

# Nanošenje stabilnih ZnO prevlaka na supstrate različitih geometrija

---

Medić, Mihovil

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:839089>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENE KEMIJE

Mihovil Medić

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENE KEMIJE

Mihovil Medić

NANOŠENJE STABILNIH ZnO PREVLAKA NA SUPSTRATE RAZLIČITIH  
GEOMETRIJA

Deposition of stable ZnO coatings on substrates with varying geometries

ZAVRŠNI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Jelena Macan

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

dr. sc. Anamarija Rogina, znan. sur.

izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Zagreb, rujan, 2018.

*Prije svega želim iskreno zahvaliti svojoj mentorici, prof. dr. sc. Jeleni Macan na pomoći i podršci tokom rada na ovoj temi. Također želim zahvaliti na prenesenom znanju i smjernicama koje će mi sigurno pomoći tijekom daljnjeg obrazovanja.*

*Veliko hvala mojoj obitelji koja mi je uvijek bila oslonac i motivacija i što mi je nesebično omogućila studiranje i ostvarivanje svojih ciljeva. Također želim zahvaliti svojim prijateljima i kolegama koji su uvijek tu za mene.*

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

## SAŽETAK

U ovom radu je eksperimentalno ispitan utjecaj modifikacije staklenih podloga različitih geometrija na morfologiju ZnO slojeva, pokrivenost površine i prionjivost prevlake. Prevlake su dobivene metodom taloženja iz otopine.

Staklene podloge su hidrolizirane ili žarene i uronjene u alkoholnu otopinu cinkova acetata dihidrata u metanolu te stavljene u sušionik na temperaturu od 55 °C i vrijeme 41 – 44 h. Dobivene prevlake su uglavnom cvjetićaste morfologije. Hidroliza se pokazala uspješnom u dobivanju homogenih i dobro prijanjajućih prevlaka, dok se žarenje pokazalo lošim. Rezultati rendgenske difrakcijske analize su pokazali da je nastala karakteristična struktura slojevitih baznih cinkovih soli (LBZS). S obzirom da je infracrvenom spektroskopijom utvrđena prisutnost hidroksilnih i acetatnih skupina, nastala prevlaka je vjerojatno cinkov hidroksiacetat. Kalciniranjem uzoraka na 400 °C uspješno je provedena pretvorba cinkovog hidroksiacetata u oksid.

**Ključne riječi:** cvjetićasta morfologija, metoda taloženja iz otopine (CBD), modifikacija površine, prevlake, slojevite bazne cinkove soli (LBZS), ZnO

## **SUMMARY**

In this paper, the influence of modification of glass substrates with varying geometries on morphology of ZnO coatings, surface coverage and adhesion of coatings was experimentally tested. Coatings were prepared by chemical bath deposition method.

Glass substrates were modified by hydrolysis or annealing, immersed in alcoholic solution of zinc acetate dihydrate in methanol and put in a drying oven at temperature of 55 °C and time of 41 – 44 h. The deposited coatings mostly had flower-like morphology. Hydrolysis of glass surface resulted in homogeneous and adherent coatings, while calcination proved to be a poor surface modification. X-ray diffraction analysis showed that characteristic structure of layered basic zinc salts (LBZS) was formed. Considering that infrared spectroscopy had determined presence of hydroxyl and acetate groups, prepared coatings were presumably zinc hydroxy acetate. Zinc hydroxy acetate was successfully transformed into zinc oxide by calcinating samples at 400 °C.

**Key words:** chemical bath deposition (CBD), coatings, flower-like morphology, layered basic zinc salts (LBZS), surface modification, ZnO

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Cinkov oksid.....	2
2.2. Morfologija ZnO slojeva .....	4
2.2.1 Rast ZnO mikro/nanostruktura na staklenim površinama .....	6
2.3. Kemijsko taloženje iz otopine .....	8
2.4. Metode karakterizacije ZnO prevlaka .....	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
3.1. Materijali .....	13
3.2. Postupak obrade staklenih podloga i nanošenja ZnO prevlaka .....	13
3.3. Karakterizacija dobivenih ZnO prevlaka.....	15
4. RASPRAVA I REZULTATI .....	16
4.1. Rezultati SEM analize; morfologija ZnO slojeva .....	16
4.2. Rezultati FTIR i XRD analize .....	21
5. ZAKLJUČAK .....	24
6. LITERATURA.....	25
7. ŽIVOTOPIS .....	27

## 1. UVOD

Cinkov oksid, ZnO, je jedinstveni materijal koji privlači pažnju zbog svoje široke primjene: u proizvodnji gume, keramike i boja, u prehrambenoj industriji te medicini i kozmetičkoj industriji. Osim toga pokazuje dobra električna i optička svojstva zbog čega se primjenjuje u obliku prevlaka u solarnim ćelijama i sensorima, te je zanimljivo poboljšati vezanje prevlaka na te površine. Svojstva prevlaka cinkovog oksida određena su njegovom morfologijom. Različiti postupci pripreme prevlaka rezultiraju različitim strukturama kristala nano dimenzija kao što su nanocijevi, nanožice, nanopupoljci, nanovlakna i mnogi drugi. Raznolikost u morfologiji i svojstvima na ovoj razini omogućava široku primjenu prevlaka cinkovog oksida.

Jedan od učinkovitih načina pripreme prevlaka na različitim podlogama je taloženje iz otopine. Ovom metodom dobivena je cvjetićasta morfologija cinkovog hidroksiacetata koji je žarenjem preveden u cinkov oksid.

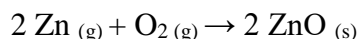
Osim o načinu na koji se nanosi i reakcijskih uvjeta, kvaliteta prevlake ovisi i o svojstvima površine podloge na koju se nanosi. Utjecaj predobrade staklene površine na prionjivost i pokrivenost površine je ispitivan u ovom radu.



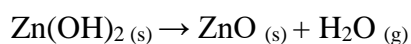
## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Cinkov oksid

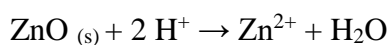
Cinkov oksid je kovalentan spoj koji se u prirodi nalazi kao mineral cinkit u obliku bijelih heksagonskih kristala, vrcitne strukture. Pri sobnoj temperaturi je bijeli prah. Lako nastaje izgaranjem cinkove pare u struji zraka:



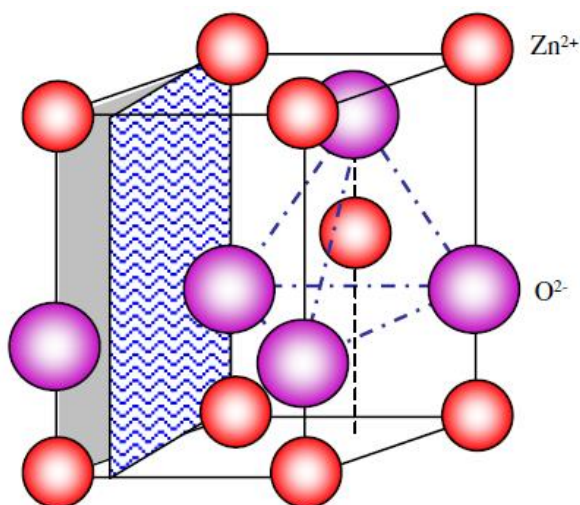
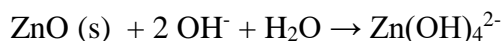
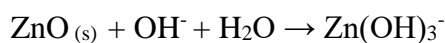
Može se dobiti i zagrijavanjem nitrata, karbonata ili hidroksida:



Svojstva mu uvelike ovise o metodi dobivanja. Netopljiv je u vodi, ali je zbog amfoternog karaktera topljiv u kiselinama i lužinama.<sup>1</sup> Otapanjem u kiselinama nastaju odgovarajuće soli:



Otapanjem u lužinama nastaju hidroksocinkat-ioni:



Slika 1. Model vrcitne strukture cinkovog oksida<sup>2</sup>

Obzirom da svojstva cinkovog oksida ovise o metodi kojom je dobiven, postoji širok spektar područja u kojima je primjenjiv. Čak 50 % se koristi u proizvodnji i vulkanizaciji gume iz čega se, između ostalog, dobivaju automobilske gume i tenisice. Tradicionalno se upotrebljava kao slikarska boja (*cinkovo bjelilo*) te u kombinaciji s kobaltovim(II) oksidom daje zelenu boju, a kalijevim bikromatom žutu. U građevinskoj industriji pomaže pri obradi betona te poboljšava otpornost prema vodi. Također posjeduje antibakterijska i deodorirajuća svojstva pa se koristi u farmaceutskoj industriji za proizvodnju pudera, masti i krema koje služe za tretiranje rana, kožnih iritacija i peruti. Zahvaljujući svojstvu da apsorbira UV zračenje bitan je sastojak u kremama za sunčanje. Primjenjuje se i kao aditiv u prehrambenoj industriji te u filterima za cigarete jer uklanja značajnu količinu cijanovodika iz dima.<sup>2</sup>

Ovako široku primjenu omogućuju mu antikorozijska svojstva te niska provodnost elektrona i velika toplinska otpornost. Cinkov oksid je poluvodič II-VI grupe jer cink i kisik pripadaju drugoj odnosno šestoj grupi, a kao takvog ga karakteriziraju dobra transparentnost, visoka pokretljivost elektrona i široka razlika između energetske nivoa. To ga čini pogodnim za proizvodnju transparentnih elektroda u displejima s tekućim kristalima, prozorima za uštedu energije, tranzistorima s tankim filmom i LED diodama.<sup>3</sup> Posjeduje razmjerno široku zabranjenu vrpce (3,37 eV) i ima veliku slobodnu energiju vezanja (60 mV) koja ga čini reaktivnim za većinu kemijskih elemenata i spojeva. Ionski karakter veze, koji je prisutan i kod ostalih spojeva druge i šeste skupine, te nedostatak centra simetrije u rešetki vucita objašnjavaju pojavu piezoelektričnih i piroelektričnih svojstava ovog spoja. Piezoelektrični efekt (*grč. piezo* - gurati) je pojava stvaranja vezanih električnih naboja na površini kristala uslijed njihove mehaničke deformacije. Piroelektricitet (*grč. pyr* – vatra) je pojava električnih polova različitih predznaka na suprotnim stranama kristala kada je kristal izložen promjeni temperature.<sup>4</sup> Pri ove dvije pojave, jedna strana kristala je nabijena pozitivno, a druga negativno pa u slučaju Zn-O veze, uslijed polarizacije cink nosi pozitivan, a kisik negativan električni naboj.

