

# Mehanokemijska sinteza nanočestica ZnO dopiranog kadmijem

---

Munda, Ivana Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:279789>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-11**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Katarina Munda

# **DIPLOMSKI RAD**

**ZAGREB, 2018**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Katarina Munda

Mehanokemijska sinteza nanočestica ZnO dopiranog kadmijem

## **DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

doc. dr. sc. Vilko Mandić

prof. dr. sc. Gordana Matijašić

Zamjena: prof. dr. sc. Jelena Macan

ZAGREB, 2018

*Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na pomoći, savjetima i strpljenju tijekom izrade ovog rada. Također zahvaljujem asistentici Katarini Mužini za svu pomoć pri odrađivanju eksperimentalnog dijela rada.*

*Posebno zahvaljujem svojim roditeljima i bratu koji su mi uvijek bili iznimna podrška.*

*Zahvaljujem se i dečku Matiji na iznimnoj pomoći i strpljenju tijekom studiranja kao i u životu izvan fakulteta.*

## Sažetak

Istraživano je koliki se udio kadmija može ugraditi u kristalnu rešetku cinkita mehanokemijskom sintezom. Kao prekursori su korišteni metalni kloridi i natrijev karbonat dok je natrijev klorid korišten kao razrjeđivač. Nakon mehanokemijske sinteze uzorci su termički obrađeni pri 600 °C u trajanju 2 sata kako bi se iz ZnCO<sub>3</sub> dobio ZnO. Pripremljeni uzorci ispitani su rendgenskom difrakcijom praha (XRD), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom tehnikom prigušene totalne refleksije (FTIR-ATR), UV-Vis difuznom refleksijskom spektroskopijom (DRS), elektronskim pretražnim mikroskopom (SEM) i energetski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS). Fotokatalitička učinkovitost vrednovana je na temelju procesa razgradnje organske boje metilenskog plavila (MB), praćenog UV-VIS spektroskopijom. Rezultati su pokazali da je mehanokemijskom sintezom iz korištenih prekursora u rešetku cinkita moguće ugraditi do 2% kadmija, te da se pri većim udjelima kadmija osim cinkita pojavljuju i druge faze poput kadmijeva oksida i kadmijeva karbonata. Dopiranjem cinkita kadmijem dovodi do pojave većih kristalita ZnO. Dopiranjem kadmijem ne postižu se veće promjene u morfologiji, energiji zabranjene zone niti fotokatalitičkoj aktivnosti ZnO.

Ključne riječi: Cinkit

Kadmij

Mehanokemijska sinteza

Dopiranje

Fotokataliza

## Summary

The limit of zincite crystal lattice doping with cadmium in the course of mechanochemical synthesis has been investigated. Metal chlorides and sodium carbonate were used as precursors and sodium chloride as diluent. After mechanochemical synthesis samples were thermally treated at 600 °C for 2 h, in order to enable transformation of  $\text{ZnCO}_3$  to  $\text{ZnO}$ . The prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Attenuated total reflectance Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR-ATR), UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Photocatalytic efficiency has been evaluated through methylene blue (MB) dye degradation process via UV-Vis spectroscopy. The results showed that limit of Zn replacement with Cd in  $\text{ZnO}$  crystal lattice via mechanochemical synthesis with precursors used is only 2%. In a presence of larger share of Cd, cadmium oxide or carbonate phases appears. It was noted that doping with Cd impair  $\text{ZnO}$  nanocrystallinity. No significant differences of  $\text{ZnO}$  band-gap, morphology and photocatalytic activity with doping were observed.

Keywords:           Zincite  
                          Cadmium  
                          Mechanochemical synthesis  
                          Doping  
                          Photocatalysis

## Sadržaj

I.	Uvod.....	1
II.	Opći dio .....	2
1.	Nanotehnologija .....	2
2.	Poluvodiči.....	2
i.	Vrste poluvodiča .....	2
ii.	Zabranjena zona .....	3
3.	Mehanokemijska sinteza .....	3
4.	Fotokataliza .....	4
III.	Materijali .....	5
1.	Cink .....	5
i.	Cinkov oksid .....	5
ii.	Nano cinkov oksid.....	7
iii.	ZnO kao fotokatalizator.....	7
2.	Kadmij.....	7
IV.	Metode karakterizacije .....	9
1.	Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	9
2.	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	11
3.	Energetski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS/EDX) .....	11
4.	Infracrvena spektroskopija s Fourier transformacijom (FTIR).....	12
5.	Difuzna refleksijska spektroskopija (DRS).....	13
V.	Eksperimentalni dio.....	14
1.	Rendgenska difrakcijska analiza .....	16
2.	Infracrvena spektroskopija .....	17
3.	Difuzna refleksijska spektroskopija .....	17
4.	Pretražna elektronska mikroskopija .....	17
5.	Fotokataliza .....	19

VI.	Rezultati i rasprava.....	21
VII.	Zaključak.....	36
VIII.	Literatura .....	37



## I. Uvod

Cinkov oksid je metalni oksid, poluvodič velike energije zabranjene zone (3,37 eV) i velike energije veze (60 meV). Zbog njegovih dobrih električnih i drugih svojstava kao što su visoka mehanička i termička stabilnost koristi se za primjenu u raznim granama industrije. (1) Primjenjiv je u elektronici kao senzor ili pretvornik, u kozmetici te u laserskoj industriji. Također se primjenjuje u keramičkoj industriji a zahvaljujući biokompatibilnosti i netoksičnosti koristi se i u medicini. (2) Sve više se proučava korisnost poluvodiča kao katalizatora u polju zaštite okoliša te se i cinkov oksid primjenjuje kao fotokatalizator. Velika energije zabranjene zone najveća je mana ZnO, te se dodatkom dopanata pokušava smanjiti kako bi se dobila veća fotokatalitička aktivnost ZnO, posebice aktivnost uz djelovanje vidljive svjetlosti. (3)

Mehanokemijska sinteza jednostavna je i jeftina tehnika dobivanja nanočestica. Tijekom sinteze kemijska reakcija inducira se mehaničkom silom poput trenja i smicanja. Poznata je metoda za dobivanje čestica nano veličina, velike količine produkta te je ekološki prihvatljivija od mnogih drugih. (4)

Stoga je u ovom radu ZnO dopiran s Cd pripremljen mehanokemijskom sintezom. Istražen je limit ugradnje Cd u ZnO te struktura i svojstva pripremljenog fotokatalizatora. Fotokatalitička aktivnost kadmijem dopiranog ZnO testirana je na procesu razgradnje organske boje, metilenskog plavila.

## II. Opći dio

### 1. Nanotehnologija

Nanotehnologija se bavi osmišljavanjem, karakterizacijom i proizvodnjom funkcionalnih materijala, naprava ili sustava kontrolom oblika i veličine na nanorazini. Također se bavi istraživanjem i razvojem tehnologije na atomskoj i molekularnoj razini koja se temelji na poznavanju fenomena nanorazine (1-100nm). (1) Nanotehnologija je uvela nove pojmove koji označuju nanotvorevine kao što su: nanočestice, nanocijevi, nanovlakna, kvantne točke i dr.

Nanočestice su čvrste čestice koje u sva tri smjera imaju dimenzije manje od 100nm. One mogu biti amorfne ili kristalne, a ako su kristalne mogu biti monokristalne ili polikristalne. Nanovlakna su nanobjekti koji imaju dvije dimenzije 1-100nm, dok su nanocijevi šuplja nanovlakna. Pločasta nanopunila, poput slojevitih silikata, imaju jednu dimenziju (debljinu) na nanoskali. (5)

### 2. Poluvodiči

Poluvodiči su materijali kojima je električna provodnost manja od provodnosti vodiča, a veća od provodnosti izolatora. Primjena poluvodiča u elektronici osniva se na mogućnosti promjene električne vodljivosti u širokim granicama. (6) Mijenjati se može sastav materijala ili vanjski utjecaji koji djeluju na materijal (najčešće temperatura). Električna svojstva poluvodiča određuje njihova atomska struktura. Na temperaturi apsolutne nule ( $T = 0$  K) svi elektroni nalaze se u valentnoj vrpici. U poluvodičima i izolatorima valentna i vodljiva vrpca odvojeni su zabranjenom zonom s energijama koje elektroni ne mogu poprimiti. Samo elektroni koji imaju dovoljno energije u stanju su prijeći preko zabranjene zone u vodljivu vrpcu elektronskih energijskih stanja. Širina zabranjene zone u izolatorima toliko je velika da elektroni iz valentne vrpce nemaju dovoljno energije za prijelaz u vodljivu.

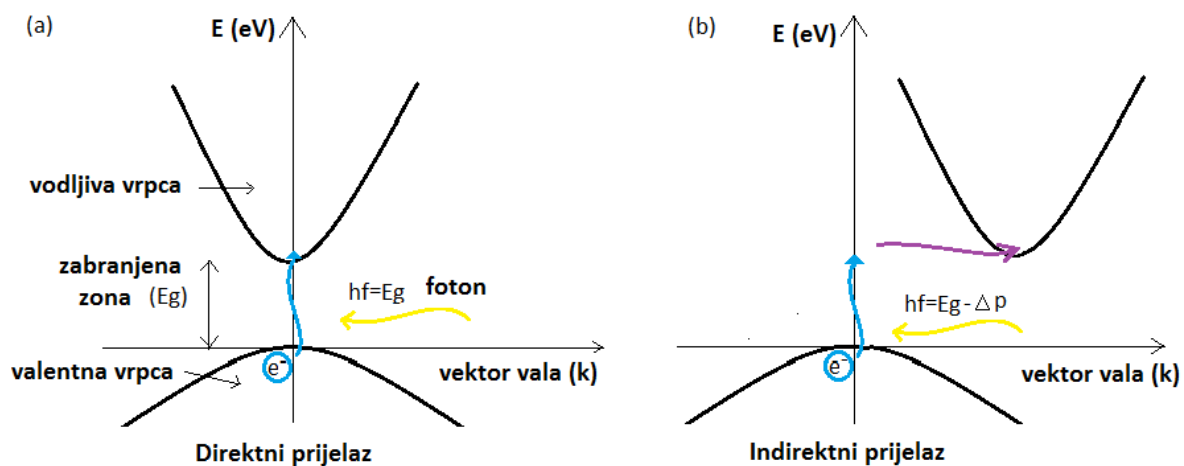
#### i. Vrste poluvodiča

Razlikujemo dvije vrste poluvodiča. Intrinzični poluvodiči su „čisti“ poluvodiči u kojima nema dopanata. Širina zabranjene zone kod takvih poluvodiča relativno je mala pa ti elektroni pod djelovanjem termičke energije lako prelaze u vodljivu vrpcu. U intrinzičnim poluvodičima broj slobodnih elektrona i šupljina je jednak. Dopirani poluvodiči, ekstrinzični,

su oni kojima se dodavanjem drugog elementa u kristalnu rešetku poveća broj nosioca naboja, elektrona ili šupljina. (6)

## ii. Zabranjena zona

U poluvodičima i izolatorima valentna i vodljiva vrpca odvojene su zabranjenom zonom s energijama koje elektroni ne mogu poprimiti. U vodljivu vrpcu mogu prijeći samo oni elektroni koji imaju dovoljno energije da savladaju zabranjenu zonu. (6) Zabranjena zona može se klasificirati kao direktna i indirektna ovisno o vrsti prijelaza elektrona kroz nju. Ukoliko su vrijednosti k-vektora (vektor vala) jednake, dolazi do direktnog prijelaza jer se maksimum valentne nalazi ispod minimuma vodljive vrpce. Kod različitih vrijednosti k-vektora dolazi do indirektnog prijelaza zbog odstupanja između minimuma vodljive i maksimuma valentne vrpce. (7) Direktni prijelaz prikazan je na slici 1a, dok je indirektni prijelaz prikazan na slici 1b.



