

Priprava ZnO nanočestica sol-gel postupkom

Kifer, Lorena

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:164318>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENE KEMIJE

Lorena Kifer

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 12. rujna 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENE KEMIJE

Lorena Kifer

PRIPRAVA ZnO NANOČESTICA SOL-GEL POSTUPKOM

Preparation of ZnO nanoparticles by using sol-gel process

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada : izv.prof.dr.sc. Jelena Macan

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

dr.sc. Anamarija Rogina, poslijedoktorand

dr.sc Ivana Grčić, znanstveni suradnik

Zagreb, 12. rujna 2016.

Iskreno zahvaljujem mentorici, izv.prof.dr.sc. Jeleni Macan na iskazanom velikom trudu i interesu za rad na ovoj temi i na prijedlogu iste. Osim toga, zahvaljujem na svom prenesenom znanju, podršci i smjericama.

Veliko hvala mojoj obitelji, a osobito roditeljima koji su mi omogućili pohađanje ovog studija i koji su mi uvijek nesebična podrška. Hvala svim mojim prijateljima i kolegama na koje mogu računati u svakom trenutku.

SAŽETAK:

Iz literature je poznato da listići cinkova oksida imaju dobru katalitičku aktivnost. Stoga je u ovom radu teorijski obrađena primjena ZnO nanočestica za katalizu te različite metode pripreme ZnO nanočestica.

Cilj eksperimentalnog dijela rada bio je dobiti različite oblike morfologije ZnO na staklenoj pločici. Izlaganjem pločice stabilnoj otopini cinkova acetata dihidrata u metanolu dobiveni su slojevi listićave strukture, za koje je infracrvena spektroskopija pokazala da su vjerojatno miješani cinkov acetat-hidroksid. Kalciniranjem tih slojeva kristalizira ZnO, dok je listićava morfologija zadržana. Također su izvlačene prevlake iz iste otopine na staklenu pločicu i ispitivan je utjecaj broja slojeva na morfologiju. Morfologija tako dobivenih slojeva nije ovisila o konačnoj debljini prevlake i pokazala je finu kristalnu strukturu nakon kalciniranja na 500 °C.

Ključne riječi: ZnO nanočestice, prevlake, morfologija, FTIR, XRD

ABSTRACT:

From the literature it is known that zinc oxide flakes have a good catalytic activity. Therefore, the application of ZnO nanoparticles for catalysis as well as various preparation methods of ZnO nanoparticles are theoretically analyzed in this paper.

The goal of the experimental part of this paper was to get various morphologies of ZnO on a glass plate. By exposing the plate to a stable solution of zinc acetate dihydrate in methanol, layers of leaf-like structure were made, for which the infrared spectroscopy showed that they are probably mixed zinc acetate-hydroxide. By calcinating these layers crystallize into ZnO, while the leaf-like morphology is preserved. Also, coatings were drawn from the same solution on a glass plate and the impact of the number of layers on the morphology was examined. The morphology of thus obtained layers was not dependent on the thickness of the final coating, and showed a fine crystal structure after calcination at 500 °C.

Keywords: ZnO nanoparticles, coatings, morphology, FTIR, XRD

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Cinkov oksid.....	2
2.1.1. Karakterizacija ZnO nanočestica.....	4
2.2. Morfologija ZnO nanočestica	7
2.3. Katalitička aktivnost	11
2.4. Sol-gel postupak	13
2.4.1. Nanošenje prevlaka sol-gel postupkom ¹⁰	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Materijali	16
3.2. Rast ZnO struktura na staklu	16
3.3. Izvlačenje prevlaka cinkova oksida na predmetnim stakalcima.....	18
3.4. Karakterizacija ZnO prevlaka.....	19
4. REZULTATI I RASPRAVA	20
4.1. Morfologija ZnO slojeva; rezultati SEM i EDS analize	20
4.2. Rezultati FTIR i XRD analize	28
5. ZAKLJUČAK	30
6. LITERATURA	31
7. ŽIVOTOPIS	33

1. UVOD

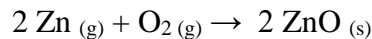
Zahvaljujući iznimnim električnim i optičkim svojstvima, primjena cinkova oksida je prilično široka. Tako se cinkov oksid često koristi za izradu solarnih ćelija, u kemijskim senzorima te kao antibakterijsko i antikorozivno sredstvo. Njegova primjena ovisi o njegovoj morfologiji.