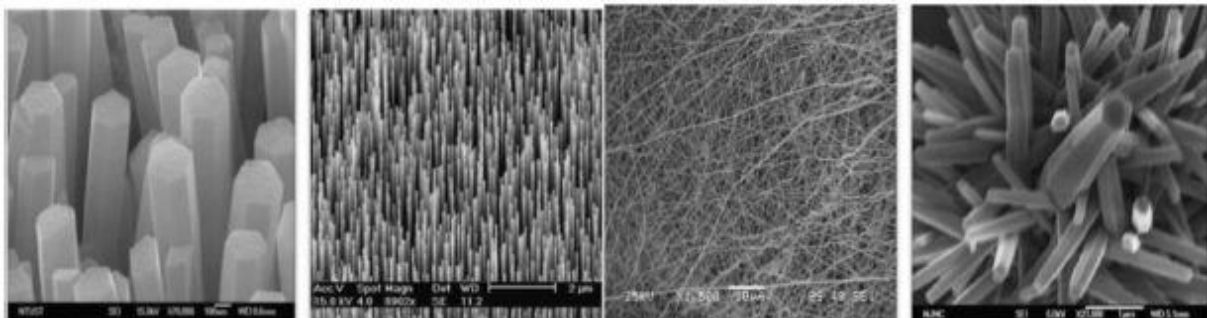
Treba napomenuti i da se u posljednje vrijeme koristi kao katalizator u naprednim oksidacijskim procesima (fotokatalizi) pročišćavanja otpadnih voda zahvaljujući dobrim učincima koje pokazuje pri mineralizaciji i degradaciji organskih zagađivala.

## 2.2. Morfologija ZnO slojeva

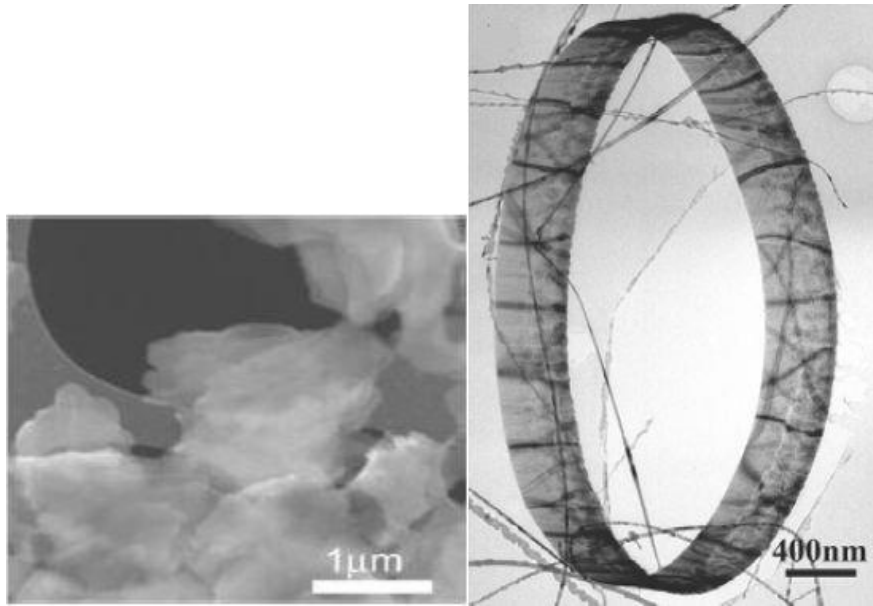
U posljednjih su nekoliko desetljeća mikro- i nanostrukturirani slojevi poluvodičkih oksida privukli puno pažnje zbog svoje primjenjivosti u područjima elektronike, optike, fotonike i drugih. Nanostrukturirani materijali imaju jako sitna kristalna zrna time i veliku gustoću pa imaju dobra mehanička svojstva kao što su visoka tvrdoća, kemijska postojanost i otpornost na trošenje. Toj skupini poluvodiča pripada i cinkov oksid čija su svojstva najčešće istraživana radi temeljnih saznanja, ali mogućih praktičnih primjena kao što su pretvorba solarne energije, kemijski senzori, otpornici, fotokataliza, prozirni UV zaštitni filmovi. Tako se na primjer porozni 3D nanostrukturirani cvjetičasti filmovi cinkovog oksida koriste kao plinski senzori zbog velike aktivne površine.<sup>5</sup>

ZnO nanočestice mogu biti:

- Jednodimenzijske (1D) – nanožice, nanoštapići, nanocijevi, nanovlakna
- Dvodimenzijske (2D) – nanolistovi, nanopojasevi, nanoploče
- Trodimenzijski (3D) – hijerarhijske strukture<sup>6</sup>



Slika 2. Prikaz 1D nanostrukturiranih čestica ZnO (nanoštapići, nanožice, nanovlakna i nanocijevi)<sup>6</sup>



Slika 3. Prikaz 2D nanostrukturiranih čestica ZnO (nanolistovi<sup>7</sup> i nanopojas<sup>8</sup>)

Na navedenim slikama nalaze se mikroskopski prikazi 1D i 2D nanostrukture cinkovog oksida. Jednodimenzijske nanostrukture imaju samo jednu dominantnu dimenziju koja je višestruko veća od preostale dvije, a njihova duljina iznosi od 10 nm do 10 μm. Dvodimenzijske strukture su one kod kojih je jedna dimenzija zanemariva u usporedbi s preostale dvije. U trodimenzijske strukture spadaju one kod kojih su sve tri dimenzije jednako dominantne.<sup>9</sup>

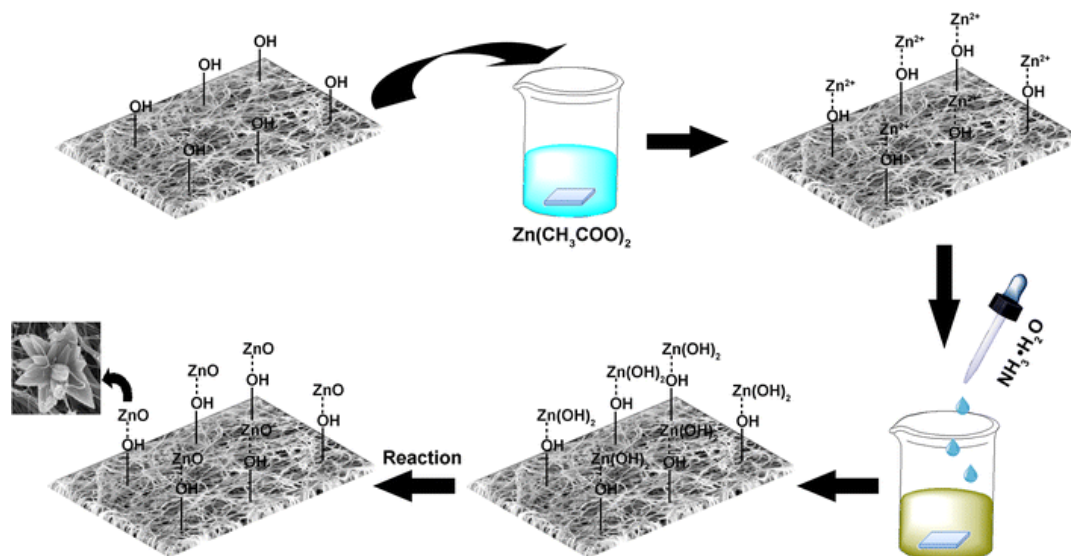
Poznato je da kemijska i fizikalna svojstva anorganskih nanomaterijala ne ovise samo o njihovom sastavu nego i kristalnoj strukturi, morfologiji i prostornom rasporedu.. Kako bi se što bolje razumjela ta raznolikost u odnosu morfologije i svojstava te da bi se mogla primijeniti u kontroliranoj sintezi mikro/nano slojeva cinkovog oksida i razvoju novih materijala proces treba sagledati od pojave centara nukleacije do nastanka funkcionalnih mikrostrukture.

## 2.2.1 Rast ZnO mikro/nanostruktura na staklenim površinama

Posljednjih godina se mikro- i nano- strukturama cinkovog oksida pridaje znatna pažnja zahvaljujući bogatoj morfologiji i potencijalnim primjenama. Trodimenzionalne kristalne strukture cinkovog oksida, kao što su ZnO cvjetići dobiveni u ovom radu, također privlače pažnju zbog velikog omjera površine i volumena, propusnosti i jedinstvenih fizikalno-kemijskih svojstava. Istraživanja na području kontrole sinteze slojeva cinkovog oksida imaju značajnu ulogu jer se utjecajem na veličinu i morfologiju kristala mogu mijenjati njihova električna i optička svojstva koja naposljetku određuju praktičnu primjenu filmova.