Slika 1. a) direktan prijelaz elektrona b) indirektni prijelaz elektrona u poluvodiču

## 3. Mehanokemijska sinteza

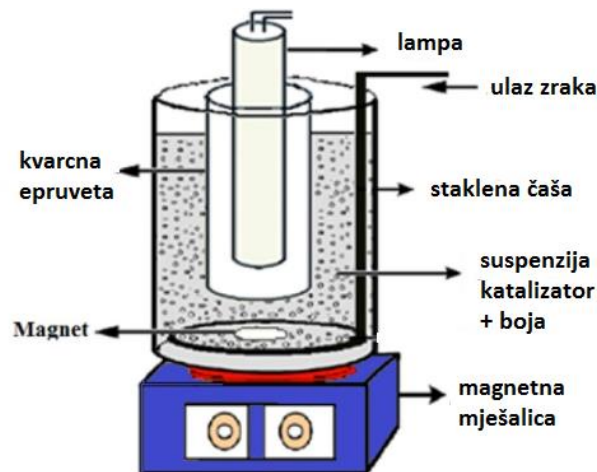
Mehanokemijska sinteza uvedena je kao napredna metoda dobivanja nanomaterijala koja ne ugrožava okoliš. Prednosti ove metode su niski troškovi, jednostavnost, velika produktivnost i najčešće suho (bez otapala) mljevenje. (8) Temelji se na principu suhog ili mokrog mljevenja pri relativno niskim temperaturama, uz veliki broj okretaja mlina pri čemu sraz kugla i materijala u mlinu inicira kemijsku reakciju. (8) Energija potrebna za aktivaciju kemijske reakcije dobiva se mehaničkom silom (trenje i smicanje). Mehanokemijski proces koristi se u industrijskoj proizvodnji nanočestica, primjerice nanočestica cinkovog oksida, zbog jednostavnosti i niskih troškova dok istovremeno omogućava dobivanje velikih količina

proizvoda. U reakcijsku smjesu ponekad se dodaje i razrjeđivač koji je često i nusprodukt reakcije, natrijev klorid, koji služi za separaciju nanočestica i sprječavanje njihovog daljnjeg rasta. Najveća mana mehanokemijske sinteze je nemogućnost ujednačenog mljevenja te smanjenje veličine čestica na željenu tijekom sinteze. Za dobivanje čestica određenih nanoveličina potrebno je dugo mljevenje koje dovodi do većih nečistoća produkta. (2)

U zadnje vrijeme mehanokemijska sinteza koristi se za dobivanje katalizatora s obzirom da se tijekom mljevenja u materijalu akumulira suvišak potencijalne energije koji zajedno s trenjem i smicanjem može prouzročiti drastične promjene u produktu kao što su defekti i promjene u strukturi. (8) Tako su  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatori dobiveni mehanokemijskim putem pokazali povećanu aktivnost pri nižim temperaturama u odnosu na klasično dobiveni katalizator dobiven mokrom impregnacijom. (8)

#### 4. Fotokataliza

Fotokataliza ili „pasivna“ kataliza, vrsta je katalize u kojoj se kemijska reakcija ubrzava djelovanjem katalizatora koji apsorbira zračenje. (9) Zračenje koje potiče razgradnju može biti vidljivo ili ultraljubičasto. To je proces koji uzrokuje potpunu degradaciju mineralnih onečišćivala do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  bez nastanka opasnih međuprodukata. U fotokatalizi se koristi široki spektar poluvodiča između kojih su  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{MgO}$ . Idealan fotokatalizator trebao bi biti fotoaktivan, biološki i kemijski inertan, jeftin, te prikladan za djelovanje pri vidljivoj i UV svjetlosti. (10) Fotokatalitički reaktor postoji u dva tipa: reaktor u kojemu je katalizator u obliku suspenzije i reaktor u kojem je katalizator u obliku tankog filma. Na slici 2 prikazan je fotokatalitički reaktor s katalizatorom u suspenziji. Fotokataliza ima mnogo primjena od kojih su neke pročišćavanje zraka i vode, razgradnja hlapivih organskih tvari, uništavanje organskih spojeva i drugo.



Slika 2. Shematski prikaz fotokatalitičkog reaktora

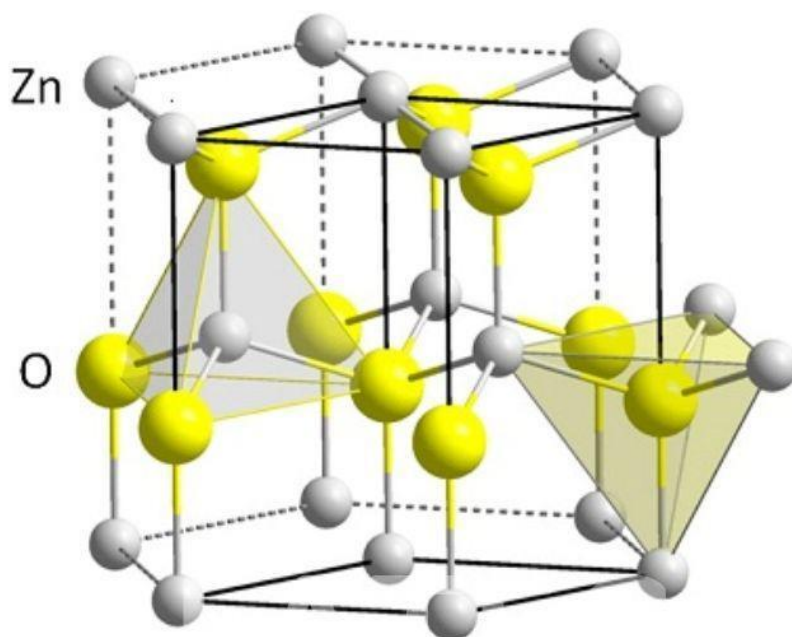
### III. Materijali

#### 1. Cink

Cink je metal dvanaeste skupine periodnih elemenata. U prirodi se nalazi u rudama sfaleritu ( $ZnS$ ) i smitsonitu ( $ZnCO_3$ ). Čisti cink dobiva se prženjem sfalerita ili žarenjem smitsonita. (11) Rude se prije prerade koncentriraju flotacijom (sulfidne rude), a potom slijedi suhi (pirometalurški) postupak, ili mokri (hidrometalurški) postupak, tj. elektroliza. Čisti cink burno reagira s metalnim oksidima, a s kisikom i dušikom stvara velik broj kompleksnih spojeva. (12) Amfoteran je, otapa se u kiselinama i jakim lužinama, te tvori soli. (11) Dobar je vodič električne struje. Na zraku je stabilan, ne korodira nego stvara zaštitni sloj oksida ili karbonata koji ga čine vrlo otpornim na utjecaj vlage, neutralnih i slabo lužnatih otopina. (12)

##### i. Cinkov oksid

Cinkov oksid jedan je od najznačajnijih spojeva cinka. U prirodi se javlja u obliku bijelog praha, minerala cinkita, koji zagrijavanjem dobiva žutu boju. (12) Ima heksagonsku kristalnu strukturu vurdita u kojoj anioni tvore heksagonsku slagalinu dok kationi zauzimaju tetraedarske intersticije, kako je prikazano na slici 3. (13) Struktura se može opisati i kao dvije interpenetrirane HCP rešetke. Svi ioni u strukturi imaju koordinacijski broj 4. Iako je  $ZnO$  pretežito ionskog karaktera, tetraedarska koordinacija ukazuje na prisutnost  $sp^3$  hibridnih orbitala, odnosno mješoviti karakter veze  $Zn$  i  $O$ .



Slika 3. Heksagonska (vurcitna) struktura

U tablici 1 navedena su svojstva cinkovog oksida. Poznat je po svojoj visokoj kemijskoj stabilnosti, sposobnosti apsorpcije ultraljubičastih zraka i visokoj fotostabilnosti. (2) ZnO se klasificira kao poluvodič grupe II-VI sa svojstvima na prijelazu između ionskih i kovalentnih poluvodiča. Široka zabranjena zona (3.37 eV), velika energija veze (60 meV) te visoka termička i mehanička stabilnost pri sobnoj temperaturi čine ga zanimljivim za upotrebu u elektroničkoj industriji.

Tablica 1. Svojstva cinkovog oksida

Svojstva	ZnO
parametar jedinične ćelije <i>a</i>	0.32495nm
parametar jedinične ćelije <i>c</i>	0.52069nm
gustoća	5.606 gcm <sup>-3</sup>
talište	1975°C
zabranjena zona	3.370eV
stabilna faza (pri 300K)	vurcitna
toplinska vodljivost	0.6-1.2 Wcm <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>

Kristal cinkita nema centar simetrije (inverzije) te posjeduje svojstvo piezoelektričnosti. (13) Piezoelektrični efekt podrazumijeva stvaranje električnog naboja kao rezultat elastične

deformacije materijala, dok piroelektrični efekt označava stvaranje električnog naboja promjenom temperature materijala. Piezoelektrični i piroelektrični efekti omogućuju cinkitu široku primjenu pa može služiti kao senzor, fotokatalizator ili generator energije. (14) Također se koristi kao pigment (kinesko bijela). Bitno je naglasiti da se koristi i u biomedicini zbog niske toksičnosti, biokompatibilnosti i biorazgradivosti.

## ii. Nano cinkov oksid

S obzirom na široki raspon metoda sinteze te mogućnosti modificiranja, nanočestica cinkova oksida koriste se za brojne namjene. Neke od najčešćih primjena nanočestica ZnO su kemijski te plinski senzori, dijelovi za optičke i električne uređaje, solarne ćelije te u kozmetici. (1) Cinkov oksid javlja se u raznim nanostrukturnim oblicima poput nanocijevi, nanožica, nanočestica, kao i u drugim kompleksnijim morfologijama. Neke od metoda sinteze koje se mogu koristiti za dobivanje nano-ZnO su: mehanokemijska, sol-gel, hidrotermalna i mikrovalna sinteza, emulzijska sinteza te precipitacija. (2) Najčešće se koristi sol-gel metoda obzirom da je jedna od najjeftinijih te među ekološki prihvatljivijim.

## iii. ZnO kao fotokatalizator

Široka zabranjena zona omogućuje cinkovom oksidu apsorpciju zračenja u UV području, no kao fotokatalizator ZnO bi bio ekonomičniji i učinkovitiji kada bi do apsorpcije došlo i u vidljivom području. Kako bi se postigla apsorpcija zračenja u vidljivom području, ZnO je potrebno dopirati. Salvi et al. istražili su fotokatalitičko djelovanje ZnO dopiranog s kadmijem i stroncijem te se pokazalo da ima lošija fotokatalitička svojstva u odnosu na čisti ZnO, vrijeme potrebno za razgradnju boje (rhodamin 6G) bilo je duže s dopiranim ZnO u odnosu na čisti. (15) S druge strane, Zhang i Zeng sol-gel procesom pripravili su ZnO dopiran s kadmijem koji je pokazao povećanu fotokatalitičku aktivnost. Rezultati su pokazali da dopirani cinkov oksid brže razgrađuje metilensko plavilo od čistog oksida. (3)

## 2. Kadmij

Kadmij je srebrno bijeli mekan metal koji se može rezati, vući u žice i kovati u listiće. Ima gustu heksagonsku kristalnu strukturu i izomorfan je sa cinkom. (16) Prirodni kadmij javlja se u obliku minerala grenokita. Pri sobnoj temperaturi je stabilan, a zagrijavanjem površina kadmija oksidira postajući svijetložute do tamnosmeđe boje. Ako se zagrije do vrelišta gori žuto crvenim plamenom i prelazi u smeđi kadmijev oksid (CdO). Lako se otapa u oksidirajućim kiselinama (dušičnoj), teže u neoksidirajućim kiselinama (klorovodičnoj), dok

se u lužinama ne otapa. (17) Kadmijski spojevi i otopine vrlo su otrovni. Pare kadmijevog oksida veoma su otrovne dok u prahu nije toliko otrovan. Upotrebljava se za prekrivanje drugih metala elektroplatiniranjem, osobito željeza i čelika, za izradu niskotemperaturnih legura te ponovno punjivih Ni-Cd baterija. (18)

Kadmijev oksid je poluvodič n-tipa kod kojeg su većinski nosioci naboja elektroni. Za dopiranje cinkovog oksida koristi se zbog svoje male energije zabranjene zone, direktne (2.3eV) i indirektna (1.36eV). Čvrste otopine cinkovog i kadmijevog oksida imaju užu zabranjenu zonu u odnosu na cink oksid (3.37eV). (19)

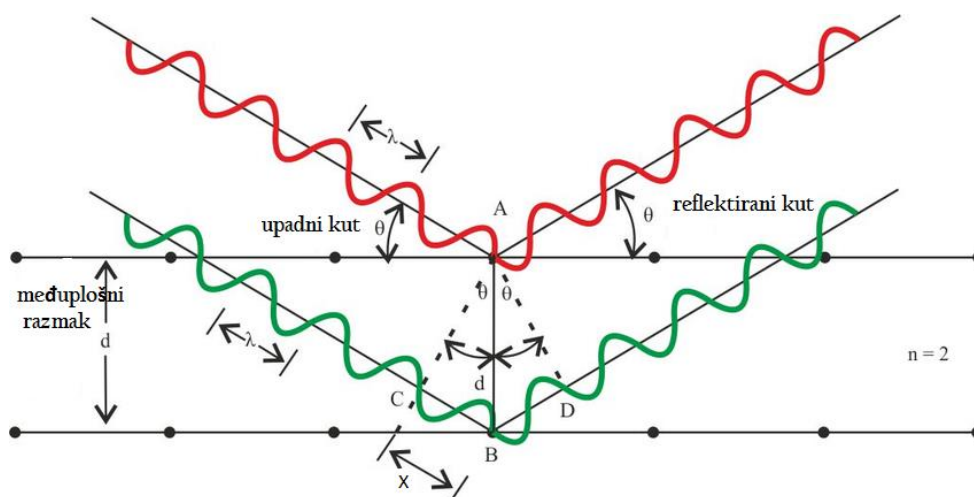


## IV. Metode karakterizacije

### 1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza je analitička nedestruktivna metoda pomoću koje se može odrediti fazni sastav i struktura uzorka. Zasniva se na difrakciji rendgenskih zraka. Rendgenske zrake elektromagnetske su zrake visokih frekvencija i energija, stoga je valna duljina zračenja vrlo mala. Zrake nastaju u zataljenoj rendgenskoj cijevi pod vakuumom. Zbog velike razlike potencijala elektroda, katoda emitira elektrone visokih energija koji velikom brzinom udaraju u materijal anode pri čemu nastaje rendgensko zračenje. (20) Za kvalitetnu analizu većinom je potrebno monokromatsko rendgensko zračenje točno određene valne duljine, i obično se radi s  $K_{\alpha}$  zračenjem.  $K_{\alpha}$  zračenje oslobađa se prijelazom elektrona iz L ljuske u K ljusku. Da bi se uklonile ostale valne duljine rabe se metalni filtri ili monokromatori koji apsorbiraju nepoželjni dio spektra. Kristalni uzorci, najčešće prašci, ponašaju se poput optičke rešetke za rendgensko zračenje. Ukoliko zrake vidljive svjetlosti padnu na optičku rešetku dolazi do rasipanja ili difrakcije svjetlosti, pri tome se amplituda upadnog vala interferencijom pojačava ili smanjuje ovisno o tome dolazi li do preklapanja vrha vala s vrhom ili dolom drugog vala. (21)

