

2D korelacija FTIR i UV-Vis spektara uzoraka Zn₂SiO₄ dopiranih s Co

Terzin, Andrej

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:149:536006>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, studeni 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Andrej Terzin

2D KORELACIJA FTIR I UV-VIS SPEKTARA UZORAKA
 Zn_2SiO_4 DOPIRANIH S Co
DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Dr. sc. Katarina Mužina

Prof. dr. sc. Jelena Macan

Zagreb, studeni 2022.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Stanislava Kurajice.

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na uspješnoj suradnji, savjetima i strpljenju te svima koji su doprinijeli izradi ovoga rada.

Popis kratica:

DRS – Difuzno refleksijska spektroskopija

DSC – Diferencijalna pretražna kalorimetrija

DTA – Diferencijalna toplinska analiza

FTIR – Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

IR – Infracrvena spektroskopija

NIR – Blisko infracrvena spektroskopija

TEOS – tetraetil ortosilikat

TGA – Termogravimetrijska analiza

XRD – Rendgenska difrakcija

Sažetak

Kobalt je rijedak i skup kemijski element koji zbog svojih specifičnih svojstava u modernome svijetu pronalazi mnogobrojne primjene. Opće je poznato da je otrovan za ljude te da ima štetan utjecaj na okoliš te se stoga njegova uporaba pokušava svesti na što manje količine. Jedna od čestih primjena kobalta je proizvodnja pigmenata, budući da određenim kemijskim spojevima daje izrazito plavu boju. Kobaltno plavo jedan je od najvažnijih anorganskih plavih pigmenata. Ovaj rad bavi se ugradnjom kobalta u strukturu vilemita te tako pripravila čvrsta otopina koja ima boju poput kobaltno plavog ali ne predstavlja toliku opasnost po okoliš. Sol-gel sintezom pripremljeni su uzorci čistog vilemita te vilemita dopiranog sa s 0, 5, 10 i 15 mol% kobalta te su ispitana strukturna, termička i optička svojstva dobivenih produkata. Vilemit je pripremljen s dva seta prekursora; najprije s cink (II) acetatom i kobalt (II) acetatom, a kasnije s cink (II) nitratom i kobalt (II) nitratom. Uzorci su žareni na temperaturama od 800 do 1100 °C. Provedene su rendgenska difrakcijska analiza (XRD), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), UV-Vis difuzna refleksijska spektroskopija DRS, kombinirana termogravimetrijska i diferencijalna toplinska analiza (TGA/DTA).

Ključne riječi: vilemit, kobaltno plavo, dopiranje, sol-gel sinteza

Abstract

Cobalt is a rare and expensive chemical element that due to its specific properties, finds numerous applications in the modern world. It is generally known as an element toxic for humans and hazardous for the environment and therefore its use is being reduced to the smallest amount possible. One of the common applications of cobalt is that it is used as a pigment component due to its extremely blue colour in some chemical compounds. Cobalt blue is one of the most important inorganic blue pigments. This master's thesis deals with the incorporation of cobalt into the willemite structure in order to prepare solid solution with colour similar to cobalt blue but with reduced threat for environment. The sol-gel synthesis of willemite with different precursors and concentrations of cobalt was carried out, and the structural, thermal and optical properties of the obtained products were examined. Willemite was prepared with two sets of precursors; first with zinc (II) acetate and cobalt (II) acetate and later with zinc (II) nitrate and cobalt (II) nitrate. Samples of willemite doped with 0, 5, 10 and 15 mol% of cobalt were prepared. The samples were annealed at temperatures from 800 to 1100 °C. X-ray diffraction analysis (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy DRS, combined thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA/DTA) were performed.

Key words: willemite, cobalt blue, doping, sol-gel synthesis

Sadržaj

| | | |
|--------|--|----|
| 1. | UVOD | 1 |
| 2. | TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. | Pigmenti..... | 2 |
| 2.2. | Vilemit (Zn_2SiO_4)..... | 4 |
| 2.3. | Sol-gel sinteza | 5 |
| 2.4. | Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) | 6 |
| 2.5. | FTIR spektroskopija | 7 |
| 2.6. | Simultana TGA/DTA analiza | 8 |
| 2.7. | UV-Vis difuzna refleksijska spektroskopija (DRS) | 9 |
| 2.8. | Dvodimenzionalna (2D) korelacijska spektroskopija..... | 10 |
| 3. | EKSPERIMENTALNI DIO..... | 13 |
| 3.1. | Sinteza | 14 |
| 3.2. | Žarenje..... | 14 |
| 3.3. | Karakterizacija uzoraka | 15 |
| 4. | REZULTATI I RASPRAVA | 17 |
| 4.1. | Rendgenska difrakcijska analiza | 17 |
| 4.2. | FTIR spektroskopija | 21 |
| 4.3. | DTA/TGA analiza | 24 |
| 4.3.1. | Sinteza s cink (II) acetatom | 24 |
| 4.3.2. | Sinteza s cink (II) nitratom | 25 |
| 4.4. | UV-Vis difuzna refleksijska spektroskopija (DRS) | 27 |
| 4.5. | 2D korelacija DRS spektara | 31 |
| 4.6. | 2D korelacija FTIR spektara | 39 |
| 5. | ZAKLJUČAK | 47 |
| 6. | LITERATURA..... | 48 |

1. UVOD

Proizvodnja plavih keramičkih pigmenta je važna proizvodnju keramičkih glazura koje se koriste u keramičkoj industriji, za industrijsko bojanje neglaziranih, porculaniziranih kamenina te u proizvodnji boja i bojila širokog spektra primjene. Zbog navedenih primjena ovo područje je od sve većeg interesa za industrijski sektor. Pored manje intenzivnog (ali stabilnijeg i reproducibilnijeg), tirkizno plavog pigmenta vanadijeva cirkona, $(Zr,V)SiO_4$, najvažniji izvor plave boje u keramičkim pigmentima su spojevi, odnosno ion kobalta. Kobalt je prijelazni metal čiji su ioni zbog pokretljivosti svojih 3d elektrona učinkovito sredstvo za bojenje u staklima i keramičkim glazurama.

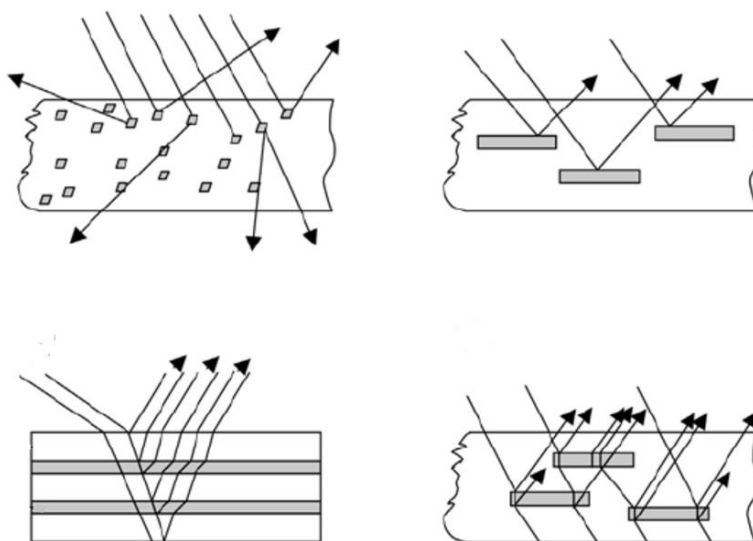
Dvije za pigmente najkorištenije kristalne strukture koje sadrže kobalt su olivin i spinel. Danas je od sve veće važnosti smanjenje ili zamjena uporabe kobalta u industriji keramičkih pigmenta, kako bi se odgovorilo na sve veće ekološke i energetske (ekonomske ili održive) zahtjeve. Stoga se, kako bi se smanjila upotreba kobalta u pripremi plavih keramičkih pigmenta, plava boja postiže dopiranjem različitih aluminata ili silikata kobaltom. Kao najbolje matrice za ugradnju kobalta pokazali su se cink aluminatni spinel (ganit), $ZnAl_2O_4$ i cink ortosilikat (vilemit), Zn_2SiO_4 .^[1]

U ovom radu provedena je sol-gel sinteza uzoraka kobaltom dopiranog vilemita. Dobiveni uzorci karakterizirani su provođenjem sljedećih metoda analize: rendgenska difrakcijska analiza (XRD), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), UV-Vis difuzna refleksijska spektroskopija (DRS), kombinirana termogravimetrijska i diferencijalna toplinska analiza (TGA/DTA).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Pigmenti

Riječ pigment označava tvari koje su nosioci obojenja zbog selektivne apsorpcije svjetlosti. Pigmenti mogu biti anorganski i organski. Organski pigmenti su često intenzivnije boje i djelomično prozirni, dok su anorganski pigmenti više zemljanih tonova i opaki. Iz tog razloga je prekrivanje površine anorganskim pigmentima jednostavnije. Zbog svoje ionske strukture, anorganski pigmenti su netopljivi u organskim otapalima i vezivima koja se koriste u bojama. Organski pigmenti svoje obojenje najčešće postižu velikom prisutnosti konjugiranih ugljik-ugljik veza u molekulama, koje smanjuju energetske procjep između HOMO i LUMO orbitala te dovodi energije prijelaza elektrona između tih orbitala u vidljivi spektar.^[2] Anorganski pigmenti su zbog svoje cijene te termičke i kemijske stabilnosti češće korišteni od organskih. Uz nekoliko iznimaka, anorganski pigmenti su oksidi, sulfidi, oksihidroksidi, silikati, sulfati ili karbonati, a obično se sastoje od čestica građenih od jedne faze (npr. crvenog željeznog oksida) s dobro definiranom kristalnom strukturom. Boja pigmenta rezultat je apsorpcije određenih valnih duljina svjetlosti i transmisije ili refleksije drugih te je stoga određena njegovim kemijskim sastavom i kristalnom strukturom (slika 1).



Slika 1. Slikoviti prikaz različitih načina transmisije i refleksije svjetlosti na različitim tipovima pigmentata ^[3]

Materijali koji se odabiru i razvijaju za upotrebu kao pigmenti obično imaju posebna svojstva koja ih čine idealnima za bojanje drugih materijala. Neka svojstva na koja je potrebno obratiti pozornost prilikom izbora pigmenta su toplinska i kemijska stabilnost, fotostabilnost, toksičnost, otpornost na kisele i bazične uvjete, kompatibilnost s matricom, disperzivnost, prozirnost, mogućnost nijansiranja i sl. Danas se pigmenti primjenjuju za dodatak boje tkanini, tinti, plastici, bojilima, hrani, kozmetici i mnogim drugim materijalima.^[4]

Keramički pigmenti su anorganski pigmenti koji se sastoje od kristalne strukture s kromofornim elementima koji daju obojenje. Ti sustavi moraju imati dobra svojstva i biti prihvatljivi u smislu proizvodnih postupaka. U industriji postoji veliki interes za razvoj visoko postojanih pigmenata intenzivnog obojenja koji zadovoljavaju i tehnološke i ekološke zahtjeve. Najčešće se u tu svrhu koriste spineli i silikati, kao što je na primjer vilemit.^[5, 6]

Pigmenti s kobaltom korišteni su još 2000 godina pr. Kr. u obliku kobalt aluminij spinela, iako njihov sastav i struktura tada još nisu bili poznati.^[7] Općenito, spojevi kobalta variraju u boji od ružičaste do zelene i plave, ovisno o kristalnoj rešetki, oksidacijskom stanju i koordinaciji kobaltovog iona. Pojava zelene boje povezana je s elektronskim prijelazima Co^{3+} u oktaedarskoj koordinaciji. Spojevi u kojima kobalt ima oksidacijsko stanje +2 i ioni se nalaze u oktaedarskom položaju su ružičaste do ljubičaste boje. S druge strane, spojevi u kojima je Co^{2+} smješten u tetraedarskoj koordinaciji su intenzivno plavi zbog elektronskih prijelaza Co^{2+} u tetraedarskoj koordinaciji. Primjer je kobalt (II) oksid-aluminijev (III) oksid, poznatiji kao kobaltno plavo (**slika 2**), koji je uz Berlinsko modriilo jedan je od najvažnijih plavih pigmenata do današnjeg dana. Na boju pigmenta mogu utjecati oksidacijski/redukcijski uvjeti okoline, stehiometrija pripremljenog pigmenta, način pripreme, temperatura žarenja (npr. Co^{3+} ion je stabilan samo na temperaturama nižim od $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, a pri višim temperaturama se reducira u Co^{2+} ion) i dr.^[8]

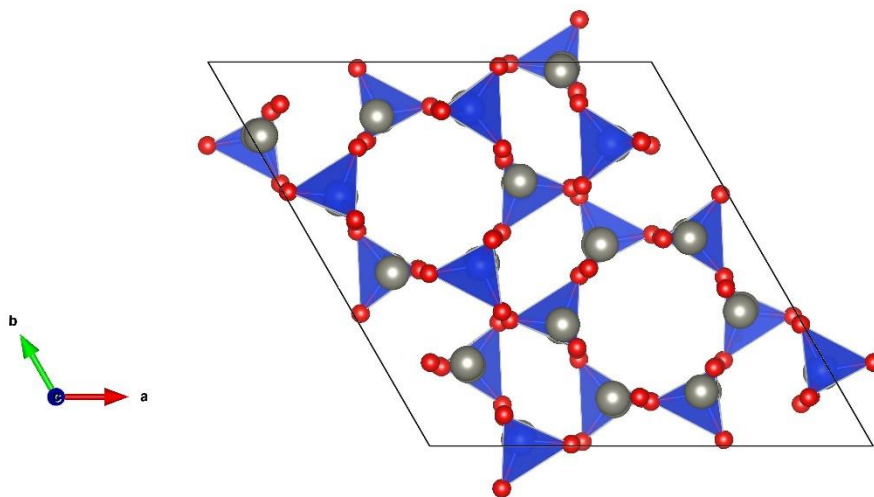


Slika 2. Kobalt plavo^[9]

Iako često primjenjivan u plavim pigmentima, kobalt može imati štetan utjecaj na ljudsko zdravlje i okoliš. U okoliš dospjeva putem prašine, površinske vode ili rudarskim aktivnostima. Dolazi u kontakt sa zemljom, vodom, stijenama i biljkama; i jednom kada se nađe u prirodi, ne može se ukloniti. Zagađenja kobaltom dovode do smanjenih prinosa usjeva te kontaminiranja hrane i vode. Unos visokih koncentracija kobalta kroz hranu i piće kod ljudi može rezultirati mučninom, povraćanjem, problemima sa srcem, vidom i štitnjačom, dok udisanje previsokih koncentracija kobalta kroz zrak (najčešće kod ljudi koji rade s kobaltom) može uzrokovati probleme s dišnim sustavom (kao što su astma, kašalj, smanjena plućna funkcija i sl.). Kobalt se smatra kancerogenim, a negativni učinci na zdravlje mogu biti posljedica i dolaska u dodir s radioaktivnim izotopima kobalta.^[10-12] Iz navedenih razloga teži se uporabi što manjih koncentracija ili potpunom izbjegavanju kobalta.

2.2. Vilemit (Zn_2SiO_4)

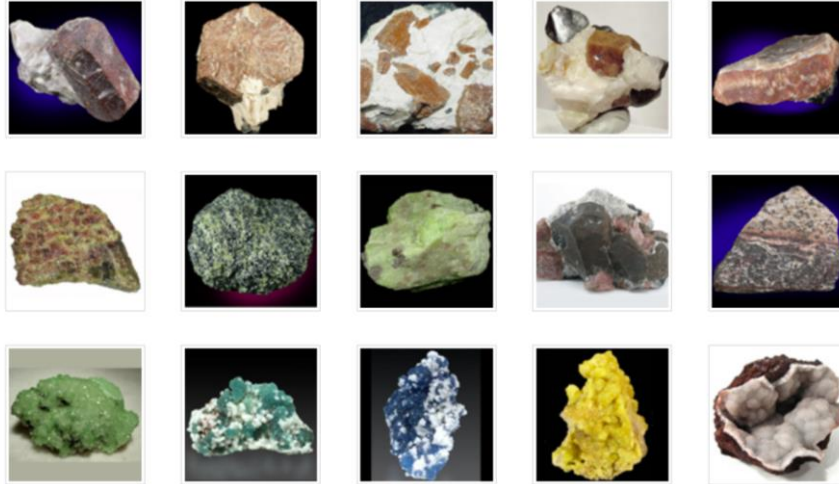
Cinkov silikat, Zn_2SiO_4 , javlja se u prirodi u obliku minerala koji je poznat pod nazivom vilemit. Pripada skupini ortosilikata. Strukturu vilemita čine tetraedri građeni od atoma kisika sa silicijem i cinkom u njihovim središtima (**slika 3**). $[SiO_4]^{4-}$ tetraedar dijeli svaki svoj kisikov atom s dva susjedna $[ZnO_4]^{6-}$ tetraedara te je tako svaki $[SiO_4]^{4-}$ tetraedar povezan s osam $[ZnO_4]^{6-}$ tetraedara dok je svaki $[ZnO_4]^{6-}$ tetraedar povezan s četiri $[ZnO_4]^{6-}$ i četiri $[SiO_4]^{4-}$ tetraedra.^[13,14]



Slika 3. Kristalna struktura vilemita
(Sivo – atomi cinka; plavo i crveno – silikatne skupine)^[13]

Ioni mnogih rijetkih zemnih i prijelaznih metala mogu se ugraditi u kristalnu strukturu vilemita čime se postiže svojstvo luminiscencije. Primjerice, dopiranjem kristalne strukture Zn_2SiO_4 s Eu^{3+} , Mn^{2+} (Tb^{3+}) ili Ce^{3+} dolazi do luminiscencije redom u crvenom, zelenom i plavom dijelu vidljivog spektra.^[15] Ovi se materijali mogu koristiti u katodnim cijevima, zaslonima s emisijom elektrona primjenom polja i elektroluminiscentnim uređajima, zbog jake luminiscencije i kemijske stabilnosti. Vilemit postoji u raznim oblicima, od prozirnih do opakih u sljedećim bojama: bezbojna do bijela, siva, tamno crvena, tamno smeđa, medeno-žuta, jabučno-zelena te plava (slika 4). U tankom presjeku vilemit je bezbojan. Često značajno fluorescira u žuto-zelenoj do žuto-narančastoj boji pri niskim i visokim valnim duljinama ultraljubičastog (UV) zračenja. Osim spomenutog, vilemit se često primjenjuje kao domaćin iona koji izaziva fosforescenciju, kao kristalna faza u staklokeramici te u električnim izolatorima, glazurama i pigmentima. Zbog svojih svojstava također se upotrebljavao u prvoj generaciji fluorescentnih rasvjetnih cijevi. Plavi pigmenti bazirani na vilemitu pripremaju se na način da ioni metala, poput kationa Co^{2+} i Ni^{2+} , izomorfno zamjenjuju ion Zn^{2+} u tetraedru. Vilemit dopiran kobaltom ima potencijalnu primjenu u proizvodnji visokotemperaturne keramike i glazura kao dobra alternativa keramici na bazi spinela i olivina. Prednost pigmenata vilemita je što se zasićena plava boja postiže pri puno nižim koncentracijama kobalta u odnosu na keramike na bazi spinela i olivina.^[5,16] Najznačajnija prirodna nalazišta vilemita nalaze se u rudnicima Potosí u Meksiku, Kelmis u Belgiji, te Berg Aukas u Namibiji.

Zn_2SiO_4 se najčešće sintetizira konvencionalnim reakcijama u čvrstom stanju ili jednostavnim tehnikama taloženja iz otopine. Navedene tehnike imaju nekoliko ograničenja kao što su visoka temperatura obrade, relativno visoka cijena, nestehiometrijski sastav te loša kristalnost produkta.^[17] Do danas su predložene mnoge nove metode sinteze cinkova silikata s ciljem poboljšanja svojstava materijala, ali i smanjenja energetske zahtjeva proizvodnje.^[18]



Slika 4. Različiti uzorci vilemita pronađeni u prirodi ^[19]

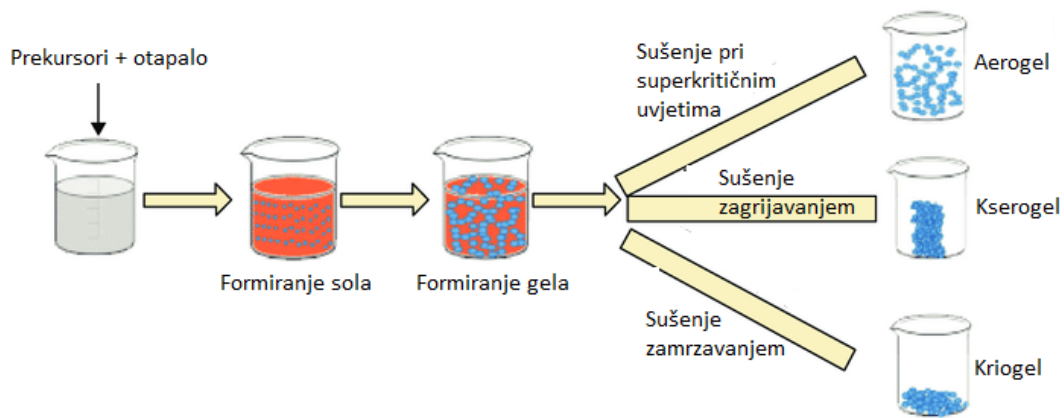
2.3. Sol-gel sinteza

U posljednje vrijeme sol-gel tehnika postala je rasprostranjen postupak u proizvodnji širokog spektra optičkih materijala budući da posjeduje jasnu prednost u odnosu na druge metode sinteze u vidu postizanja jednolike raspodjele veličina dopantnih iona u matricama domaćina.^[20] Dodatne prednosti su jednostavnost i niska cijena procesa.^[21]

Šira definicija sol-gel sintezu opisuje kao proces proizvodnje keramičkih materijala pripremom sola, umrežavanjem sola u gel te isparavanjem otapala. Sol se sastoji od vrlo sitnih čvrstih čestica promjera od 1 nm do 1 μ m koje su jednoliko dispergirane u tekućini, dok je gel koloidna suspenzija tekućine u krutini. Sol se može pripremiti iz organskih i anorganskih prekursora kao što su nitrati i alkoksidi te se može sastojati od čestica oksida ili polimernih klastera. Silicijevi alkoksidi (alkoksisilani) koji se najčešće koriste u sol-gel sintezi, su tetrametoksisilan, TMOS, i tetraetoksisilan, TEOS.