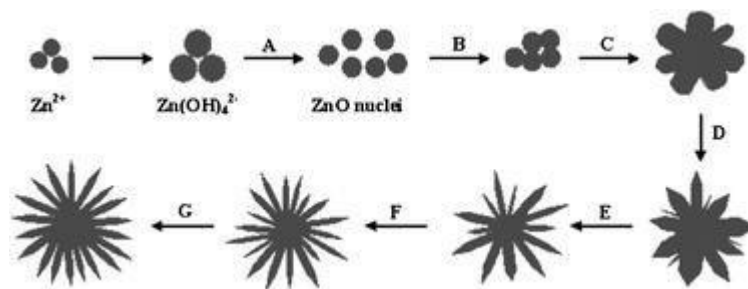
Staklena vlakna se izvlače iz taljevine na temperaturi od oko 1250 °C te se naglo hlade u vodi zbog čega je staklena površina bogata hidroksilnim skupinama. Smatra se da je površina kremenog stakla prekrivena silanolnim skupinama (SiOH) koje su u vodenim otopinama amfoternog karaktera te mogu biti pozitivno ili negativno nabijene.<sup>10</sup>

U hidrotermalnom procesu hidroksilne skupine mogu vezati metalne katione zahvaljujući međusobnoj koordinaciji i elektrostatskim interakcijama.



Slika 4. Prikaz moguće priprave ZnO cvjetića<sup>11</sup>

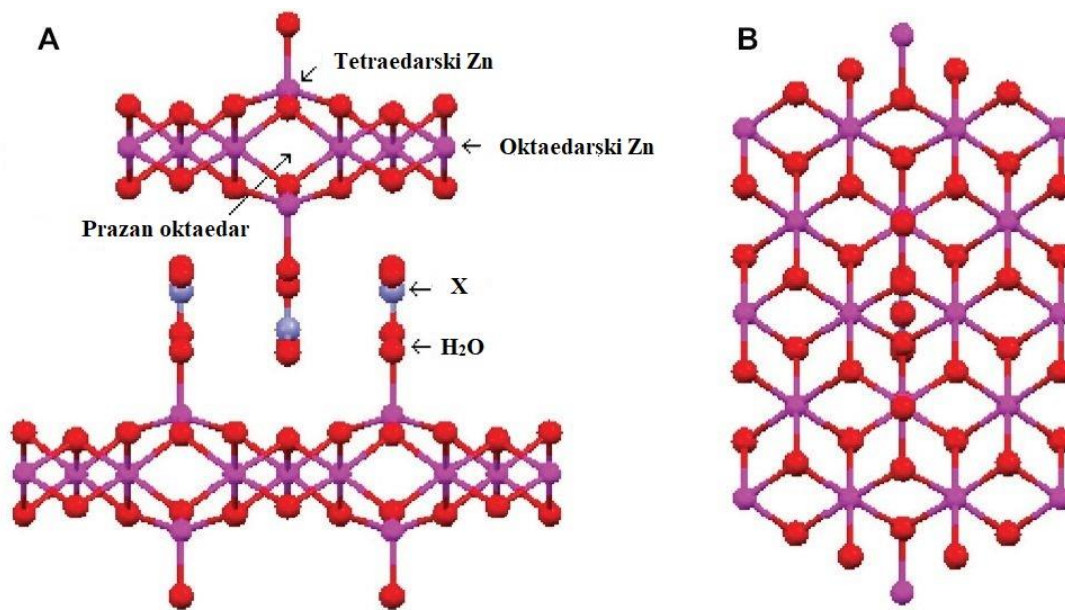
U jednom od prethodnih radova na ovom području predložen je mehanizam rasta ZnO cvjetića prikazan na slici 5.



Slika 5. Prikaz mogućeg mehanizma nastanka ZnO cvjetića<sup>12</sup>

Na početku reakcije stvara se pogodna količina kristalnih jezgara koje agregiraju uslijed velike slobodne energije i električnih interakcija. Nakon toga dolazi do naglog rasta tako formiranih kristala pri čemu se dobije struktura slična strukturi cvjetića. Nastale kristalne strukture i dalje nastoje smanjiti slobodnu energiju površine čime omogućavaju aktivne površine za sekundarnu nukleaciju i rast. Prema tome, manje latice rastu iz površine prethodnih u smjeru c-osi. Kako reakcija napreduje, kristali se ne mogu razdvojiti, a veličine latica postaju jednolike zahvaljujući efektu Ostwaldovog zrenja te je struktura cvjetića izgrađena.<sup>12</sup> Ti ZnO cvjetići su sintetizirani u vodenoj otopini uz dodatak lužine pri čemu odmah dolazi do nastanka hidroksida, a cvjetići su građeni od nanoštapića, dok je u ovom radu korištena alkoholna otopina, a dobiveni cvjetići su građeni od listova slojevitih hidroksida cinkova hidroksiacetata.

Slojevite metalne hidroksidne soli s izmjenjivim anionom sve više privlače pažnju zbog svojih jedinstvenih strukturnih i fizikalno–kemijskih svojstava pogodnih za izradu naprednih materijala. Slojeviti dvostruki hidroksidi i slojevite hidroksidne soli su primjeri takvih materijala. Cinkovi spojevi s općom formulom  $Zn_5(OH)_8X_2$  ( $X = Cl, I, NO_3, CH_3COO$ , itd.) su poznati po strukturi građenoj od slojeva cinkovog hidroksida i izmjenjivih aniona, a nazivaju se slojevite cinkove hidroksidne soli ili slojevite bazne cinkove soli (eng. *layered basic zinc salts, LBZS*). U literaturi je navedeno da je struktura cinkova hidroksiacetata,  $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , slična cinkovom hidroksinitratu. Tri cinkova iona su oktaedralno okružena sa šest OH skupina, a dva su smještena iznad i ispod praznog oktaedra tvoreći tetraedar koji se sastoji od tri OH skupine i jedne molekule vode. Pri tome nastaje sloj pozitivnog naboja  $[Zn_5(OH)_8(H_2O)_2]^{2+}$  dok su acetatni ioni smješteni između slojeva.<sup>13</sup>



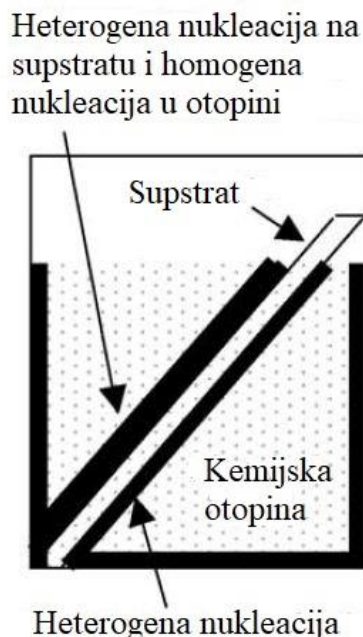
Slika 6. Prikaze općenite cinkove bazne soli A) bočni prikaz B) prikaz odozgo<sup>14</sup>

### 2.3. Kemijsko taloženje iz otopine

Zbog širokog spektra primjena tankih filmova metalnih oksida u svim granama tehnologije postoji zahtjev za razvojem isplativih i industrijski primjenjivih metoda sinteze. Postoje brojne fizikalne i kemijske metode nanošenja ZnO prevlaka kao što su nanošenje para organometalnih spojeva (MOCVD), depozicija laserom, kemijsko (CVD) i fizikalno (PVD) nanošenje iz parne faze, termalna depozicija, prskanje (*eng. sputtering*), pirolitičko raspršivanje, katodna elektrodepozicija itd. Problem navedenih metoda je cijena, skupa aparatura, toksičnost i zahtjevni reakcijski uvjeti.<sup>15</sup>

Kemijsko taloženje iz otopine (*eng. chemical bath deposition, CBD*) je jedna od metoda koje krasi jednostavnost, niska cijena, blagi reakcijski uvjeti, veliki broj prekursora, ekološka prihvatljivost i kontrola procesa. To je metoda kojom se dobivaju čvrste prevlake uranjanjem supstrata u otopinu metalnih soli pri gotovo sobnim temperaturama, a sastoji se od tri reakcijska koraka: (1) formacija ili disocijacija solvatiziranih metal-ligand ionskih kompleksa, (2) hidroliza kompleksa, (3) nastanak čvrstih faza. U otopini se odvijaju dvije vrste nukleacija, homogena i heterogena. Kod homogene nukleacije dolazi do brzog taloženja velikih čestica kroz cijeli volumen otopine dok heterogena nukleacija nastaje na površini supstrata, a čestice se formiraju polako. Čestice na strani supstrata okrenutoj prema dnu bočice rastu heterogenom

nukleacijom, a prevlaka koja je na suprotnoj strani se sastoji od čestica nastalih heterogenom nukleacijom na površini supstrata i onih nastalih homogenom nukleacijom kroz otopinu.<sup>16</sup>



Slika 7. Prikaz metode taloženja slojevitih hidroksidnih soli iz otopine<sup>16</sup>