Različitim postupcima moguće je dobiti različite morfologije cinkova oksida. Cinkov oksid najčešće dolazi u obliku nanožica, nanopupoljaka, nanopojaseva, nanocijevi, nanovlakana, nanoštapića, itd. Za katalitičku primjenu, najpogodnije morfologije cinkova oksida jesu gnjezdasta i listićava, koje smo dobili u ovom radu. Takve morfologije moguće je dobiti elektrokemijskom depozicijom odnosno taloženjem iz otopine te samostalnim rastom.

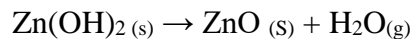
2. OPĆI DIO

2.1. Cinkov oksid

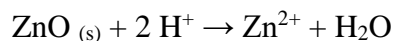
Cinkov oksid, ZnO, lako nastaje izgaranjem cinkove pare u struji zraka:



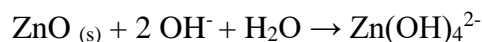
Može se dobiti i zagrijavanjem nitrata, karbonata ili hidroksida:



Cinkov oksid je pri običnoj temperaturi bijeli prah i upotrebljava se kao uljana boja (cinkovo bjelilo), ali mu svojstva uvelike ovise o metodi dobivanja. Cinkov oksid je kovalentan spoj sa strukturom vurcita. U vodi je netopljiv, ali se otapa u kiselinama i lužinama. Prema tome ima amfoteran karakter.¹ Otapanjem u kiselinama nastaju odgovarajuće cinkove soli:



a otapanjem u lužinama nastaju različiti hidroksicinkat-ioni:



Cinkov oksid posjeduje razmjerno široku zabranjenu vrpcu (3,37 eV) i ima veliku slobodnu energiju vezanja (60 meV) što znači da lako reagira s većinom elemenata i kemijskih spojeva. Kao što je slučaj kod većine spojeva elemenata druge i šeste skupine, veza u ZnO je uglavnom ionska, što objašnjava njegovu piezoelektričnost. Piezoelektrični efekt (grč. *piezo* - gurati) je pojava stvaranja vezanih električnih naboja na površini nekih čvrstih tvari prilikom njihove mehaničke deformacije.² Pri tome je jedna strana kristala nabijena pozitivno, a druga negativno, kao kod Zn – O veze zbog čije polarizacije cink nosi pozitivan, a kisik negativan električni naboj.

Cinkov oksid igra važnu ulogu u industriji zbog svojih posebnih karakteristika, kao što su antikorozivno i antibakterijsko djelovanje te niska provodnost elektrona i izvrsna toplinska otpornost. Nije toksičan te je izuzetno važan i često korišten oksid u laboratorijskoj primjeni. Jedan je od interesantnijih poluvodiča zbog izvrsnih električnih i optičkih svojstava.

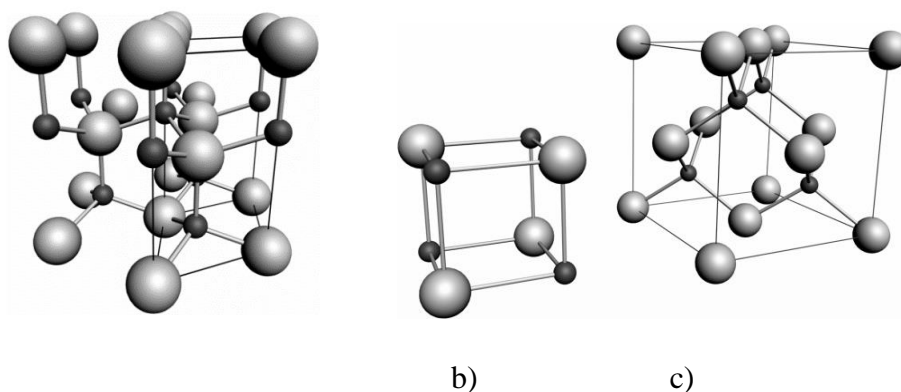
Posebnost nanočestica cinkova oksida jest morfološka raznolikost koja tvori osnovu njihove raznolike uporabe. Tradicionalno se koristi kao bijeli pigment (tzv. „cinkovo bjelilo“) i kao punilo za gume u proizvodnji automobilskih guma. Potencijalnu uporabu ima u pretvaranju solarne energije, kemijskim sensorima, prozirnim prevlakama, svjetlosnoj fotokatalizi, itd. Također, koristi se u građevinskoj industriji, industriji stakla, u proizvodnji sapuna, u medicini za izradu flastera i depilatora. Koristi se u farmaciji u obliku praška kao temelj za proizvodnju pudera, krema, masti i pasta koji prvotno služe pri liječenju rana i kožnih bolesti. Uporaba je određena veličinom i raspodjelom veličina čestica.