Za početak procesa sol-gel sinteze prekursori se moraju otopiti u odabranom otapalu u kojem će doći do kemijske reakcije i formiranja sola. Nakon nastanka sola, dolazi do umrežavanja čestica unutar otopine te formiranja gela. Nakon geliranja, produkt sinteze se suši najčešće na povišenoj temperaturi te dolazi do isparavanja otapala. Dobiveni produkt je krutina koja se naziva kserogel te može imati i do 10 puta manji volumen od samog gela. Gel se također može sušiti pri superkričnim uvjetima čime se dobiva aerogel, dok se primjenom sušenja zamrzavanjem dobiva kriogel (**slika 5**). Krajnji rezultat sol-gel procesa su ultračisti, homogeni anorganski oksidni materijali s poželjnim svojstvima poput tvrdoće, optičke transparentnosti, kemijske postojanosti, ciljane poroznosti, otpornosti na visoke temperature itd. Također, moguće je proizvesti materijale u različitim formama: ultrafini sferični prašci, tanki filmovi i

prevlake, keramička vlakna, mikroporozne anorganske membrane, monolitna keramika i staklo te ekstremno porozni aerogelovi. Tijek sol-gel procesa i nastali materijal ovise o brojnim čimbenicima kao što su pH, temperatura, vrijeme reakcije, vrsta i koncentracije reagensa, način miješanja smjese i dr. [22,23]



Slika 5. Shematski prikaz principa provedbe sol-gel sinteze (preuzeto i prilagođeno [24])

2.4. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

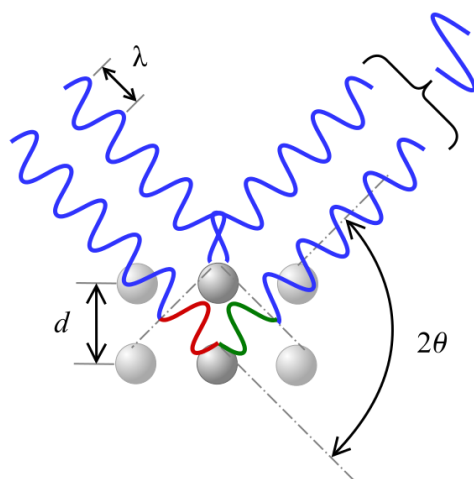
Rendgenska difrakcijska analiza (XRD – engl. *X-ray diffraction*) analitička je metoda u kojoj se difrakcijom rendgenskih zraka na atomnim ravninama u kristalnoj strukturi uzorka stvara difraktogram. Dobiveni difraktogram daje informacije o faznom sastavu uzorka, prisutnosti onečišćenja, kristalnoj strukturi, veličini kristalita, naprezanjima u kristalnoj rešetci i dr. [23,25]

Rendgensko zračenje definira se kao elektromagnetsko zračenje u području od 10^{-8} do 10^{-15} m i čini dio elektromagnetskog spektra između γ -zraka i UV zraka. Spektar rendgenskog zračenja sastoji se od kontinuiranog i karakterističnog spektra. Karakteristični spektar koristi se u rendgenskoj difrakciji jer zrake karakterističnog spektra imaju točno određenu valnu duljinu, a njihov intenzitet mnogo je veći od intenziteta kontinuiranog spektra. Pri ozračivanju materijala rendgenskim zračenjem dolazi do više pojava, pri čemu najveću važnost ima difrakcija rendgenskih zraka. Do difrakcije dolazi jer rendgenske zrake koje padnu na atom pobuđuju elektrone na osciliranje te oni postaju izvor elektromagnetskih zraka koje emitiraju u svim smjerovima. [23]

Amorfne tvari daju XRD difraktogram bez karakterističnih pikova. Međutim, tvari koje imaju kristalnu ili semikristalnu strukturu difraktiraju X-zrake s različitih ploha u kristalu. Prema Braggovom zakonu (1) difraktirane X-zrake stvaraju konstruktivne interferencije koje se manifestiraju kao difrakcijski maksimumi na XRD difraktogramu. [26] Braggov zakon opisuje difrakciju rendgenskog zračenja na kristalu kao interferenciju na usporednim ravninama koje prolaze kroz čvorišta kristalne rešetke:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

gdje je n cijeli broj, λ valna duljina zračenja, d međuplošna udaljenost te θ kut difrakcije (slika 6). [27]



Slika 6. Difrakcija rendgenskih zraka (preuzeto i prilagođeno ^[28])

2.5. FTIR spektroskopija

Fourierova spektroskopija opći je pojam koji opisuje analizu bilo kojeg promjenjivog signala razdvajanjem tog signala na njegove sastavne frekvencijske komponente. Ova matematička metoda nazvana po J. B. J. Fourieru iznimno je važan alat u spektroskopskim analizama.

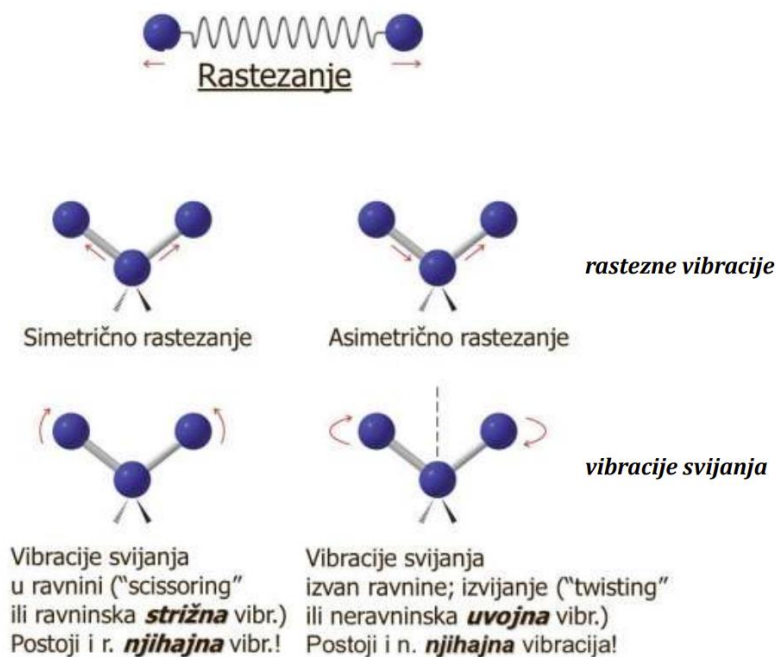
FT-IR (engl. *Fourier Transformation Infrared*) spektroskopija uključuje apsorpcijski, refleksijski, emisijski ili fotoakustični spektar dobiven pomoću Fourierovih transformacija optičkog interferograma. U FT-IR spektroskopiji uzorak je izložen jednom impulsu zračenja koji se sastoji od frekvencija određenog raspona. Rezultirajući signal sadrži kombinaciju svih mogućih frekvencija od kojih su dominantne rezonantne frekvencije uslijed rezonancije na uzorku. Rezonantne frekvencije karakteristične su za pojedini uzorak.

FT-IR spektrometri mogu koristiti različite interferometre za razdvajanje zraka ulaznog signala. Neki od češćih interferometara su Michelsonov interferometar, interferometar lamelarne rešetke i Fabry-Perot interferometar.^[29]

Sama tehnika temelji se na identifikaciji funkcionalnih skupina unutar molekula pri čemu te skupine vibriraju (bilo rastezanjem ili savijanjem na različite načine – **slika 7**) kada su ozračene zračenjem određenih valnih duljina. Intenzitet vibracija iscrtava se u odnosu na frekvenciju zračenja kojoj je uzorak izložen kako bi se dobio FTIR spektar. Dijelovi FTIR spektra jedinstveni su za spoj koji se testira što se naziva područjem otiska prsta. FTIR je izuzetno korisna tehnika za potvrđivanje pojedinih čistih spojeva, no ima ograničenu praktičnu primjenu u analizi mješavina spojeva. Prednost ove metode je što nije destruktivna.^[30]

Kada se govori o interpretaciji infracrvenih (IR) spektara, treba naglasiti da se samo određeni signali interpretiraju u IR spektrima te se nikada ne pripisuju sve vrpce nekoj funkcionalnoj skupini. Zapravo se iz podataka o valnom broju na kojem se pojavljuju određene vrpce pri definiranim područjima IR spektra definira tip molekule i vrsta veze koja postoji u promatranoj molekuli. Na taj se način nepoznata molekula, može svrstati u određenu skupinu s obzirom na karakteristične veze i/ili skupine. Međutim, interpretacijom IR spektara ne može se donijeti zaključak o potpunoj strukturi ispitivane molekule te je za tako nešto potrebno koristiti

informacije prikupljene analizom rezultata drugih spektroskopskih/spektrometrijskih tehnika.^[31]



Slika 7. Vrste vibracija veza u molekuli ^[31]

2.6. Simultana TGA/DTA analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) metoda je toplinske analize kojom se mjere promjene fizikalnih i kemijskih svojstava materijala u ovisnosti o temperaturi (uz konstantnu brzinu zagrijavanja) ili u funkciji vremena (uz konstantnu temperaturu). TGA može pružiti informacije o fizikalnim i kemijskim fenomenima kao što su fazni prijelazi uključujući taljenje, isparavanje i sublimaciju, polimorfne transformacije te apsorpciju i desorpciju ili kemisorpciju, desolvataciju (osobito dehidraciju) i razgradnju. TGA se obično koristi za određivanje odabranih karakteristika pojedinih materijala koji pokazuju gubitak ili prirast mase uslijed razgradnje, oksidacije ili gubitka hlapljivih komponenti kao što je vlaga. Uobičajene primjene TGA uključuju karakterizaciju materijala kroz usporedbu s bazom podataka, proučavanje mehanizama razgradnje i kinetike reakcije, određivanje organskog sadržaja u uzorku te određivanje sadržaja anorganskih tvari u uzorku što može biti korisno za potvrđivanje predviđenih struktura materijala ili jednostavno korišteno kao kemijska analiza. Na ordinati TGA krivulje označava se postotak gubitka mase, a na apcisi temperatura.^[32]

Diferencijalna toplinska analiza (DTA) tehnika je u kojoj se temperaturna razlika između uzorka i referentnog materijala prati u odnosu na vrijeme ili temperaturu tijekom programiranja temperature uzorka u određenoj atmosferi. Kombinira jednostavnost mjerenja krivulja grijanja ili hlađenja s kvantitativnim značajkama kalorimetrije. Temperatura se mjeri kontinuirano kao pri određivanju krivulje grijanja ili hlađenja, a diferencijalno mjerenje temperature omogućava izračun razlike protoka topline između referentnog i ispitivanog uzorka koji se drže u gotovo identičnom okruženju pomoću DTA peći.^[33]

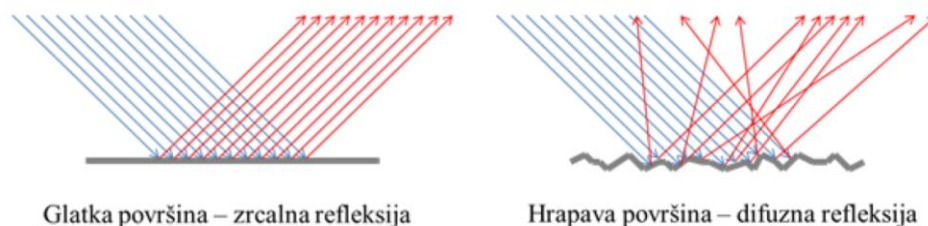
Simultana termogravimetrijska i diferencijalna toplinska analiza (TG/DTA) korisna je tehnika koja omogućuje karakterizaciju čvrstih materijala. Karakterizacija uključuje određivanje gubitka mase sušenjem, temperature faznih prijelaza, toplinske stabilnosti te prisutnosti vezane ili nevezane vode u uzorku. TG/DTA kombinira mjerenje promjene mase uzorka kao funkcije temperature (TG) s temperaturnom razlikom uzorka u usporedbi s inertnim referentnim materijalom kao funkcije temperature (DTA).

TG/DTA podaci izvedeni su iz odziva uzorka na program grijanja. U DTA temperatura uzorka ostaje konstantna tijekom endotermnog prijelaza, dok se temperatura uzorka povećava tijekom egzotermnog prijelaza. Istovremeno se dobiva TG krivulja dajući odgovarajuću krivulju promjene mase. Ove dvostruke informacije čine tumačenja jednostavnijima od onih uz korištenje samo jedne od ovih tehnika.^[34]

2.7. UV-Vis difuzna refleksijska spektroskopija (DRS)

Ultraljubičasta i vidljiva (UV-Vis) spektroskopija predstavlja mjerenje slabljenja snopa svjetlosti nakon prolaska kroz uzorak ili nakon odbijanja od površine uzorka. Izraz UV-Vis spektroskopija koristi se za različita mjerenja apsorpcije, propusnosti i refleksije u ultraljubičastim i vidljivim područjima spektra te u bliskom infracrvenom području (NIR – engl. *Near-Infrared*). Mjerenja mogu biti pri jednoj valnoj duljini ili u proširenom spektralnom rasponu. UV-Vis spektralni raspon iznosi otprilike od 190 do 900 nm.^[35]

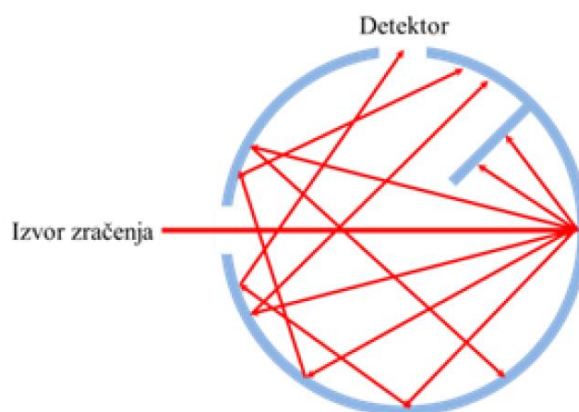
Budući da za praškaste uzorke nije moguće mjeriti apsorpciju, pribjegava se mjerenju reflektancije primjenom difuzne refleksijske spektroskopije. Spektroskopija difuzne refleksije dobro je uspostavljena tehnika za proučavanje spektralnih karakteristika neprozirnih krutih uzoraka koja se temelji na refleksiji s hrapave površine (difuzna refleksija) za razliku od refleksije s ravne površine (spekularna ili zrcalna refleksija) (**slika 8**). Interno reflektirana svjetlost podložna je modifikacijama zbog apsorpcije unutar samog materijala te pokazuje neke sličnosti s apsorpcijskim spektrima dobivenim prolaskom svjetlosti kroz optički čisti uzorak istog materijala. Duljina putanje svjetlosti između upada i ponovnog izbijanja iz uzorka ne može se lako definirati te varira ovisno o fizikalnim i optičkim svojstvima uzorka.^[36]



Slika 8. Shematski prikaz razlike između zrcalne refleksije i difuzne refleksije ^[37]

Mjerenje difuzne refleksije provodi se pomoću integrirajuće sfere koja se može koristiti kao dodatak nekima od modela standardnih UV-Vis spektrometara. Integrirajuća sfera omogućava značajno proširenje mogućnosti spektrometra od isključivog mjerenja transmitancije (apsorbancije) u otopinama i transparentnim materijalima na dodatnu mogućnost mjerenja reflektancije čvrstih materijala, kompaktnih ili praškastih.

Shematski prikaz principa rada integrirajuće sfere prikazan je na **slici 9**. Uzorak se nalazi nasuprot otvoru kroz koji zračenje ulazi u sferu tako da zračenje izravno pada na uzorak. Na uzorku dolazi do refleksije te se zračenje difuzno reflektirano s uzorka višestruko reflektira od stjenki sfere. Naposljetku, dio zračenja izlazi iz sfere i ulazi u detektor koji mjeri njegov intenzitet. Zahvaljujući građi sfere, zračenje po sferi je jednoliko te je dio zračenja koji padne na detektor proporcionalan zračenju koje je difuzno reflektirano s uzorka. Osim same sfere, modul se sastoji i od nekoliko zrcala koja usmjeravaju upadnu zraku u sferu. ^[37]



Slika 9. Shematski prikaz integrirajuće sfere

2.8. Dvodimenzionalna (2D) korelacijska spektroskopija

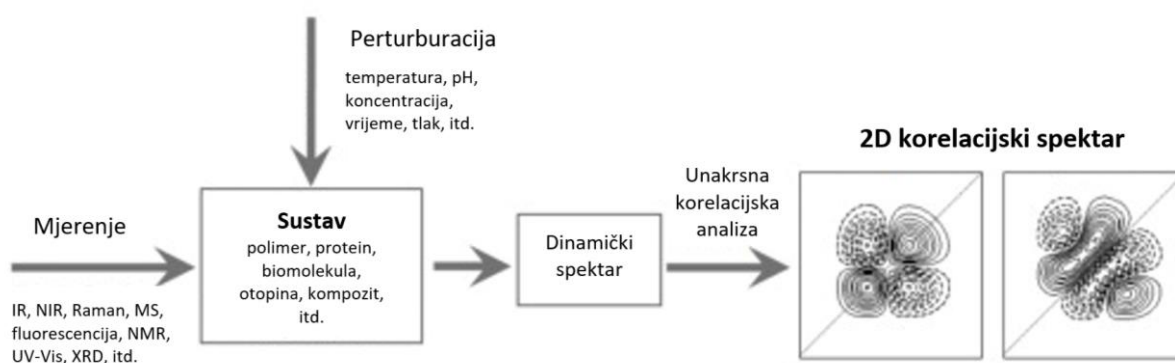
Karakterizacija odnosa između varijabli glavna je zadaća analize podataka te je osobito značajna za podatke dobivene mjerenjima visoke razlučivosti. Kada je dimenzionalnost podataka velika, mnoge varijable često će biti međusobno ovisne i pokazivati kolinearnost. Pronalaženje i kvantificiranje korelacija između kemijskih signala važno je za uspostavljanje fizikalno-kemijskih odnosa mjerenja.

Dvodimenzionalna korelacijska analiza je metoda koja se upotrebljava za vizualizaciju međuodnosa varijabli u multivarijantnim podacima te njihovog ponašanja u vremenu primjenom složene unakrsne korelacijske funkcije. Ova funkcija mjeri korelacije koje se javljaju istom brzinom ili učestalošću s obzirom na vrijeme prikupljanja podataka. Može se koristiti za otkrivanje novih trendova u podacima koje bi inače bilo teško uočiti. Složena funkcija unakrsne korelacije daje stvarne i imaginarne komponente koje sadrže informacije o faznom ponašanju varijabli. Realna komponenta daje informacije o međusobno ovisnim varijacijama u fazi. Varijacije koje se događaju izvan faze (s vremenskim kašnjenjima ili prednjačenjima) opisane su imaginarnom komponentom. 2D korelacijska analiza opća je metoda analize koja se može koristiti za obradu podataka iz raznih područja uključujući analizu slika, distribucije, okoliša i kinetike.

Kada viševarijantni objekti, kao što su spektri, imaju intrinzični poredak, može se primijeniti 2D korelacijska analiza (**slika 10**). Skupovi podataka koji posjeduju intrinzični poredak objekata često se susreću u analitičkoj kemiji. Primjerice, podaci se mogu prikupiti kao funkcija vremena, promjene koncentracije analita ili promjene u vanjskim uvjetima. 2D korelacijski spektri karakteriziraju dinamičke značajke podataka prikazujući varijacije koje se javljaju tijekom mjerenja.^[38]

Dvodimenzionalna korelacijska spektroskopija postala je izrazito popularna analitička metoda u posljednjih nekoliko desetljeća, posebice u području prirodnih znanosti. Pojednostavljeno, 2D korelacijska spektroskopija alat je za izvlačenje korisnih informacija iz niza spektralnih podataka koji su dobiveni iz uzorka pod utjecajem nekog oblika vanjske perturbacije. Priroda poremećaja može biti vremenski ovisan fenomen poput kemijskih reakcija ili procesa fizičke relaksacije. Statički učinci, kao što su temperaturne varijacije ili promjene u koncentraciji sastojaka, također se rutinski koriste kao učinkovit oblik pobude. Sustavne varijacije u spektralnim intenzitetima inducirane takvim pobudama koriste se za konstruiranje 2D korelacijskih spektara korištenjem oblika unakrsne korelacijske analize. Tehnika se može primijeniti na niz analitičkih metoda, kao što su IR, Raman, NIR, fluorescencija, NMR, XRD analiza i dr. Osnovni koncept 2D korelacije može se koristiti i u drugim područjima primjene izuzev spektroskopije, kao što su kromatografija i mikroskopija.

Najveće prednosti 2D korelacije rezultata analiza jesu pojednostavljenje složenih spektara koji se sastoje od mnogo preklapajućih signala, poboljšanje prividne spektralne rezolucije širenjem signala preko druge dimenzije, uspostavljanje jednoznačne dodjele kroz korelaciju vrpce selektivno povezanih različitim mehanizmima interakcije te određivanje slijeda događaja predstavljenih varijacijama spektralnih intenziteta.



Slika 10. Opća shema dobivanja 2D korelacijskih spektara (preuzeto i prilagođeno ^[39])

Spektar sinkrone korelacije, $\Phi(v_1, v_2)$, koji predstavlja korelaciju istodobnih varijacija spektralnih intenziteta izmjerenih na dva različita valna broja, v_1 i v_2 , dan je **jednadžbom 2**. Ova je veličina mjera sličnosti između varijacija spektralnog intenziteta duž varijable poremećaja t_i . Velika vrijednost $\Phi(v_1, v_2)$ implicira da spektralni intenziteti na v_1 i v_2 variraju na koordiniran način, sugerirajući zajedničko ili povezano podrijetlo spektralnih signala.

$$\Phi(v_1, v_2) = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m A^{\sim}(v_1, t_i) \times A^{\sim}(v_2, t_i) \quad (2)$$

Asinkroni korelacijski spektar, $\Psi(v_1, v_2)$, predstavlja korelaciju sekvencijalnih varijacija spektralnih intenziteta izmjerenih na v_1 i v_2 . Ova vrijednost dana je **jednadžbom 3**. Intenzitet asinkronog korelacijskog spektra može se koristiti kao mjera različitosti varijacija spektralnog intenziteta. Velika vrijednost $\Psi(v_1, v_2)$ implicira da spektralni intenziteti na v_1 i v_2 variraju neovisno jedan o drugome.^[40]

$$\Psi(v_1, v_2) = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m A^{\sim}(v_1, t_i) \times \sum_{k=1}^m N_{ik} A^{\sim}(v_2, t_k) \quad (3)$$

$$N_{ik} = \begin{cases} 0 \\ \frac{1}{\pi(k-i)} \end{cases} \quad \text{za } i = k \quad (4)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Sol-gel sintezom provedene su dvije serije sol-gel sinteza; prvo s cink (II) acetatom kao izvorom cinka, kobalt (II) acetatom kao izvorom kobalta te tetraetil ortosilikatom (TEOS) kao izvorom silicij oksida, uz dodatak sredstva za umrežavanje (geliranje) (**tablica 1**). Kao otapala su korišteni apsolutni etanol te demineralizirana voda. Sinteza sa ovim prekursorima nije se pokazala uspješnom, dolazilo je do razdvajanja faza te produkt nije gelirao, već je ostajao u tekućem obliku. Iz tih razloga provedena je nova sinteza u kojoj su cink acetat i kobalt acetat zamijenjeni sa cink (II) nitratom i kobalt (II) nitratom, dok su ostali prekursori ostali nepromijenjeni. Ova sinteza dala je bolje rezultate u odnosu na prethodnu, iako ni sa njom nisu u svakom pokušaju nastali gelovi. Vjerojatan razlog tome je vezanje veće količine vlage na cink (II) nitrat s kojim je provedena prva sinteza. Zbog navedenog, ista sinteza je provedena sa novootvorenim pakiranjem cink (II) nitrata. To nije u potpunosti riješilo nesavršenosti u nastalim produktima, ali je došlo do vidljivog poboljšanja ishoda sinteze, na što ukazuju i provedene analize.

