011., 6358-6363
17. G. Naraju, G. C. Shivaraju, G. Banuprakash, D. Rangappa, *Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles: Synthesis via Solution Combustion Method*, Materials Today: Proceedings 4, 2017., 11700-11705
18. J. Zhang, L. Shao, *Photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of Zn films*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 9, 2007., 3808-3811
19. L. Krmek, M. Lipovski, E. Pek, *Hidrotermalna priprava ZnO listićave morfologije*, rad za Vježbe iz inženjerstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2019.
20. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html> (stranica posjećena dana 7.6.2019.)
21. J. Zhan, H. Dong, Y. Liu, Y. Wang, Z. Chen, L. Zhang; *A novel synthesis and excellent photodegradation of flower-like ZnO hierarchical microspheres*, CrystEngComm 15, 2013., 10272-10277
22. L. Kumari, W. Z. Li, *Synthesis, structure and optical properties of zinc oxide hexagonal microprisms*, Crystal Research and Technology 45, 2010., 311-315