Nanočestice cinkova oksida pripremaju se raznim metodama: hidrotermalno, elektrokemijski, toplinskim raspadom, nanošenjem iz parne faze, metodom termalne dekompozicije, taloženjem para kemikalija, izravnim taloženjem i sol-gel metodom. Procesi koje koristimo za dobivanje cinkova oksida imaju veliki utjecaj na svojstva oksida, a time i na njegovu prikladnost za različite primjene.^{3,4}

Cinkov oksid kristalizira u tri forme:

- heksagonska vurcitna struktura
- kubična struktura kamene soli
- kubična sfaleritna struktura.

Pri sobnoj temperaturi i tlaku cinkov oksid kristalizira u heksagonskoj vurcitnoj strukturi, slika 1.a). Kubična sfaleritna struktura, prikazana na slici 1.c), stabilna je samo pri rastu na kubičnim podlogama, dok je struktura kamene soli (NaCl) stabilna samo pri visokim tlakovima (~ 10 GPa), a prikazana je na slici 1.b).⁵

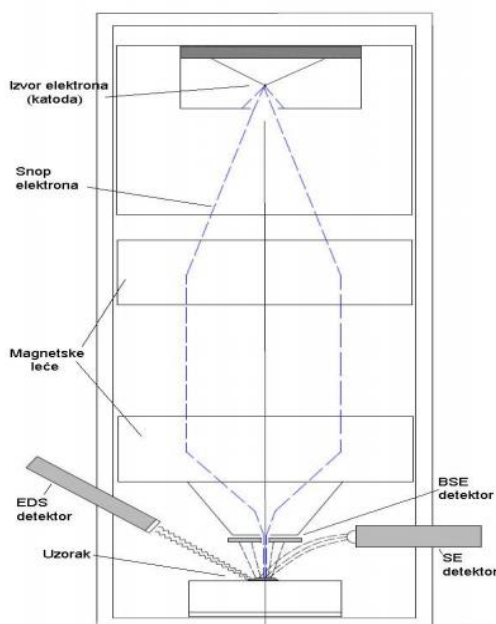


Slika 1. Kristalne strukture ZnO: a) heksagonska vurcitna struktura, b) kubična struktura kamene soli (NaCl) i c) kubična sfaleritna struktura.⁵

2.1.1. Karakterizacija ZnO nanočestica

Morfologija i veličina nanočestica analizira se transmisijskim i pretražnim elektronskom mikroskopom. Rendgenskom difrakcijom određuje se kristalna struktura nanočestica cinkova oksida, a veličina kristalita cinkova oksida procjenjuje se iz širine difrakcijskih maksimuma, koristeći Debye-Scherrerovu jednadžbu. Čistoću procjenjujemo metodom energetske disperzivne spektroskopije (EDS).

Kod pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) na uzorak se projicira uzak snop elektrona koji se pomiče po njegovoj površini. Prilikom sruca uzorka s upadnim elektronskim snopom može doći do raspršivanja elektrona na uzorku (povratno raspršenih elektrona, BSE) ili stvaranja tzv. sekundarnih elektrona (SE). Ovi raspršeni i sekundarni elektroni se zatim sakupljaju i detektiraju pomoću posebnog elektroničkog uređaja. Upravo su sekundarni elektroni niske energije, koji se emitiraju s površine uzorka, osnovni izvor slike kod pretražnog elektronskog mikroskopa. Pri tome svakom pretraženom dijelu uzorka odgovara jedna točka na ekranu; što veći broj elektrona uređaj detektira, točka je svjetlija. Kako snop elektrona prelazi preko uzorka, na ekranu se stvara slika predmeta sastavljena od mnoštva točaka. Pretražni elektronski mikroskopi koriste se za istraživanje površina te stvaraju detaljnu i realističnu trodimenzionalnu sliku površine objekta koji promatramo.⁶