Prva sinteza provedena sa vlažnim cink (II) nitratom u daljnjem tekstu biti će označavana sa ZC_xN gdje je x broj od 0 do 3 te označava udjele kobalta redom: 0 - 0 mol % kobalta, 1 – 5 mol% kobalta, 2 – 10 mol % kobalta i 3 – 15 mol % kobalta.

Druga sinteza provedena sa novootvorenim pakiranjem cink (II) nitrata u daljnjem tekstu će biti označavana sa ZC_xN_n gdje je x broj od 0 do 3 te ima isto značenje kao i za prvu sintezu.

Po završetku obje sinteze uzorci su sušeni u sušioniku. Naknadno je provedeno i žarenje uzoraka na temperaturama od 800 do 1100 °C radi dobivanja kristalne faze u uzorcima.

Tablica 1. Kemikalije korištene u radu

| | | | | |
|--------------------------------|------------------------------|----------------------|------|---------------|
| Kobalt (II) acetat tetrahidrat | $Co(CH_3COO)_2 \times 4H_2O$ | Kemika, Hrvatska | p.a. | $M_r = 249,8$ |
| Kobalt (II) nitrat heksahidrat | $Co(NO_3)_2 \times 6H_2O$ | Merck, Njemačka | p.a. | $M_r = 291,0$ |
| Cink (II) acetat dihidrat | $Zn(CH_3COO)_2 \times 2H_2O$ | Merck, Njemačka | p.a. | $M_r = 219,5$ |
| Cink (II) nitrat heksahidrat | $Zn(NO)_2 \times 6H_2O$ | Scharlau, Španjolska | p.a. | $M_r = 297,5$ |
| Tetraetil-ortosilikat | $C_8H_{20}O_4Si$ | Merck, Njemačka | p.a. | $M_r = 208,3$ |
| Etanol (apsolutni) | C_2H_6O | Gram mol, Hrvatska | p.a. | $M_r = 46,1$ |
| Barijev sulfat | $BaSO_4$ | Kemika, Hrvatska | p.a. | $M_r = 233,4$ |
| Aceton | C_3H_6O | Gram mol, Hrvatska | p.a. | $M_r = 58,1$ |

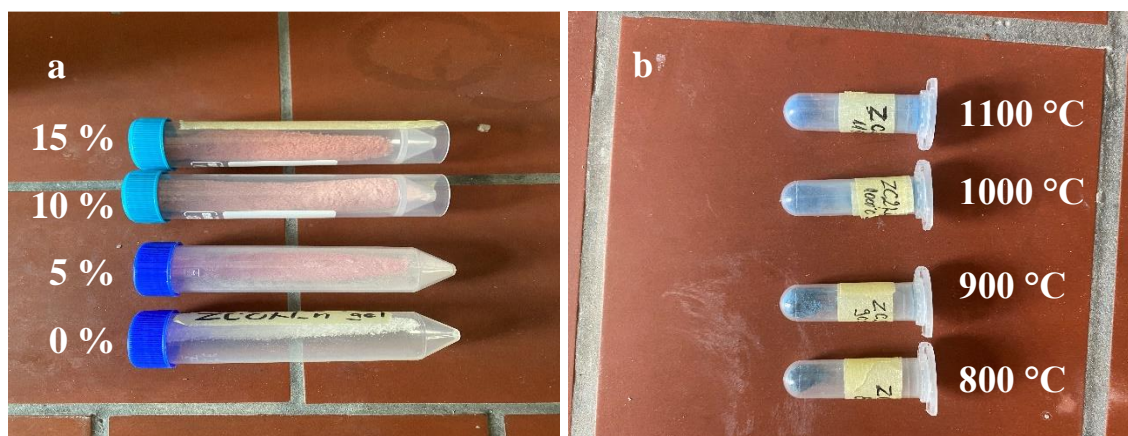
3.1. Sinteza

Sinteza je provedena tako da su pripravljena četiri različita uzorka vilemita u kojima je 0, 5, 10 i 15% molarnog udjela cinka zamijenjeno s kobaltom. Uzorak s 0 mol% kobalta pripremljen je tako što su u jednoj čaši pomiješani 0.05 mol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ te 1.5 mol H_2O dok su u drugoj čaši pomiješani 0.025 mol TEOS-a i 0.5 mol etanola. Uzorci s kobaltom pripremljeni su tako da je u čašu s vodom uz cink acetat dodan i $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u odgovarajućem molarnom udjelu. U obje čaše su stavljene magneti te su pokrivena parafilmom. Sadržaj obje čaše zatim je miješan 60 minuta brzinom 500 okretaja po minuti na magnetskoj miješalici. Nakon 60 minuta sadržaj čaše s cink acetatom je lijevkom za odjeljivanje, kap po kap, dodan u čašu sa TEOS-om. Pomiješana otopina sada se miješala još 60 minuta brzinom 500 okretaja po minuti. U tom trenu, pH je podešen pomoću koncentriranog amonijaka na vrijednost 8. Miješanje je nastavljeno daljnjih 30 minuta te je smjesa nakon toga izlivena u Petrijevu zdjelicu i ostavljena 24 sata da gelira. Nakon toga je sušena u sušioniku 2 sata na 45 °C.

Sinteza s nitratnim prekursorima provedena je na isti način. Jedina razlika je što je 0.05 mol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zamijenjeno sa 0.05 mola $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ te je $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zamijenjen sa $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ uz jednake molarne udjele. Sušenje je također provedeno na jednak način.

3.2. Žarenje

Žarenje je provedeno na svim pripremljenim uzorcima (slika 11). Nakon sinteze i sušenja od svakog uzorka je odvojena manja količina dostatna za provođenje daljnjih analiza. Odvojene su četiri različite šarže svakog uzorka. Sve šarže žarene su 2 sata; prva na 800 °C, druga na 900 °C, treća na 1000 °C, dok je četvrta šarža žarena na 1100 °C. Ovaj postupak proveden je za svaki sintetizirani uzorak.



Slika 11. Slike dijela pripremljenih uzoraka:

- Uzorci prije žarenja mol. koncentracija kobalta od 0, 5, 10 i 15 % (počevši od donjeg)
- Uzorci s 10 mol.% kobalta, nakon žarenja na 800, 900, 1000 i 1100 °C (počevši od donjeg)

3.3. Karakterizacija uzoraka

Nakon sinteze i sušenja, na svim pripravljenim, žarenim i nežarenim uzorcima provedena je rendgenska difrakcijska analiza (XRD). Nežareni uzorci dodatno su okarakterizirani simultanom DTA/TGA analizom. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR) i difuzno refleksijska spektroskopija (DRS) provedene su samo na uzorcima pripravljenim s nitratnim prekursorima.

XRD analiza provedena je na svim pripravljenim uzorcima korištenjem uređaja Shimatzu XRD 6000 (slika 12) s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem, uz napon od 40 kV i jakost struje od 30 mA. Podaci su prikupljeni u području 10 do 70 $^{\circ}2\theta$ s korakom od 0.02 $^{\circ}2\theta$.



Slika 12. Rendgenski difraktometar Shimatzu XRD 6000

FTIR spektroskopska analiza provedena je na svim uzorcima sintetiziranim sa nitratnim prekursorima. Spektri su snimljeni sa Bruker Vertex FTIR 70 spektrometar s Platinum ATR-om (slika 13) u rasponu valnih brojeva od 400 do 4000 cm^{-1} .



Slika 13. Bruker Vertex FTIR 70 spektrometar s Platinum ATR

DTA/TGA analiza provedena je na svim pripremljenim uzorcima, uključujući uzorke pripremljene s acetatnim i nitratnim prekursorima. Korišten je termogravimetrijski analizator (TGA) NetzschSTA409 (**slika 14**). Raspon područja analize bio je od sobne temperature do 1300 °C za uzorke sintetizirane s cinkovim acetatom te do 1000 °C za uzorke sintetizirane s cinkovim nitratom. Brzina zagrijavanja iznosila je 10 °C/min za sve uzorke.



Slika 14. Termogravimetrijski analizator (TGA) NetzschSTA409

DRS spektri snimljeni su za sve uzorke. Uzorci za analizu su pripremljeni na način da je 40 mg sintetiziranih uzorka razrijeđeno s 160 mg barijeva (II) sulfata. Takvi uzorci su homogenizirani u tarioniku dodatkom propanola te su osušeni za daljnju analizu. Analiza je provedena na spektrometru Ocean Insight QE Pro High-Performance (**slika 15**) opremljenim s integrirajućom sferom za refleksiju.

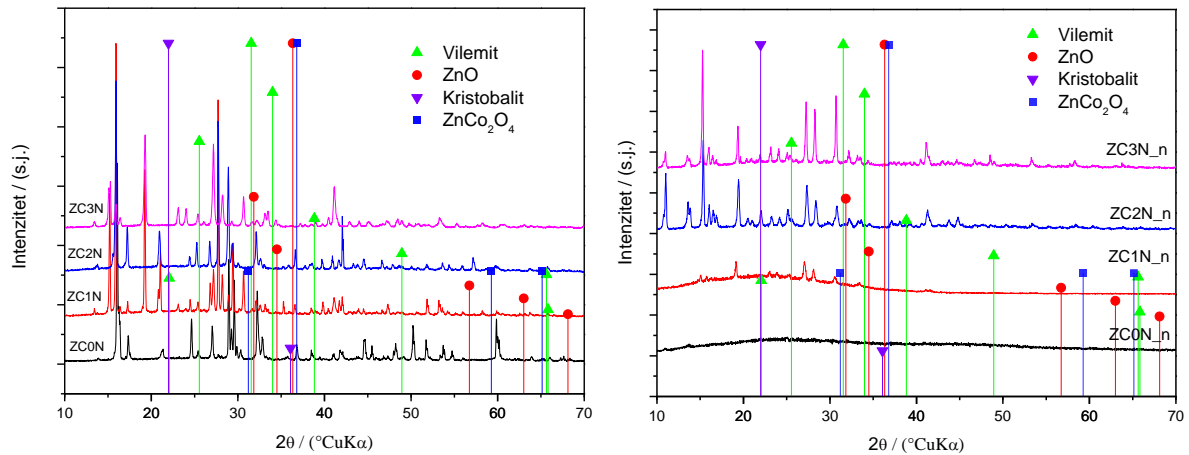


Slika 15. Spektrometar Ocean Insight QE Pro High-Performance

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rendgenska difrakcijska analiza

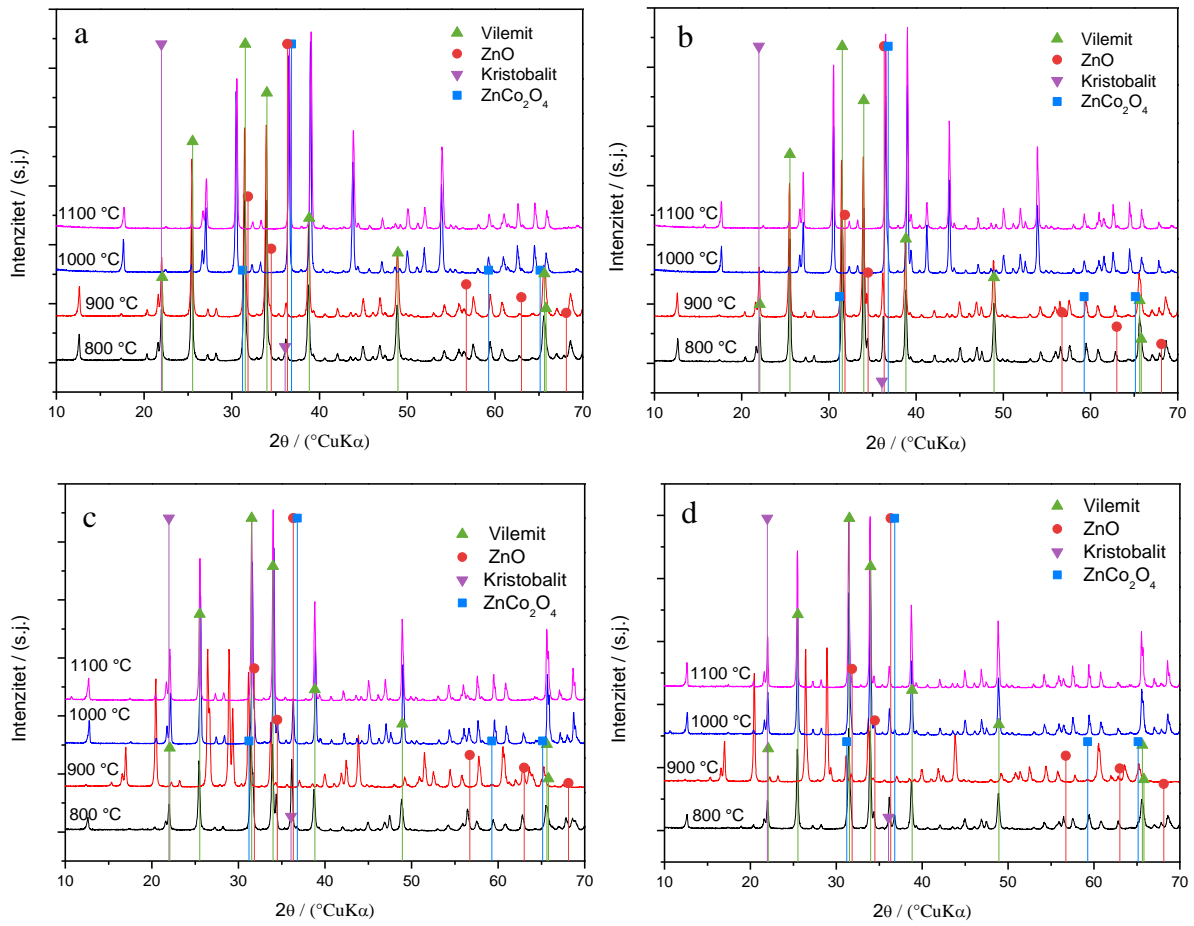
XRD analiza provedena je na svim pripremljenim uzorcima i njihovi difraktogrami dani su na slikama 16 - 18. Područje analize bilo je od 10 do 70 °CuK α .



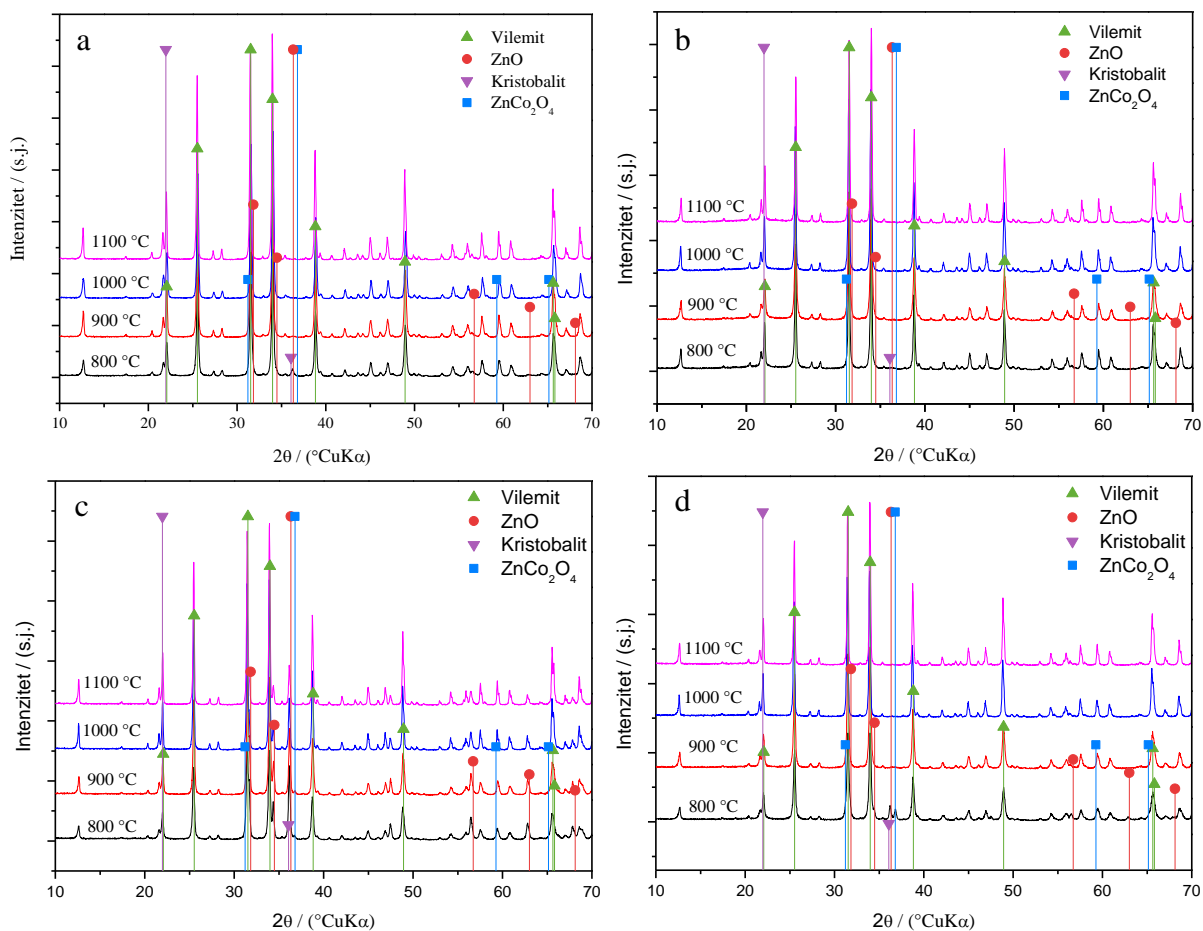
Slika 16. Difraktogrami nežarenih uzoraka (ZC_xN(lijevo) i ZC_xN_n(desno))

Iz difraktograma nežarenih uzoraka (**slika 16**) vidljivo je da sintezom nisu dobiveni amorfni gelovi, kako je očekivano. Vidljivi pikovi ne odgovaraju ciljanim spojevima, što je očekivano jer uzorci nisu žareni, već najvjerojatnije odgovaraju neizreagiranim prekursorima i precipitiranim nusproduktima provedene reakcije. Porastom udjela kobalta, kod opisanih uzoraka, može se primijetiti sužavanje pikova, porast njihovog intenziteta te smanjenje zakrivljenosti bazne linije. Uočeno upućuje na porast udjela kristalne faze porastom udjela kobalta. Prema literaturi ^[41], kobalt (II) nitrat heksahidrat na XRD difraktogramima daje signale na približno 15,10 te 28,09 °CuK α . Ti signali mogu se primijetiti kod određenih uzoraka koji sadrže kobalt, a upućuju na prisutnost neizreagiranog prekursora.

Dodatno, kod nežarenih uzoraka ZC_xN_n primijećeno je izrazito smanjenje, odnosno nestanak difrakcijskih maksimuma što upućuje na značajno povećanje udjela amorfne faze u gelu koji sadrži 5 mol.% kobalta te potpunu amorfnost gela koji ne sadrži kobalt. Usporedbom s difraktogramima žarenih uzoraka (**slike 17 i 18**), može se primijetiti blago krivljenje (podizanje) bazne linije, što upućuje na određeni udio amorfne faze u nežarenim uzorcima.



Slika 17. Difraktogrami uzoraka s (a) 0, (b) 5, (c) 10 i (d) 15 % molarnog udjela kobalta (ZC_xN)



Slika 18. Difraktogrami uzoraka s (a) 0, (b) 5, (c) 10 i (d) 15 % molarnog udjela kobalta (pripravljenih s novom kemikalijom)

Difrakcijski maksimumi na difraktogramima odgovaraju kristalnim fazama vilemita, cinkovog (II) oksida, kristobalita i cink kobalt oksida kako je prikazano u **tablici 2**.

Tablica 2. Difrakcijski maksimumi pojedinih komponenti

| Spoj | Vilemit | Cinkov (II) oksid | Kristobalit | Cink kobalt oksid |
|------------------------------------|---------|-------------------|-------------|-------------------|
| $2\theta / ^\circ\text{CuK}\alpha$ | 31,532 | 36,337 | 21,985 | 36,806 |
| | 34,004 | 31,84 | 36,08 | 31,216 |
| | 38,828 | 34,503 | | 59,283 |
| | 25,542 | 56,731 | | 65,151 |
| | 48,939 | 63,016 | | |
| | 65,636 | 68,12 | | |
| | 22,072 | | | |
| | 65,827 | | | |

Usporedbom literaturnih podataka i dobivenih difraktograma, može se vidjeti da je u svim žarenim uzorcima (**slike 17 i 18**) prisutan vilemit. Porastom temperature žarenja primjećuje se sužavanje pikova i porast njihovog intenziteta, što upućuje na porast kristalnosti vilemita.

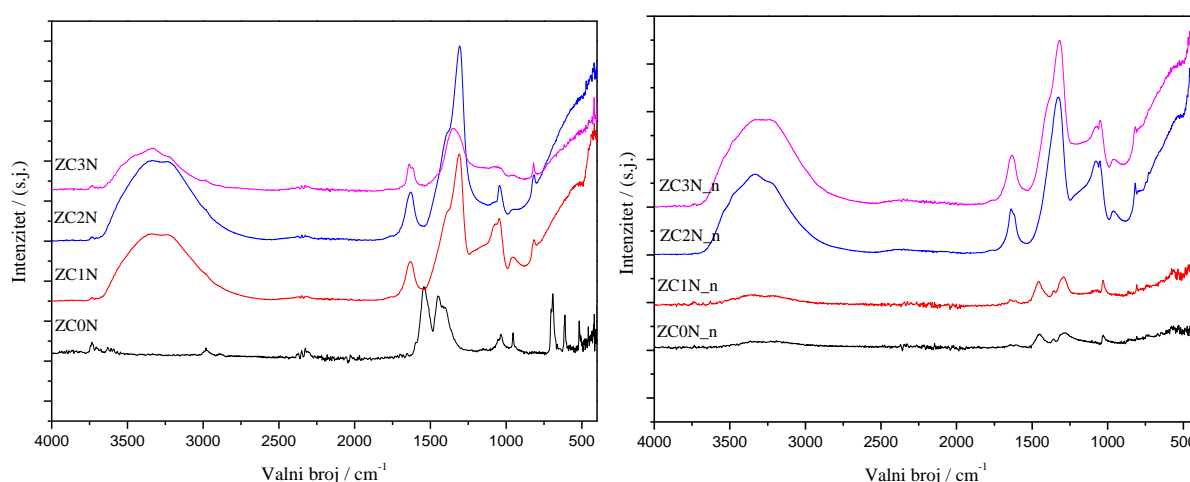
Na difraktogramima su također prisutni i pikovi koji upućuju na prisutnost cinkovog (II) oksida, koji je nusprodukt provedene sinteze. U uzorcima žarenim na 800 °C također je moguće razaznati cink kobalt oksid na 36,8°. Odsutnost tog signala kod uzoraka žarenih na većim temperaturama govori nam da on iznad 800 °C prelazi u druge spojeve.