Kvalitativna analiza zasniva se na Braggovoj interpretaciji pojave maksimuma na difraktogramu. William H. Bragg i sin mu William L. Bragg opisali su rendgensku difrakciju kao refleksiju s tzv. ekvidistantnih ploha u kristalu. (22)



Slika 4. Shematski prikaz interakcije rendgenskog zračenja s ekvidistantnim plohami na kristalu

Ekvidistantne plohe su plohe iste elektronske gustoće koje su sve međusobno jednako

udaljene. Interferencija tako reflektiranih zraka shematski je prikazana na slici 4. Da bi došlo do pozitivne interferencije među zrakama, pomak u fazi

$$2x = BC + CD$$

mora biti cjelobrojni višekratnik valne duljine  $\lambda$ :

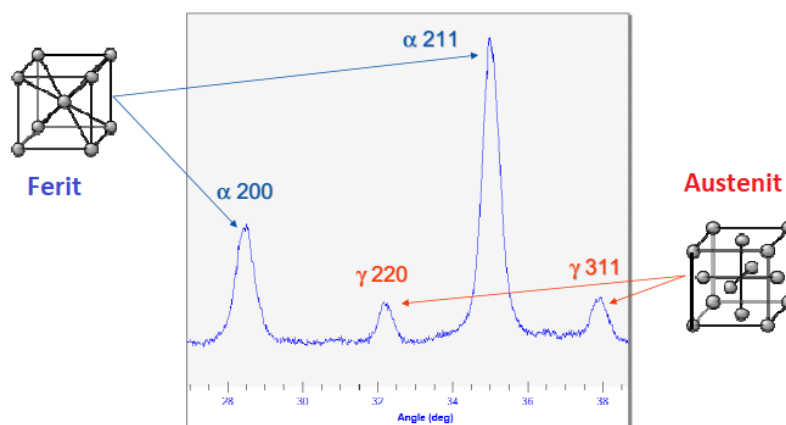
$$2x = n\lambda$$

Pomak u fazi,  $x$ , može se trigonometrijski povezati s međuplošnim razmakom ekvidistantnih ploha,  $d$ , preko difrakcijskog kuta,  $\theta$  :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Posljednji izraz se naziva se Braggova jednadžba i iz nje se mjerenjem difrakcijskog kuta,  $\theta$ , kod kojeg se javlja difrakcijski maksimum i poznajući valnu duljinu rendgenskog zračenja,  $\lambda$ , može odrediti međuplošni razmak ekvidistantnih ploha,  $d$ . (23)

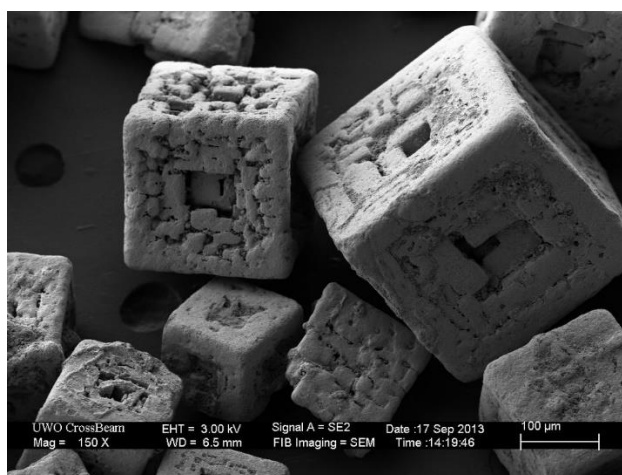
Tijekom mjerenja polikristaliničan uzorak se rotira čime se mijenja difrakcijski kut,  $\theta$ . Intenzitet difraktiranog zračenja mjeri se detektorom koji može biti plinski, scintilacijski ili poluvodički. Dobiveni električni signal pojačava se i šalje na računalo, čime nastaje difraktogram. Difraktogram je grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu. Instrument bilježi kut zakretanja brojača, koji iznosi  $2\theta$ . Svaki kristalični materijal ima svojstveni difraktogram: položaji difrakcijskih maksimuma ovise o geometriji kristalne ćelije, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj. Kristalinični materijali istog kemijskog sastava, a druge kristalne strukture također imaju različiti difraktogram što je prikazano na slici 5.



Slika 5.  $\alpha$ -željezo (ferit) i  $\gamma$ -željezo (austenit) isti kemijski sastav prikazuju različiti difraktogram

## 2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija daje uvid u morfologiju uzorka. Prelaskom fokusiranog snopa elektrona po površini vodljivog uzorka dobiva se uvid u njegovu morfologiju i površinu. Interakcijom fokusirane zrake elektrona s uzorkom dolazi do nastanka brojnih signala poput sekundarnih elektrona, povratno raspršenih elektrona, rendgenskog zračenja itd. SEM omogućava promatranje suhih uzoraka pod velikim povećanjem i uz veliku razlučivost (ispod 0,15nm) te omogućava uvid u detalje koji se ne mogu vidjeti optičkim mikroskopom. Razlučivanje i dubina prodiranja snopa elektrona ovisi o naponu, materijalu uzorka i širini snopa. (24) SEM se koristi za određivanje morfologije uzorka, veličine čestica i pora. Uzorak kuhinjske soli snimljen SEM mikroskopijom prikazan je na slici 6. Uzorci za SEM moraju biti vodljivi stoga se oni uzorci koji nisu vodljivi naparaju tankim slojem vodljivog materijala, najčešće zlata.

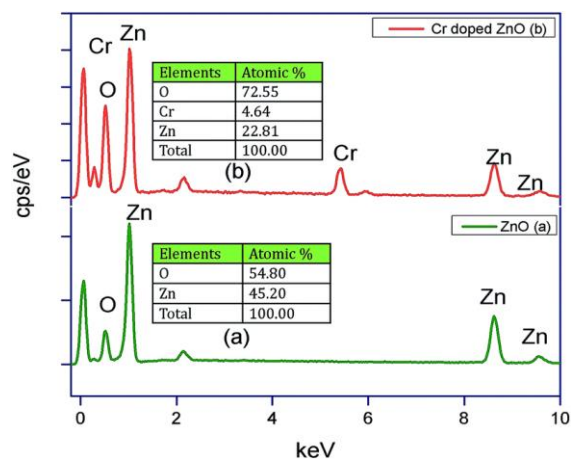


*Slika 6. Uzorak kuhinjske soli snimljen SEM-om*

## 3. Energetski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS/EDX)

Energetski razlučujuća rendgenska spektroskopija analitička je metoda koja se koristi za kemijsku karakterizaciju ili elementarnu analizu uzorka. Kako bi se stimulirala emisija karakterističnog rendgenskog zračenja iz uzorka, uzorak se bombardira elektronima, protonima ili rendgenskim zračenjem. (25) Upadna zraka pobuđuje elektron u unutarnjoj ljusci gdje nastaje šupljina. Tu šupljinu popunjava elektron iz vanjske ljuske, dok se razlika energije između ljusaka oslobađa u obliku rendgenske zrake. Broj i energija oslobođenih zraka mjeri se spektrometrom. Obzirom da su energije oslobođenih zraka karakteristične za

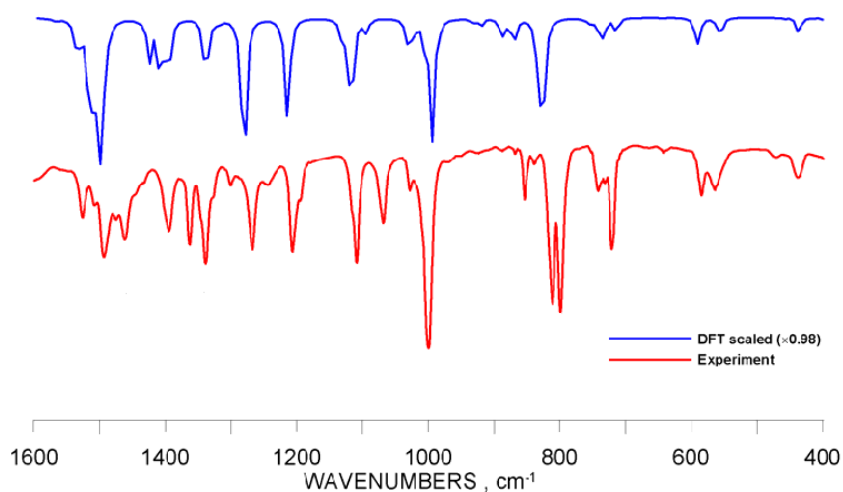
pojedini skok između ljusaka, odnosno elektronsku strukturu emitirajućeg elementa, EDS omogućava mjerenje sastava uzorka.



Slika 7. EDX spektar čistog ZnO i ZnO dopiranog kromom

#### 4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

FTIR spektroskopija temelji se na međudjelovanju infracrvenog zračenja s molekulama. Molekule apsorbiraju zračenje određenih valnih duljina koje odgovaraju energijama vibracije kemijskih veza u molekuli. Određena kemijske veze ima određenu energiju vibracije te se preko dobivenog grafičkog prikaza (ovisnosti intenziteta vrpce o valnom broju) određuje koja vrpca odgovara kojoj kemijskoj vezi. (26) Rezultat mjerenja prikazuje se kao grafička ovisnost apsorpcije o valnoj duljini kako je prikazano na slici 8. Prednost FTIR-a je ta da istovremeno mjeri sve frekvencije. (24)

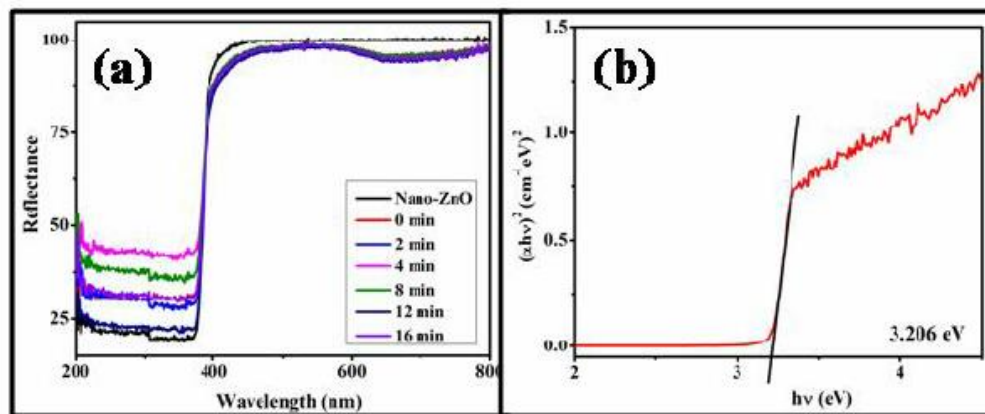


Slika 8. FTIR spektar ZnTBPP (27)

## 5. Difuzna refleksijska spektroskopija (DRS)

Difuzna refleksijska spektroskopija temelji se na pojednostavljenoj analizi interakcije upadne svjetlosti s materijalom. Materijal koji se snima treba biti homogen, ne smije biti gladak i fluorescirati. Obzirom da se površina uzorka smatra beskonačnom, najbitniji parametar za računanje Kubelka-Munk modelom jest debljina. Smatra se da su intenziteti reflektirane i transmitirane zrake savršeno difuzne, te im se pripisuje smjer prema dolje ili prema gore. Model po kojem se prate dva smjera toka svjetlosti usavršio je Kubelka. (28) Uzorak se smješta u kontakt sa supstratom poznate reflektancije te se dijeli na slojeve jednake debljine. Svakom sloju pripisuju se tok  $i$  (zraka usmjerena prema dolje) i  $j$  (zraka usmjerena prema gore), iz kojih se dobiva reflektancija uzorka dijeljenjem  $j/i$ . (29)

Iz UV-Vis difuznog refleksijskog spektra moguće je odrediti energiju zabranjene zone Taucovom metodom. Prvo se iz reflektancije izračunava Kubelka-Munk funkcija. Potom se iz grafičke ovisnosti  $(F(R) \cdot hv)^n$  o  $hv$  (gdje je  $n=1/2$  za indirektni a 2 za direktni prijelaz), ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje do osi x dobiva vrijednost energije zabranjene zone, kako je prikazano na slici 9 b).



Slika 9. A) Ovisnost reflektancije o valnoj duljini snimanog uzorka

B) određivanje energije  $E_g$  preko Kubelka-Munk funkcije

## V. Eksperimentalni dio

Mehanokemijska sinteza provedena je u planetarnom mlinu Frisch Pulverisette 6. Korištena je korundna posuda volumena 250ml i 21 korundna kugla promjera 16mm.



*Slika 10. Planetarni mlin Frisch Pulverisette 6*

Korištene su kemikalije analitičke čistoće:

1. Cinkov klorid ( $\text{ZnCl}_2$ ) Kemika, Hrvatska
2. Kadmijev klorid ( $\text{CdCl}_2$ ) Kemika, Hrvatska
3. Natrijev karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) Kemika, Hrvatska
4. Natrijev klorid ( $\text{NaCl}$ ) Kemika, Hrvatska

Cinkov klorid, kadmijev klorid i natrijev karbonat korišteni su kao prekursori za reakciju (1) u kojoj se dobiva produkt cinkov karbonat ( $\text{ZnCO}_3$ ), dok je natrijev klorid korišten kao razrjeđivač koji odvaja čestice produkta te sprječava daljnji rast čestica. Prije uporabe sve kemikalije sušene su 24 sata u laboratorijskom sušioniku na  $105^\circ\text{C}$ .