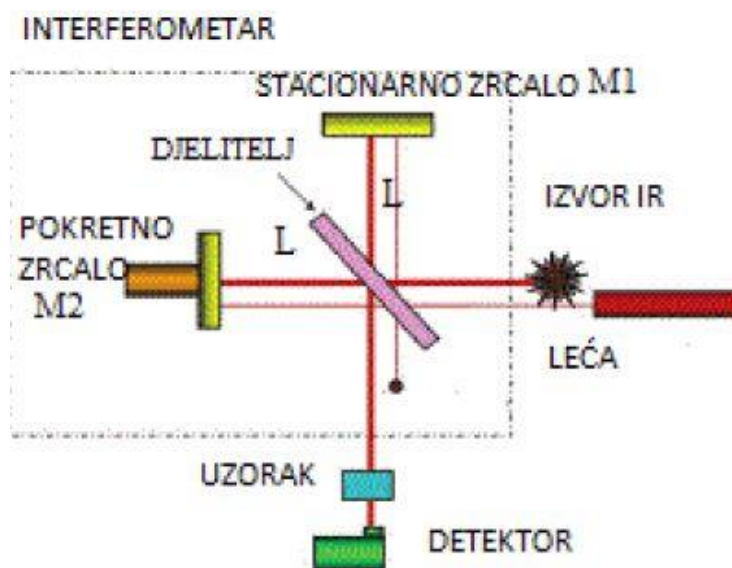
Postoji puno parametara koji utječu na svojstva cinkovog oksida nanesenog metodom taloženja iz otopine, a neki od njih su određeni aditivi, otapalo, vrsta prekursora, vrijeme i temperatura provođenja reakcije i tip supstrata.<sup>17</sup>

## 2.4. Metode karakterizacije ZnO prevlaka

Dobro poznavanje materijala omogućava njegovu racionalnu primjenu. Tek nakon identifikacije, određivanja kemijskog sastava i strukture može se pristupiti određivanju električnih, magnetskih i drugih fizikalnih svojstava. Informacije o kemijskom sastavu i kristalnoj strukturi daju spektroskopske metode kao što su optička, infracrvena (IR, FTIR) i Ramanova spektroskopija te difrakcijske metode poput rendgenske (XRD) i elektronske (ED) difrakcije. Analizu morfologije i veličine čestice može se dobiti metodama kao što su pretražna (SEM) i transmisijska (TEM) elektronska mikroskopija te mikroskopija atomskom silom (AFM).<sup>18</sup>



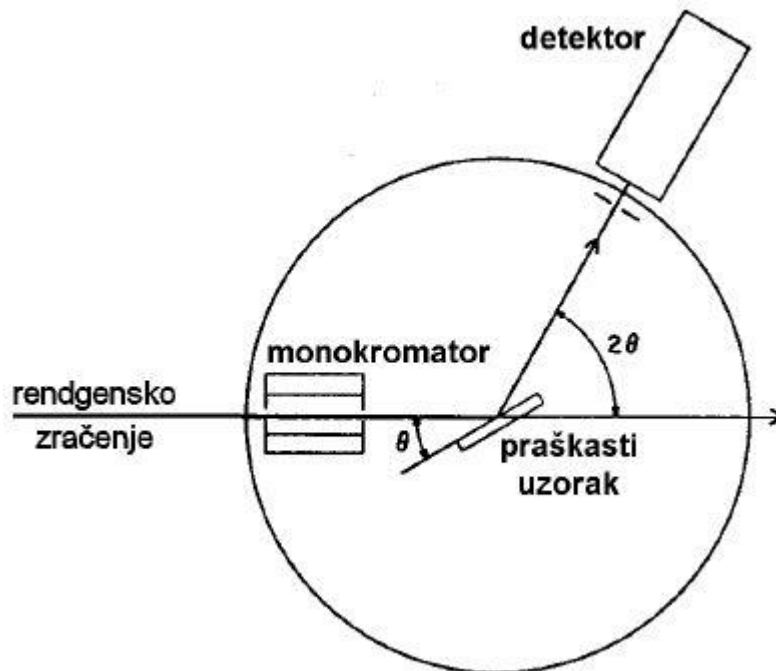
**Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom** je metoda koja omogućava jednostavnu karakterizaciju i snimanje spektara cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu. IR spektroskopija je apsorpcijska tehnika koja se temelji na mjerenju smanjenja intenziteta upadnog zračenja zbog apsorpcije u uzorku. Do određenog prijelaza može doći samo ako je energija zračenja jednaka energiji prijelaza odnosno razlici energija početnog i konačnog stanja. Apsorpcijom zračenja se potiču vibracije u molekuli, ali i rotacije pod uvjetom da molekula ima dipolni moment. Tako homonuklearne dvoatomne molekule nemaju IR spektar dok heteronuklearne imaju. Zračenjem se molekule pobuđuju iz osnovnog u pobuđeno vibracijsko stanje, mjeri se energetska razlika između tih stanja, a konačan rezultat je infracrveni spektar. Dok disperzni spektrometar bilježi spektar u frekvencijskoj domeni, FTIR spektrometar bilježi spektar u vremenskoj domeni te ga Fourierovim transformacijama pretvara u frekvencijsku domenu te se češće koristi zbog veće osjetljivosti, točnosti i brzine snimanja.<sup>19</sup>



Slika 8. Konstrukcija FTIR spektrometra<sup>20</sup>

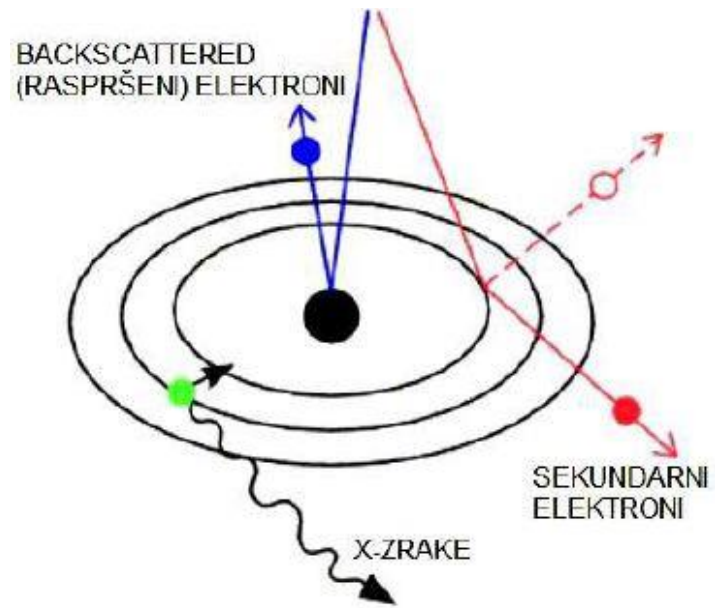
**Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)** je nedestruktivna tehnika koja pruža detaljne informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi materijala. Rendgensko zračenje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina reda veličine razmaka među atomima kristala. Stoga se kristalni uzorci ponašaju kao optička rešetka za rendgensko zračenje. Pri upadu vidljive zrake svjetlosti na optičku rešetku dolazi do difrakcije ili rasipanja svjetlosti. U ovom slučaju, difrakcija je posljedica međudjelovanja rendgenskih zraka i elektronskog omotača elektrona. Rendgenska zraka predaje svoju energiju elektronskom omotaču, a atom koherentno zrači

rendgensko zračenje u svim smjerovima. Ovisno o interakciji zrake s omotačem može se dobiti kontinuirani ili diskontinuirani rendgenski spektar. Polikristalni uzorci se analiziraju instrumentom difraktometrom. Uzorak se rotira goniometrom čime se mijenja upadni kut zračenja (difrakcijski kut,  $\theta$ ), a intenzitet difraktiranog zračenja se mjeri detektorom. Rezultat analize je difraktogram, grafički prikaz ovisnosti intenziteta zračenja o difrakcijskom kutu. Položaji maksimuma govore o geometriji kristalne rešetke, a intenzitet zračenja o broju, vrsti i položaju atoma u kristalnoj rešetci.<sup>21</sup>



Slika 9. Shema goniometra s označenim difrakcijskim kutom ( $\theta$ ) i kutom zakretanja goniometra ( $2\theta$ )<sup>21</sup>

**Pretražna/skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)** je metoda kojom se slika uzorka dobiva prelaskom fokusiranog snopa elektrona po površini vodljivog uzorka. Slika se stvara pomoću elektrona koji se odbijaju od uzorka, naime, snop elektrona postupno prelazi po površini uzorka te dolazi do interakcije elektrona iz izvora i uzorka. Prilikom sudara dio elektrona se reflektira te se ti elektroni nazivaju povratno raspršeni (*eng. backscattered*). No glavni izvor slike u elektronskom pretražnom mikroskopu su sekundarni elektroni niske energije koje uzorak emitira prilikom interakcije s upadnim elektronskim snopom. Samo oni nastali uz površinu mogu napustiti uzorak čime se postiže izvrstan prikaz topografije uzorka. Uzorak također emitira karakteristične rendgenske zrake preko kojih je moguće odrediti kemijski sastav uzorka, metodom energetske disperzivne spektroskopije.<sup>6</sup>



Slika 10. Signali emitirani prilikom interakcije elektronskog snopa i površine uzorka<sup>6</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

Za obradu staklenih podloga i pripremu otopina za taloženje ZnO slojeva korištene su slijedeće kemikalije:

- natrijeva lužina (NaOH,  $c = 0,1$  M, Lach-ner)
- klorovodična kiselina (HCl,  $c = 0,1$  M, Kemika)
- cinkov acetat dihidrat ( $C_4H_6O_4 \times 2H_2O$ ;  $M_r = 219,51$ ; Sigma-Aldrich)
- metanol ( $CH_3OH$ ;  $M_r = 32,04$ ; Honeywell)
- destilirana voda
- tehnički etanol za čišćenje (96 %, Kefo)