Slika 2. Shema osnovnih elemenata SEM-a⁷

Uz elektronski mikroskop često se veže i energetska disperzivna spektroskopija (EDS). Prilikom udara snopa elektrona na uzorak dolazi do emisije karakterističnog rendgenskog

zračenja. Pomoću emitiranih rendgenskih zraka može se analizirati kemijski sastav uzorka tj. spektar elemenata u nekoj točki ili po liniji na površini uzorka, ili se može analizirati kemijski sastav jednog dijela površine.⁸

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) ima brojne primjene u istraživanju materijala pa tako i nano-materijala. U prvom redu koristi se za određivanje kristalne strukture materijala te kvalitativnu i kvantitativnu analizu, potom za određivanja parametara elementarne ćelije, mjerenja veličine kristalita, otkrivanja defekata u strukturi te njihove prirode broja i raspodjele, utvrđivanja prisutnosti onečišćenja, određivanja faznih dijagrama, faznih prijelaza, čvrstih otopina, itd. Pri ozračivanju materijala rendgenskim zračenjem dolazi do više pojava. Pojava od najveće važnosti je difrakcija rendgenskih zraka. Do difrakcije dolazi budući da rendgenske zrake koje padnu na atom pobuđuju elektrone na osciliranje i oni postaju izvor elektromagnetskih zraka koje emitiraju u svim pravcima. Ovisnost širine difrakcijskog maksimuma o veličini kristalita definirana je Scherrerovom jednadžbom:

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

gdje je:

L - veličina kristalita (nm)

θ - Braggov kut pri kojem se pojavio difrakcijski maksimum ($^{\circ}\theta$)

λ - valna dužina rendgenskog zračenja (nm)

K - konstanta koja ovisi o kristalnom sustavu, a poprima vrijednost između 0,85 i 0,99

B - širina na pola visine difrakcijskog maksimuma nakon korekcije zbog instrumentalnog proširenja u radijanima.⁹

Kad se nanočestice cinkova oksida pripremaju sol-gel postupkom, iz organskih polaznih tvari, za ispitivanje tijeka reakcije može se koristiti i infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR). To je instrumentalna metoda koja koristi infracrvene zrake koje uzorak apsorbira. Apsorpcija infracrvenog elektromagnetskog zračenja izaziva u molekuli različite pobude i molekule počinju jače vibrirati, stoga FTIR spada među vibracijske spektroskopije. Svaka molekula ima karakteristične vibracije, koje ovise o jačini veza i masama dijelova molekula koje vibriraju. Ta činjenica daje infracrvenoj spektroskopiji velike analitičke

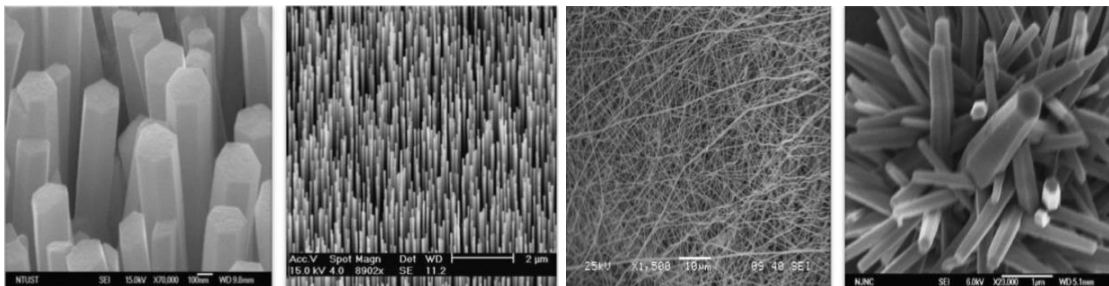
možnosti jer je moguće odrediti od kojih se funkcionalnih skupina molekula sastoji. Postavi li se uzorak u infracrveni spektrofotometar i izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, on će apsorbirati svjetlo kad upadno zračenje bude odgovaralo energiji određene molekulske vibracije. Svaka molekula ima različiti infracrveni spektar zbog čega se infracrvena spektroskopija koristi pri identifikaciji tvari, osobito organskih. Slobodni atomi i dvoatomne molekule (H_2 , N_2 , O_2) ne emitiraju ni apsorbiraju infracrveno zračenje. FTIR spektroskopijom mogu se identificirati svi materijali koji sadrže karakteristične skupine i njihove veze (OH, COOH, NH, SO....). ¹⁰