Čisti cinkov oksid dobiven je na sljedeći način: U korundnu posudu stavljeno je 180g kugli, zatim je izvagano 6,85g  $\text{ZnCl}_2$  (0,05 mol), 5,30g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,05 mol) i 17,52g  $\text{NaCl}$  (0,3 mol) i dodano u posudu. Molarni omjeri prekursora i razrjeđivača bili su  $n(\text{NaCl}) : n(\text{ZnCl}_2) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 6 : 1 : 1$  dok je maseni omjer kugli i praha bio otprilike 6 : 1. Mehanokemijska sinteza odvijala se u planetarnom mlinu u trajanju 2 sata i uz brzinu od 600 okretaja u minuti.



Dobiveni prah smješten je u korundni lončić i termički obrađen u peći na  $600^\circ\text{C}$  u trajanju od 2 sata kako bi se kalcinirao tj. kako bi iz karbonata nastao cinkov oksid (2).



Kalcinirani prah dalje je ispiran deioniziranom vodom kako bi se uklonio razrjeđivač iz smjese. Proces se odvijao u 6 ciklusa od kojih se ciklus sastojao od miješanja praha s 40 ml deionizirane vode te agitacije suspenzije 5 minuta u ultrazvučnoj kupelji, zatim je slijedilo centrifuganje u trajanju od 5 minuta na 3000 okretaja u minuti, te dekantiranje. Konačno dobiveni  $\text{ZnO}$  prah sušio se 24 sata u laboratorijskom sušioniku na  $105^\circ\text{C}$  te je stavljen u plastičnu kutijicu s poklopcem.

Dopirani uzorci dobiveni su na isti način osim što je dio  $\text{ZnCl}_2$  zamijenjen s  $\text{CdCl}_2$  kako bi dio atoma cinka u kristalnoj rešetci cinkita bio zamijenjen s atomima kadmija. Ovim postupkom dobili su se uzorci opće formule  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_2$  gdje je x udio kadmija od 0; 0,01; 0,02, 0,03, 0,04 i 0,05.

Uzorci su imenovani prema udjelu kadmija odnosno: ZC0 (x=0), ZC1 (x=0,01), ZC2 (x=0,02) ZC3 (x=0,03), ZC4 (x=0,04) te ZC5 (x=0,05).

## 1. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza provedena je na Shimadzu XRD 6000 difraktometru s  $\text{CuK}\alpha$  zračenjem. Podaci su prikupljeni uz koračni način rada gdje je korak bio  $0.01^\circ$  a vrijeme zadržavanja po koraku 0.6 sekundi, početni kut bio je  $2\theta = 20^\circ$  a krajnji  $2\theta = 75^\circ$ .



Slika 11. Shimadzu XRD 6000 difraktometar

Za računanje parametara jedinične ćelije koristio se UnitCell (30) program, kao unutarnji standard korišten je korund dobiven trošenjem mlina i kugli tijekom sinteze.

Prosječna veličina kristalita računata je iz proširenja (311) pika pomoću Sherrerove (31) jednadžbe (3)

$$d = k\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (3)$$

gdje  $d$  predstavlja prosječnu veličinu kristalita,  $k$  je Scherrerova konstata koja u danom slučaju iznosi 0.94,  $\lambda$  je valna duljina rendgenskog zračenja a u ovom slučaju iznosi 0.15418nm,  $\beta$  je širina na pola visine (101) difrakcijskog maksimuma korigirana za instrumentalno proširenje, a  $\theta$  je kut upadnog zračenja.



## 2. Infracrvena spektroskopija

IR spektar dobiven je pomoću Bruker Vertex 70 spektrometra korištenjem prigušene totalne refleksije (ATR). Uzorci su pritisnuti na dijamant te je bilježena apsorbanacija u području između 400 i 4000  $\text{cm}^{-1}$  uz spektralnu rezoluciju od  $1\text{cm}^{-1}$  i 64 snimanja.



Slika 12. FTIR Bruker Vertex 70

## 3. Difuzna refleksijska spektroskopija

UV-Vis refleksijski spektri dobiveni su analizom standarda  $\text{BaSO}_4$  i uzoraka na Perkin Elmer Lambda 35 spektrometru s integrirajućom sferom. Dobiveni spektar potom je izmijenjen koristeći Kubelka-Munk funkciju, jednadžba (4)

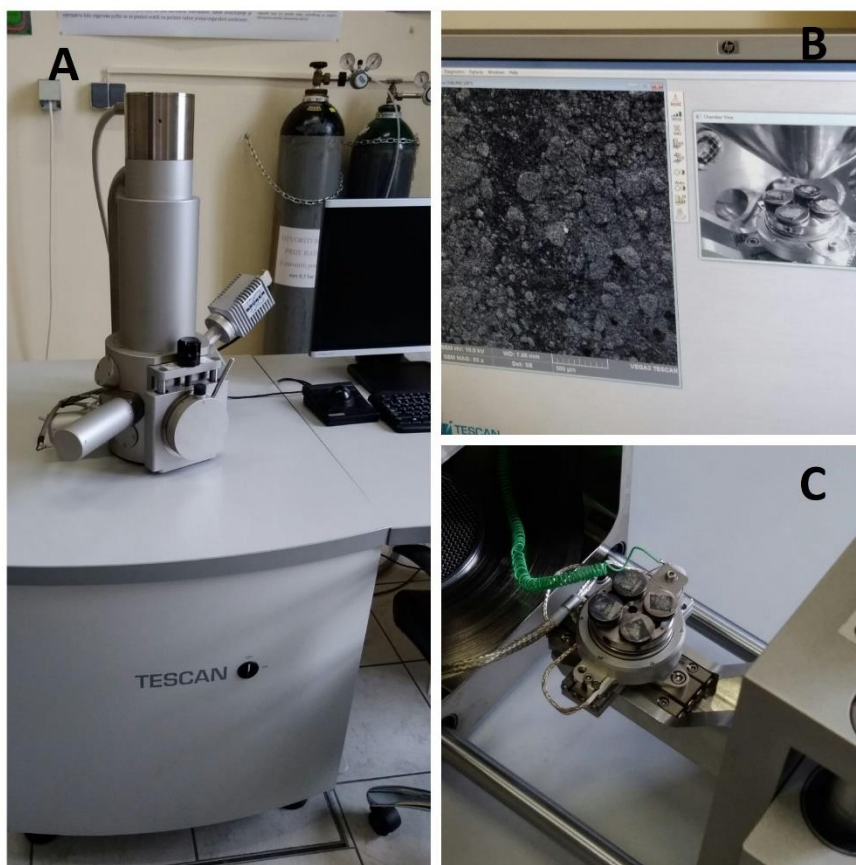
$$F(R)=(1-R)^2/(2R) \quad (4)$$

gdje R označava reflektanciju a  $F(R)$  je proporcionalan apsorpcijskom koeficijentu. (32)

Energija zabranjene zone,  $E_g$ , određena je konstruiranjem grafičke ovisnosti  $(F(R)hv)^n$  o energiji fotona ( $hv$ ). Takav prikaz naziva se Tauc-ov prikaz gdje  $h$  predstavlja Planck-ovu konstantu  $h=4.13566733 \text{ eVs}$ ,  $v$  je frekvencija dok je  $n$  koeficijent ovisan o elektronskom prijelazu i za direktni dopušteni prijelaz iznosi  $n=2$ . (32)

## 4. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražnom elektronskom mikroskopijom dobiven je uvid u morfologiju dobivenih uzoraka, a korišten je Tescan Vega 3 pretražni elektronski mikroskop pri naponu od 10kV. Uzorci za SEM fiksirani su na nosače koristeći obostrano ljepljivu ugljičnu vodljivu traku. Naparivanje vodljivog sloja provedeno je u Quorum SC 7620 komori.



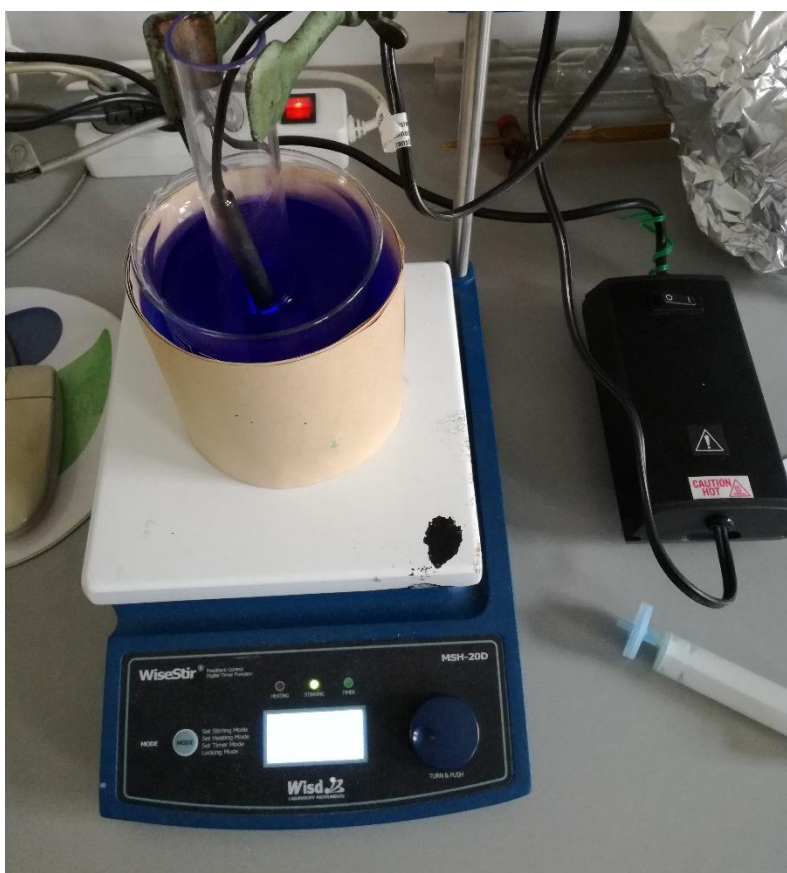
Slika 13. A) Tescan Vega 3 pretražni elektronski mikroskop  
 B) zaslon računala s trenutnim prikazom mikrografije C) nosač uzoraka



Slika 14. Quorum SC 7620 naparivač

## 5. Fotokataliza

Fotokatalitički eksperiment proveden je kako bi se utvrdila fotokatalitička aktivnost dobivenih uzoraka. Fotokatalitička aktivnost određivala se praćenjem degradacije organskog bojila metilenskog plavila (MB). Eksperimenti su provedeni pri sobnoj temperaturi (25°C), korištenjem Pen Ray UV lampe (UVP Products Cat. No. 90-0012-01) valne duljine zračenja 254nm i intenziteta emisije 2mWcm<sup>-2</sup>. Kao reaktor korištena je borosilikatna staklena čaša volumena 500cm<sup>3</sup> smještena na magnetnoj miješalici. Lampa je bila smještena u kvarcnoj epruveti koja je na pola uronjena u reaktor tako da cijela lampa bude u otopini.

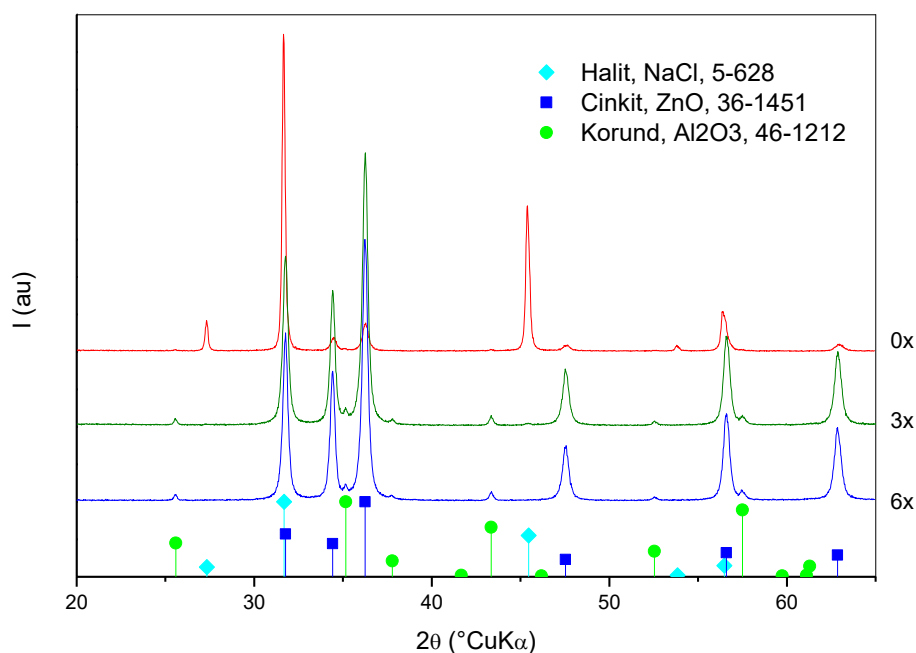


Slika 15. Reaktor za fotokatalizu s upaljenom UV lampom

Pripremljena je otopine 14 mgL<sup>-1</sup> metilenskog plavila ukupnog volumena 500cm<sup>3</sup> u koju je dodano 25 mg (50mgL<sup>-1</sup>) katalizatora. Tako pripremljena otopina dodana je u reaktor prekriven aluminijskom folijom te je upaljena magnetna miješalica na 500 okretaja u minuti. Iz otopine su uzimani alikvoti od 5cm<sup>3</sup> koristeći špricu. Prvi alikvot uzet je prije stavljanja katalizatora u otopinu, zatim je uzet uzorak 30 minuta nakon stavljanja katalizatora u otopinu koja je stajala u mraku kako bi se utvrdila količina boje adsorbirana na površinu katalizatora.