#### 3.2. Postupak obrade staklenih podloga i nanošenja ZnO prevlaka

Podloge su prije obrade oprane deterdžentom i destiliranom vodom te isprane etanolom i izvagane. S mrežica i tkanina je žarenjem skinut zaštitni organski sloj. Dio podloga nije podvrgnut modificiranju dok je dio hidroliziran, a dio žaren. Hidroliza se provodi na način da podloge stoje uronjene u otopini HCl koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  15 minuta na magnetnoj miješalici na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  uz umjereno miješanje nakon čega se ispiru s destiliranom vodom te uranjaju u otopinu NaOH koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  u kojoj također stoje 15 minuta na  $50^\circ\text{C}$  te opet ispiru destiliranom vodom. Taj postupak s kiselinom i lužinom se ponavlja 3 puta nakon čega se podloge ostavljaju uronjene u destiliranu vodu kako se ne bi izgubila hidrolizirana podloga. Žarenje podloga se provodi u vremenu od 2 sata na  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nakon toga bočice i vijalice su napunjene otopinom, a pločice, mrežice i tkanine uronjene u pripremljenu otopinu cinkova acetata dihidrata u metanolu koncentracije  $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$  te stavljene u sušionik na temperaturu od  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  na 44 h u prvom, odnosno 41 h u drugom krugu ispitivanja. Za ispitivanje dodatnih utjecaja, jedna pločica (uzorak pV, koja nije modificirana ni hidrolizom ni žarenjem) uronjena je u otopinu u koju je dodana voda u omjeru 2:1 s obzirom na cinkov acetat. Za vrijeme stajanja u sušioniku došlo je do zamućenja otopine i stvaranja bijele prevlake na uzorcima, ali i na dnu i stjenkama bočica u kojima su uzorci stajali, kod nekih manjim, a kod nekih većim intenzitetom. Razlog dužeg stajanja uzoraka prvog dijela ispitivanja u sušioniku je taj što kod većine uzoraka nije došlo do zamućenja otopine nakon 41 h. Nakon nanošenja sloja uzorci su

isprani etanolom, osušeni i izvagani s točnošću na četiri decimale. Kako bi se mogli podvrgnuti daljnjoj analizi, uzorci su usitnjeni rezanjem ili razbijanjem. U daljnjem tekstu uzorci su označeni početnim slovom imena (m – mrežica, p – pločica, b – bočica, t – tkanina, v – vijalica), a slovo uz njih označava na koji način je podloga modificirana prije nanošenja prevlake (H – hidrolizirana, Z – žarena, 0 – nije modificirana). Odabrani uzorci naknadno su žareni na 400 °C 2 h kako bi došlo do transformacije sloja u ZnO.

Tablica 1. Izračunate mase nastale prevlake po gramu staklene podloge

UZORAK	Masa dobivene prevlake po gramu podloge, g	Masa dobivene prevlake po gramu podloge nakon žarenja, g
m0	0,1134	0,0405
mZ	0,0275	0,0092
mH	0,1720	0,0573
p0	0,0026	0,0013
pZ	0,0060	0,0032
pH	0,0066	Uzorci nisu žareni nakon nanošenja prevlake
pV	0,0079	
b0	0,0029	
bZ	0,0025	
bH	0,0056	
t0	0,1297	
tH	0,0630	
v0	0,0035	
vH	0,0026	
t20	0,1419	
t2H	0,0545	



Slika 11. Prikaz staklenih bočica nakon nanošenja prevlake

### 3.3. Karakterizacija dobivenih ZnO prevlaka

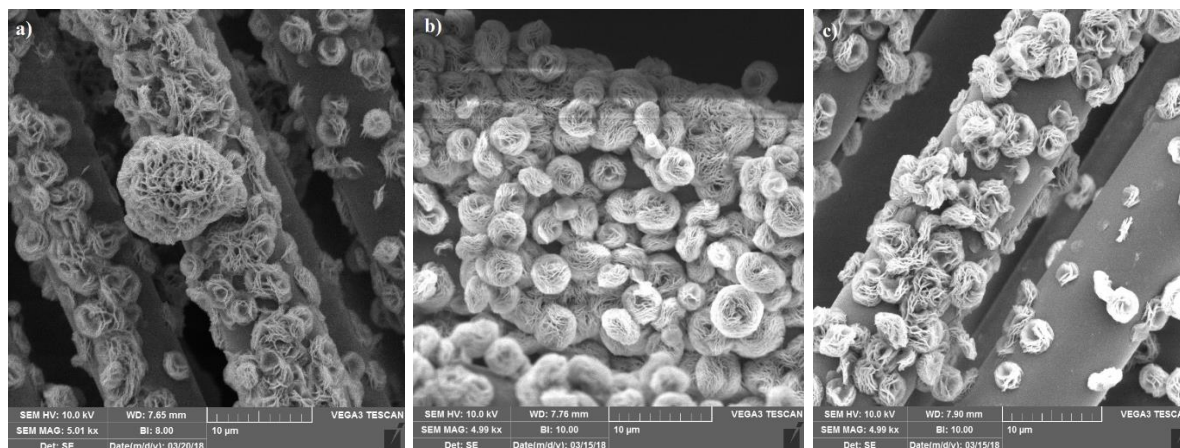
Dobivene prevlake cinkovog oksida analizirane su sljedećim metodama i uređajima:

- Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je provedena na uređaju Tescan Vega III Easyprobe s volframovom žarnom niti pri ubrzavajućem naponu od 10 kV. Uzorci moraju prethodno biti napareni vodljivim slojem zlata i paladija, a vakuum pri tom treba biti ispod 0,08 mbar. Tijekom ispitivanja radna udaljenost je 8 mm, a koriste se povećanja od 500, 5000 i 15000 puta.
- Rendgenska difrakcijska analiza (XRD), kojom su određene kristalografske karakteristike uzoraka, provedena je korištenjem difraktometra Shimadzu XRD 6000 s CuK $\alpha$  zračenjem. Uzorci su snimljeni u području od 3 do 70° 2 $\theta$  s korakom 0,02° te vremenom zadržavanja od 0,6 s.
- Infracrvena spektroskopska analiza s Fourierovom transformacijom (FTIR) i ATR detektorom se provodi na uređaju Bruker VERTEX 70 pri čemu je raspon snimanja 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>, rezolucija 1 cm<sup>-1</sup>.

## 4. RASPRAVA I REZULTATI

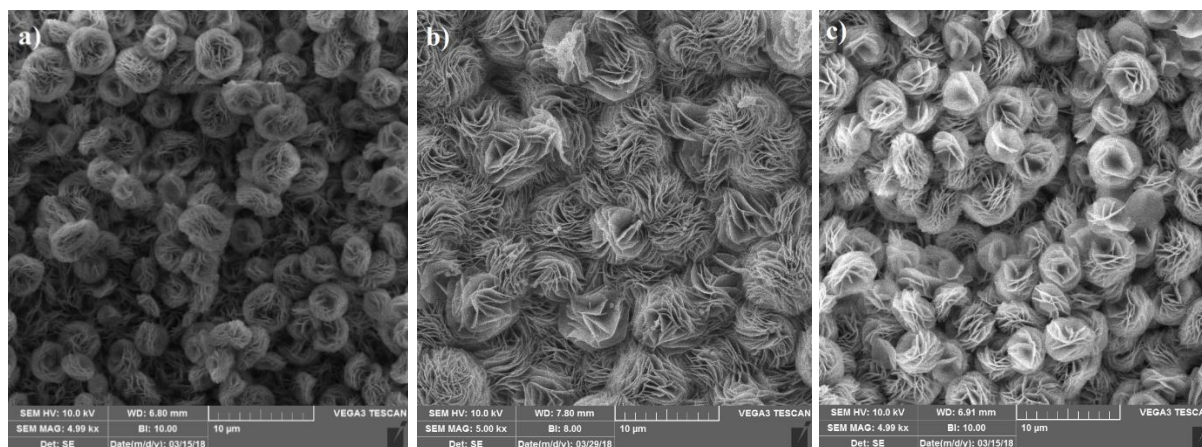
### 4.1. Rezultati SEM analize; morfologija ZnO slojeva

Na slikama 12., 13. i 14. je prikazana usporedba morfologije ZnO slojeva pri povećanju od 5000 puta.



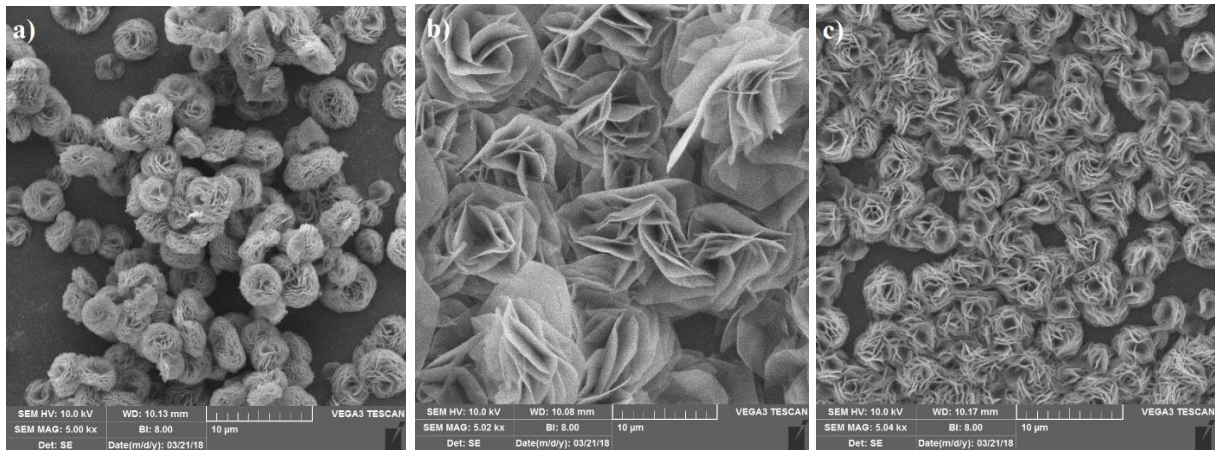
Slika 12. Prikaz dobivenih slojeva na staklenim mrežicama

a) nemodificirana (m0) b) hidrolizirana (mH) c) žarena (mZ)