Moguće da je u uzorcima prisutan još jedan nusprodukt reakcije - kristobalit, no zbog bliskih vrijednosti kutova difrakcijskih maksimuma, ne može se sa sigurnošću tvrditi.

Kod žarenih uzoraka nije primijećen utjecaj primjene novog cink (II) nitrat prekursora na difrakcijske maksimume praćenih komponenti.

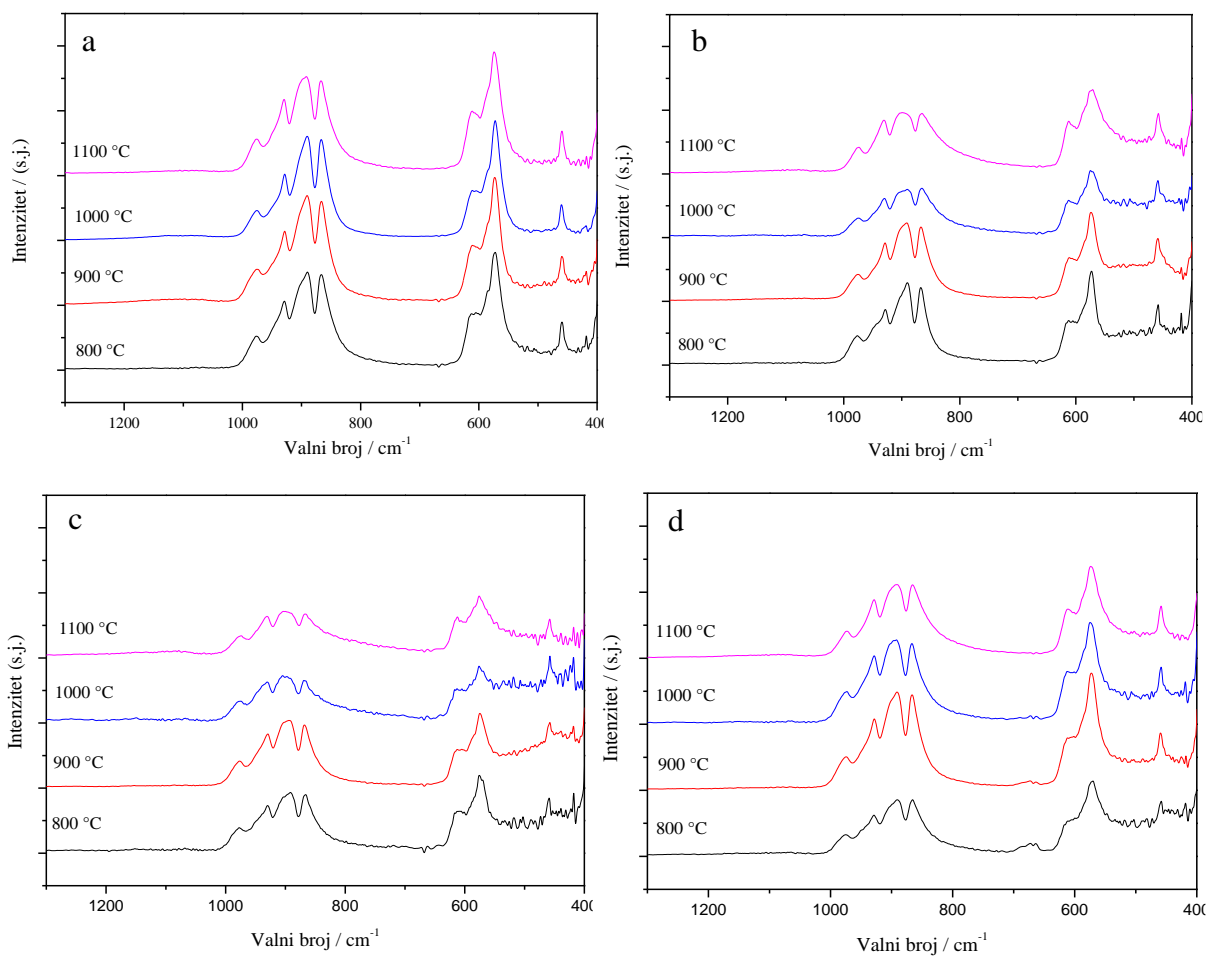
4.2. FTIR spektroskopija

FTIR spektroskopska analiza provedena je na svim uzorcima sintetiziranim sa nitratnim prekursorima. Spektri su prikazani na slikama 19 - 21, a snimljeni su u rasponu valnih brojeva od 400 do 4000 cm^{-1} .

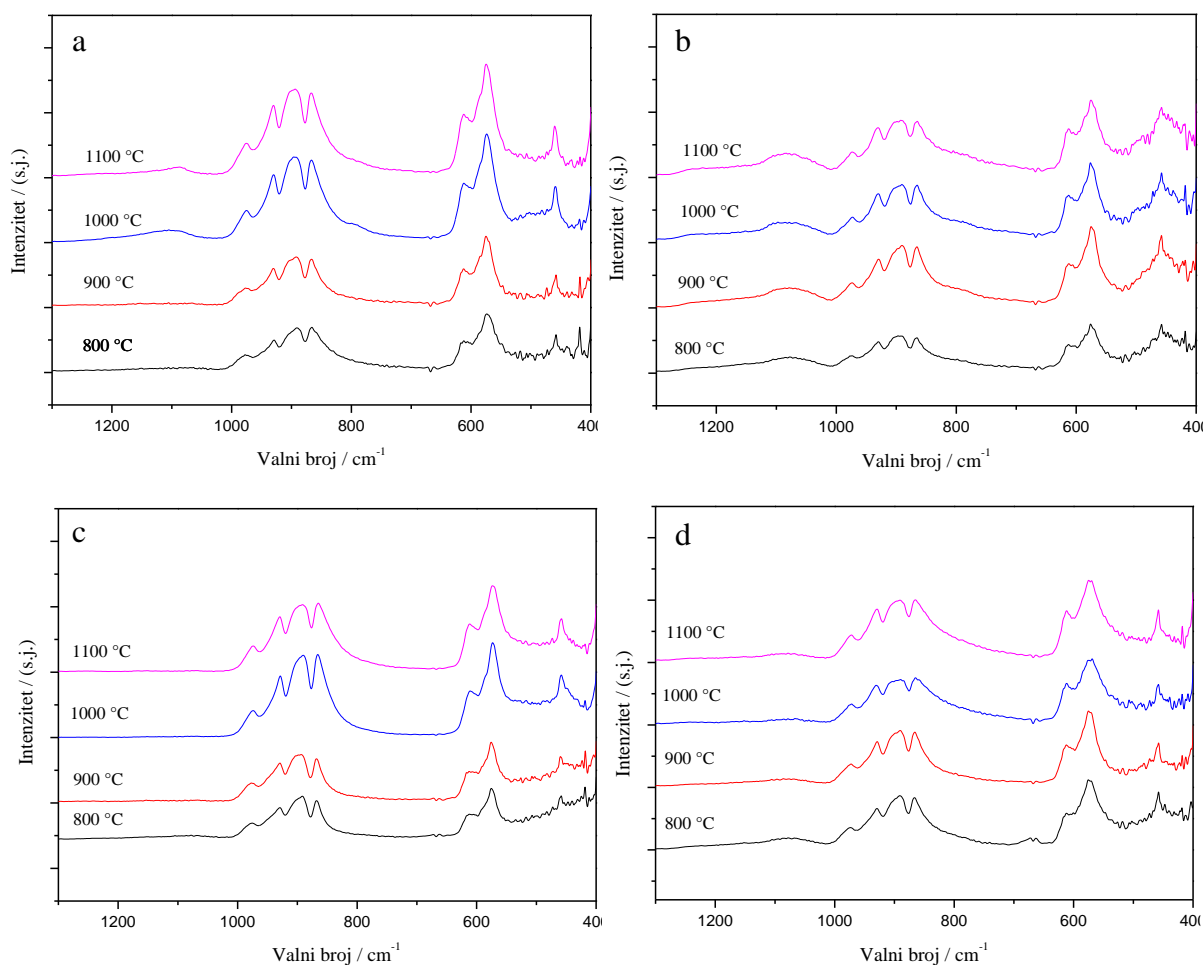


Slika 19. FTIR spektri nežarenih uzoraka (ZC_xN (lijevo) i ZC_xN_n (desno))

Na slici 19 prikazani su FTIR spektri nežarenih uzoraka. Na valnom broju 868 cm^{-1} nalazi se signal koji odgovara simetričnom rastezanju silicij-kisik veze, dok signali na približno 895 , 930 i 975 cm^{-1} odgovaraju asimetričnim vibracijama silicij-kisik veze. Signal na približno 613 cm^{-1} predstavlja asimetrično rastezanje cink-kisik veze u ZnO_4 tetraedrima dok signal na približno 575 cm^{-1} ukazuje na simetrično rastezanje istih veza. Na 460 cm^{-1} nalazi se signal koji odgovara savijanju veza u SiO_4 tetraedrima.^[42] Široki signal, koji se javlja na približno 3300 cm^{-1} , zajedno s manjim signalom na $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, posljedica je vibracija u molekulama vode.^[43] Na određenim spektrima taj signal je slabo vidljiv ili nije prisutan. Na temelju intenzivnijih signala pripisanih vodi može se zaključiti da je vode više u uzorcima gdje je više kobalta. Na FTIR spektrima nežarenih uzoraka koji sadrže kobalt dodatno su vidljivi signali u području približno $1340 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, a isti signali ne mogu se primijetiti u uzorcima koji ne sadrže kobalt. Usporedbom s literaturnim^[44] podacima može zaključiti da pripadaju neizreagiranom prekursoru, kobalt (II) nitrat heksahidratu, što je u skladu s rezultatima XRD analize. Kobalt (II) nitrat heksahidrat taloži iz reakcijske smjese u procesu geliranja, strukturna voda ugrađena u njega je razlog izraženih signala za vodu u uzorcima gela s kobaltom.



Slika 20. FTIR spektri uzoraka s (a) 0, (b) 5, (c) 10 i (d) 15 % molarnog udjela kobalta (ZC_xN)



Slika 21. FTIR spektri uzoraka s (a) 0, (b) 5, (c) 10 i (d) 15 % molarog udjela kobalta (ZC_xNn)

Na FTIR spektrima žarenih uzoraka (**slike 20 i 21**) nije vidljiv signal na približno 3300 cm⁻¹, što ukazuje na odsustvo vode. Kako bi lakše uočili promjene u uzorcima, spektri su prikazani u području 400 – 1300 cm⁻¹.

Iz spomenutih spektara vidljivo je da porastom temperature žarenja dolazi do porasta intenziteta signala u području 800 – 1000 cm⁻¹ (koji odgovaraju vibracijama silicij-kisik veza) te signala na ~613 cm⁻¹ (vibracije cink-kisik veza). Može se zaključiti da povećanjem temperature u pripremljenim uzorcima raste udio kristalne faze.

Efekte kobalta nisu jasno uočljivi na spektrima. Vrpca prouzročena vibracijom kobalt-kisik veze očekuje se na približno 500 do 520 cm⁻¹. Iako se ne može jasno razaznati, vidi se povećan šum na tim valnim brojevima. Moguće objašnjene ovakvog rezultata može biti previše niska koncentracija kobalta te pomak zbog ugradnje u kristalnu rešetku vilemita.^[45] Dodatno, kobalt-kisik veze daju signale na približno 580 i 660 cm⁻¹. Pik na 580 nm ne možemo jasno razaznati jer se preklapa s pikom koji se javlja zbog simetričnog rastezanja cink-kisik veza. Signal na 660 cm⁻¹ moguće je razaznati na spektru uzorka ZC₃Nn žarenog na 800 °C (**slika 21**). Pri višim temperaturama taj signal se gubi zbog daljnje ugrađuje u strukturu vilemita.^[46]

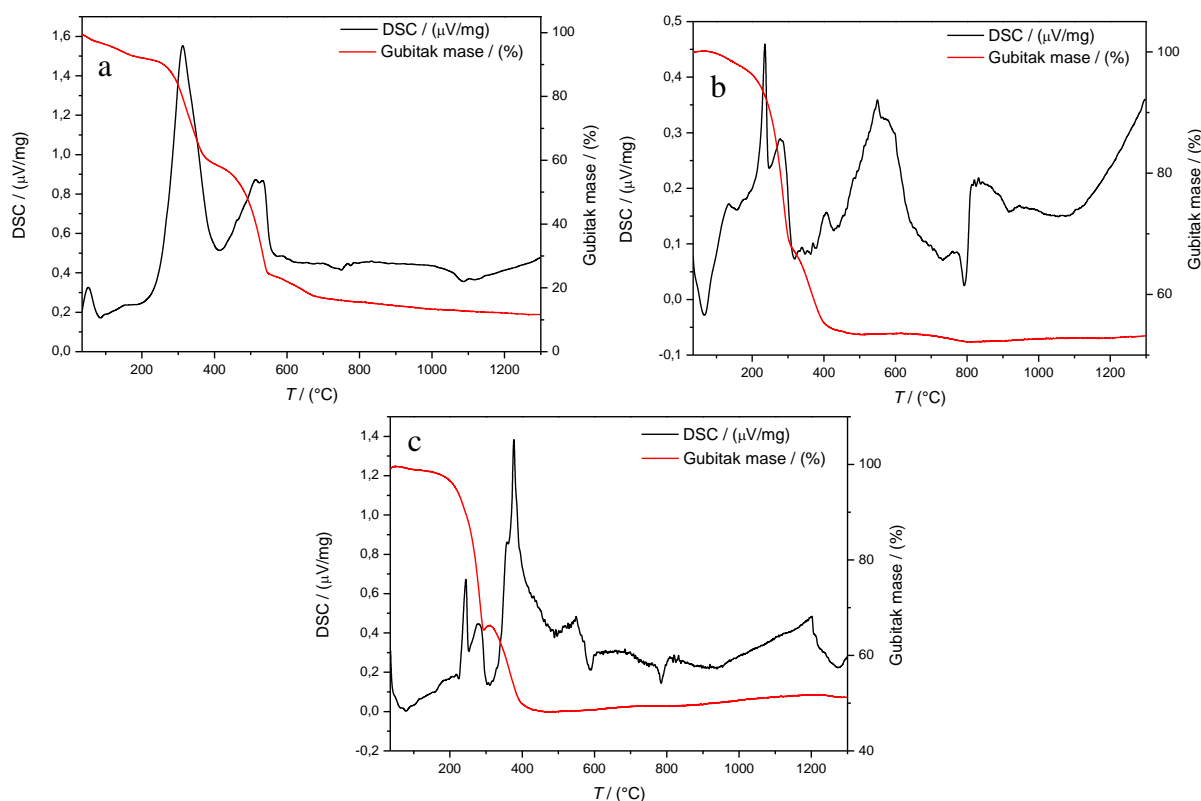
Na uzorcima ZC_xN_n (**slika 21**), u FTIR spektrima žarenih uzoraka nisu dobivene razlike dovoljno značajne da bi mogli komentirati prisustvo novih spojeva ili veza u uzorcima. Javljaju se jednake vrpce kao i kod uzoraka ZC_xN .

4.3. DTA/TGA analiza

DTA/TGA analiza provedena je na svim pripremljenim uzorcima, uključujući uzorke pripremljene s acetatnim i s nitratnim prekursorima.

4.3.1. Sinteza s cink (II) acetatom

Neizgelirani sustav iz sol-gel sinteze podijeljen je u 3 dijela te je u svaki dodana određena količina kiseline (HCl), baze (amonijaka) i kelatora (aceton acetat) kako bi se potaknulo geliranje. Nakon neuspjelog geliranja, smjese su sušene u sušioniku te je provedena DTA/TGA analiza. Promatrano je ponašanje nežarenih uzoraka na temperaturnom području od sobne temperature pa do $1300\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 22. DTA/TGA grafovi uzoraka pripremljenih s cink (II) acetatom kojima je dodana (a) kiselina, (b) kelator i (c) baza

Na DTA/TGA grafovima uzoraka pripremljenih s cink (II) acetatom (**slika 22**) vidljivi su endotermni pikovi na početku zagrijavanja, koji odgovaraju gubitku vlage adsorbirane na

uzorak. Endotermni pikovi do 500 °C odgovaraju izgaranju organskih faza zaostalih iz sol-gel sinteze te oslobađanju kemijski vezane vode iz $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Na 776 °C se nalazi egzotermni pik koji prema literaturi odgovara kristalizaciji vilemita. Nije izražen zbog velikih intenziteta drugih promjena u samom uzorku.

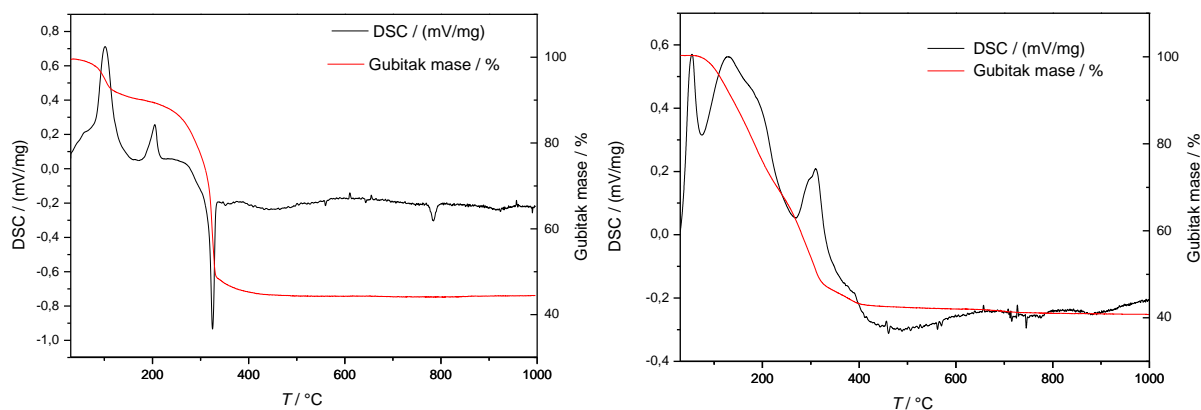
Uzorak kojemu je dodana kiselina pokazuje znatno izraženiji gubitak mase u usporedbi s ostala dva uzorka te on iznosi ~90 %.

Dodatak kelatora rezultirao je sličnim promjenama mase i efektima kao i ostala dva uzorka. Kao i u prijašnjim sustavima kristalizacija je na temperaturi približno 800 °C, točnije 792 °C. Ukupni gubitak mase za ovaj uzorak iznosi ~45 %.

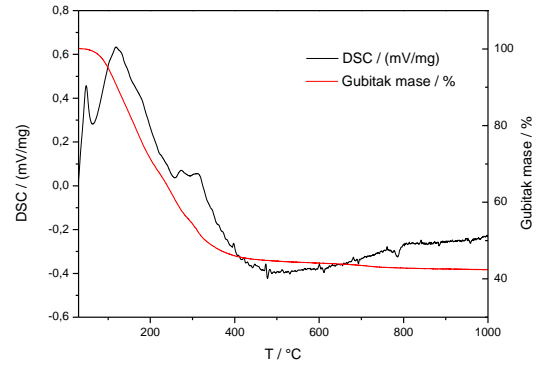
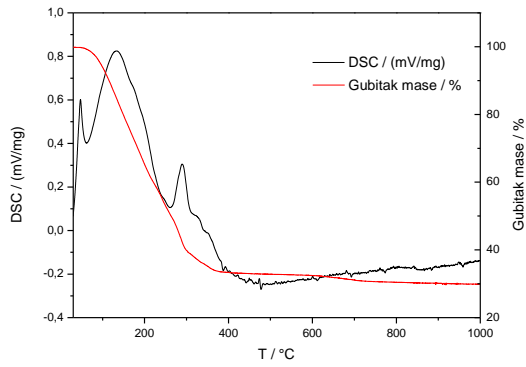
Promjene mase i pikovi kod uzorka kojemu je dodana baza, kao i kod onog kojemu je dodana kiselina, odgovaraju istim efektima do 600 °C. Egzotermni pik kristalizacije vilemita se pojavljuje na 784 °C. Prema literaturi, sinteze različitih uzoraka nanočestica cinkovog oksida na poroznoj siliki rezultirali su nastankom vilemita u sustavu čija kristalizacija se manifestirala na DTA krivuljama egzotermnim pikom na ~800 °C. Svaki uzorak je imao pik na različitoj temperaturi te nije pronađena nikakva ovisnost parametara sinteze sa pomakom pika kristalizacije. Gubitak mase uzorka kojemu je dodana baza je ~45 %.

4.3.2. Sinteza s cink (II) nitratom

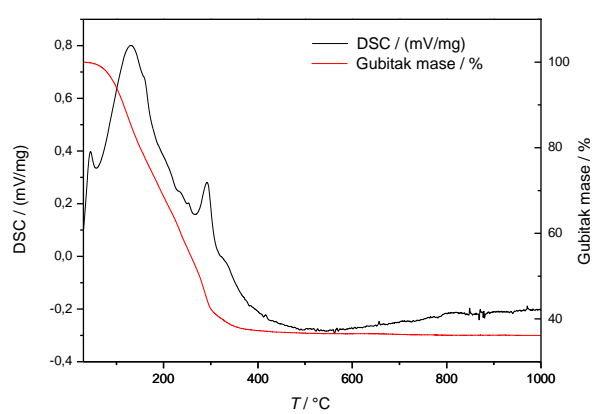
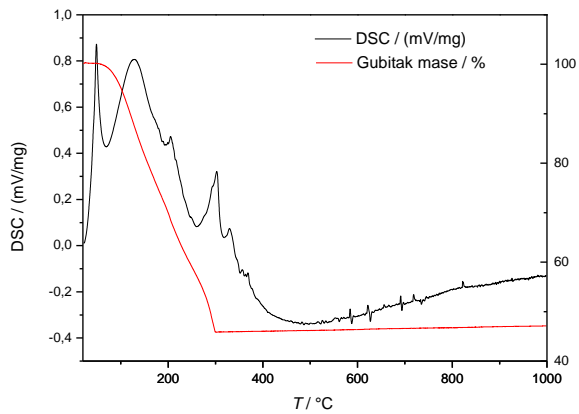
Uzorci pripremljeni s nitratnim prekursorima sušeni su u sušioniku te je provedena DTA/TGA analiza u temperaturnom području od sobne temperature pa do 1000 °C.