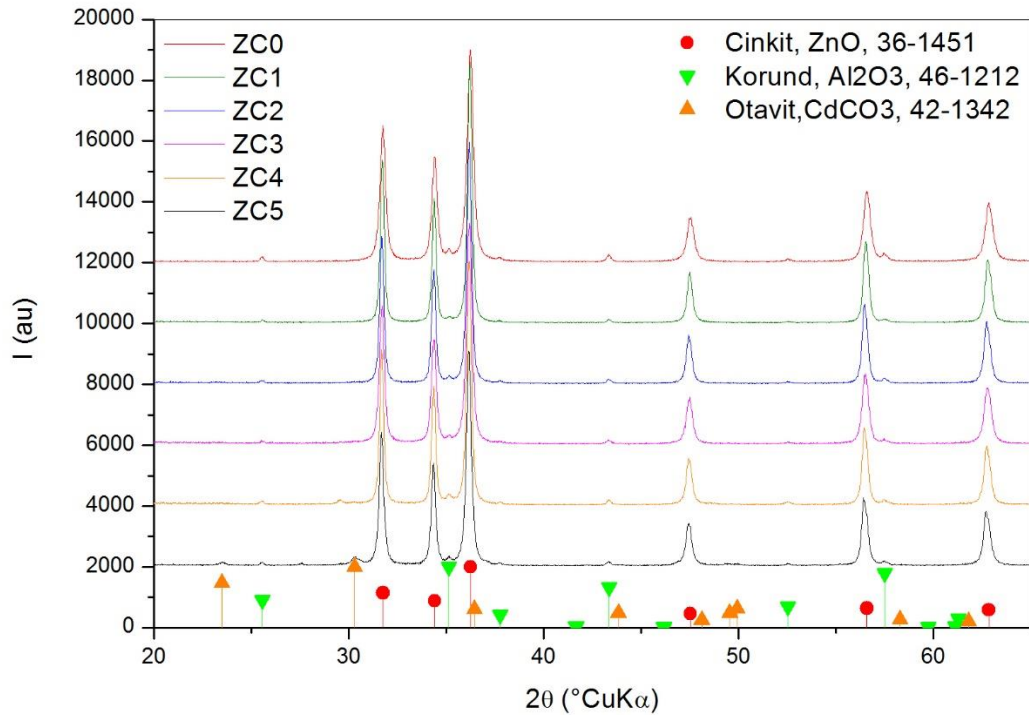
Potom je upaljena lampa te su se alikvoti uzimali u intervalima od 15 minuta. Promjene koncentracije određivale su se mjerenjem apsorbancije otopine pri 664nm korištenjem UV-Vis Varian Cary 1E spektrofotometra. Degradacija MB bila je jasno vidljiva i iz promjene boje otopine tijekom vremena.

## VI. Rezultati i rasprava



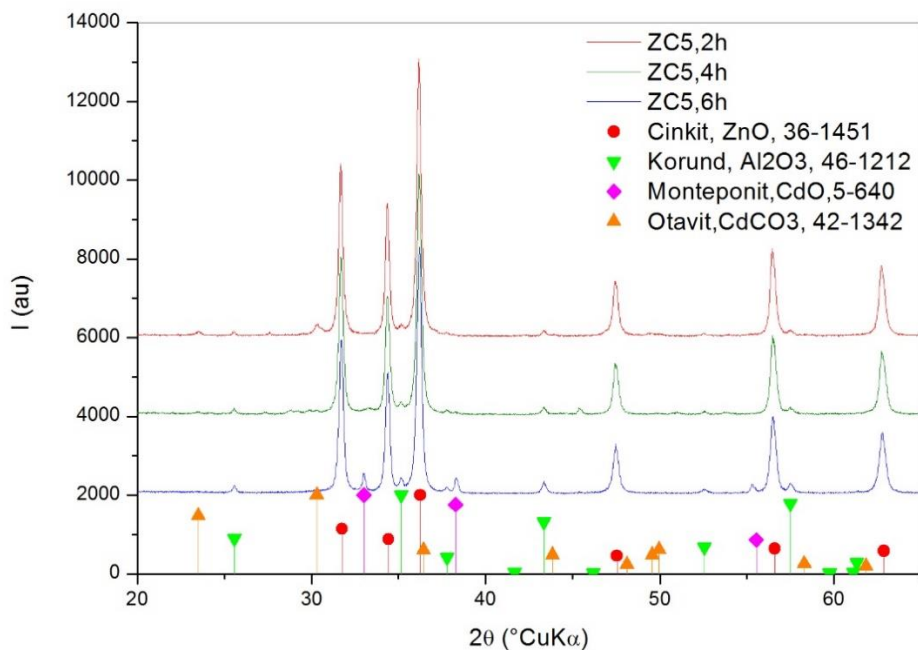
Slika 16. Difraktogrami uzorka ZnO isprani različitim brojem ciklusa

Slika 16 prikazuje difraktograme čistog uzorka neispranog cinkovog oksida (crveno), isti uzorak ispran u tri ciklusa (zeleno) i 6 ciklusa (plavo). Jasno je da su difrakcijski maksimumi halita smanjuju ispiranjem. Međutim, ispiranjem u tri ciklusa u uzorku ipak zaostaje nešto halita dok se tek ispiranjem u 6 ciklusa postiže potpuna čistoća. Za neispirani uzorak difrakcijski maksimumi cinkita se ne vide zbog relativno malog udjela cinkita. Također je moguće da se dio najmanjih čestica cinkita uklonio dekantiranjem u postupku ispiranja halita. Međutim, ne primjećuje se ozbiljnija promjena širine pikova, pa je zaključeno kako ispiranje deioniziranom vodom ne utječe na veličinu kristalita. Odnosno, da tijekom separacije ne dolazi do značajnog preferiranog uklanjanja najfinijih čestica.



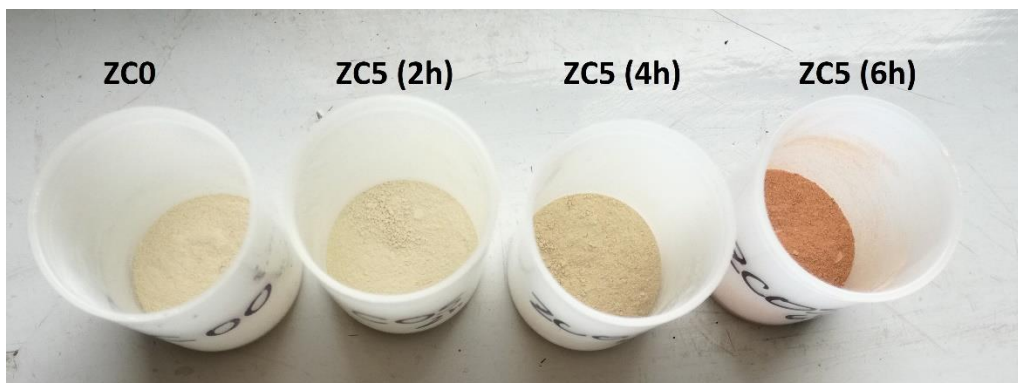
Slika 17. Difraktogrami uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom

Slika 17 prikazuje difraktograme svih uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom u trajanju 2 sata. Nedopirani uzorak kao i uzorci s 1% i 2% kadmija pokazuju prisutnost heksagonske vurtcitne strukture identificirane kao cinkit, ZnO (ICDD PDF No. 36-1451). Ostali uzorci (ZC3, ZC4 i ZC5) osim prisutnosti cinkita prikazuju prisutnost otavita, CdCO<sub>3</sub> (ICDD PDF No. 42-1342). Prisutnost otavitne faze ukazuje na nemogućnost ugradnje kadmija u kristalnu rešetku cinkita putem mehanokemijske sinteze u postocima većim od 2% Cd. Pretpostavlja se da je CdCO<sub>3</sub> nastao tijekom mehanokemijskog procesa te se termičkom obradom razgradio do CdO, koji tijekom stajanja na zraku ponovo tvori karbonat. (33) Svi uzorci pokazuju i difrakcijske maksimume korunda koji je u uzorku dospio trošenjem posude i kugli tijekom sinteze.

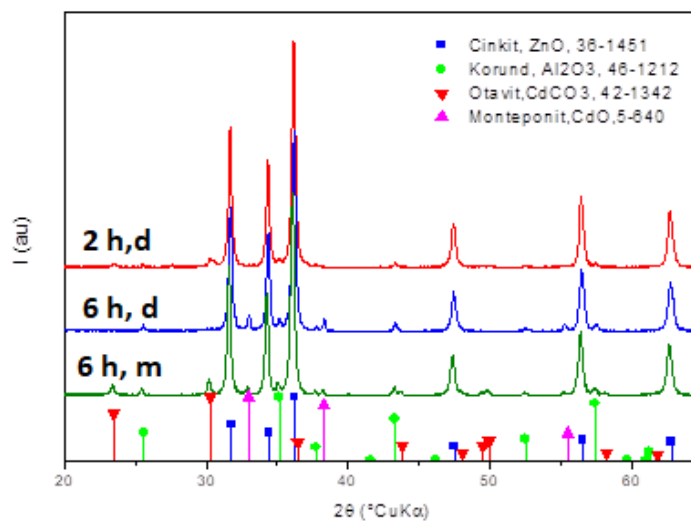


*Slika 18. Difraktogrami ZC5 dobiveni mehanokemijskom sintezom s različitim vremenima mljevenja*

Slika 18 prikazuje difraktogramе dopiranih uzoraka ZnO s 5% Cd dobivene različitim vremenima mljevenja. Crvena krivulja predstavlja uzorak sintetiziran 2 sata u mlinu, zelena krivulja je uzorak sintetiziran 4 sata dok plava krivulja prikazuje uzorak sintetiziran 6 sati. U uzorku mljevenom 2 sata primijećen je manji udio korunda što se i očekivalo obzirom da dužim mljevenjem dolazi do većeg trošenja posude i kugli. Na difraktogramima uzoraka mljevenih dulje vrijeme, osobito 6 h, umjesto difrakcijskih maksimuma otavita ( $\text{CdCO}_3$ ) primjećuju se difrakcijski maksimumi monteponita, CdO (ICDD PDF No. 5-640). Za pretpostaviti je da se CdO pojavljuje se zbog toga što je XRD analiza provedena netom nakon termičke obrade, te nije bilo dovoljno vremena da CdO u reakciji sa zrakom stvori karbonat. Ta pretpostavka je potvrđena ponavljanjem analize mjesec dana kasnije na istom uzorku, prikazano na slici 20 gdje se vidi da je dio monteponita prešao u otavit. Na idućoj slici prikazani su sintetizirani uzorci ZC0, ZC5 (2h), ZC5 (4h) te ZC5 (6h) na kojoj je vidljivo da ovisno o vremenu mljevenja postoji razlika u boji uzoraka. Razlika u boji pripisuje se kadmijevom oksidu koji je crvenkaste boje.

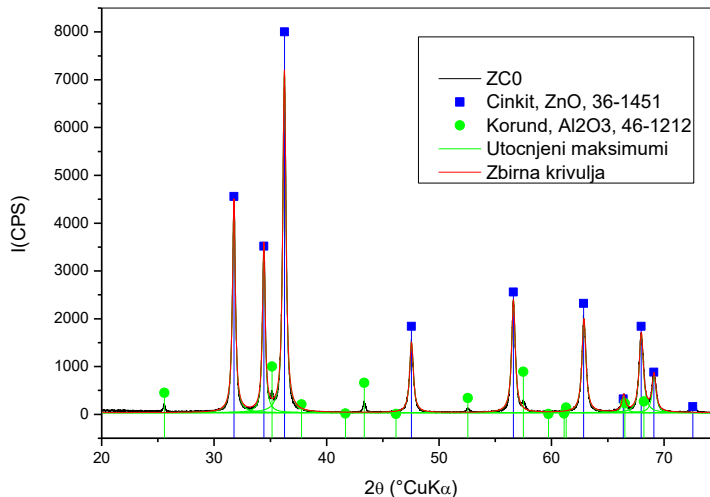


Slika 19. Razlika boja uzoraka ovisno o vremenu sinteze



Slika 20. Difraktogrami uzorka analizirani dan nakon termičke obrade i mjesec dana kasnije





*Slika 21. Difraktogram za nedopirani uzorak s utočnjenim maksimumima za određivanje parametara jedinične ćelije i veličine kristalita*

Podaci o parametrima jedinične ćelije i veličine kristalita dobiveni su obradom difraktograma kao što je prikazano na slici 21, za svaki pojedini uzorak prikazan na slici 17.