2.2. Morfologija ZnO nanočestica

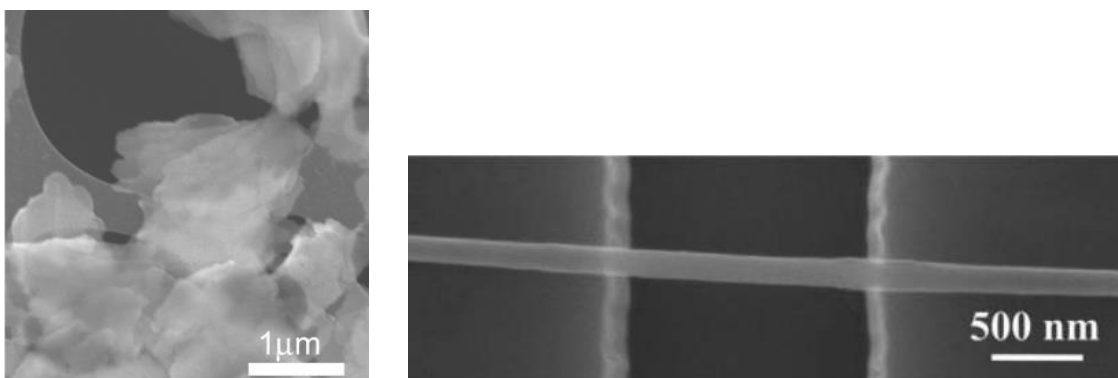
Nedavni napredak metodologije izrade nanomaterijala metalnih oksida otvorio je mogućnost dizajniranja novih nanostruktura. Izrada nanostruktura nije nužno usmjerena na praktičnu primjenu, ali se vjeruje da se nanostrukture poluvodičkih oksida trebaju postupno prilagoditi mikrostrukturnim svojstvima koja su potrebna za specifičnu primjenu. Tako primjerice, fotoanode u bojom-senzibiliziranim solarnim ćelijama (*dye-sensitized solar cells*, DSC) trebaju imati mezoporoznu strukturu s kontroliranom hrapavošću površine, debljinom, specifičnom površinom, poroznošću i veličinom pora.

ZnO nanočestice mogu biti: ¹⁰

- jednodimenzijske (1D) - nanožice, nanoštapići, nanocijevi, nanovlakna
- dvodimenzijske (2D) - nanolistovi, nanopojasi, nanoploče
- trodimenzijske (3D) - hijerarhijske strukture



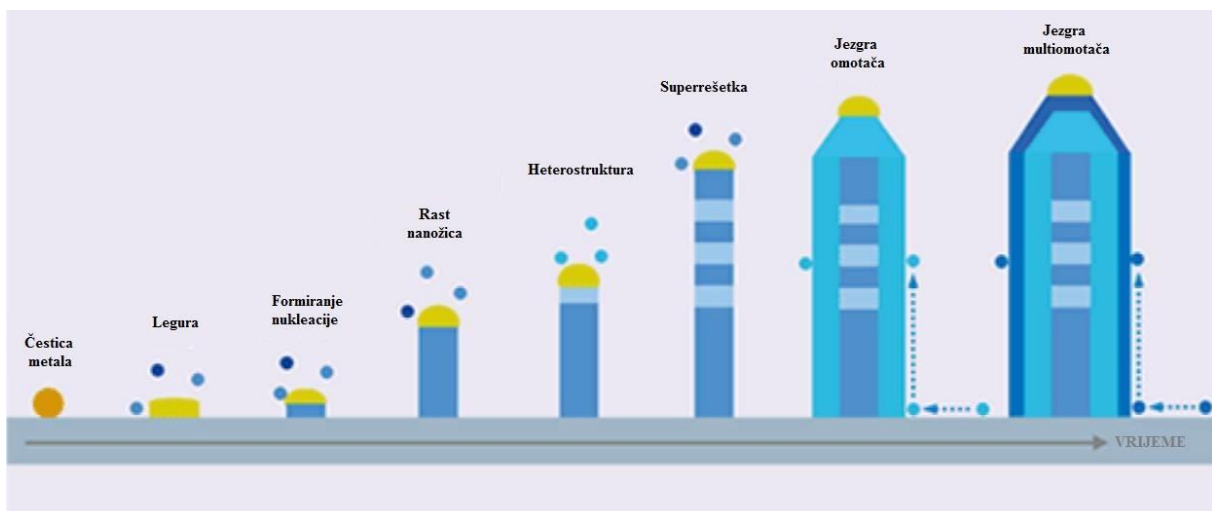
Slika 3. 1D strukture ZnO nanočestica, redom nanožice, nanoštapići, nanocijevi i nanovlakna¹⁰