Slika 13. Prikaz dobivenih slojeva na staklenim pločicama

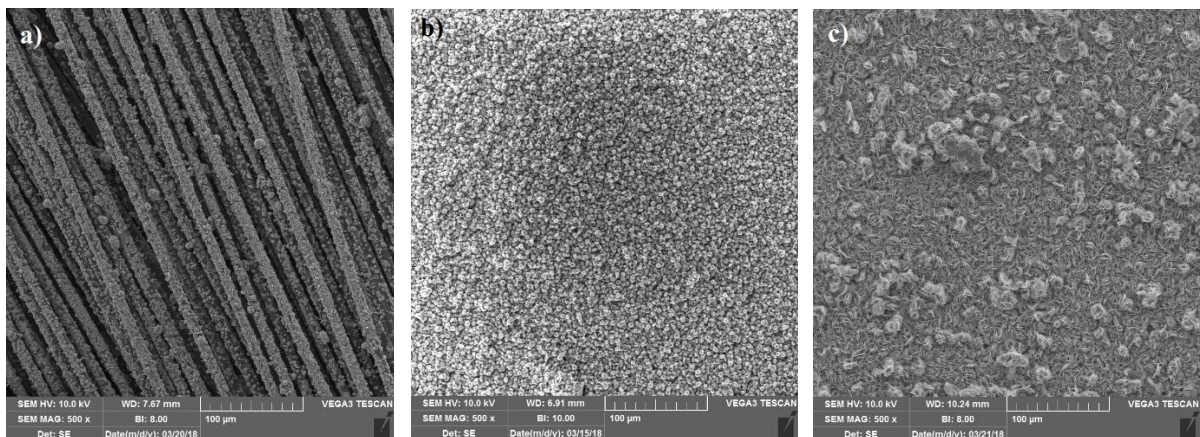
a) nemodificirana (p0) b) hidrolizirana (pH) c) hidrolizirana (pZ)



Slika 14. Prikaz dobivenih slojeva na staklenim bočicama

a) nemodificirana (b0) b) hidrolizirana (bH) c) žarena (bZ)

Na slijedećim slikama prikazani su isti uzorci s povećanjem od 500 puta kako bi se bolje vidjela pokrivenost površine.



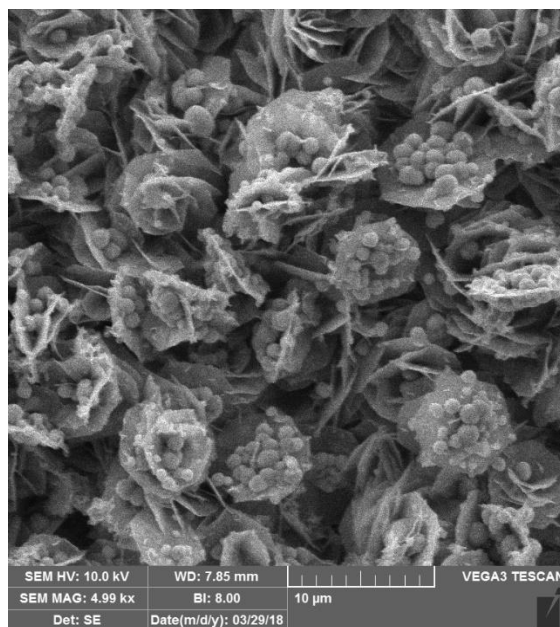
Slika 15. Prikaz dobivenih slojeva na uzorku a) m0 b) pZ c) bH

Iz prikazanih rezultata SEM analize jasno se vidi struktura istaložene prevlake. Kod većine uzoraka prevlaka se sastoji od lijepo izgrađenih „cvjetića“ koji podsjećaju na ruže te su formirani gustim nakupljanjem nanolistova. Hidrolizom staklenih mrežica postignuta je veća pokrivenost površine gusto zbijenim cvjetićima iako ima praznih dijelova. Na nemodificiranim mrežicama se na pojedinim nitima javljaju veće nakupine listova, klasteri, koji nemaju konkretan oblik (slika 12. a) i slika 15. a), dok žarenjem mrežica nije ništa postignuto, cvjetići



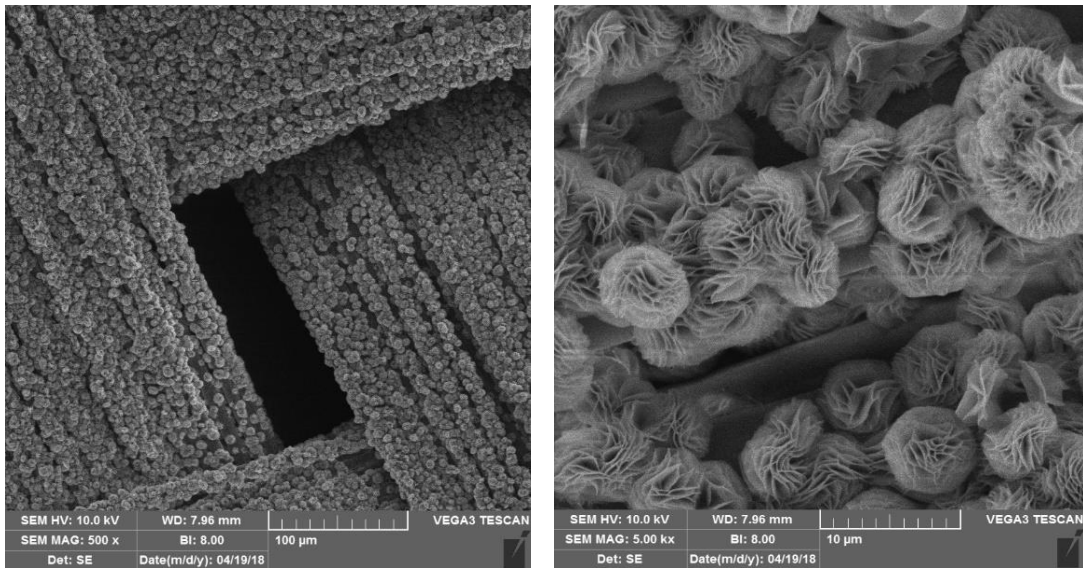
su čak manje zbijeni. Kod pločica (slika 13.) je pak drukčija situacija. Žarenje nije škodilo te je postignuta dobra pokrivenost površine (slika 15. b). Također valja napomeniti da se prevlaka lakše skidala sa žarene pločice nego s hidrolizirane nakon što je zagrebana špahtlicom, što govori da je prevlaka čvršće vezana na hidroliziranu pločicu. Na hidroliziranim bočicama (slika 14. b i slika 15. c) nije došlo do stvaranja finih ružica te listovi nisu toliko zbijeni vjerojatno zbog bržeg rasta kristala. Daljnjim homogenim rastom kroz otopinu nastaju veće nepravilne strukture na površini prvotnog sloja. S obzirom da su i u ovom slučaju cvjetići dobiveni na žarenoj podlozi (slika 14. c) rjeđe zbijeni, te da se u svim slučajevima najmanje sloja vezalo na žarene podloge (tablica 1), u nastavku istraživanja žarenje se više nije provodilo.

Na slici 16. prikazana je morfologija uzorka pV kojem je dodana voda u omjeru 2:1 prema cinkovom acetatu. Površina je malo ispucana zbog oštećenja pri vađenju iz otopine. Cvjetići su puno rjeđe pakirani, no postignuta je dobra pokrivenost površine. Između listova i na površini se javljaju „bobice“ čemu je vjerojatno uzrok dodatna količina vode. „Bobice“ prekrivaju veliku površinu listova pa samim time i utječu na svojstva prevlake pa treba obratiti pažnju na količinu vode kod pripremanja otopine.

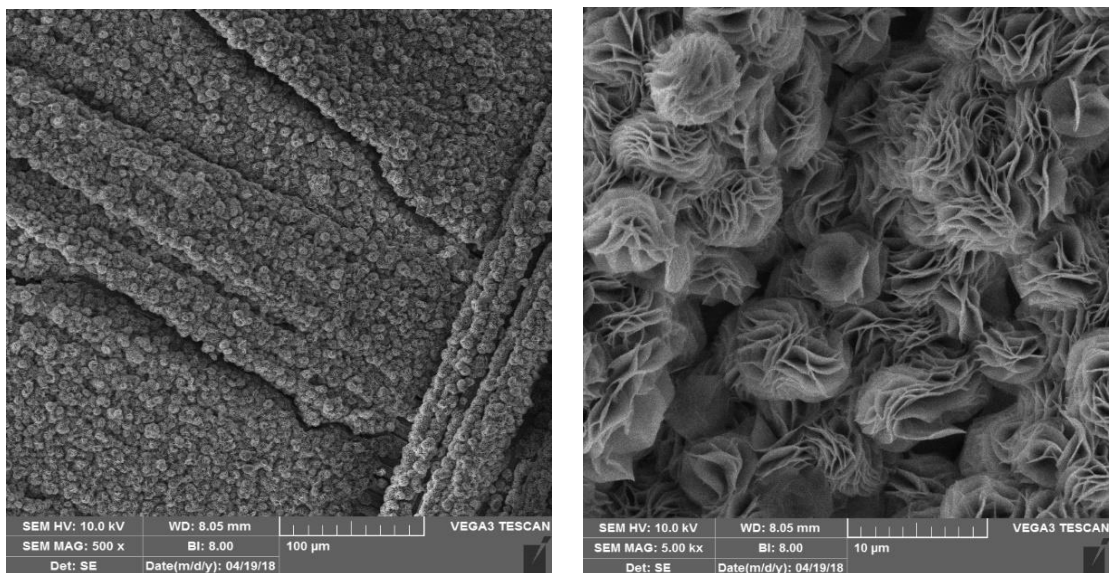


Slika 16. Prikaz dobivenih slojeva pri povećanju od 5000 puta na nehidroliziranoj pločici uz dodatak vode (pV)