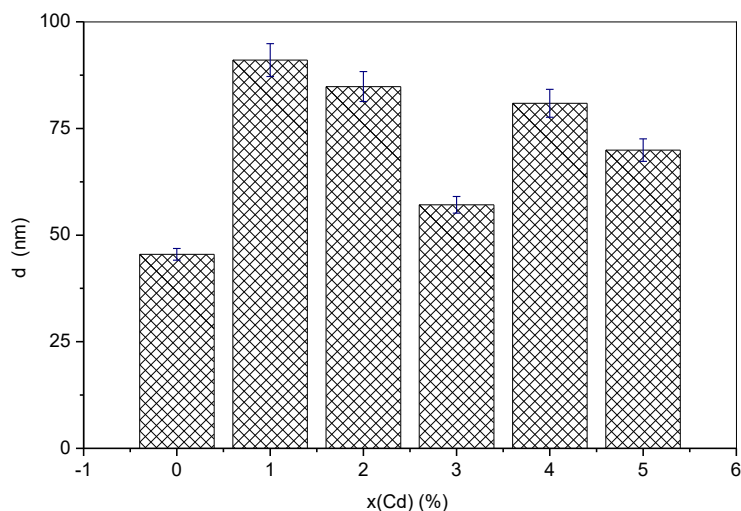
Iz tablice 2 vidljivo je da su parametri jedinične ćelije  $a$  i  $c$  veći za dopirane uzorke u odnosu na nedopirani uzorak. Prema ICDD PDF No. 36-1451 parametri čistog cinkita iznose  $a=3,249$  te  $c=5,2022$ . Izračunati parametri za uzorak ZC0 odgovaraju literaturnim podacima za parametar  $c$  dok je za parametar  $a$  dobivena nešto manja vrijednost od literaturne. U dopiranim uzorcima očekivano je povećanje vrijednosti parametara s obzirom da je radijus kadmijevih iona ( $\text{Cd}^{2+}$ ) veći u odnosu na radijus cinkovih iona ( $\text{Zn}^{2+}$ ). Ionski radijus  $\text{Zn}^{2+}$  u tetraedarskoj koordinaciji iznosi 74 pm dok u istoj koordinaciji radijus  $\text{Cd}^{2+}$  iznosi 97 pm. (34) Doista, uočeno je povećanje oba parametra ćelije za uzorke dopirane s 1% kao i još veće povećanje s 2% kadmija. Međutim, daljnjim povećanjem udjela kadmija ne primjećuje se trend povećanja parametara.

Tablica 2. Dobivene vrijednosti parametara i volumena jedinične ćelije za pojedini uzorak

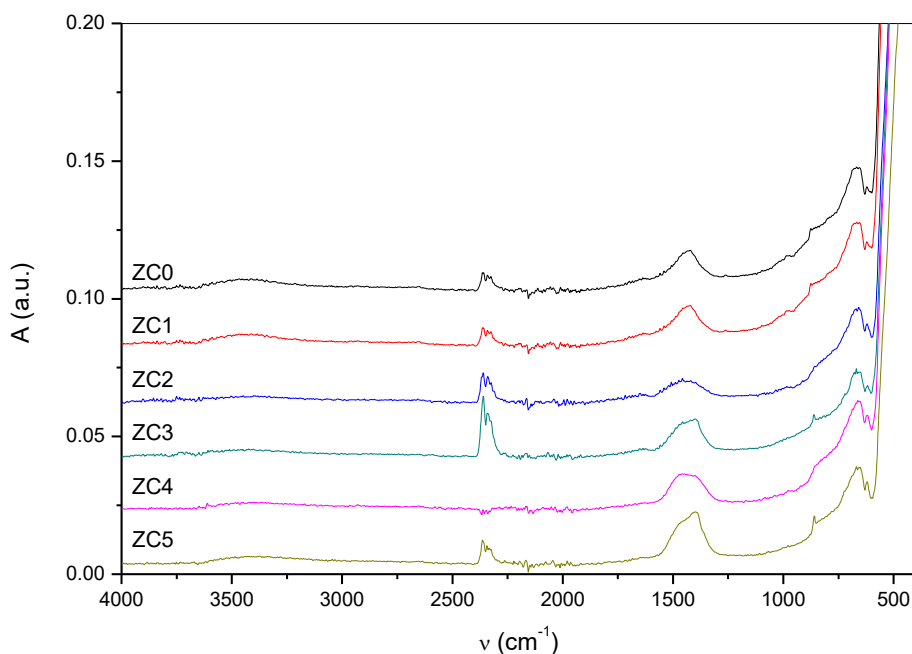
Uzorak	Parametar jedinične ćelije a	Parametar jedinične ćelije c	Volumen jedinične ćelije
<b>ZC0</b>	3,2469	5,2022	47,4965
<b>ZC1</b>	3,2513	5,2077	47,6751
<b>ZC2</b>	3,2535	5,2105	47,7658
<b>ZC3</b>	3,2519	5,2079	47,6939
<b>ZC4</b>	3,25304	5,2100	47,7472
<b>ZC5</b>	3,25364	5,2108	47,7721

Detaljnijim pregledom difraktograma na slici 17 uočava se razlika u širini difrakcijskih maksimuma za dopirane i nedopirani uzorak. Pikovi dopiranih uzoraka nešto su uži u odnosu na nedopirani. Tijekom postupka dopiranja bilo je za očekivati da će se širina pikova povećati obzirom na naprezanje koje se pojavljuje zbog ugradnje dopanta u rešetku kristala. Prema slici 18 difrakcijski maksimumi se ne proširuju već postaju uži što je direktna posljedica povećanja veličine kristalita.

Prosječna veličina ZnO kristalita računata je preko Scherrerove jednadžbe iz širine (101) difrakcijskog maksimuma cinkita na slici 17. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 22, iz kojih se vidi da su u svim uzorcima veličine kristalita manje do 100 nm. Također je uočljivo da se dopiranjem povećava veličina kristalita i to s 48 nm za nedopirani uzorak na 57-91 nm za dopirane. Iako se dopiranjem povećava veličina kristalita, nije uočen trend rasta veličine kristalita s udjelom dopanta.

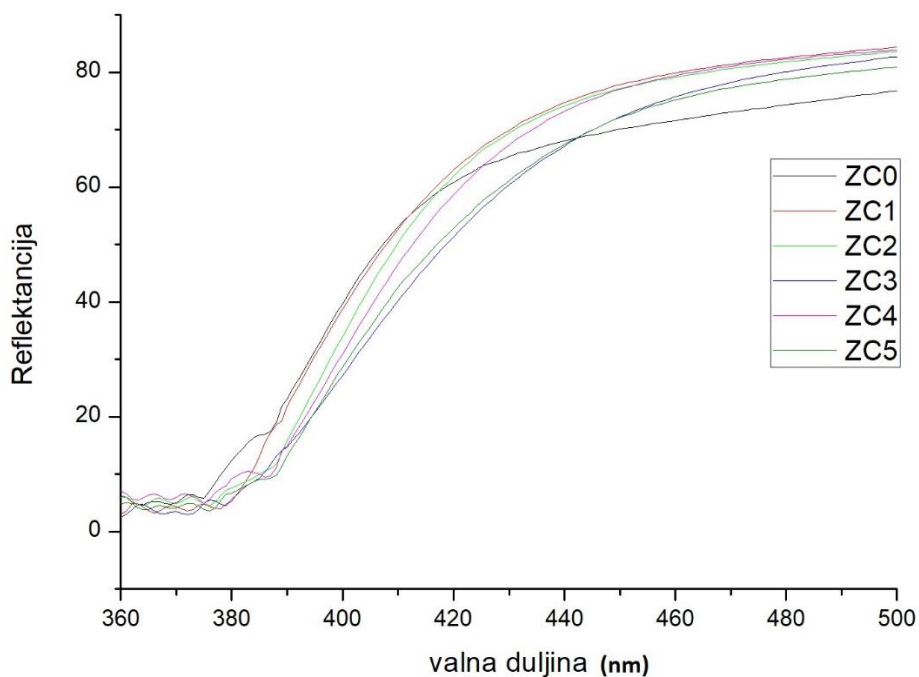


Slika 22. Ovisnost veličine kristalita o udjelu kadmija

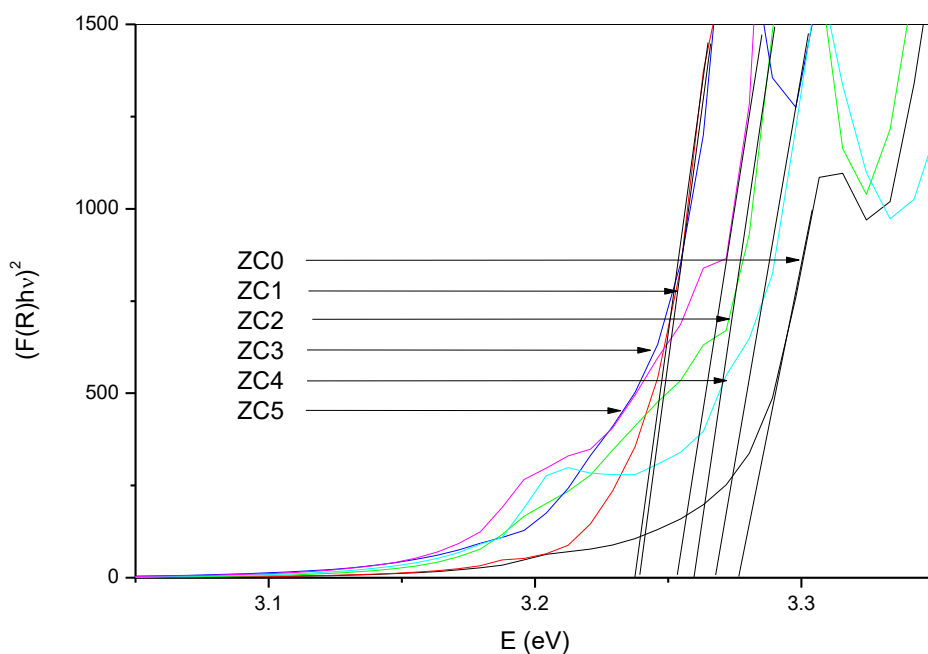


Slika 23. FTIR spektri uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom

Spektri prikazani na slici 24 izmjereni su kako bi se dobilo nešto više informacija o dopiranim uzorcima. Vrpca koja se javlja između 3250 i 3700  $\text{cm}^{-1}$  pripisuje se rasteznoj O-H vezi koja se u uzorku javlja zbog adsorbirane vode na čestice uzorka. (35) Vrpca oko 2300  $\text{cm}^{-1}$  pripisuje se atmosferskom  $\text{CO}_2$ . (36) Kemijski adsorbirana voda na uzorku uzrokuje vrpcu pri 1540  $\text{cm}^{-1}$ . (37) Dodatna vrpca koja se javlja u uzorcima ZC3, ZC4 i ZC5 pri 1350  $\text{cm}^{-1}$  pripisuje se vibraciji karbonatne skupine C-O i C=O. (38) Vrpca oko 640  $\text{cm}^{-1}$  pripisuje se Zn-O rasteznoj vezi. (39)



Slika 24. UV-Vis DRS spektar uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom



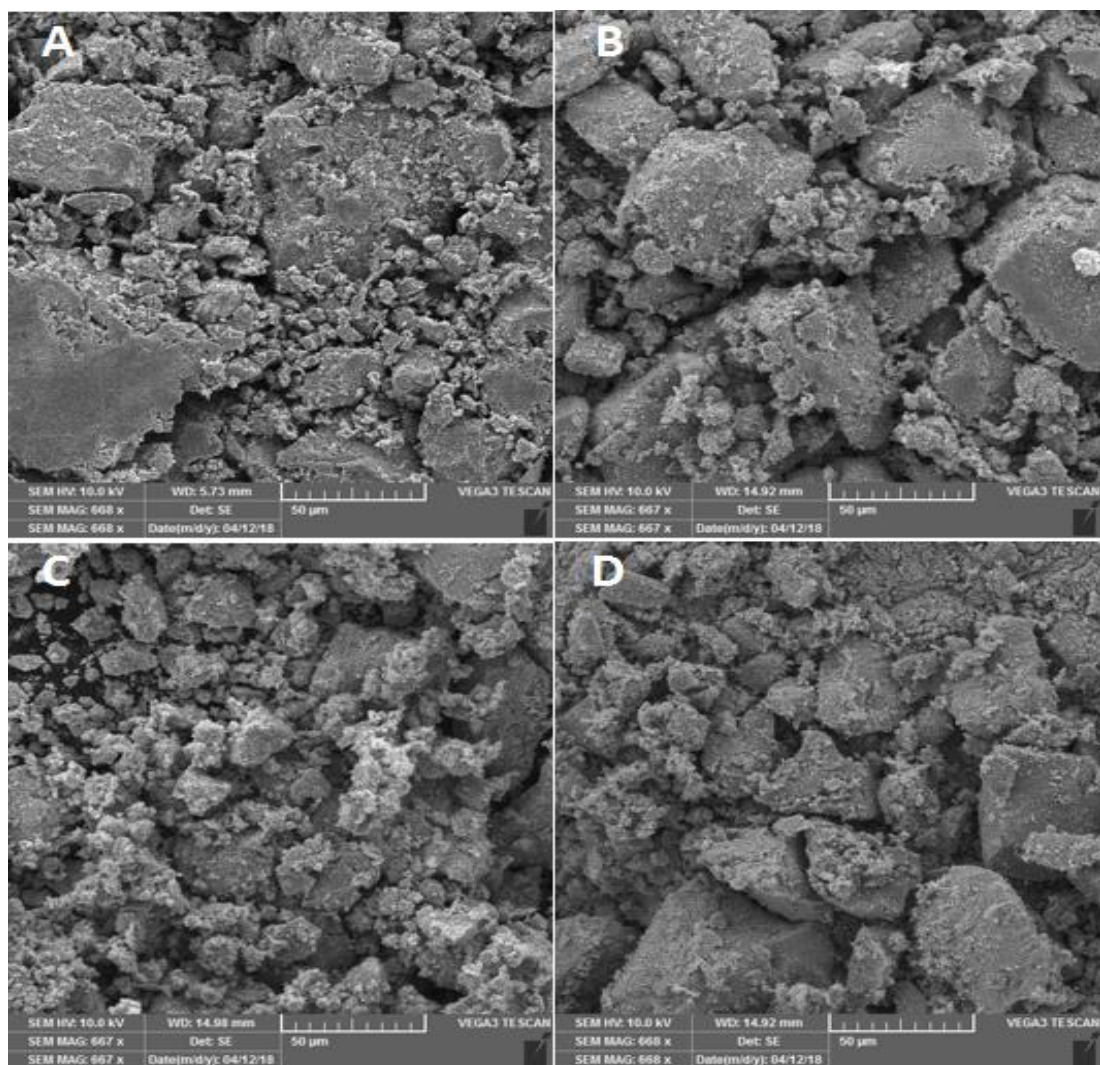
Slika 25. Tauc-ova metoda za dobivanje energije zabranjene zone za sve dobivene uzorke