Slika 4. 2D strukture ZnO nanočestica, nanolistovi ¹¹ (lijevo) i nanopojasi ¹² (desno)

Jednodimenzijske nanostrukture imaju jednu dominantnu dimenziju koja je višestruko veća od preostale dvije. Njihova duljina iznosi od 10 nm do 10 μm . Dvodimenzijske nanostrukture su takve strukture kojima je jedna od dimenzija gotovo zanemariva u usporedbi s preostale dvije. U trodimenzijske nanostrukture ubrajamo one strukture kod kojih su sve tri dimenzije jednako dominantne.¹³

Svaki oblik nanostrukture ima drugačija svojstva (električna, kemijska...). Iz tog razloga se nanostrukture danas tako intenzivno proučavaju. Postoji mnogo načina na koje se nanostrukture sintetiziraju. Sinteza se provodi ili *bottom-up* ili *top-down* tehnikom. *Top-down* tehnika je izrada nanostrukture tako da se gotov kristal materijala postupno obrađuje dok se ne dobije željena nanostruktura. Nedostatak je velik gubitak materijala. *Bottom-up* tehnika izgrađuje nanostrukture od početka kako prikazuje slika 5.¹³



Slika 5. *Bottom-up* tehnika izgradnje nanostrukture¹³

Kroz literaturu je proučeno nekoliko primjera nastanka različitih morfologija cinkova oksida. Primjerice, nanožice i nanocijevi dobivaju se metodom kemijskog naparavanja. Za sintezu nanožica cinkova oksida koristi se metoda para-tekućina-krutina pri čemu je para izložena katalitičkom djelovanju čestica zlata. Konačna struktura cinkova oksida i mehanizam rasta određeni su parcijalnim tlakom kisika i tlakom u komori u kojoj se provodi sinteza. Ovom metodom dobivaju se velika polja okomito usmjerenih nanožica. Nanopojasi i nanoprsteni dobivaju se nanošenjem para organometalnih spojeva (MOCVD). To je reakcija u kojoj se rast materijala postiže površinskim reakcijama organskih ili organometalnih spojeva koji u svojoj strukturi sadrže potrebne kemijske elemente. Nanopojasi se dobivaju korištenjem praha cinkova oksida, pri čemu se reakcija provodi bez katalizatora. Dobiveni nanopojasi postižu duljinu od

10 do 1000 μm . Proces se zasniva na izravnom nanošenju pare na podlogu koja se održava na nižoj temperaturi. ¹⁴

Što se tiče metoda sinteze, razlikujemo fizikalne i kemijske. Od fizikalnih metoda, najrasprostranjenija je tehnika taloženja iz parne faze kojom se na podlogu nanose tanki filmovi nanomaterijala. Atomi i molekule koji isparavaju gube energiju prilikom sraza sa inertnim plinom i tako se homogeno kondenziraju pri čemu formiraju klastere (nakupine). Postoji i tehnika raspršivanja gdje se atomi željenog materijala raspršuju tako da se na njega usmjeri ubrzani i koncentrirani mlaz inertnog plina (He, Ar). Nešto manje korištene tehnike su litografija, „vruća“ i „hladna“ plazma, piroliza uz nanošenje špricanjem, itd. Od kemijskih metoda najvažnije su elektrokemijska depozicija koja je vrlo slična procesu niklanja gdje se materijal prolaskom struje kroz elektrode i elektrolit u tankom sloju nanosi na drugu elektrodu. Osim toga, ovdje pripada i sol-gel tehnika koja se naziva i kemijska depozicija, a koristi se za sintezu nanostrukture geliranjem i taloženjem. ¹³

Najvažnije metode pripreme dobro definiranih nanostrukture cinkova oksida (nanožice, nanocijevi i nanopojasi) su:

- hidrotermalna metoda
- elektrokemijska depozicija
- tehnika termalnog isparavanja
- kemijsko taloženje iz parne faze. ¹⁵