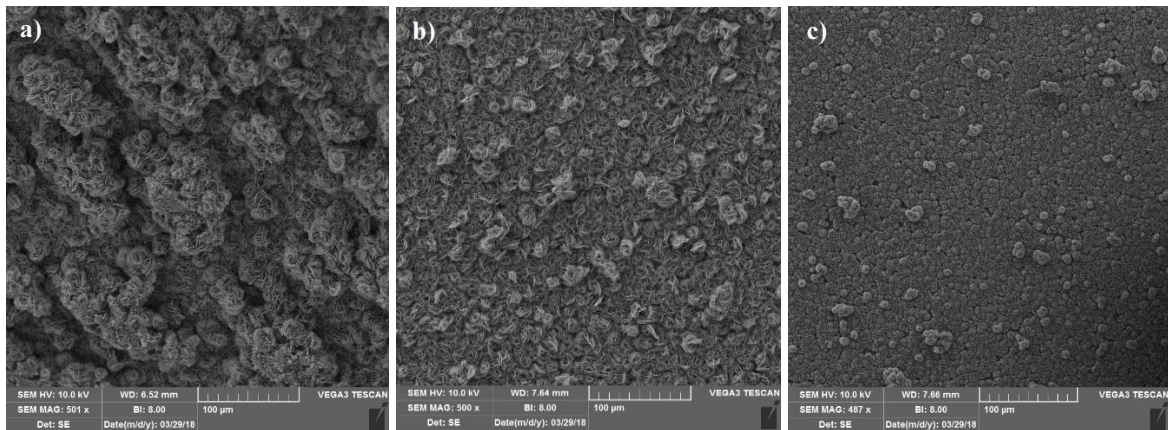
Prilikom prvog pokušaja nanošenja na tkanine dobiveni su slojevi s malo individualnih ružica, puno zgnječenih i slijepljenih listova, puno oštećenja i slabom pokrivenošću. U drugom pokušaju uspješno su dobivene prevlake. Na oba uzorka su dobiveni gusto zbijeni cvjetići taloženjem na površinu i rastom kroz otopinu. Na hidroliziranoj tkanini (slika 18.) postignuta je veća gustoća i pokrivenost površine.



Slika 17. Prikaz dobivenih slojeva na nehidroliziranoj tkanini pri povećanju od 500 i 5000 puta

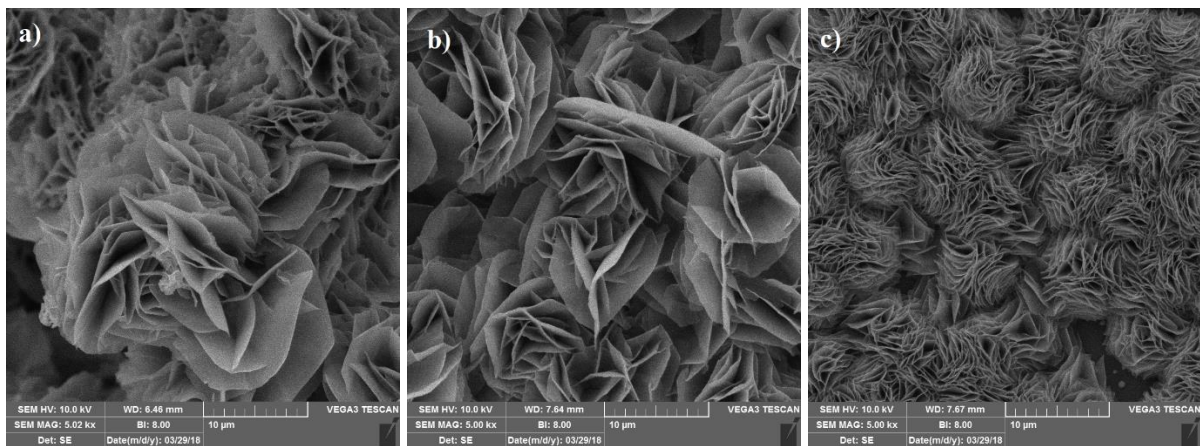


Slika 18. Prikaz dobivenih slojeva na hidroliziranoj tkanini pri povećanju od 500 i 5000 puta



Slika 19. Prikaz dobivenih slojeva na vijalicama pri povećanju od 500 puta

a) nehidrolizirana (v0 – gruba) b) nehidrolizirana (v0 – fina) c) hidrolizirana (vH)



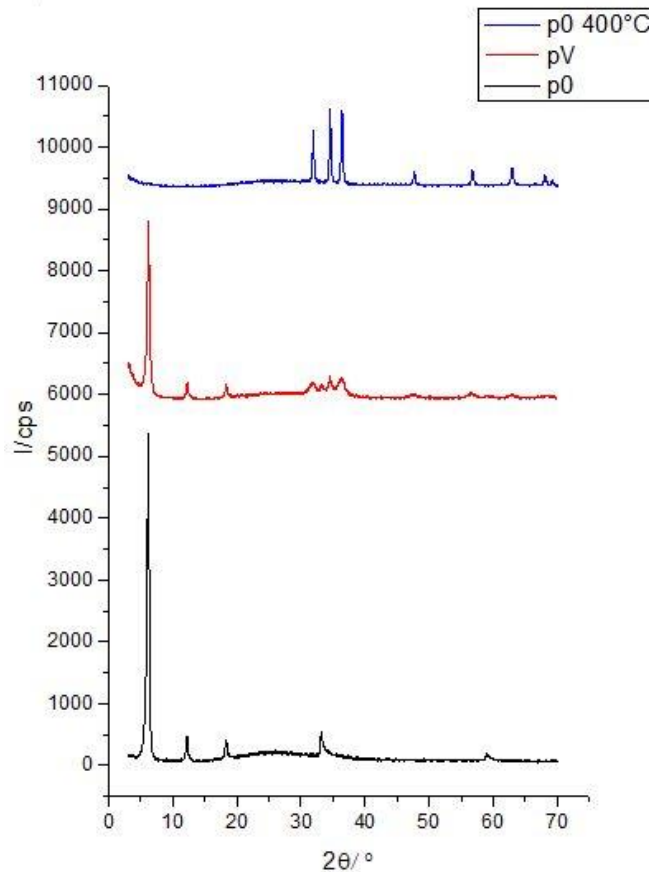
Slika 20. Prikaz dobivenih slojeva na vijalicama pri povećanju od 5000 puta

a) nehidrolizirana (v0 – gruba) b) nehidrolizirana (v0 – fina) c) hidrolizirana (vH)

Prilikom nanošenja prevlake na nehidroliziranu vijalicu dobivene su grublje i finije površine. Na nehidroliziranoj vijalici nisu nastale fine strukture cvjetića iako je površina prekrivena listićima cinkovog oksida. Hrapavija površina (slika 19. a) je nastala vjerojatno zbog bržeg rasta kroz otopinu prilikom čega su nastale veće nakupine listova. Na hidroliziranoj vijalici je također postignuta vrlo dobra pokrivenost površine uz dobru homogenost i veću gustoću zbijenih listova koji oblikom podsjećaju na ranije dobivene ružice.

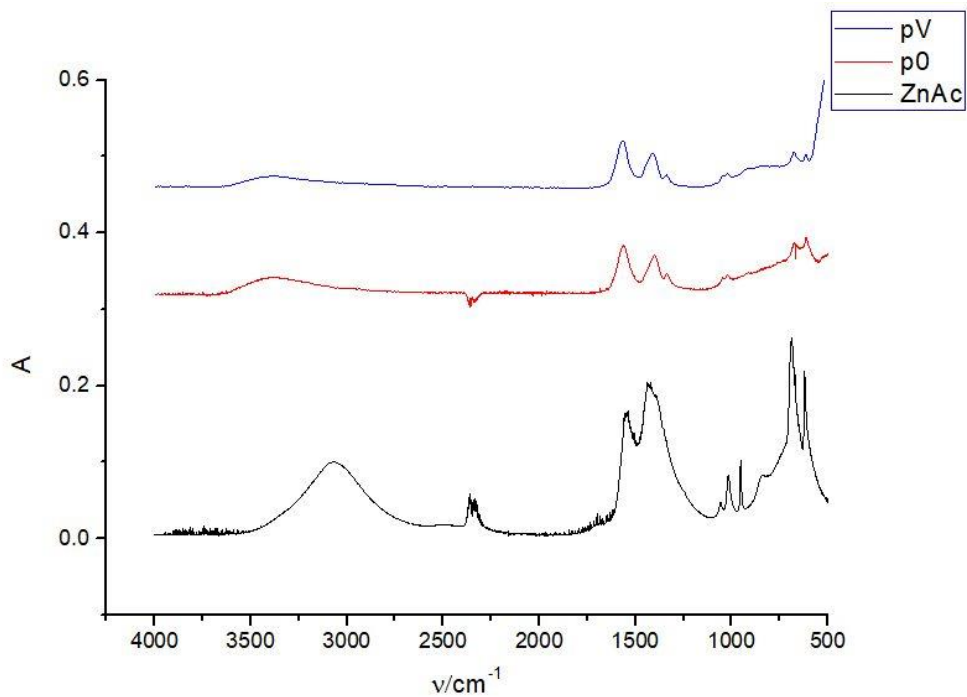
## 4.2. Rezultati FTIR i XRD analize

Grafičkim prikazima XRD i FTIR analize puno se više može reći o kemijskom sastavu i strukturi nastalih prevlaka.