Slike 24 i 25 prikazuju difuzne refleksijske spektre i Tauc-ovu metodu za određivanje  $E_g$ . Polazeći od slike 25 određene su energije zabranjene zone direktnog prijelaza elektrona za poluvodič  $Zn_{1-x}Cd_xO$ . Određene energije prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Određene energije  $E_g$  za uzorke dobivene mehanokemijskom sintezom

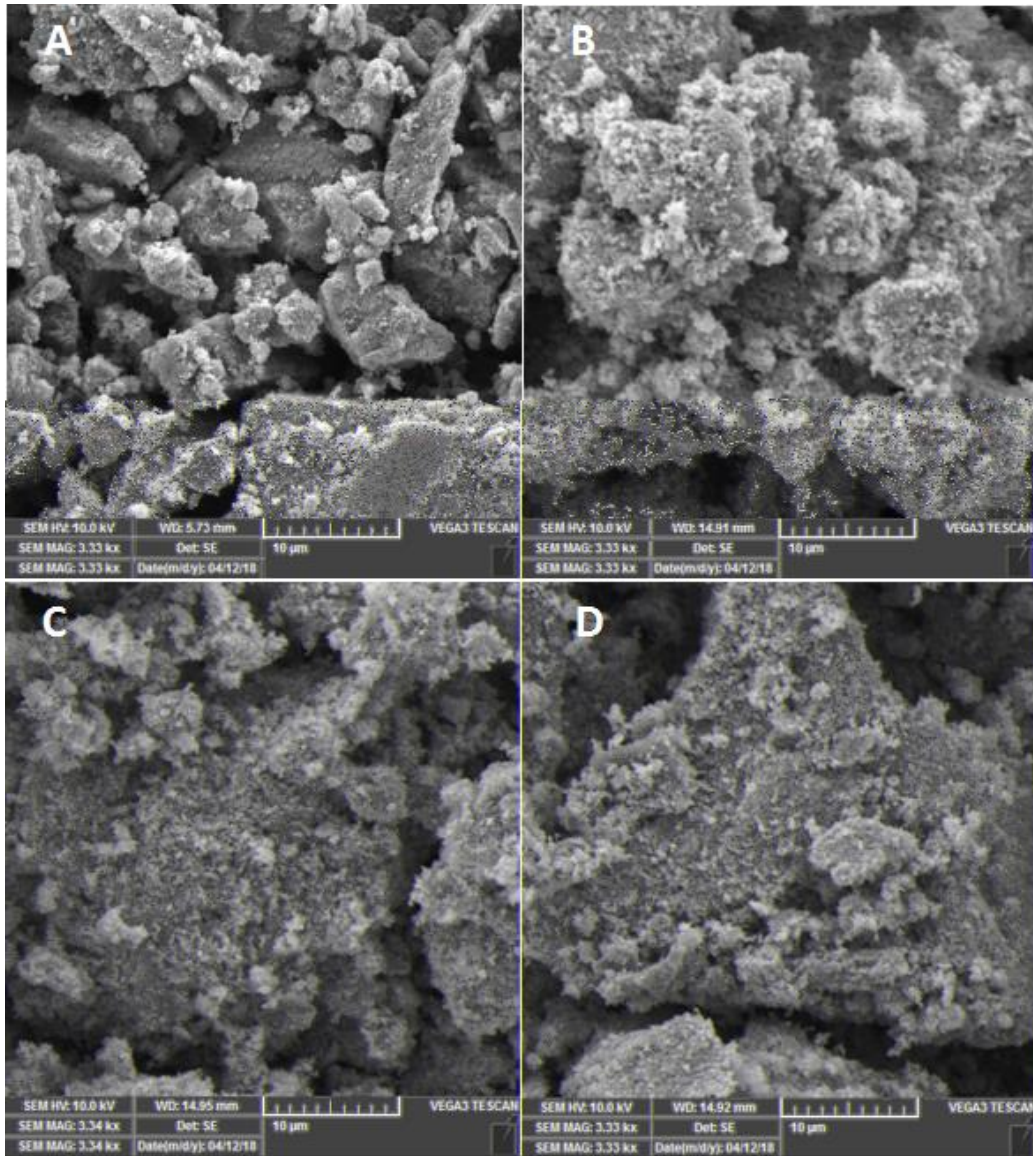
Uzorak	Energija zabranjene zone (eV)
<b>ZC0</b>	3.28
<b>ZC1</b>	3.23
<b>ZC2</b>	3.27
<b>ZC3</b>	3.25
<b>ZC4</b>	3.26
<b>ZC5</b>	3.23

Dobivena vrijednost energije zabranjene zone nedopiranog uzorka dobivenog mehanokemijskom sintezom blizu je literaturne vrijednosti od 3.37 eV. (40) Ovisno o metodi sinteze moguća su odstupanja u vrijednosti  $E_g$ , pa tako ona može biti od 3.2 do 3.4 eV. (41) Dopirani uzorci imaju nešto manju energiju zabranjene zone što je bilo za očekivati obzirom da je  $E_g$  CdO manja od ZnO. Međutim, vidljivo je da dodatkom većeg postotka kadmija nema promjene  $E_g$  nego su energije za ove uzorke približno jednake. Također je vidljivo da smanjenje  $E_g$  u odnosu na nedopirani uzorak nije posebno veliko pa iako to omogućava nešto brže stvaranje elektrona i šupljina, nije za očekivati značajno veću fotokatalitičku aktivnost dopiranih uzoraka u odnosu na nedopirani.



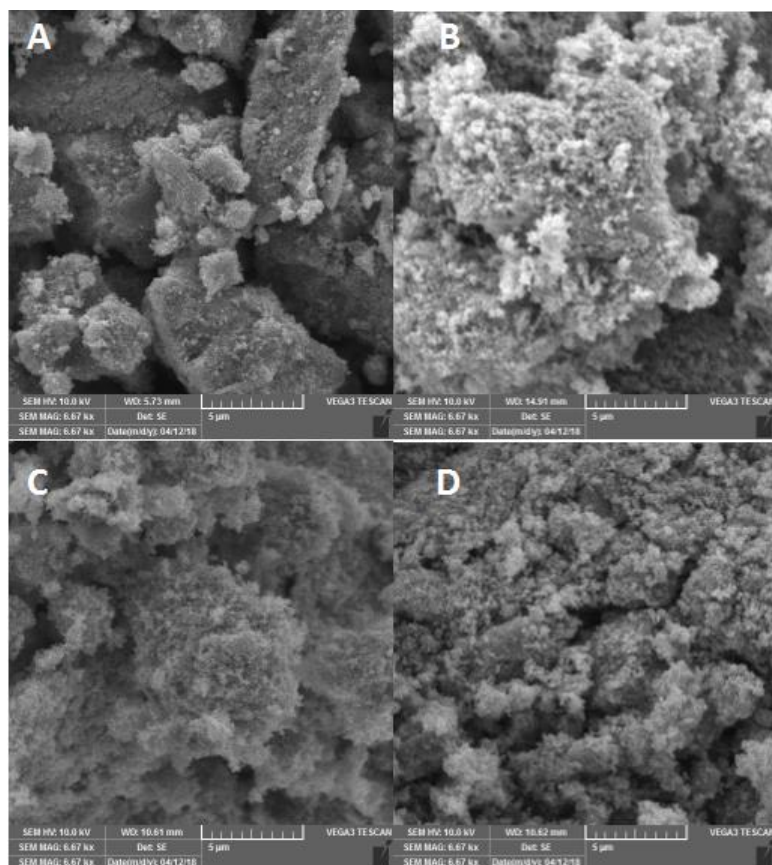
*Slika 26. Uzorci ZC0 (A), ZC2 (B), ZC3 (C) i ZC5 (D) snimljeni SEM-om pod povećanjem 1000x*

Na slici 26 prikazane su mikrografije dopiranih i nedopiranog uzorka snimljeni SEM-om pri povećanju od 668  $\times$ . Svi uzorci, kako dopirani tako i nedopirani pokazuju aglomerirane čestice. Primjećuje se da čestice dopiranih uzoraka imaju ujednačeniju veličinu čestica u odnosu na nedopirani uzorak.

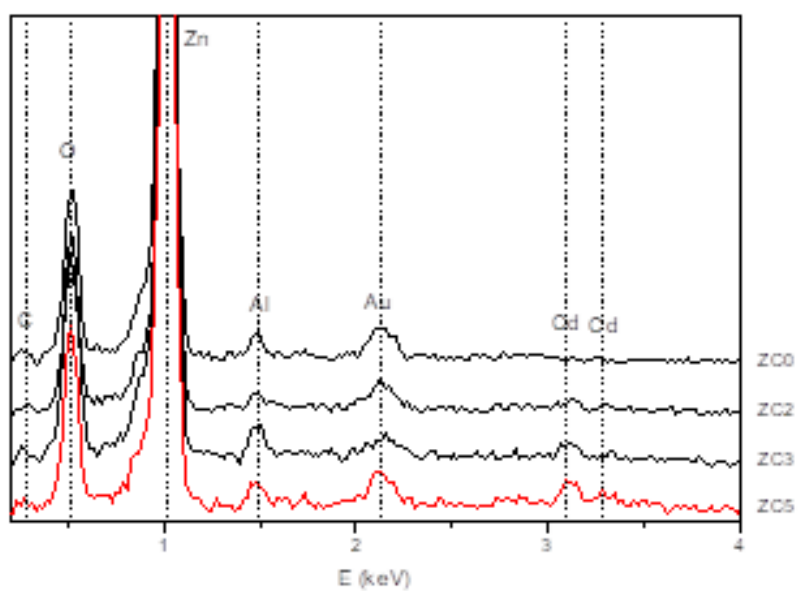


*Slika 27. Uzorci ZC0 (A), ZC2 (B), ZC3 (C) i ZC5 (D) snimljeni SEM-om pod povećanjem 5000x*

Na slici 27 prikazani su mikrografi dopiranih i nedopiranog uzorka snimljeni SEM-om pri povećanju od  $3330 \times$  a na slici 28 pri povećanju od  $6670 \times$ . Primjećuje se da su aglomerati u nedopiranom uzorku manji nego u dopiranim uzoracima, te da dopirani uzorak ZC2 (slika B) ima nešto manje aglomerate u odnosu na dopirane uzorke ZC3 i ZC5.



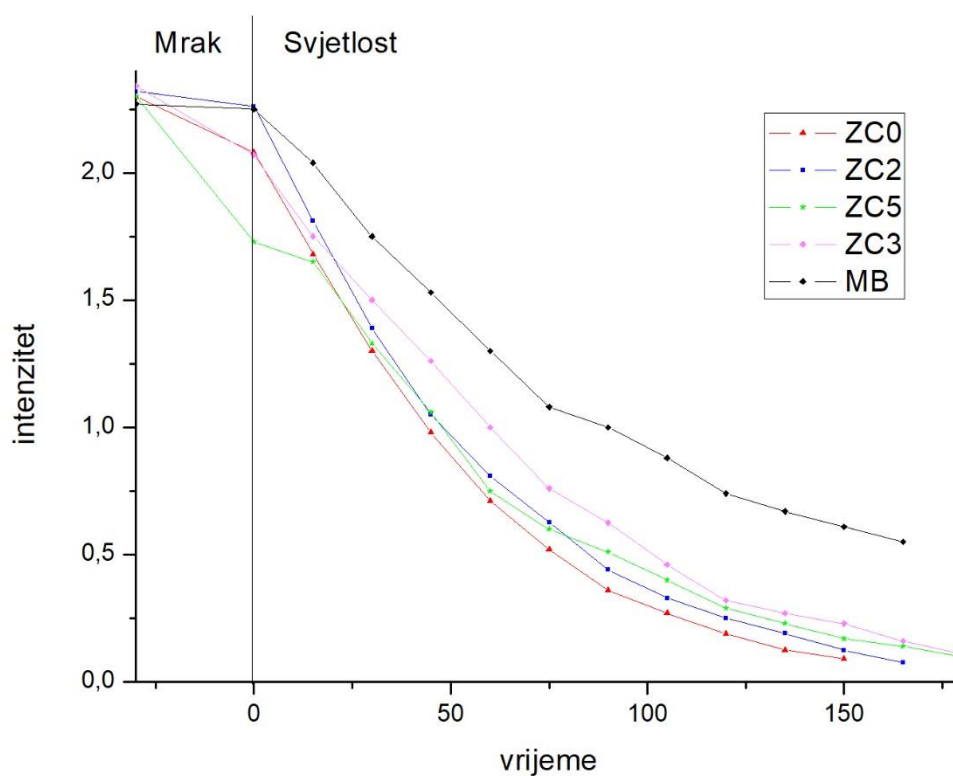
Slika 28. Uzorci ZC0 (A), ZC2 (B), ZC3 (C) i ZC5 (D) snimljeni SEM-om pod povećanjem 10 000x