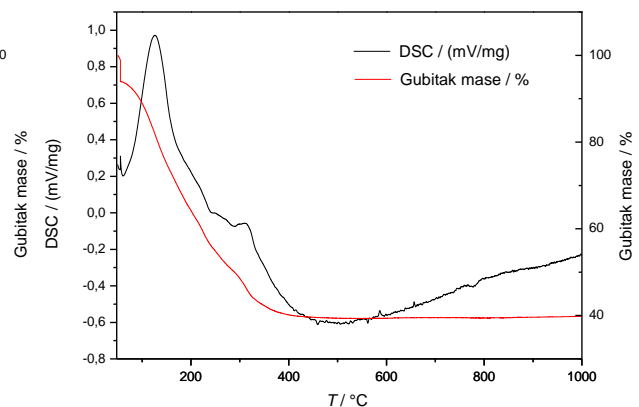
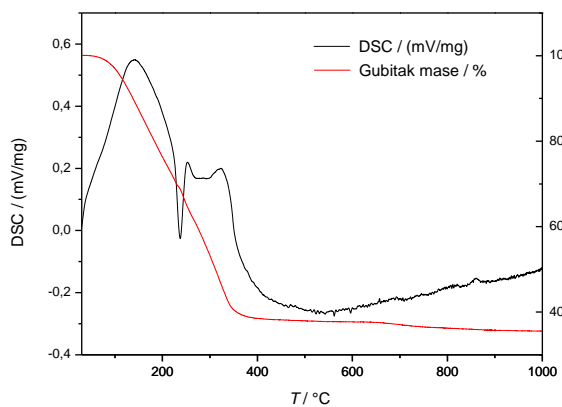
Slika 23. DTA/TGA grafovi uzoraka s 0 mol.% Co pripremljenih s cink (II) nitratom (ZCxN (lijevo) i ZCxNn (desno))



Slika 24. DTA/TGA grafovi uzoraka s 5 mol.% Co pripremljenih s cink (II) nitratom (ZCxN (lijevo) i ZCxNn (desno))



Slika 25. DTA/TGA grafovi uzoraka s 10 mol.% Co pripremljenih s cink (II) nitratom (ZCxN (lijevo) i ZCxNn (desno))



Slika 26. DTA/TGA grafovi uzoraka s 15 mol.% Co pripremljenih s cink (II) nitratom (ZCxN (lijevo) i ZCxNn (desno))

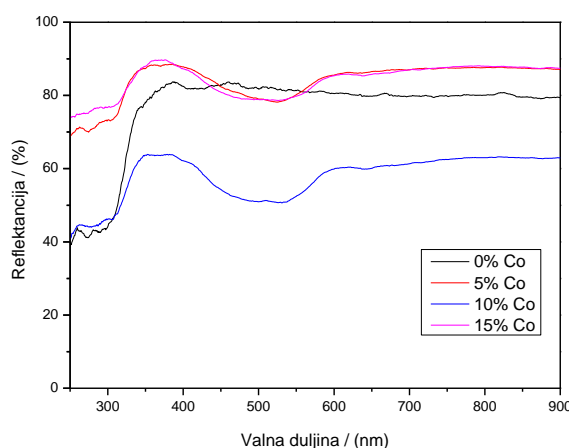
Za uzorak koji ne sadrži kobalt (**slika 23**) promjene mase mogu se podijeliti u dva segmenta. Prvi se javlja na približno 100 °C te odgovara isparavanju vode. Sljedeći značajniji gubitak mase, koji počinje na približno 200 °C, posljedica je izlaska ugljikovog dioksida koji nastaje izgaranjem organskih tvari u uzorku na višim temperaturama. Kod određenih uzoraka, opisani segmenti ne mogu se uočiti, već se spajaju u jedan veliki gubitak mase koji započinje na ~100, a završava na ~350 °C. Na 783 °C vidljiva je egzotermna promjena koja odgovara nastajanju vilemita. Ukupan gubitak mase za opisani uzorak iznosi 65 %.

Kod ostalih uzoraka (**slike 24 – 26**) promjene do 400 °C također odgovaraju isparavanju vode pri nižim temperaturama te izgaranju organskih tvari zaostalih iz sinteze pri temperaturama bližim 400 °C. Na uzorcima ZC0Nn, ZC2N, ZC2Nn, ZC3N i ZC3Nn mogu se razaznati promjene na DSC krivuljama između 700 i 800 °C iako one nisu dovoljno značajne da bi ih se sa sigurnošću moglo odvojiti od šuma instrumenta. No, ako uzmemo u obzir ranije provedene XRD analize na kojima je jasno vidljiv vilemit na žarenim uzorcima, možemo reći kako se radi o egzotermnoj reakciji nastajanja vilemita koja je zbog veličine drugih pikova i razine šuma instrumenta teško uočljiva.

Gubitak mase se u svim uzorcima pripremljenih primjenom cink (II) nitrata kreće se od 50 do 70 %.

4.4. UV-Vis difuzna refleksijska spektroskopija (DRS)

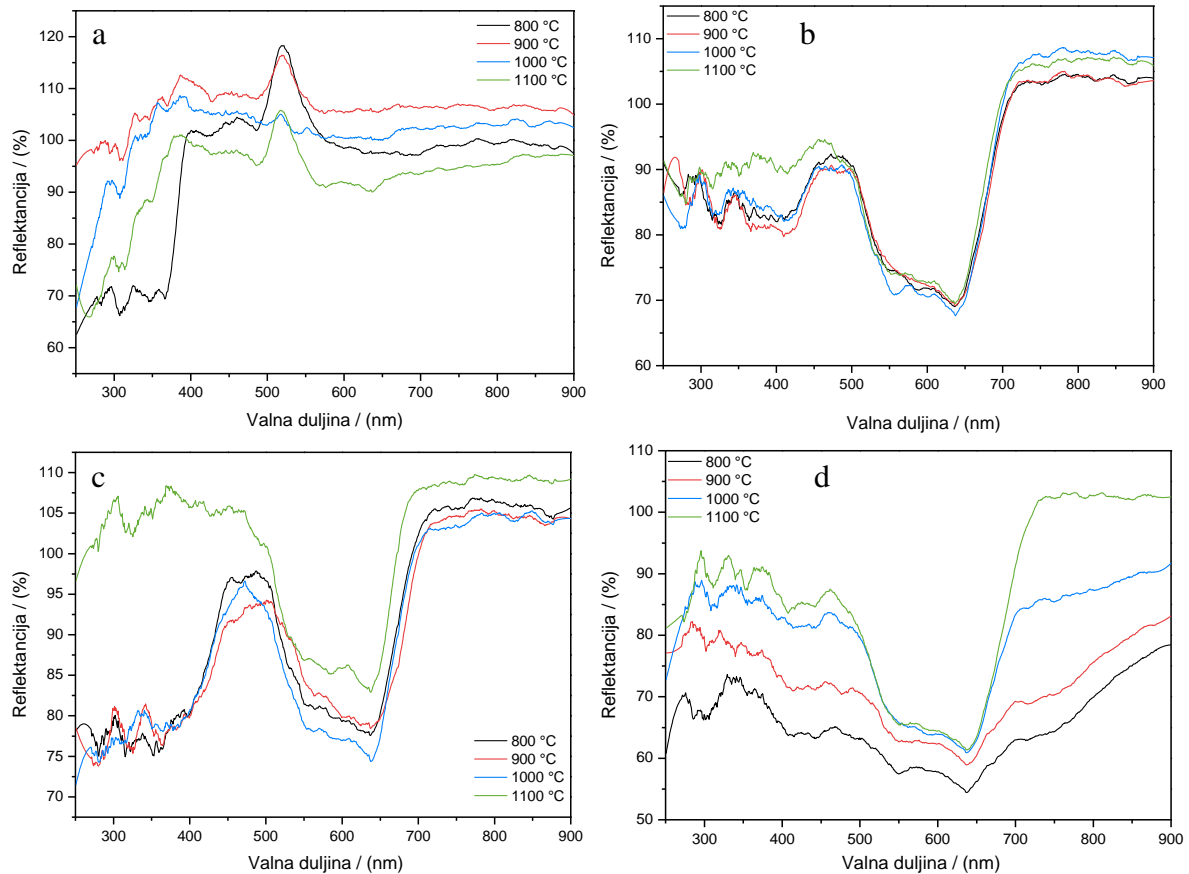
DRS spektri snimljeni su za sve uzorke. Uzorci za analizu su pripremljeni na način da je uzeto 40 mg sintetiziranih uzorka te je ta količina razrijeđena sa 160 mg barijeva (II) sulfata. Takvi uzorci su homogenizirani u tarioniku dodatkom acetona te osušeni za daljnju analizu. Takav postupak je proveden jer su sami uzorci bili preintenzivno obojani za uspješnu DRS analizu pa ih je trebalo razrijediti s bijelim punilom. Snimljeni su spektri u području od 200 do 900 nm te prikazani na **slikama 27 - 29**.



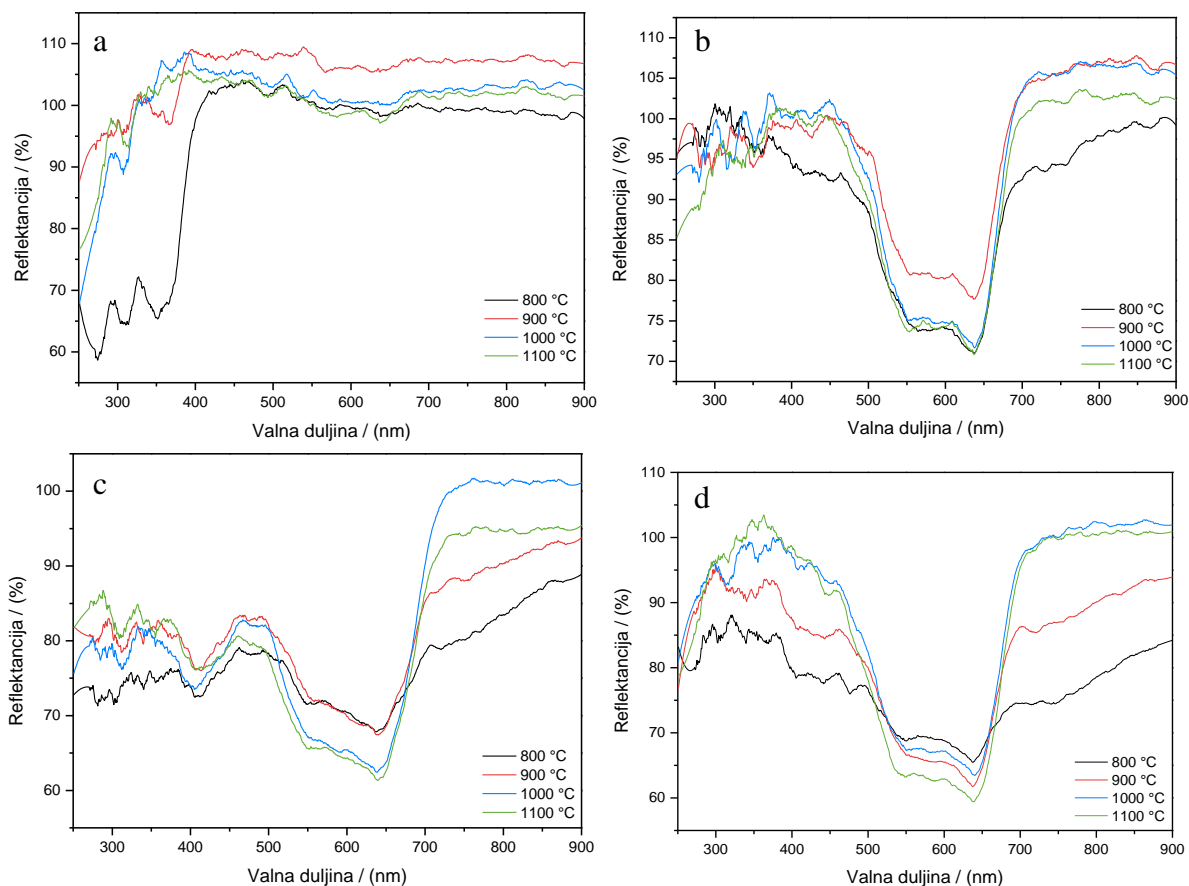
Slika 27. DRS spektri nežarenih uzoraka s (a) 0, (b) 5, (c) 10 i (d) 15 % molarnog udjela kobalta (ZCxNn)

Iz DRS spektara koji nisu žareni (**slika 27**) jasno je vidljiva apsorpcijska vrpca od 400 do 550 nm za uzorke koji su dopirani kobaltom. Ta vrpca je pomaknuta prema manjim valnim

duljinama u odnosu na glavnu apsorpcijsku vrpcu žarenih uzoraka. Taj podatak je u skladu i sa vizualnim izgledom uzoraka. Za razliku od tamno plave boje koju uzorci poprimaju nakon žarenja, uzorci gela prije i nakon sušenja izgledom su ružičaste boje. To je posljedica prisutnosti kobalt (II) nitrata u uzorcima i govori nam da kobaltovi ioni nisu podlegli oksidaciji te da su u nežarenim uzorcima prisutni kao Co^{2+} specije u oktaedarskim mjestima. Osim toga na spektrima nežarenih uzoraka nema drugih karakterističnih obilježja.



Slika 28. DRS spektri žarenih uzoraka s (a) 0, (b) 5, (c) 10 i (d) 15 % molarnog udjela kobalta (ZC_xN)



Slika 29. DRS spektri žarenih uzoraka s (a) 0, (b) 5, (c) 10 i (d) 15 % molarnog udjela kobalta (ZC_xNn)

Glavna apsorpcijska vrpca na približno 500 do 700 nm za žarene uzorke (**slike 28 i 29**) u skladu je s literaturnim podacima za vilemit dopiran sa kobalt 2+ ionima. Može se pripisati optičkim prijelazima Co²⁺ iona u nepravilnom tetraedarskom okruženju Zn²⁺ kationskog mjesta rešetke vilemita. Tetraedarski Co²⁺ doživljava jednu tranziciju iz osnovnog stanja u vidljivo područje, najčešće kao triplet na 540 nm (zeleno područje), 590 nm (žuto-narančasto područje) i 640 nm (crveno područje), iako je to u ovom slučaju teško razaznati. Taj prijelaz je odgovoran za njegovo plavo obojenje. Primijećena je i mala višestruka vrpca na približno 460 do 480 nm koja se pripisuje oktaedarskim Co²⁺ ionima, ona je najjasnije vidljiva na DRS spektru ZC₂Nn uzorka iako je prisutna i kod drugih uzoraka.^[47,48] Iz navedenog se može zaključiti da je došlo do formiranja Co (II) – vilemit čvrste otopine u istraživanim uzorcima što im daje plavo obojenje.

Veliki skok reflektancije između 600 i 700 nm kao i ispod 500 nm ukazuju na prisutnost kobalt (II) oksida. To je u skladu sa rezultatima XRD analize te može objasniti nastanak zelenkastih tonova u nekim žarenim uzorcima.

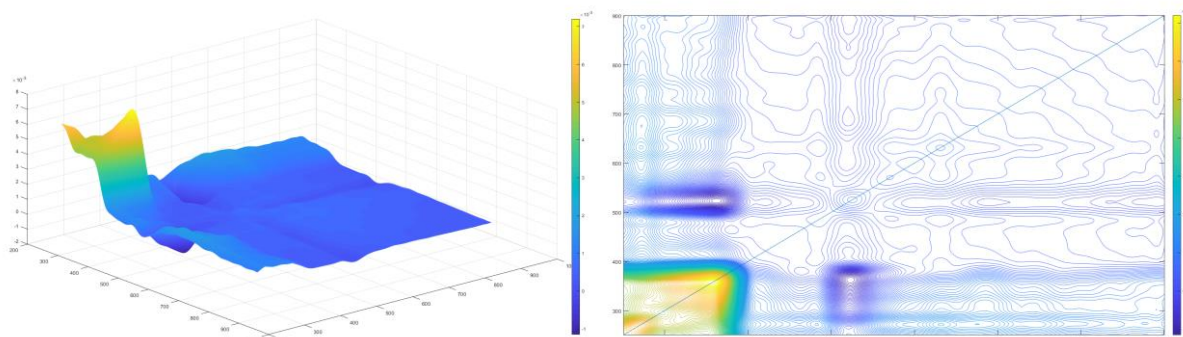
Obzirom da su uzorci žareni na temperaturama 800 °C i više ne očekuju se niti su prisutne vrpce na 320 do 420 nm, koje odgovaraju Co³⁺ ionima, zato što je on stabilan na temperaturama ispod 700 °C.^[49]

U uzorcima bez dodatka kobalta nije prisutna vrpca na 500 do 700 nm što je u skladu sa odsustvom kobalta, te vizualnim izgledom uzorak bez kobalta koji su bijele boje.

Uporabom svježeg cink (II) nitrata (**slika 29**) nije došlo do značajnijih promjena na DRS spektrima uzoraka s dodatkom kobalta. Jedina značajnija promjena je veliko smanjenje pika na približno 510 nm kod uzorka bez dodatka kobalta. Taj pik odgovara fluorescenciji vilemita koji apsorbira u UV području te emitira zračenje u području oko 510 nm. Iz navedenog možemo zaključiti da postoji mogućnost da taj pik proizlazi od neizreagiranih prekursora ili pojave nusprodukata uslijed pogrešnih stehiometrijskih omjera čija prisutnost je moguća kao posljedica velike količine vlage u cink (II) nitratu korištenom u prvoj (ZC_xN) sintezi.

4.5. 2D korelacija DRS spektara

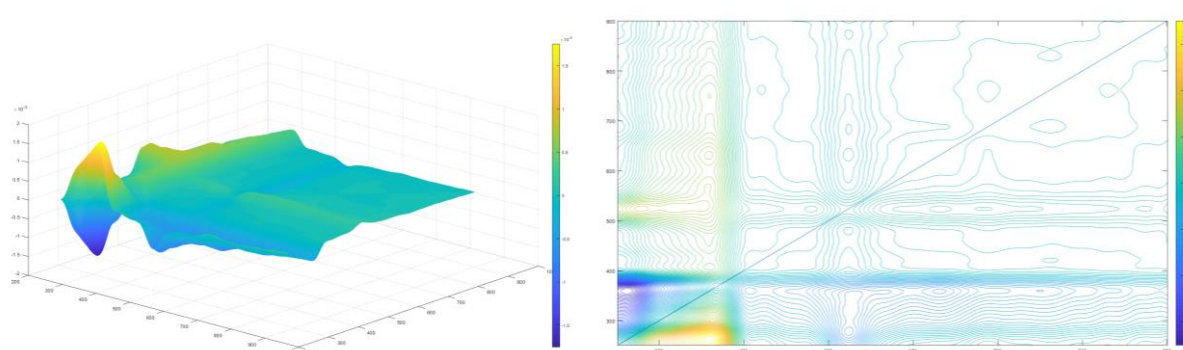
2D korelacija DRS spektara provedena je na spektrima svih žarenih uzoraka, a korelacijski spektri prikazani su na slikama 30 – 45.



Slika 30. DRS sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC0N

Sinkroni spektar uzorka ZC0N (**slika 30**) pokazuje nekoliko auto pikova do 400 nm koji imaju velike intenzitete te koji odgovaraju apsorpciji prijelaza u UV područje samoga vilemita. Veliki intenzitet autopika ukazuje na značajan utjecaj temperature žarenja. Iz samih spektara vidljivo je kako se žarenjem apsorpcija pomiče u UV područje. Auto/dijagonalni pik javlja se i na ~510 nm. Taj pik odgovara fluorescenciji vilemita koji apsorbira u UV području te emitira zračenje u području oko 510 nm. On ima mali intenzitet što nam ukazuje da njegova promjena s vanjskom perturbacijom nije značajna.

UV područje ima pozitivne križne pikove u odnosu na pik na približno 510 nm, što znači da im je promjena istoznačna s perturbacijom. S druge strane, pik na ~400 nm ima negativan križni pik s pikom na ~510 nm pa zaključujemo da je promjena intenziteta s perturbacijom obrnuta.

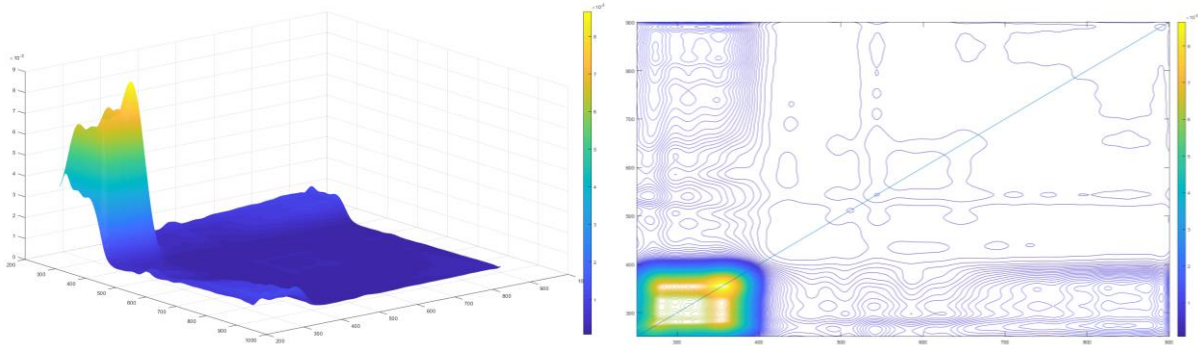


Slika 31. DRS asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC0N

Asinkroni spektar istog uzorka (**slika 31**) pokazuje samo križne pikove. Ako se pikovi pojavljuju za dvije valne duljine onda one jesu u sprezi i odnosu. Tako pik na ~200 nm ima negativni križni pik u odnosu na pik na ~400 nm što znači da se promjena na 200 nm odvija prije promjene na 400 nm.