Nanolistovi cinkova oksida sintetiziraju se pirolitičkim transformacijama $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nanolistovi su najprije oblikovani kao nakupine na staklenim podlogama prilikom kemijske depozicije iz otopine (*chemical bath deposition*, CBD) u vodenim otopinama uree i cinkova acetata dihidrata, cinkova klorida, cinkova nitrata heksahidrata ili cinkova sulfata heptahidrata pri 80 °C. To je ključno za indukciju heterogene nukleacije $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Morfologija nastalog spoja znatno je određena prisutnošću aniona u otopinama za kemijsku depoziciju iz otopine. Tako dobiveni nanolistovi transformiraju se u vurcitni cinkov oksid zagrijavanjem na zraku pri 300 °C i pri tome ne gube mikrostrukturna svojstva. Pri niskim temperaturama pirolize prekursori prelaze u mezoporozne ZnO nanolistove odličnih fizičko-kemijskih svojstava, kao što je npr. velika specifična površina. Za dobivanje poroznih struktura kontrolirane morfologije koriste se predlošci, organski ili anorganski ionski aditivi ili tenzidi.¹⁶

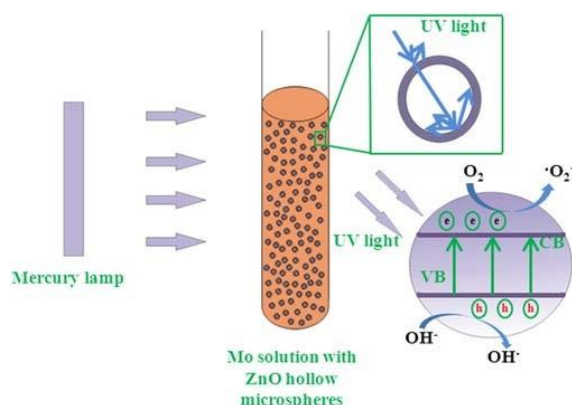
Mikro- ili nano-strukturirani tanki filmovi ZnO sintetizirani su depozicijom i pirolizom slojevitog hidroksida cinkova acetata (LHZA) kemijske formule $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. Kemijska depozicija iz otopine je tehnika proizvodnje čvrstih filmova uranjanjem supstrata u vodenu otopinu metalnih soli pri sobnoj temperaturi. LHZA filmovi imaju jedinstvenu cvjetastu morfologiju. Dobivaju se u neutralnim uvjetima, depozicijom na vodljivoj staklenoj površini u kupki načinjenoj od metanola i cinkova acetata dihidrata pri 80°C. Piroliza takvih filmova pri 150 °C rezultira formiranjem nano- i mikroporoznih filmova cinkova oksida bez narušavanja izvorne morfologije. Temperatura pirolize ima znatan utjecaj na veličinu i specifičnu površinu nastalih ZnO filmova. ¹⁷

Međutim, drugo istraživanje dobivanja istog spoja istom metodom pokazalo je da filmovi LHZA mogu imati i gnjezdastu morfologiju koja je korisna za izradu anion-izmjenjivačkih materijala. Osnovna razlika između listićave i gnjezdaste strukture jest što gnjezdasta nastaje zbog niske razine prezasićenja otopine, pa je heterogena nukleacija LHZA promaknuta. Ukoliko ovakve filmove zagrijavamo na temperaturu oko 150 °C uspješno ih prevodimo u vurcitni cinkov oksid bez narušavanja mikrostrukture. Ovakva struktura ZnO nije analogna prethodno spomenutim strukturama ($Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ i listićavi $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) te je korisna u elektrokemiji (kemijski senzori, fotokatalizatori, solarne ćelije). Prednosti ovog postupka su niska procesna temperatura i formiranje jedinstvene morfologije. Ova metoda primjenjiva je na taloženje ostalih slojevitih hidroksida metalnih acetata i na njihovo pretvaranje u odgovarajuće metalne okside. ¹⁸

2.3. Katalitička aktivnost

Poluvodički katalizatori privukli su veliku pozornost u nekoliko posljednjih godina zbog njihove potencijalne primjene u pročišćavanju okoliša i pretvorbi sunčeve energije. Različiti metalni oksidi, poput TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , itd., imaju široku primjenu u fotokatalitičkoj razgradnji zagađivača okoliša.