Slika 29. EDS spektar uzoraka ZC0, ZC2, ZC3 i ZC5



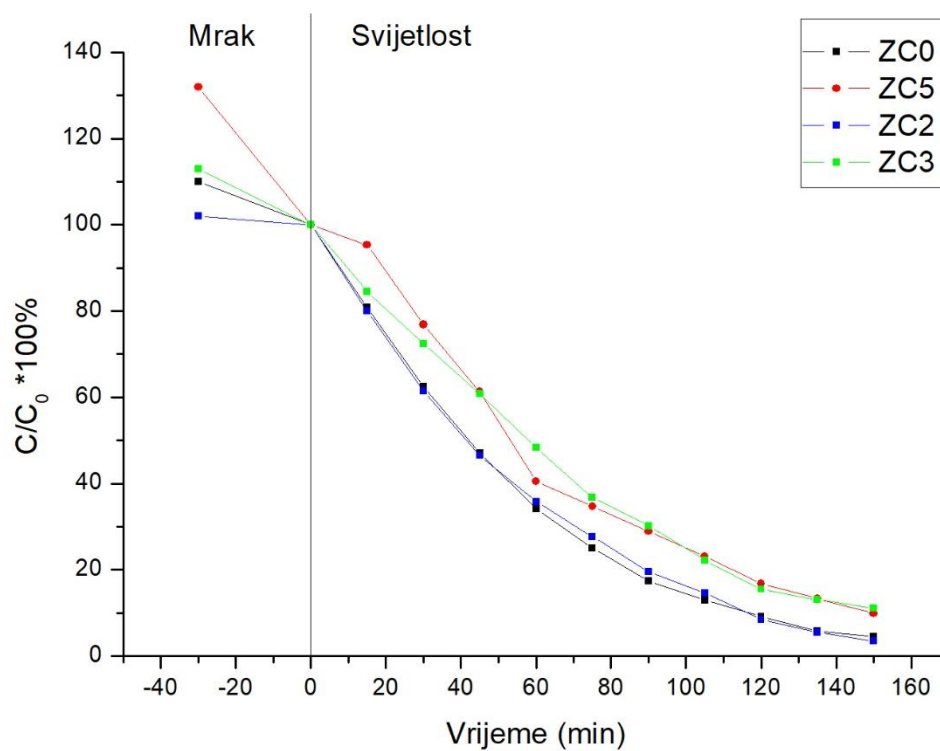
EDS analiza potvrdila je prisutnost kadmija u dopiranim uzorcima. Prisutnosti cinka, aluminijsa, kisika i kadmija bila je očekivana na temelju nominalnog sastava uzorka, dok je prisutnost ugljika i zlata nevezana za sastav uzorka. Ugljik se javlja zbog dvostruko ljepljive ugljične trake kojom se uzorak veže za nosač, a zlato se javlja zbog napanjanja uzorka kako bi se uzorak učinio vodljivim. Kvalitativna analiza pokazala je da je udio kadmija za ZC2 2,4 %, ZC3 2,8 % te za ZC5 3,4 %. Rezultat odgovaraju očekivanjima budući da se povećanjem nominalnog udjela kadmija u uzorku povećava i udio dokazan EDS analizom. Odstupanja u količini kadmija su unutar intervala pogreške mjerenja.



Slika 30. Ovisnost apsorbancije pri 664 nm uzorka metilenskog plavila u prisutnosti katalizatora o vremenu



Slika 31. Obezbojenje uzoraka tijekom fotokatalize



Slika 32. Ovisnost omjera trenutne i početne koncentracije metilenskog plavila o vremenu

Na slici 31 prikazana je ovisnost apsorbancije MB pri 664 nm u prisutnosti nedopiranog i dopiranih uzoraka o vremenu. Budući da je razgradnja praćena obezbojenjem otopine napredak procesa, kao i činjenica da prisutnost katalizatora ubrzava reakciju razgradnje jasno je vidljiva na slici 30. Međutim, u usporedbi dopiranih uzoraka s nedopiranim ne primjećuje se značajna razlika u brzini razgradnje. Gotovo 85% metilenskog plavila razgradi se u 150 minuta uz prisutnost katalizatora. Na slici 32 prikazana je fotokatalitička aktivnost katalizatora računanjem koncentracije otopine nakon različitog vremena izlagana UV zračenju. Rezultati su pokazali da nema značajne razlike između dopiranih i nedopiranog uzorka. Uzorci ZC3 i ZC5 čak pokazuju nešto slabiju fotokatalitičku aktivnost što je vjerojatno posljedica prisutnosti drugih kristalnih faza osim cinkita.

Iako je u literaturi navedeno da dopiranje ZnO kadmijem povećava njegovu fotokatalitičku aktivnost, (3) (42) ovim istraživanjem to nije potvrđeno.. Najvjerojatniji je tome razlog premali udio kadmija koji je moguće ugraditi u kristalnu rešetku mehanokemijskom sintezom.

## VII. Zaključak

Mehanokemijskom sintezom uz uvjete korištene u ovom istraživanju u kristalnu rešetku cinkita nije moguće ugraditi više od 2% kadmija. Uz prisutnost većeg udjela kadmija u uzorku se pojavljuju kadmijev oksid ili karbonat. Veći udio kadmija u kristalnoj rešetci cinkita ne može se postići niti produženjem intervala mljevenja. Limit ugradnje kadmija potvrđen je i izračunavanjem parametara jedinične ćelije cinkita. U odnosu na nedopirani uzorak zapaženo je povećanje parametara jedinične ćelije u uzorcima dopiranim s 1 i 2 % kadmija. Međutim, daljnje povećanje udjela kadmija nije dovelo do daljnjeg povećanja parametara jedinične ćelije. Utvrđeno je da dopiranje dovodi do povećanja veličine kristalita ali bez jasnog trenda. Razlika u širini zabranjene zone u dopiranim uzorcima u odnosu na nedopirani ali i međusobno bila je unutar greške mjerenja. Nisu utvrđene niti značajnije razlike u morfologiji a EDS analiza potvrdila je prisutnost kadmija u dopiranim uzorcima.. Dopirani uzorci su pokazali fotokatalitičku aktivnost no ništa veću od nedopiranog uzorka.

## VIII. Literatura

1. M. Vaseem, A. Umar, Y. Hahn; ZnO nanoparticles: Growth, Properties and Applications; Metal Oxide Nanostructures and their Applications Vol 5 (2010); str. 1-36
2. A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski; Zinc Oxide – from synthesis to application: A Review; Materials (2014); str. 283-2881
3. D. Zhang, F. Zeng; Visible light-activated cadmium-doped ZnO nanostructured photocatalyst for the treatment of methylene blue dye; Material Sci. vol 47 (2012); str. 2155-2161
4. H.M. Yang, X.C. Zhang, A.D. Tang, W.Q. Ao; Formation of zinc oxide nanoparticles by mechanochemical reaction; Materials Sci. and Teh. Vol 20 (2004); str. 1493-1495
5. S. Lučić-Blagojević; Polimerni nanokompoziti predavanja; Nanopunila (2017) WEB: [https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Polimerni\\_nanokompoziti\\_-\\_II%5B2%5D.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Polimerni_nanokompoziti_-_II%5B2%5D.pdf).
6. Poluvidiči WEB: <http://www.fpz.unizg.hr/ztos/EE/Elektro5.pdf>
7. M. Tkalčević; Određivanje energije zabranjene zone Taucovom metodom; Završni rad (2016)
8. C. Xu, S. De, A.M. Balu, M- Ojedad, R. Luque; Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications; Chem. Commun. Vol 51 (2015); str. 6698-6713
9. Photocatalysis WEB: <https://www.nature.com/subjects/photocatalysis>
10. F. Gršković; Fotokatalitičke reakcije; WEB: [http://www.pbf.unizg.hr/zavodi/zavod\\_za\\_kemiju\\_i\\_biokemiju/laboratorij\\_za\\_fizikalnu\\_kemiju\\_i\\_koroziju/odabrana\\_poglavlja\\_zelene\\_kemije/nastavni\\_materijali/studentski\\_seminari/2007\\_2008](http://www.pbf.unizg.hr/zavodi/zavod_za_kemiju_i_biokemiju/laboratorij_za_fizikalnu_kemiju_i_koroziju/odabrana_poglavlja_zelene_kemije/nastavni_materijali/studentski_seminari/2007_2008)
11. Cink; WEB: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zn/index.html>
12. E. Generalić; Cink; WEB: <https://www.periodni.com/hr/zn.html>
13. Z.L. Wang; Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications; Institute of Physics publishing (2004); str. 829-858
14. Weiwei Qin, Tao Li, Yutong Li, Junwen Qiu, Xianjun Ma, Xiaoqiang Chen; A high power ZnO thin film piezoelectric generator; Elsevier vol 364 (2016); str. 670-675

15. S. Salvi, P. Lokhande, H. Mujawar; Photodegradation of Rhodamine 6G dye by Cd, Sr doped ZnO Photocatalyst, Synthesized by Mechanochemical Method; Advances in Intelligent Systems Research vol 137 (2017); str. 48-53
16. Cadmium; WEB: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm>
17. Kadmij; WEB: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cd/spojevi.html>
18. Oxford University; Dictionary of chemistry (2016)
19. T. Singh, D.K. Padaya, R. Singh; Synthesis of cadmium oxide doped ZnO nanostructures using electrochemical deposition; Elsevier vol 509 (2011); str. 5095-5098
20. X-Ray diffraction; WEB: <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis/>
21. Optička rešetka;  
WEB: [http://katedre.mefos.hr/bmsmi/images/praktikum/MED/10Opticka\\_resetka.pdf](http://katedre.mefos.hr/bmsmi/images/praktikum/MED/10Opticka_resetka.pdf)
22. Bragg's law; WEB: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html>
23. Bragg's law and diffraction;  
WEB: <http://skuld.bmsc.washington.edu/~merritt/bc530/bragg/>
24. Spektroskopske metode;  
WEB: <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-4%20Spektroskopske%20metode.pdf>
25. Introduction to Energy Dispersive X-Ray Spectrometry;  
WEB: <https://cfamm.ucr.edu/documents/eds-intro.pdf>
26. FTIR Basic; WEB: <https://www.thermofisher.com/hr/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>
27. R. Slota, M.A. Broda, G. Dyrda, K. Ejsmont, G. Mele; Structural and Molecular Characterization of meso-Substituted Zink Porphyrins: a DFT supported study; Molecules (2011); str. 1420-3049
28. P. Kubelka; New contributions to the optics intensely light scattering materials; J. Opt. Soc. Am. Vol 44 (1948); str. 330-335
29. V. Džimbeg-Malčić, Ž. Barbarić-Mikočević, K. Itrić; Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (I); Tehnički vjesnik 18.1 (2011): 117-124
30. T.J. Holland, S.A.T. Redfern; Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics; Mineralogical Magazine (1997); str. 65-77

31. H.P. Klug, L.E. Alexander; X-Ray Diffraction procedures; John Wiley & Sons Inc. Second edition (1974)
32. R. Lopez, R. Gomez; Bang-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study; Journal of Sol-Gel Sci. and Teh. Vol 61 (2012); 1-7
33. T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, T. Prakash, D. Sathyaraj, N. Donato, S. Licoccia, M. Latino, A. Stassi, G. Neri; CdO-based nanostructures as novel CO<sub>2</sub> gas sensors; Nanotechnology vol 22 (2011); str. 1-8
34. Y.S. Wang, P.J. Thomas, P. O'Brien; Optical properties of ZnO Nanocrystals Doped with Cd, Mg, Mn, and Fe Ions; Phys. Chem. B vol 110 (2006); 21412-21415
35. H. Kumar, R. Rani; Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route; International Letters of Chemistry, Phys. And Astronomy. Vol 19 (2013); str. 26-36
36. L. Pitta Bauermann, J. Bill, F. Aldinger; Bio-friendly synthesis of ZnO nanoparticles in Aqueous Solution at Near-Neutral pH and Low Temperature; Phys. Chem vol 110 (2006); str. 5182-5185
37. C.C. Vidyasagar, Y. Arthoba Naik, R. Viswanatha, T.G. Venkatesh; Optical properties of Dye-Sensitized film based on Cd-ZnO nanoparticles; Nanosci. And Nanotech. (2012); str. 18-23
38. C.P. Rezende, J.B. da Silva, N.D.S. Mohallem; Influence of Drying on the Characteristics of Zinc Oxide Nanoparticles; Brazillian Journal of Physics vol 39 (2009); str. 248-251
39. M.I. Khail, M.M. Al-Qunaibit, A.M. Al-Zahem, J.P. Labis; Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of curcumin zinc complex; Arabian Journal of Chemistry vol 7 (2012); str. 1178-1184
40. A. Janottin, C.G. Van de Walle; Fundamentals of Zinc oxide as a Semiconductor; Rep. Prog. Phys. Vol 72 (2009); str. 1-29
41. S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel; Characterization of cadmium doped zinc oxide (Cd : ZnO) thin films prepare by spray pyrolysis method; Journal Phys. D: Applied Physics vol 41 (2008); str. 1-7
42. Y.J. Zhai, J.H. Li, X. Fang, X.Y. Chen, F. Fang, X.Y. Chu, Z.P. Wei, X.H. Wang; Preparation of cadmium-doped zinc oxide nanoflowers with enhanced photocatalytic activity; Materials Sci. in Semiconductor Processing vol 26 (2014); str. 225-230