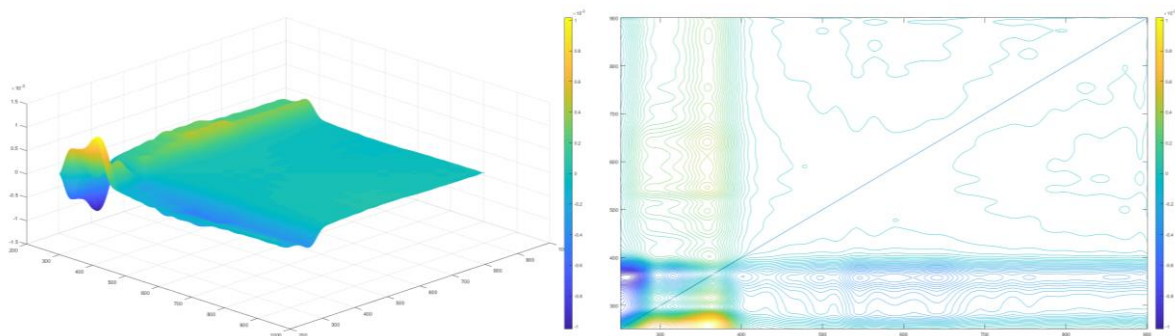
Pik na 400 nm ima pozitivne križne pikove s ostatkom pikova na spektru, a kako je on posljedica apsorpcije vilemita, zaključuje se da se formiranje vilemita odvija predominantno prije ostalih promjena.

Pik na 510 nm ima promjenu koja slijedi nakon promjena na ostalim valnim duljinama, što nam govore križni pikovi negativnog predznaka u odnosu na ostale valne duljine.



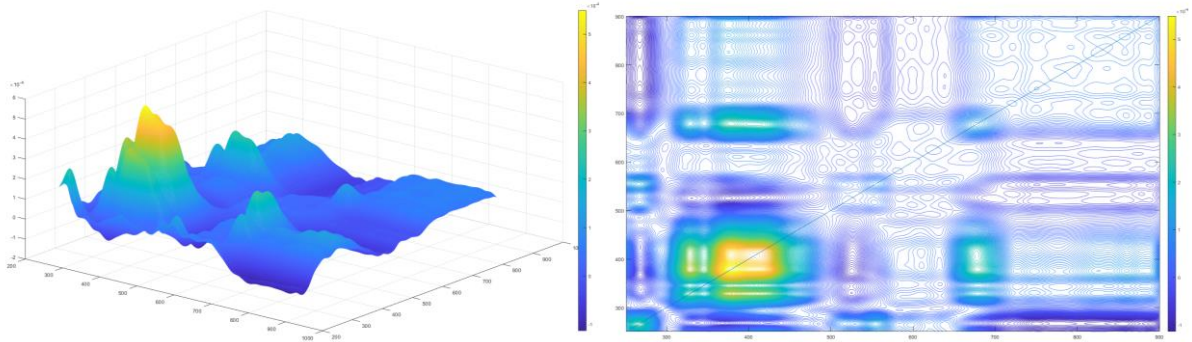
Slika 32. DRS sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC0Nn

Za uzorak ZC0Nn (**slika 32**), kao što je i ranije primijećeno, na području malih valnih duljina javlja se niz manjih pikova, koji su kako je već objašnjeno, rezultat apsorpcije vilemita u UV području. Auto pikovi koji se tu javljaju imaju velike intenzitete što znači da dolazi do izrazite promjene, kao što je slučaj i kod stare sinteze (ZC0N). Križni pikovi su svi pozitivni što ukazuje na istosmjernu promjenu intenziteta pikova promjenom temperature žarenja.



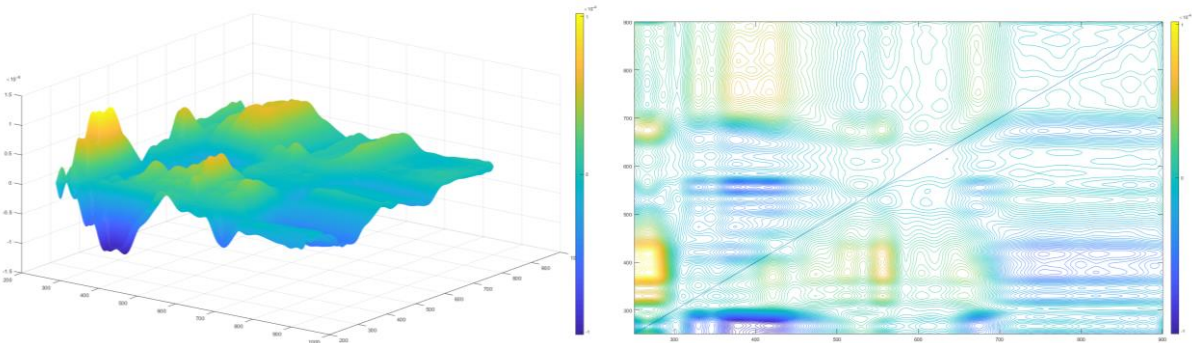
Slika 33. DRS asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC0Nn

Asinkroni spektar istog uzorka (**slika 33**) pokazuje odnos pikova na niskim valnim duljinama i ostatka spektra. Iz spektra je vidljivo da nema korelacije pikova iz UV područja s ostatkom pikova u spektru. Iznimka je pik na 380 nm koji pokazuje pozitivan predznak za sve pikove, što na govori da se promjena na 400 nm odvija prije ostatka promjena u spektru.



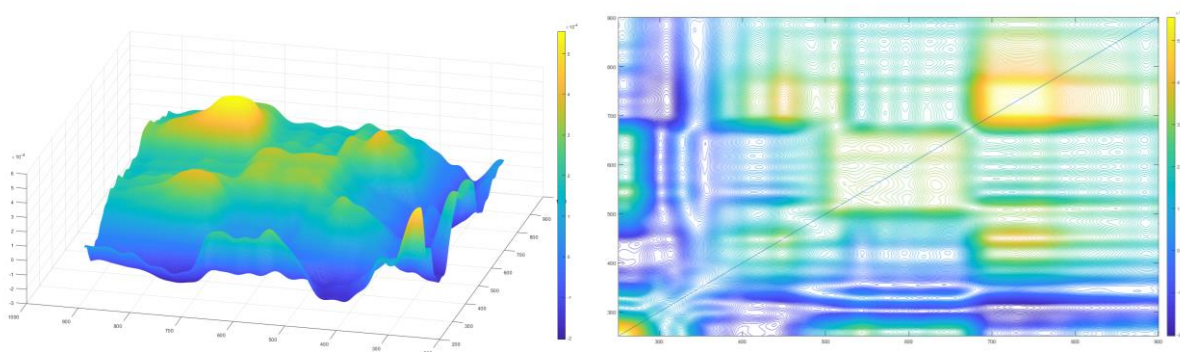
Slika 34. DRS sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC1N

Kao što je slučaj i kod uzorka koji ne sadrže kobalt, u spektrima uzoraka s kobaltom, npr. ZC1N (**slika 34**) pojavljuju se pikovi na do ~ 400 nm koji imaju izraziti intenzitet na dijagonali. Time je još jednom potvrđena značajna promjena s perturbacijom, odnosno temperaturom žarenja. Takav odziv posljedica je povećane reflektancije, odnosno smanjene apsorpcije u navedenom području, što je vidljivo iz rezultata provedene DRS analize. Križni pikovi imaju pozitivan predznak s cijelim spektrom, s iznimkom tripleta čiji predznak je negativan. Kao što je ranije objašnjeno, triplet u rasponu od 500 do 700 nm rezultat je kobalta s oksidacijskim brojem +2 u tetraedarskoj koordinaciji. Triplet ima blagi pozitivni predznak na dijagonali, što znači da njegova promjena s perturbacijom nije značajna, ali postoji. Drugim riječima, u ispitivanom temperaturnom području, temperatura žarenja nije imala značajan utjecaj na Co^{2+} ione u tetraedarskoj koordinaciji. U odnosu na ostatak spektra, križni pikovi su negativnog predznaka iz čega se zaključuje da se porastom intenziteta tripleta smanje intenzitet ostalih pikova u spektru. Pik na ~ 750 nm je malog intenziteta u DRS te u korelacijskom spektru. Dijagonalni auto pik je malog intenziteta te je njegov odnos s ostatkom spektra negativan.



Slika 35. DRS asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC1N

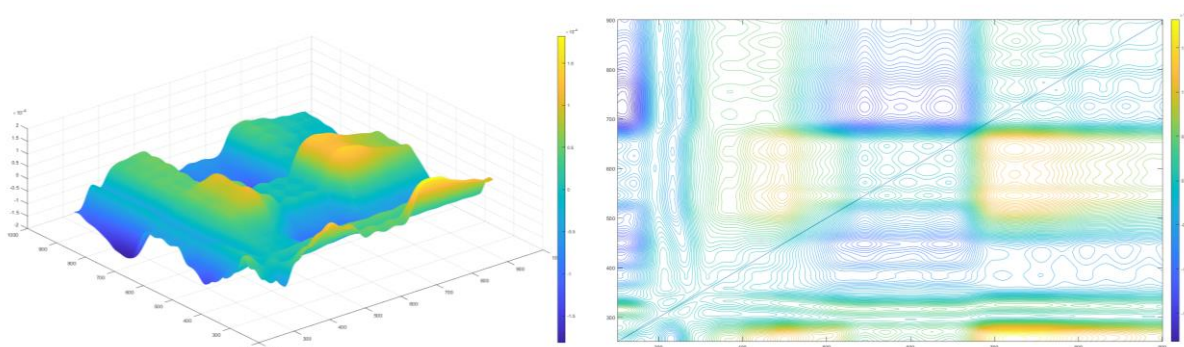
Asinkroni spektar istog uzorka (**slika 35**) pokazuje povezanost svih pikova koji su prisutni i na sinkronom spektru. Pikovi malih valnih duljina (~ 400 nm) su pozitivni u odnosu na cijeli spektar, osim tripleta koji je u križnim pikovima negativan u odnosu na ostale pikove. To upućuje da se formiranje strukture s Co^{2+} ionima u tetraedarskoj koordinaciji vjerojatno odvija nakon ostalih promjena u uzorku.



Slika 36. DRS sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC1Nn

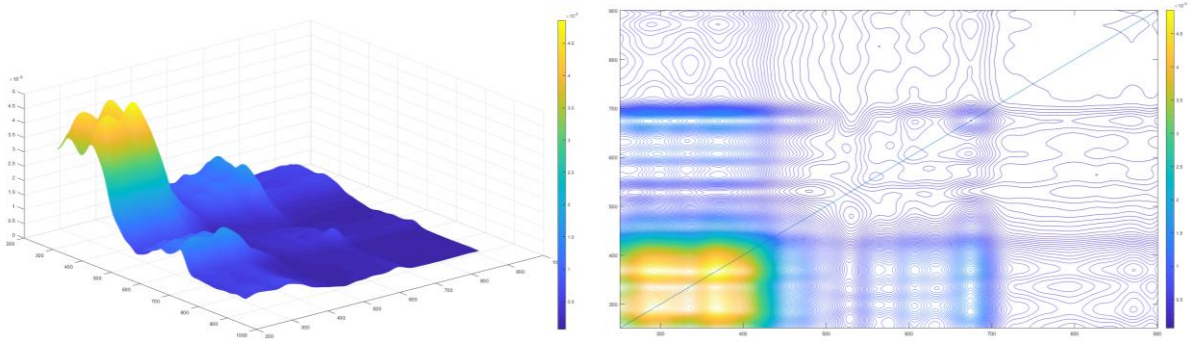
Kod uzorka ZC1Nn (**slika 36**) u području najnižih valnih duljina kreće apsorbancija UV zračenja pa metoda 2D korelacije to prepoznaje i prikazuje kao pik. No, zapravo, kao što je slučaj i kod ZC1N, nema pikova do 400 nm zato što je krivulja gdje pada reflektancija ravnija. Iz tog razloga nisu zabilježeni pikovi sve do ~450 nm, gdje se zapaža prvi auto pik s većim intenzitetom, moguće kao posljedica kobalt (II) oksida ili Co^{2+} iona u oktaedarskoj koordinaciji. Taj auto pik ukazuje na značajniju promjenu s perturbacijom (porastom temperature žarenja). Triplet također ima auto pik koji ima promjenu s perturbacijom, što je vidljivo u spektrima, a i po značajnom pozitivnom intenzitetu u sinkronom spektru. Auto pik na ~750 nm, koji također može biti posljedica kobalt (II) oksida, ima najveći intenzitet pa se može zaključiti da se on i najviše mijenja s vanjskom pobudom.

Pik na 450 nm pokazuje pozitivan predznak križnih pikova s pikom na 750 nm, dok ima negativan predznak u odnosu na triplet. Triplet u križnim pikovima ima negativan odnos s pikovima do 400 nm, dok s ostatkom pikova u spektru ima pozitivan odnos.



Slika 37. DRS asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC1Nn

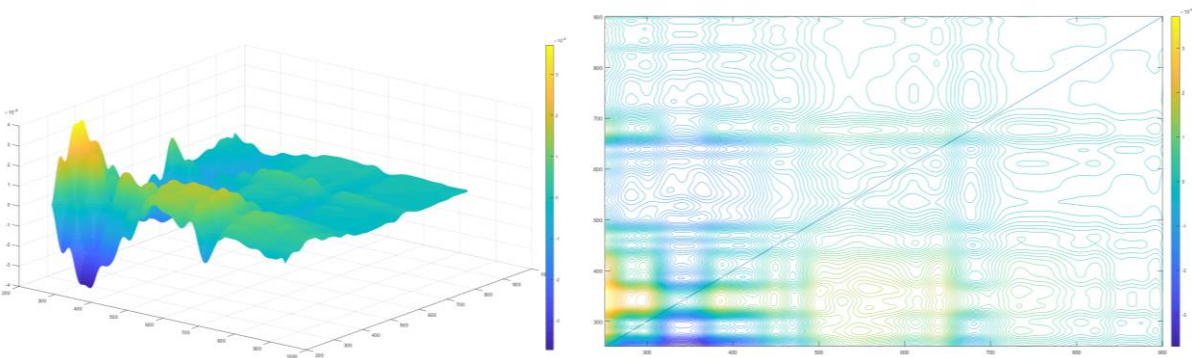
Asinkroni spektar istog uzorka (**slika 37**) pokazuje da pikovi u UV području koreliraju s ostatkom spektra, što je ponovno pogrešno prepoznavanje sustava od strane korelacijske metode. Pik na 450 nm pozitivno korelira s ostatkom spektra što nam govori da promjena na 450 nm prethodi ostalim promjenama. Triplet negativno korelira s pikovima na 450 i 750 nm, što je u skladu s očekivanjima, ukoliko su to pikovi koji su posljedica kobalt oksida koji polako prelazi i ugrađuje se i vilemit.



Slika 38. DRS sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC2N

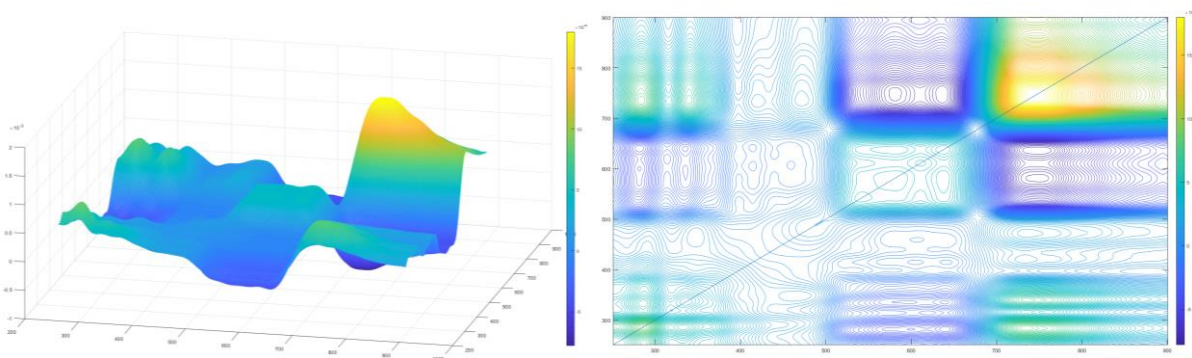
Pikovi do ~ 400 nm na sinkronom spektru uzorka ZC2N (**slika 38**) pokazuju izrazito veliku promjenu s perturbacijom što je vidljivo iz velikih intenziteta auto pikova. Nasuprot tome, ostali auto pikovi (triplet) nemaju tako značajan intenzitet, a neki nisu ni vidljivi (450, 750 nm).

Križni pikovi se javljaju samo u odnosu na pikove do 400 nm te su svi pozitivnog predznaka što ukazuje na jednaku promjenu intenziteta s perturbacijom.



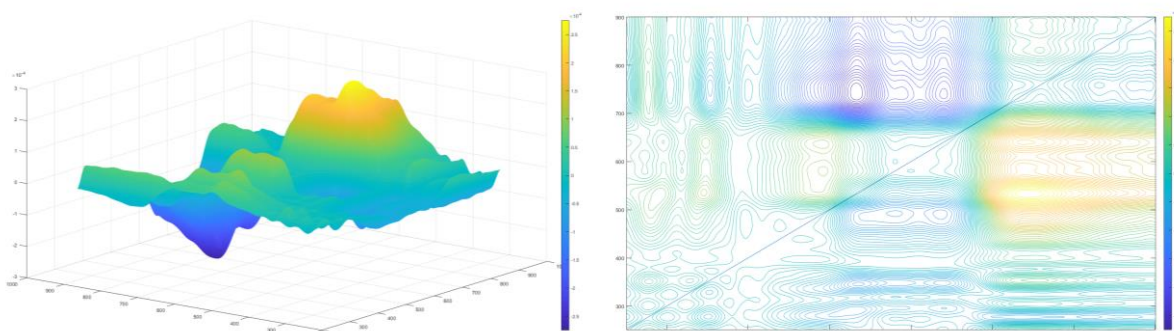
Slika 39. DRS asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC2N

Asinkroni spektar istog uzorka (**slika 39**) pokazuje da pikovi do ~ 400 nm imaju pozitivne križne pikove sa svim ostalim pikovima, osim tripletom čiji su intenziteti negativni. Iako pikovi na 450 i 750 nm nisu vidljivi u sinkronom spektru, vidljivi su u asinkronom te pokazuju korelaciju koja je pozitivna sa svim pikovima, osim s tripletom.



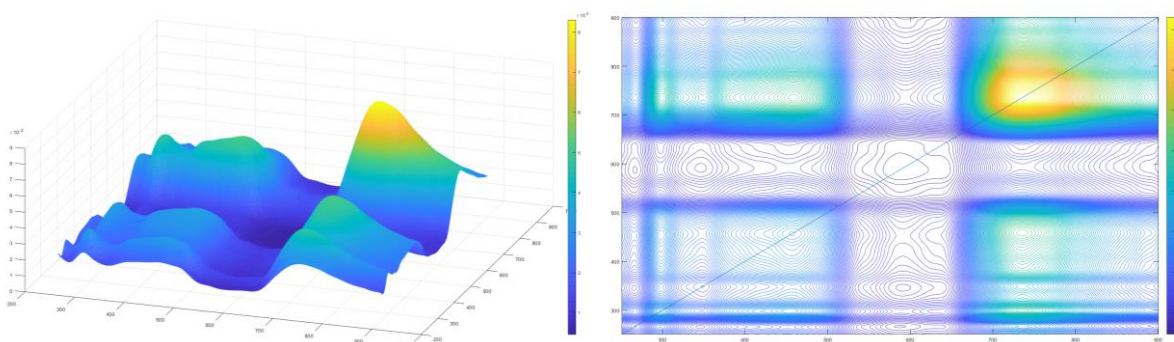
Slika 40. DRS sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC2Nn

Na sinkronom spektru uzorka ZC2Nn (**slika 40**) možemo vidjeti da auto pikovi do 400 nm imaju male intenzitete što ukazuje na malu promjenu s perturbacijom. Isto je primijećeno i za pikove tripleta, dok pik na ~750 nm ima najveću promjenu tj. intenzitet. Kao i u dosad opisanim spektrima, križni pikovi grupe do 400 nm imaju pozitivnu korelaciju sa svim pikovima, osim s tripletom. Jednako ponašanje primijećeno je i kod pika koji se javlja na 750 nm. Time zaključujemo da je promjena intenziteta s perturbacijom za pikove na 400 i 750 nm (kao moguća posljedica kobalt (II) oksida) obrnuta u odnosu na triplet (posljedica tetraedarskog Co^{2+}).



Slika 41. DRS asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC2Nn

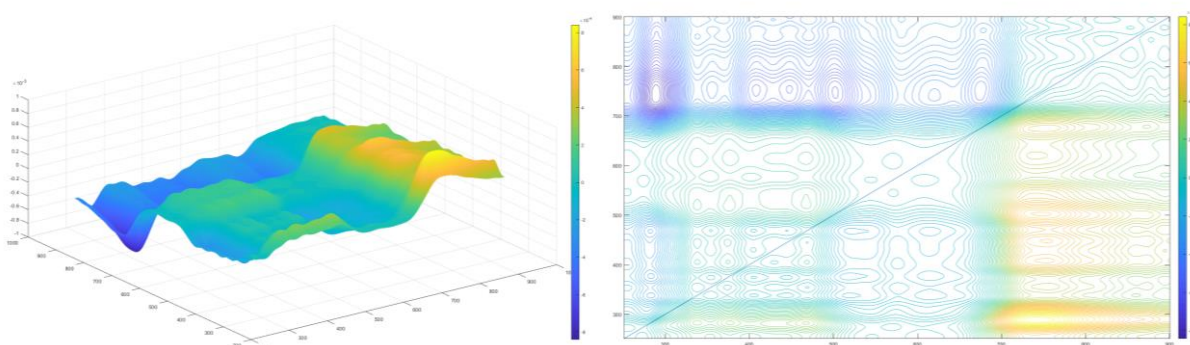
Svi pikovi prisutni na sinkronom spektru, pokazuju korelaciju i na asinkronom spektru ovog uzorka (**slika 41**). Kao i u sinkronom spektru, grupa pikova do 400 nm pokazuje pozitivnu korelaciju sa ostalim pikovima što znači da njena promjena prethodi ostalima. Jednako tako i promjena na 750 nm ima izrazito veliki intenzitet što zasigurno označava njihovu povezanost te činjenicu da bi došlo do ostalih promjena, najprije se mora odviti promjena na 750 nm.