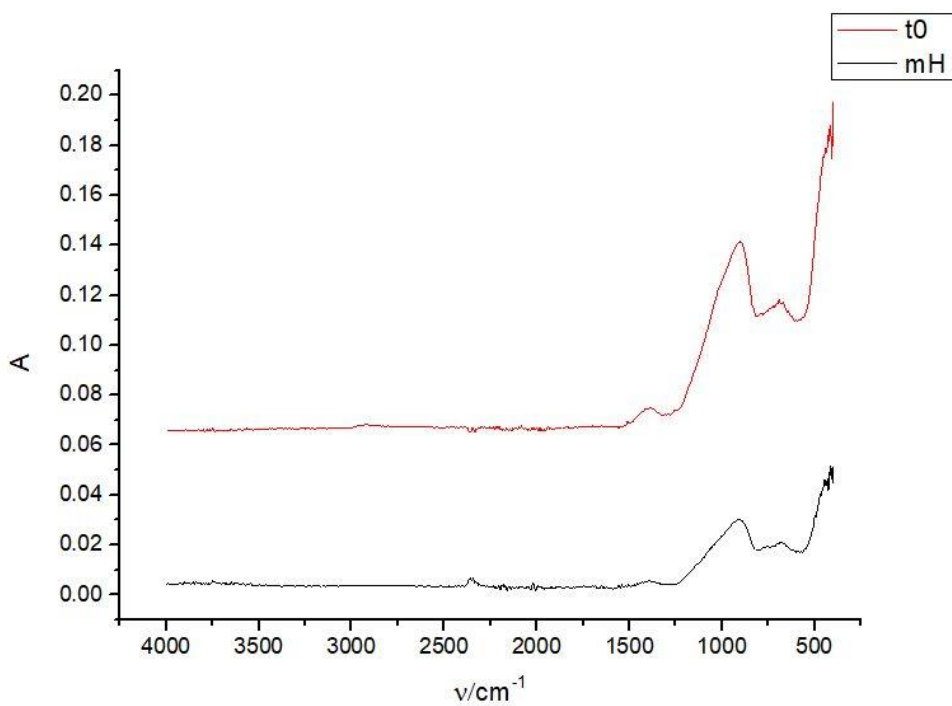


Slika 21. Difraktogrami uzorka p0, pV te p0 žarenog na 400 °C

Na prikazanom difraktogramu uzorka p0 vidljiva su tri pika u području  $2\theta < 20^\circ$  koja se pojavljuju u pravilnim razmacima pri čemu su druga dva pika refleksi prvoga zbog razmaka između slojeva. Dakle ovi maksimumi su karakteristični za strukture kao što su slojevite baze cinkove soli (*LBZS*) poput slojevitog cinkova hidroksiacetata.<sup>13</sup> Kod uzorka pV pojavljuju se pikovi između  $30^\circ$  i  $40^\circ$  koji su karakteristični za cinkov oksid. Kako se i tu pojavljuju pikovi karakteristični za slojevite hidrokside, ali uz manji intenzitet, da se zaključiti da je dio hidroksida prešao u oksid, te možemo pretpostaviti da su „bobice“ koje se vide na SEM mikrografijama građene od ZnO. Iz difraktograma uzorka p0 kalciniranog na 400 °C vidi se potpuni prijelaz u cinkov oksid.



Slika 22. Infracrveni spektar nežarenih uzoraka p0 i pV u usporedbi s cinkovim acetatom



Slika 23. Infracrveni spektar uzoraka t0 i mH žarenih na 400 °C

FTIR analizom dobivene su vrpce žarenih i nežarenih uzoraka. Karakteristične široke vrpce između 3000 i 3500  $\text{cm}^{-1}$  koje su kod uzoraka manje ili više izražene pripadaju OH skupini.

Vrpce na  $1418$  i  $1520\text{ cm}^{-1}$  karakteristične su za cinkov acetat. Iz ovoga se da zaključiti da se nastali cvjetići sastoje od slojeva cinkova hidroksida između kojih se nalazi acetatni ion.<sup>14</sup> Spektar uzorka pV pokazuje i izraženiju apsorpciju ispod  $500\text{ cm}^{-1}$ , karakterističnu za Zn-O vezu, što je u skladu s rezultatima rendgenske difrakcije. Na slici 25. prikazane su vrpce kalciniranih uzoraka. Vidi se kako raste apsorpcija na  $500\text{ cm}^{-1}$  koja je karakteristična za Zn-O vezu što znači da se kalciniranjem postigla potpuna pretvorba cinkova hidroksida u oksid. Vrpce na  $910$  i  $750\text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati staklenoj podlozi.

## 5. ZAKLJUČAK

Metodom taloženja iz otopine uspješno su dobivene slojevite prevlake na ravnim, zaobljenim i mrežastim staklenim podlogama koristeći stabilnu otopinu cinkova acetata dihidrata u metanolu. Ispitan je utjecaj obrade podloga prije nanošenja prevlake na morfologiju, prionjivost i pokrivenost površine. Kod svih uzoraka dobivena je listićava struktura s manje ili više definiranom morfologijom cvjetića. U većini slučajeva se pokazalo da hidroliza staklene podloge ima pozitivan učinak pri nanošenju prevlaka. Naime, kod prevlaka na hidroliziranim podlogama, neovisno o njihovoj geometriji, dobivena je morfologija cvijeta građena od gusto zbijenih listova uz odličnu pokrivenost površine te bolju prionjivost i homogeniju raspodjelu za razliku od žarenih i nemodificiranih podloga. Obzirom da hidroksilne skupine u hidrotermalnom procesu vežu metalne katione, razlog boljeg vezanja prevlake na hidrolizirane podloge može biti povećana količina hidroksilnih skupina na površini supstrata.

XRD analizom je utvrđeno da je struktura dobivenih prevlaka karakteristična za slojevite hidrokside, dok je FTIR analiza pokazala prisutnost acetatnih i hidroksidnih skupina iz čega se može zaključiti da nastali kristali imaju strukturu slojevitih cinkovih hidroksida s izmjenjivim acetatnim anionom. Također je utvrđeno da dodatak vode ima utjecaj na oblik i veličinu čestica te transformaciju hidroksida u oksid. Kalciniranjem uzoraka na 400 °C postignuta je potpuna pretvorba hidroksida u oksid uz otpuštanje acetata.

## 6. LITERATURA

1. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, II.dio; Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
2. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5818>; stranica posjećena dana 16.8.2018.
3. S. Šuka, *Fotokatalitička aktivnost nanokompozita polipirol/cinkov oksid*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
4. G. Antić, *Piezoelektrični pretvarači i senzori*, seminarski rad, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Splitu, 2009.
5. X. Cheng, Z. Rong, X. Zhang, Y. Xu, S. Gao, H. Zhao, *In situ assembled ZnO flower sensors based on porous nanofibers for rapid ethanol sensing*, Sensors and Actuators B 188, 2013., 425-432
6. V. Babić, Ž. Nevjestić, *Priprava prozirnih nanostrukturiranih prevlaka za solarne ćelije*, Kemijsko-inženjerske vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
7. T. Grgić, M. Ivanko, *Ispitivanje uvjeta nanošenja na svojstva ZnO slojeva za fotokatalitičku namjenu*, Vježbe iz inženjerstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
8. Z. L. Wang, *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*, Journal of Physics: Condensed Matter 16, 2004., R829–R858,
9. I. Bukovčan, *Utjecaj uvjeta kemijske depozicije na morfologiju ZnO slojeva*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
10. X. M. Liu, J. L. Thomason, F. R. Jones, *The concentration of hydroxyl groups on glass surfaces and their effect on the structure of silane deposits*, u: *Silanes and Other Coupling Agents* Vol. 5, ur.: K. L. Mittal, Koninklijke Brill NV, Leiden, 2009., str. 25 – 38
11. G. Xiong, H. Luo, J. Zhang, J. Jin, Y. Wan, *Synthesis of ZnO by Chemical Bath deposition in the presence of bacterial cellulose*, Acta Metallurgica Sinica (English letters) 27 (4), 2014., 656-662



12. R. Shi, P. Yang, J. Wang, A. Zhang, Y. Zhu, Y. Cao, Q. Ma, *Growth of flower-like ZnO via surfactant-free hydrothermal synthesis on ITO substrate at low temperature*, CrystEngComm 14, 2012., 5996-6003
13. E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, *Growth of layered basic zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films*, Journal of Colloid and Interface Science, 272, 2004., 391-398
14. G. G. Carbajal Arizaga, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, *Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications*, Solid State Ionics 178, 2007., 1143-1162
15. A. Kathalingam, N. Ambika, M. R. Kim, J. Elanchezhian, Y. S. Chae and J. K. Rhee, *Chemical bath deposition and characterization of nanocrystalline ZnO thin films*, Materials Science-Poland, 28 (2), 2010., 513-522
16. E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, *Synthesis, structure and photoelectrochemical performance of micro/nano textured ZnO/eosin Y electrodes*, Electrochimica Acta, 49, 2004., 2287-2293
17. S. M. Muzaffar, S. Khan, S. Riaz, S. Naseen, *Effect on Structural Orientation of ZnO Nanorods by Changing the Molarity and Reaction Time*, The 2016. World Congress on Advances in civil, environmental and materials research, Jeju Island, Korea, 2016.
18. A. Tonjec, *Metode pripreme i karakterizacije materijala*, interna skripta, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
19. Maja Lovrić, *Karakterizacija cinkova alumotitanata*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
20. Anita Perešin, *Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
21. J. Macan, *Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala – Vježbe*, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2008.

## 7. ŽIVOTOPIS

Mihovil Medić [REDACTED] Pohađao je Gimnaziju Matije Antuna Reljkovića, opći smjer. Maturirao je 2014. i iste godine upisao Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena kemija.