Slika 42. DRS sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC3N

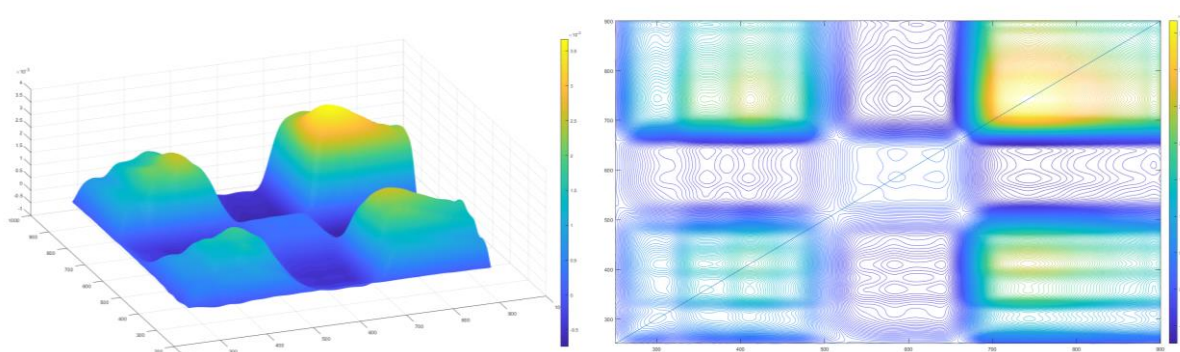
Na sinkronom spektru uzorka ZC3N (**slika 42**) vidljivo je da grupa do 400 nm ima auto pikove manjih intenziteta. U spektru se javlja i pik na 450 nm manjeg intenziteta te blagi plato koji odgovara tripletu kobalta. On ima izrazito malu promjenu te je tako intenzitet mali. Najveći intenzitet ima pik na 750 nm. Svi križni pikovi imaju pozitivan predznak što označava kako je zajednička promjena svim pikovima. Mogući uzrok tome je prisutnost crnog cink kobalt oksida na 800 °C koji, kao crni prašak, apsorbira svo zračenje. No, daljnjim žarenjem sve je manje

toga oksida, dolazi do formiranja vilemita te plavog obojenja prašaka pa su ostali pikovi sve izraženiji.



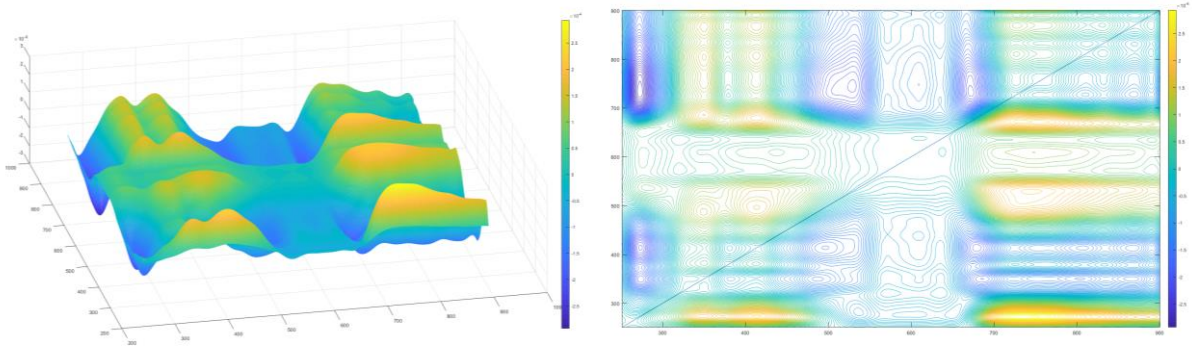
Slika 43. DRS asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC3N

Asinkroni spektar istog uzorka (**slika 43**) pokazuje da svi pikovi u spektrima koreliraju. Triplet i pik na 750 nm pokazuju negativnu korelaciju sa svim ostalim pikovima, dok pikovi grupe do 400 te 450 nm imaju pozitivnu korelaciju jedni s drugima.



Slika 44. DRS sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC3Nn

Za razliku od ZC3N uzorka, u sinkronom spektru ZC3Nn (**slika 44**) javljaju se i negativne križne korelacije. Kao i prethodni spektar, grupa do 400 nm pokazuje blaži rast u odnosu na pik na 750 nm koji značajno raste te u odnosu na triplet koji ima mali intenzitet. Križni pikovi ukazuju na zajedničku promjenu svih pikova, osim tripleta koji ima obrnutu promjenu.

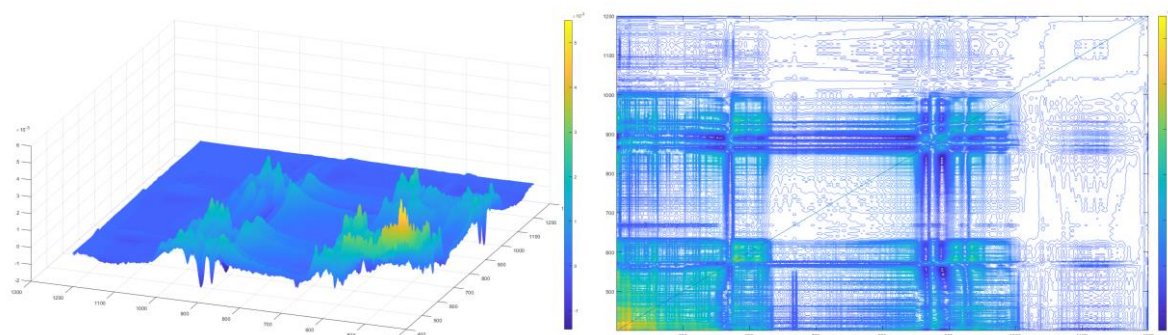


Slika 45. DRS asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC3Nn

Asinkroni spektar istog uzorka prikazan je na **slici 45**. Osim pika na 250 nm, koji je posljedica greške mjerenja, ostali pikovi, tj. promjene imaju međusobno pozitivan odnos. Triplet pokazuje negativan predznak u odnosu na ostale pikove, dok je pik na 750 nm izrazito pozitivan u odnosu na ostale prisutne pikove.

4.6. 2D korelacija FTIR spektara

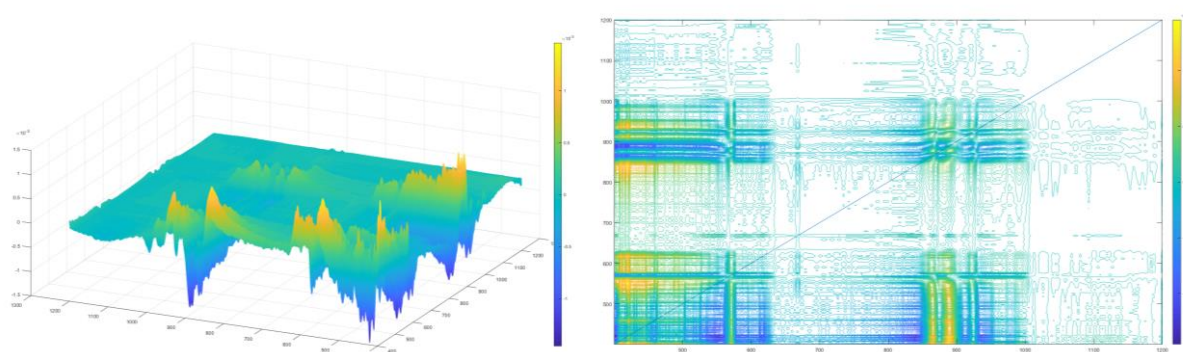
2D korelacija FTIR spektara provedena je na spektrima svih žarenih uzoraka, a korelacijski spektri prikazani su na slikama 46 – 61.



Slika 46. FTIR sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZCON

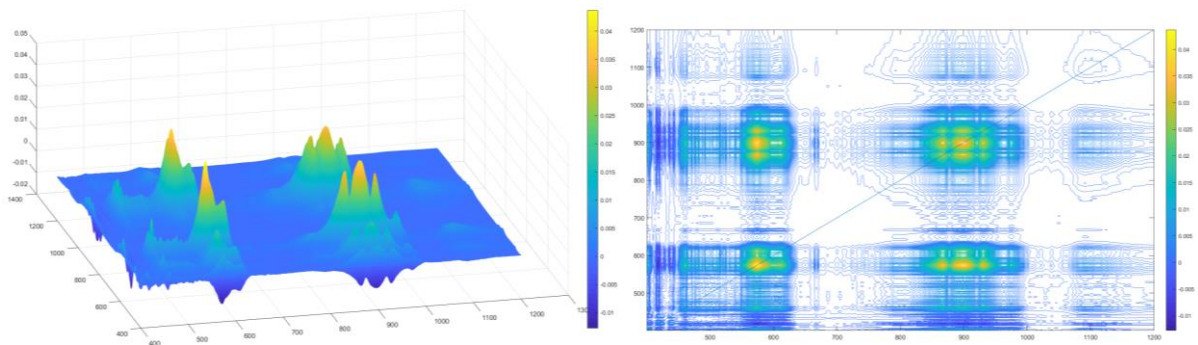
Sinkroni spektar uzorka ZCON (slika 46) pokazuje auto pikove značajnijeg intenziteta na niskim valnim duljinama (do $\sim 460\text{ cm}^{-1}$) koji su vjerojatno posljedica savijanja veza u molekuli SiO_4 , a ukazuju na značajnu promjenu s vanjskom perturbacijom (temperaturom žarenja). Dodatno su vidljivi i auto pikovi manjih intenziteta na približno 580 (vibracije cink-kisik veza) te u obliku 3 do 4 pika, kako je i ranije objašnjeno, u području $800 - 1000\text{ cm}^{-1}$ (vibracije silicij-kisik veza).

Područje do 700 cm^{-1} te $800 - 1000\text{ cm}^{-1}$ pokazuje pozitivne križne pikove s ostatkom spektra, što znači da im je promjena istoznačna s perturbacijom. Iznimka je pik na 900 cm^{-1} koji ima negativne križne pikove s pikovima na $\sim 450\text{ cm}^{-1}$.



Slika 47. FTIR asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZCON

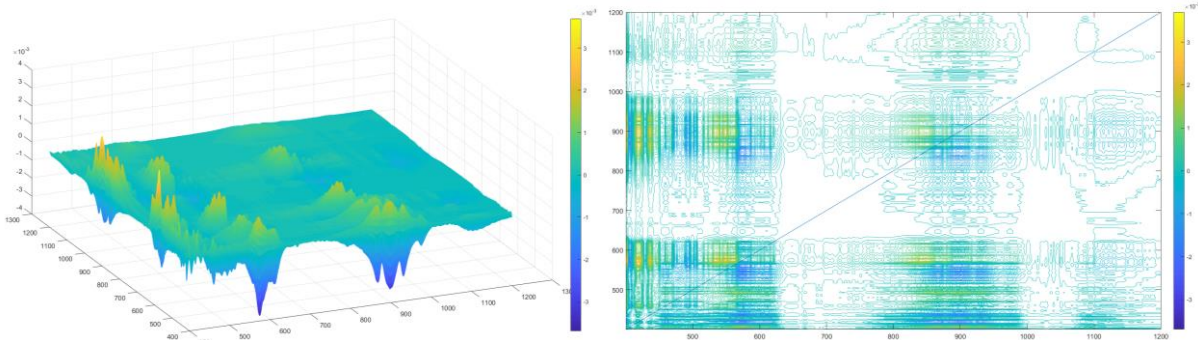
Na asinkronom spektru istog uzorka (slika 47), vidljivo je da pikovi na ~ 600 te 800 i 1000 cm^{-1} pokazuju pozitivnu korelaciju u odnosu na ostale pikove u spektru, što ukazuje da se te promjene odvija prije ostalih promjena.



Slika 48. FTIR sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC0Nn

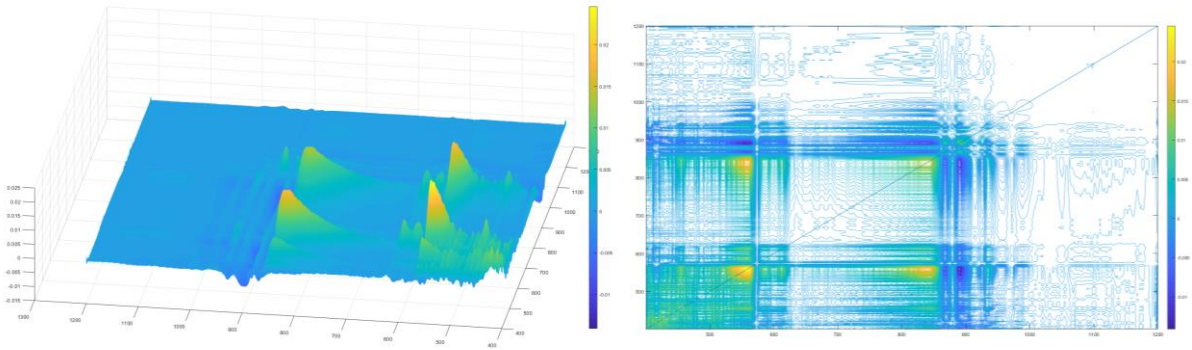
Sinkroni spektar uzorka ZC0Nn (**slika 48**) pripremljenog novom sintezom, sada pokazuje auto pikove najvećeg intenziteta na približno 580 te tri pika na 800 – 1000 cm^{-1} , dok su auto pikovi do $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ izrazito maleni.

Križni pikovi na $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ su pozitivni u odnosu na pikove oko 900 cm^{-1} što ukazuje na zajedničku promjenu s perturbacijom.



Slika 49. FTIR asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC0Nn

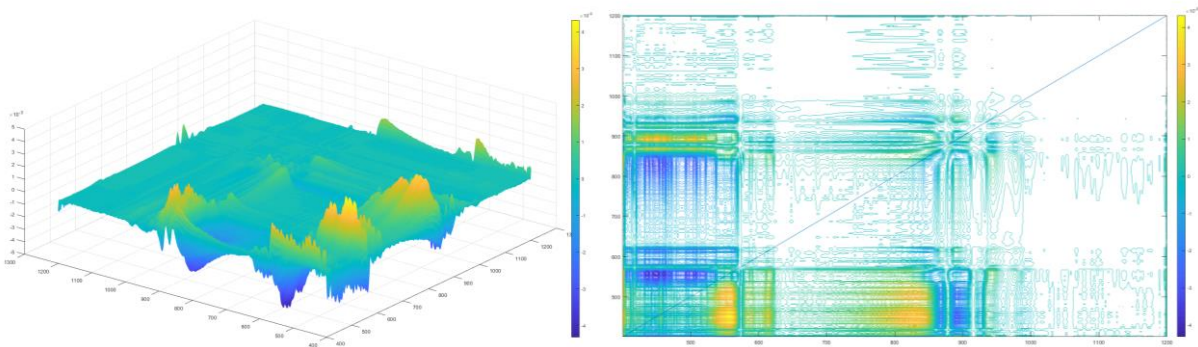
Na asinkronom spektru istog uzorka (**slika 49**), vidljivo je da su promjene na približno 580 i 900 cm^{-1} negativne u odnosu na ostale promjene, odnosno odvijaju se nakon njih.



Slika 50. FTIR sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC1N

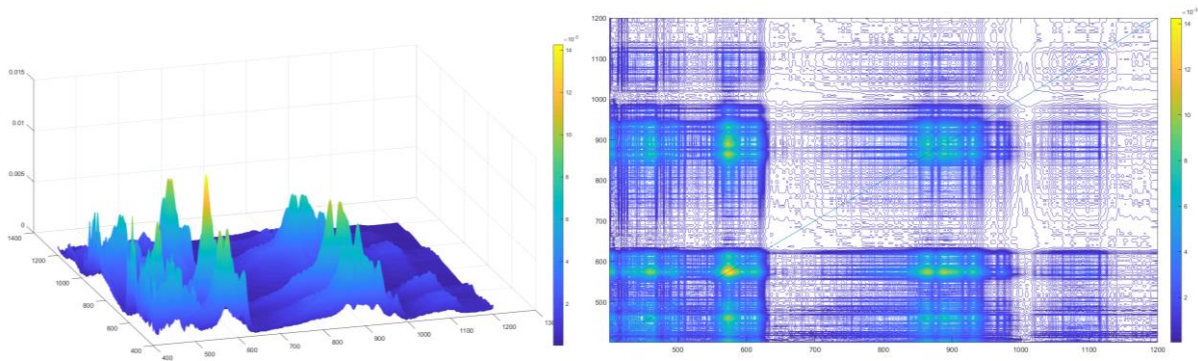
Na sinkronom spektru uzorka ZC1N (**slika 50**) ponovno su vidljivi auto pikovi malog intenziteta na otprilike $580 - 620 \text{ cm}^{-1}$ te nešto veći pik na oko 860 cm^{-1} .

Pik na $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ pokazuje pozitivnu korelaciju s pikom na 860 cm^{-1} što upućuje na istoznačnu promjenu s vanjskom perturbacijom, ali je zato negativan obzirom na pikove oko 900 cm^{-1} , odnosno imaju obrnutu promjenu.



Slika 51. FTIR asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC1N

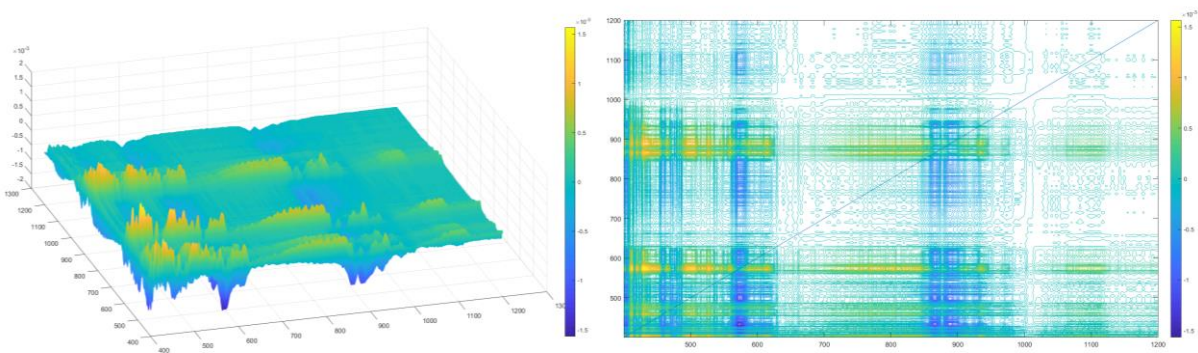
Asinkroni spektar istog uzorka (**slika 51**) prikazuje da su promjene do 580 cm^{-1} pozitivne u odnosu na 560 i $800 - 850 \text{ cm}^{-1}$, odnosno odvijaju se prije tih promjena, dok imaju negativnu korelaciju s pikovima na oko 900 cm^{-1} .



Slika 52. FTIR sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC1Nn

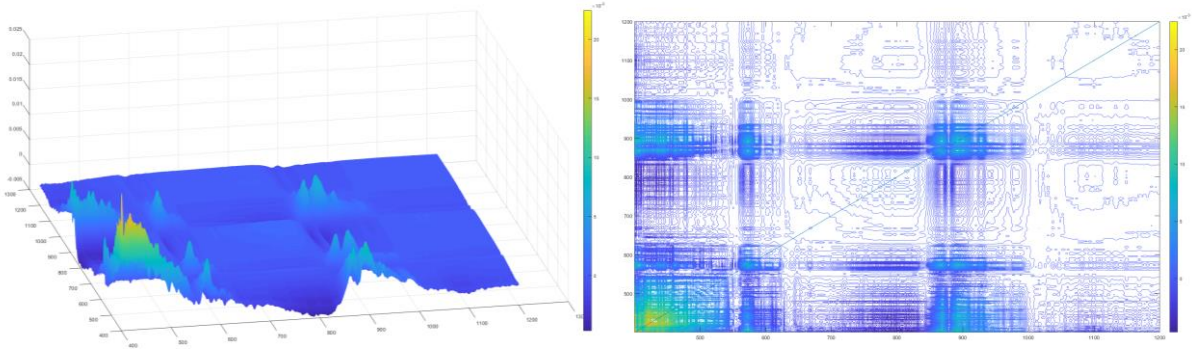
Sinkroni spektar uzorka ZC1Nn (**slika 52**) pokazuje da je auto pik na približno 580 cm^{-1} najjačeg intenziteta, odnosno imaju najznačajniju promjenu s promjenom temperature žarenja. Ponovno se javlja auto pik na $\sim 460\text{ cm}^{-1}$ te više auto pikova u području $850 - 950\text{ cm}^{-1}$, ali nešto manjeg intenziteta.

Pik na oko 580 cm^{-1} pokazuje pozitivne križne pikove s pikovima na 460 i $850 - 950\text{ cm}^{-1}$, tj. jednaku promjenu, ali pokazuje i negativnu korelaciju s ostalim pikovima u spektru što ukazuje na obrnutu promjenu s vanjskom perturbacijom.



Slika 53. FTIR asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC1Nn

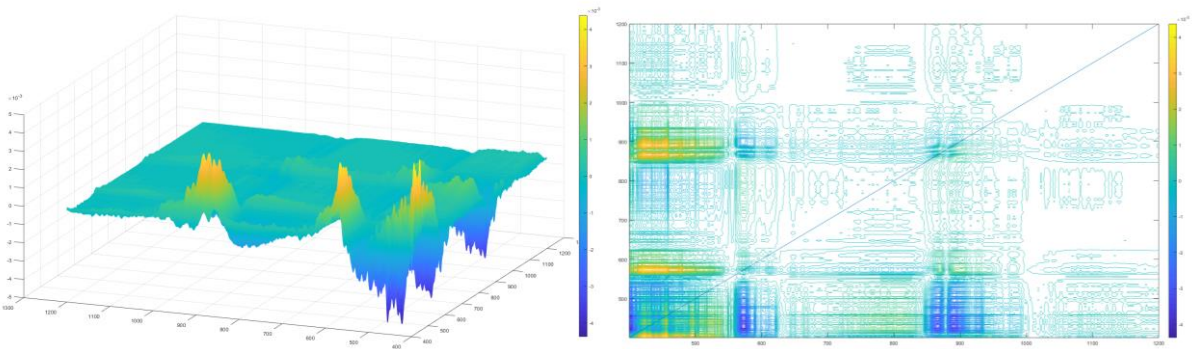
Na asinkronom spektru istog uzorka (**slika 53**), vidljivo je da su pikovi na $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ pozitivni u odnosu na ostale pikove u spektru što ukazuje da ta promjena prethodi ostalim promjenama u uzorku.



Slika 54. FTIR sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC2N

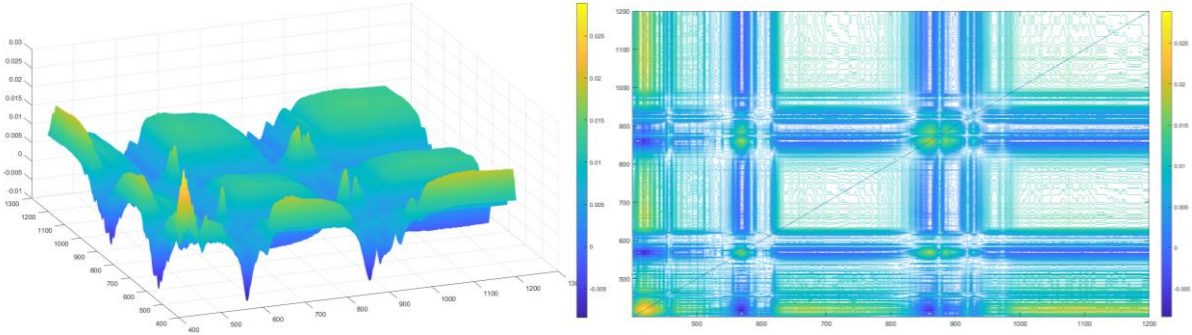
Na sinkronom spektru uzorka ZC2N (**slika 54**) vidljivo je da promjena na oko 460 cm^{-1} ima značajnu promjenu s perturbacijom zbog velikog intenziteta njegovog auto pika. Primijećeni su i auto pikovi na ~ 580 te u području $850 - 950\text{ cm}^{-1}$, no manjeg intenziteta.

Pikovi na $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ imaju istoznačnu promjenu s vanjskom perturbacijom, kao i pik na oko 580 cm^{-1} , no obrnutu promjenu u odnosu na pikove koji se javljaju između 700 i 800 cm^{-1} .



Slika 55. FTIR asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC2N

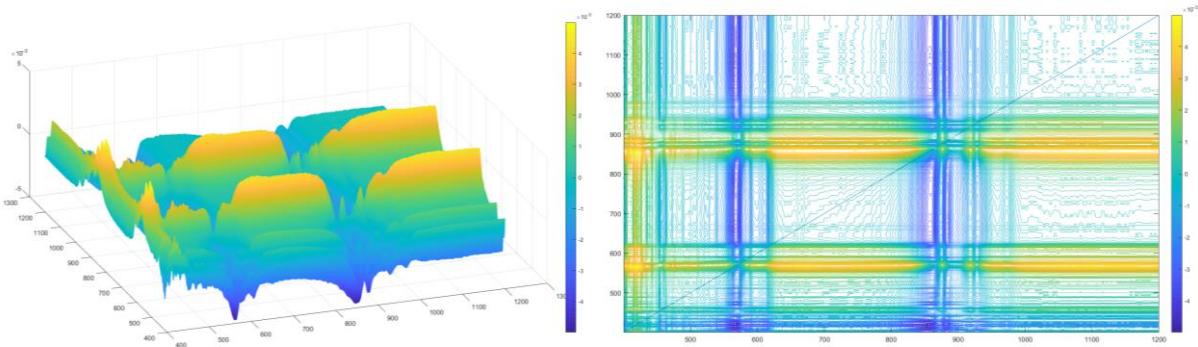
Na asinkronom spektru istog uzorka (**slika 55**), vidljivo je da pikovi na niskim valnim duljinama (do $\sim 580\text{ cm}^{-1}$) imaju negativne križne pikove u odnosu na ostale pikove u spektru što ukazuje da se te promjene odvijaju nakon svih ostalih promjena.



Slika 56. FTIR sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC2Nn

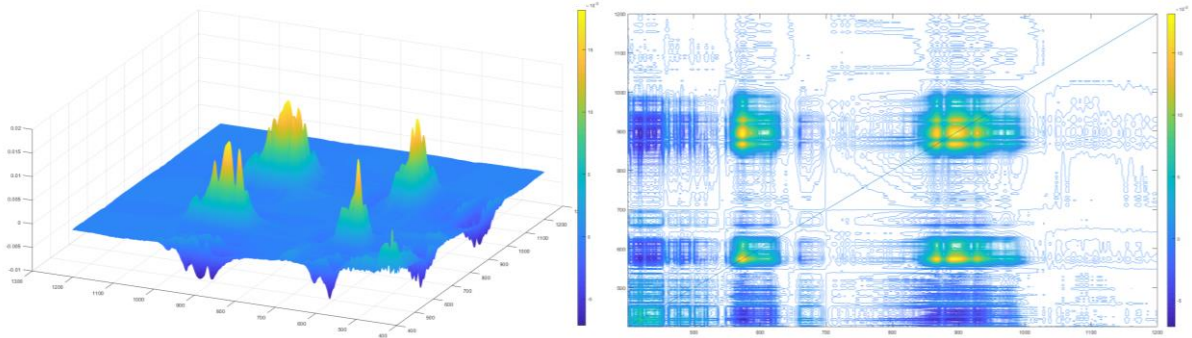
Vrlo slično kao i kod uzorka ZC2N, sinkroni spektar uzorka ZC2Nn (**slika 56**) pokazuje auto pikove na ~ 425 , 580 te nekoliko pikova u području $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Najveći intenzitet auto pika na približno 425 cm^{-1} ukazuje da je njegova promjena s vanjskom perturbacijom najznačajnija.

Pik na približno 580 cm^{-1} pokazuje pozitivnu korelaciju s pikovima oko 900 cm^{-1} pa zaključujemo da imaju jednaku promjenu. S druge strane, sa svim ostalim pikovima ima negativnu korelaciju što znači da je promjena s vanjskom perturbacijom obrnuta.



Slika 57. FTIR asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC2Nn

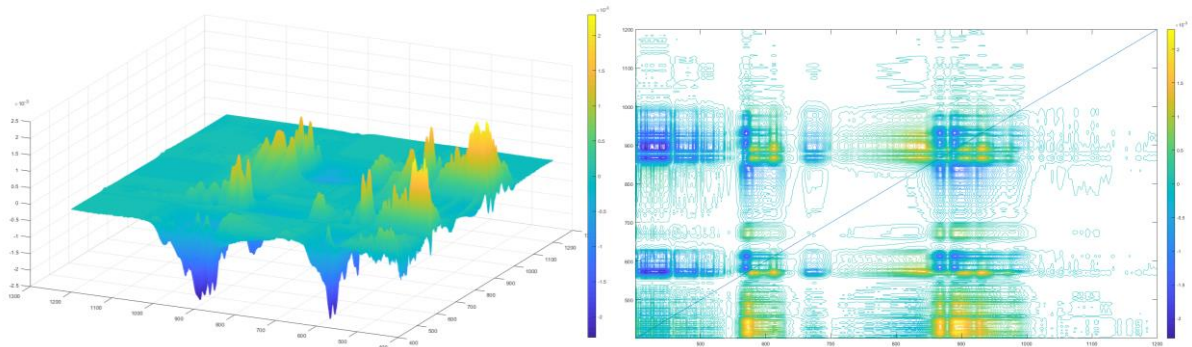
Na asinkronom spektru istog uzorka (**slika 57**), vidljivo je da je pik na $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ pozitivan u odnosu na ostale pikove u spektru, što znači da se ta promjena odvija prije drugih promjena u uzorku.



Slika 58. FTIR sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC3N

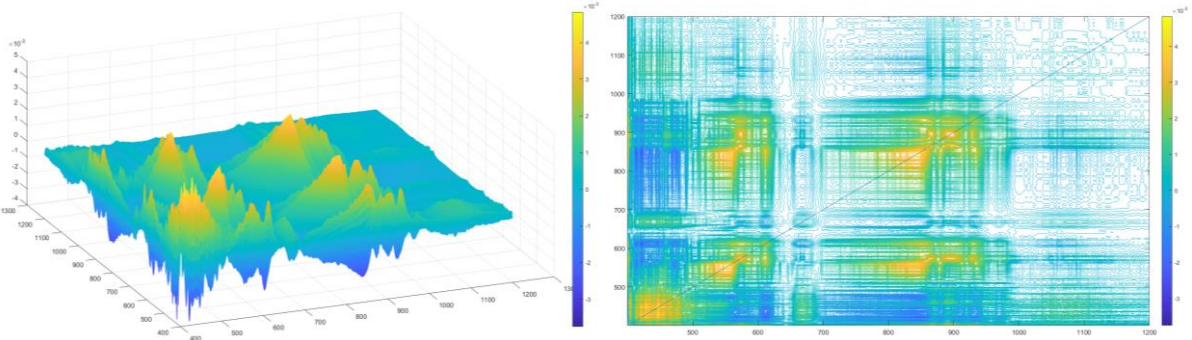
Na sinkronom spektru uzorka ZC3N (**slika 58**) može se vidjeti više auto pikova. Najmanji intenzitet ima pik na približno 425 cm^{-1} , a slijede ga pik na ~ 580 te tri pika najvećeg intenziteta na oko 900 cm^{-1} . To nam govori da, u ovom uzorku, promjena vanjske perturbacije ima najznačajniji utjecaj na promjene koje pridružujemo pikovima na oko 900 cm^{-1} , a koji su posljedica vibracija silicij-kisik veza.

Kao što je i ranije primijećeno, pikovi na 580 i $850 - 950\text{ cm}^{-1}$ međusobno pozitivno koreliraju, tj. pokazuju jednaku promjenu s promjenom temperature žarenja, no u odnosu na ostale pikove u spektru, ta promjena je obrnuta.



Slika 59. FTIR asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC3N

Na asinkronom spektru istog uzorka (**slika 59**), vidljivo je da se promjene do 540 cm^{-1} odvijaju prije drugih promjena. Dodatno, promjena na $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ odvija se prije promjena na približno 580 cm^{-1} .

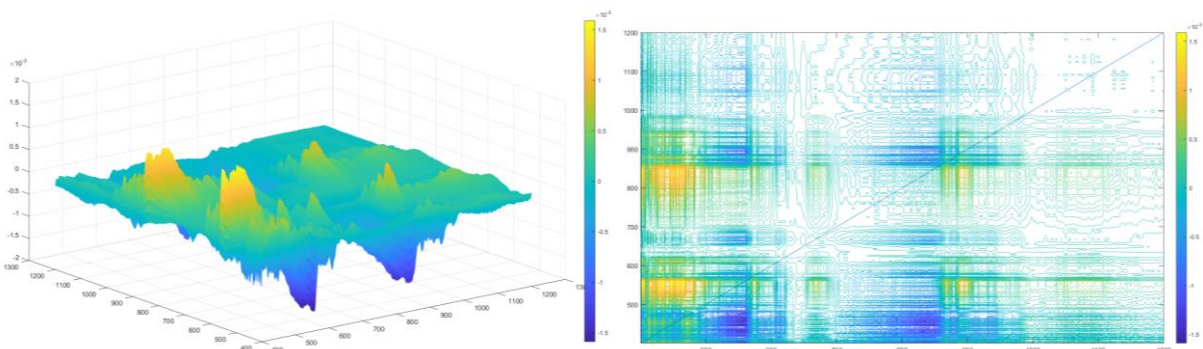


Slika 60. FTIR sinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC3Nn

Nova sinteza istog uzorka rezultirala je sinkronim spektrom uzorka ZC3Nn (**slika 60**) koji pokazuje veći broj auto pikova. Najvećeg intenziteta su i do sad primijećeni pikovi, na 400 - 500, 480 te u području od 800 do 1000 cm^{-1} . Po prvi put je primijećeno da pik na $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$, koji bi (kako je objašnjeno i u rezultatima FTIR analize) mogao odgovarati vibracijama kobalt-kisik veza, ima značajniju promjenu s promjenom temperature žarenja. Moguće da to dolazi do izražaja kod ovog uzorka zbog najveće molarne koncentracije kobalta. U korelacijskom spektru dodatno se javlja i auto pik manjeg intenziteta na oko 660 cm^{-1} , koji je posljedica vibracija kobalt-kisik veze.

Pikovi koji se javljaju na $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ (posljedica vibracija silicij-kisik veza) pokazuju istoznačnu promjenu s perturbacijom kao i pikovi na $580 \text{ te } 610 \text{ cm}^{-1}$ (posljedica cink-kisik vibracija), no negativnu korelaciju, odnosno obrnutu promjenu u odnosu na pikove na ostalim valnim duljinama.

Ovi rezultati potvrđuju ranije opisane pretpostavke da porastom temperature žarenja raste i udio vitemita u uzorcima dok se udio kobalt oksida smanjuje zato što se sam kobalt ugrađuje u kristalnu strukturu vitemita.



Slika 61. FTIR asinkroni 2D korelacijski spektar za uzorak ZC3Nn

Na asinkronom spektru istog uzorka (**slika 61**), vidljivo je da su pikovi na $\sim 540 \text{ i } \sim 840 \text{ cm}^{-1}$ pozitivni u odnosu na ostale pikove u spektru pa se zaključuje da se te promjene odvijaju prije ostalih promjena u uzorku.

5. ZAKLJUČAK

Sol-gel metodom uspješno su sintetizirani uzorci kobaltom dopiranog vilemita. Sintetizirani uzorci ispitani su različitim metoda kako bi se dobile informacije o njihovim strukturnim, termičkim i optičkim svojstvima.

Na temelju rezultata XRD analize došlo se do zaključka kako stupanj kristalnosti uzoraka raste s porastom temperature žarenja, kao i s dodatkom kobalta prilikom sinteze. Isto su potvrdili i rezultati FTIR analiza. Dodatno, primijećeno je da porastom udjela kobalta također raste sadržaj vode u nežarenim uzorcima. FTIR i XRD spektri nežarenih uzoraka ukazali su na prisutnost kobalt (II) nitrata heksahidrata, što govori da provedenom metodom sinteze ne dolazi do potpune ugradnje kobalta u strukturu gela. FTIR spektri pokazuju karakteristične vrpce koje bi mogle ukazivati na ugradnju kobalta u kristalnu rešetku vilemita, iako to nije jednoznačno.

Sinteza s acetatnim prekursorima nije dala zadovoljavajuće rezultate čak ni s dodatkom kiseline, baze ili kelatora. Nastali produkti nisu bili u obliku gelova što znači da nije došlo do stvaranja mreža unutar sustava, koje bi omogućile ravnomjernu raspodjelu i ugradnju kobalta u strukturu vilemita. Unatoč tome iz rezultata TGA/DTA analiza vidljivo je da žarenjem dolazi do nastajanja vilemita.

Na temelju rezultata provedenih analiza, dolazi se do zaključka kako svi žareni uzorci koji sadrže kobalt, sadrže ga u (2+) ionskom obliku. To je očekivano obzirom da se (3+) specije reduciraju u (2+) oblik na temperaturama iznad 700 °C. DRS spektri ukazuju na prisutnost tetraedarski koordiniranog, no također i oktaedarski koordiniranog kobalta.

Metodom 2D korelacije uočeno je da postoji povezanost između promjena koje se odvijaju u formiranim uzorcima kobaltom dopiranog vilemita s vanjskom perturbacijom, odnosno promjenom temperature žarenja uzoraka.

Pokazalo se da je sol-gel efikasna metoda za sintezu kobaltom dopiranog vilemita. Daljnjom optimizacijom moguće je sintetizirati uzorke potrebnih svojstava za određenu primjenu.

6. LITERATURA

1. Forés, A., Llusar, M., Badenes, J. A., Calbo, J., Tena, M. A., & Monrós, G. (2000). Cobalt minimisation in willemite ($\text{CoZn}_2\text{-xSiO}_4$) ceramic pigments. *Green Chemistry*, 2(3), 93-100.
2. <https://www.meghmaniglobal.com/organic-vs-inorganic-pigments/> pristupljeno 04.09.2022.
3. Mirhabibi A. R. (2012). Ceramic Coatings for Pigments. *Ceramic Coatings-Applications in Engineering*, 24, 1-286.
4. [https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Pigment.html#Scientific and technical issues](https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Pigment.html#Scientific_and_technical_issues) pristupljeno 24.08.2022.
5. Sio, Z., Ibreva, T., Dimitrov, T., Titorenkova, R., Markovska, I., Tacheva, E., Petrov, O. (2018). Synthesis and characterization of willemite ceramic pigments in the system xCoO . (2-x). 31-37.
6. Costa, G., Della, V. P., Ribeiro, M. J., Oliveira, A. P. N., Monrós, G., & Labrincha, J. A. (2008). Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials. *Dyes and Pigments*, 77(1), 137-144.
7. Buxbaum, Ed. G., (2008). *Industrial Inorganic Pigments*, 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim
8. Kurajica, S., Popović, J., Tkalčec, E., Gržeta, B., & Mandić, V. (2012). The effect of annealing temperature on the structure and optical properties of sol-gel derived nanocrystalline cobalt aluminate spinel. *Materials chemistry and physics*, 135(2-3), 587-593.
9. <https://www.kremer-pigmente.com/en/shop/pigments/pigments-of-modern-age/cobalt-pigments/45710-cobalt-blue-medium.html> pristupljeno 21.08.2022.
10. Farjana, S. H., Huda, N., Mahmud, M.A.P., (2019). Life cycle assessment of cobalt extraction process. *Journal of Sustainable Mining*, 18(3), 150-161.
11. <https://www.sciencedaily.com/releases/2021/12/211217113232.htm> pristupljeno 24.08.2022.
12. <https://www.lenntech.com/periodic/elements/co.htm> pristupljeno 24.08.2022.
13. <https://crystallography365.wordpress.com/2014/10/30/glowing-green-willemite/> pristupljeno 17.08.2022.
14. Chandrappa, G. T., Ghosh, S., Patil, K. C. (1999). *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 7(5), 273-279.
15. <https://www.minerals.net/mineral/willemite.aspx> pristupljeno 05.09.2022.
16. Cui, H., Zayat, M., Levy, D., (2005). Nanoparticle Synthesis of Willemite Doped with Cobalt Ions ($\text{Co}_0.05\text{Zn}_{1.95}\text{SiO}_4$) by an Epoxide-Assisted Sol-Gel Method. *Chemistry of materials*, 17(22), 5562-5566.
17. Zhang, Q. Y., Pita, K., Kam, C. H., (2003). Sol-gel derived zinc silicate phosphor films for full-color display applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(2), 333-338.
18. Takesue, M., Hayashi, H., Smith JR, R. L. (2009). Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): a review. *Progress in Crystal Growth and characterization of Materials*, 55(3), 98-124.
19. <https://www.minerals.net/mineral/willemite.aspx> pristupljeno 05.09.2022.

20. Chandra Babu, B., Buddhudu, S., (2013). Dielectric properties of Willemite -Zn₂SiO₄ nano powders by sol-gel method, Department of Physic, Sri Venkateswara University, Tiruapti-517502, AP, India
21. Bayat, S., Sobhani, A., Salavati-Niasari, M., (2018). Co₂SiO₄ nanostructures/nanocomposites: synthesis and investigations of optical, magnetic, photocatalytic, thermal stability and flame retardant properties. *J Mater Sci: Mater Electron* 29, 7077–7089 .
22. Figueira, R. B., Silva, C. J. R., Pereira, E. V. (2014). Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(1), 1–35.
23. Kurajica, S., Lučić Blagojević, S.,(2017). *Uvod u nanotehnologiju*, HDKI, Zagreb
24. Bokov, D. J., Turki A., Supat, C., Wanich, S., Ansari M., Iman S., Gabdrakhman, V., (2021). *Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application*. *Advances in Materials Science and Engineering*
25. Kurajica, S., (2020) *Rendgenska difrakcija na prahu*, HDKI i FKIT, Zagreb
26. Ermrich, M., Opper, D. (2013). *XRD for the analyst. Getting acquainted with the principles*. Second. Panalytical.
27. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=9185> pristupljeno 16.08.2022.
28. <https://www.jeremyjordan.me/what-is-x-ray-diffraction/> pristupljeno 30.10.2022.
29. Jaggi, N., Vij, D. R. (2006). Fourier transform infrared spectroscopy. In *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, Springer, Boston, MA, 411-450.
30. Daéid, N. N. (2005). Forensic sciences: systematic drug identification. In *Encyclopedia of analytical science*, Elsevier, 471-480.
31. Škorić, I. (2016). Molekulska spektroskopija. Nastavni tekst [https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Nastavni tekst Molekulska spektroskopija.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Nastavni%20tekst%20Molekulska%20spektroskopija.pdf)
32. Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., & Issaabadi, Z. (2019). Plant-mediated green synthesis of nanostructures: mechanisms, characterization, and applications. In *Interface science and technology*, Elsevier, 28, 199-322.
33. Wunderlich, B. *Thermal Analysis*, Editor(s): K.H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernhard Ilchner, Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, Patrick Veyssière, (2001). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 9134-9141.
34. Palermo, P.J. (2001). 6 - Solid Dosage-Form Analysis, Editor(s): Satinder Ahuja, Stephen Scypinski, *Separation Science and Technology*, Academic Press, 3, 235-267.
35. Tissue, B. M. (2002). *Ultraviolet and visible absorption spectroscopy. Characterization of Materials*, Wiley-VCH
36. O'Neill P., Fielden E.M., (1993). 2 - Primary Free Radical Processes in DNA, Editor(s): John T. Lett, Warren K. Sinclair, *Advances in Radiation Biology*, Elsevier, 17
37. Mužina, K., Minga, I., Mandić, V., Kurajica, S., (2018) *Uvod u nanotehnologiju, Materijali za vježbe*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
38. Harrington, P. de B., Urbas, A., Tandler, P. J., (2000). Two-dimensional correlation analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 50, 149-174.
39. Park, Y., Jin, S., Noda, I., Jung, Y. M. (2018). Recent progresses in two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS). *Journal of Molecular Structure*, 1168, 1-21.

40. Noda, I. (2015). 'Techniques of Two-dimensional (2D) Correlation Spectroscopy Useful in Life Science Research'. 109 – 127.
41. Glaspell, G. P., Jagodzinski, P. W., Manivannan, A. (2004). Formation of cobalt nitrate hydrate, cobalt oxide, and cobalt nanoparticles using laser vaporization controlled condensation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(28), 9604-9607.
42. Dimitrov, T. I., Markovska, I. G., Ibrevva, T. H. (2020). The Analysis about Synthesis, Structure and Properties of Willemite Ceramic Pigments Obtained by a Sol–Gel Method. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 893
43. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Type=IR-SPEC&Index=1> pristupljeno 03.09.2022.
44. <https://spectrabase.com/spectrum/9pEmQGjSnvz> pristupljeno 03.09.2022.
45. Rasdi, M., Norhafizah, F., Yap, W. Azis, R., Mohd Z., (2017). Effects of cobalt doping on structural, morphological, and optical properties of Zn₂SiO₄ nanophosphors prepared by sol-gel method. *Results in Physics*. 7
46. Tang, C. W., Wang, C. B., Chien, S. H. (2008). Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochimica Acta*, 473(1-2), 68-73.
47. Pozas, R., Orera, V. M., Ocana, M. (2005). Hydrothermal synthesis of Co-doped willemite powders with controlled particle size and shape. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(13), 3165-3172.
48. Kurajica, S., Popović, J., Tkalčec, E., Gržeta, B., Mandić, V. (2012). The effect of annealing temperature on the structure and optical properties of sol–gel derived nanocrystalline cobalt aluminate spinel. *Materials chemistry and physics*, 135(2-3), 587-593.
49. Kurajica, S., Tkalčec, E., Gržeta, B., Iveković, D., Mandić, V., Popović, J., Kranzelić, D. (2011). Evolution of structural and optical properties in the course of thermal evolution of sol–gel derived cobalt-doped gahnite. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(7), 3223-3228.