Cinkov oksid se koristi kao fotokatalizator zbog svoje velike elektronske mobilnosti, niske cijene, visoke kemijske stabilnosti i niske razine štetnosti po okoliš. Međutim, s druge strane cinkov oksid ima nisku stopu rekombinacije fotogeneriranih parova elektron/proton (e^-/H^+) što mu smanjuje fotokatalitičku aktivnost. Zbog toga se u praksi koriste različite metode pomoću kojih se nastoji povećati stopa rekombinacije parova elektron/proton (e^-/H^+). Poznato je da katalitička svojstva cinkova oksida ovise o njegovoj kristalnoj strukturi i morfologiji. Primjerice, fotokatalitičko djelovanje nanopupoljaka cinkova oksida je gotovo sedam puta veće od fotokatalitičkog djelovanja nanošipki cinkova oksida. Nanopupoljci su kombinacija fulerena i nanocijevi međusobno povezanih kovalentim vezama. Stoga su racionalni dizajn i kontrolirana sinteza mikrostruktura ZnO različitih morfoloških konfiguracija vrlo važni za primjenu istih u fotokatalizi. Studije fotokatalitičke aktivnosti pokazale su da morfologija strukture ZnO ima znatan utjecaj na njegove performanse. Vjeruje se da je prah cinkova oksida, izgrađen od šupljih mikrostruktura, obećavajući kandidat u razgradnji organskih onečišćenih tvari i u daljnjoj zaštiti okoliša. Na slici 6. prikazan je prijedlog jednog fotokatalitičkog reakcijskog mehanizma.¹⁵



Slika 6. Prijedlog fotokatalitičkog reakcijskog mehanizma šupljih struktura cinkova oksida¹⁵

U posljednje vrijeme sve više pozornosti posvećuje se katalitičkoj primjeni nanočestica metalnih oksida, a posebice cinkovu oksidu. Tako se cinkov oksid kao katalizator primjenjuje u Friedl-Craftovim reakcijama, degradaciji različitih boja kao što su metiloranž i rodamin, u o-acilaciji alkohola i fenola, sintezi metanola i β -acetamido ketona/estera putem višekomponentne reakcije te u sintezi polisupstituiranih pirola.¹⁹

Nanočestice cinkova oksida konvencionalno sintetizirane iz cinkova nitrata kao prekursora korištene su kao izvor ZnO nanošipki na površini poliamida 6. Takav materijal može biti iskorišten za fotokatalitičko uklanjanje postojećih organskih zagađivala (npr. boja) koja su veliki zagađivač okoliša. Na temelju termogravimetrijske analize i difrakcije rendgenskih zraka zaključeno je da fotokatalitička aktivnost materijala ovisi o reakcijskom vremenu i o količini cinkova oksida na njegovoj površini.²⁰

2.4. Sol-gel postupak

Sol-gel postupak je postupak u kojemu dolazi do prijelaza iz tekuće u čvrstu fazu, koja nastaje iz koloidne suspenzije koja se naziva sol. Koloid je suspenzija u kojoj je disperzna faza tako malena (~ 1 - 1000 nm) da su gravitacijske sile neznatne, a interakcije su kontrolirane silama kratkog dometa, kao što su van der Waalsove sile i površinski naboji.

Važni prekursori za sol-gel postupak su metalni alkoksidi jer lako reagiraju s vodom prema reakciji:



pri čemu umjesto silicija može biti bilo koji drugi metal (M). Takva reakcija naziva se hidroliza jer hidroksidni ion reagira s metalnim atomom. R predstavlja proton ili drugi ligand (primjerice ako je R alkil onda je OR alkoksilna skupina), dok ROH predstavlja alkohol.

Ovisno o količini vode i katalizatora koji je prisutan, hidroliza teče do kraja odnosno dok sve OR skupine nisu zamijenjene s OH skupinom:

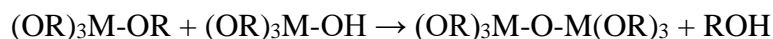
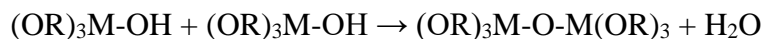


odnosno



U slučaju djelomične hidrolize alkoksida, ista se zaustavlja.

Anorganski prekursori također mogu biti hidrolizirani. Naime, dvije djelomično hidrolizirane molekule mogu zajedno reagirati u reakciji kondenzacije:

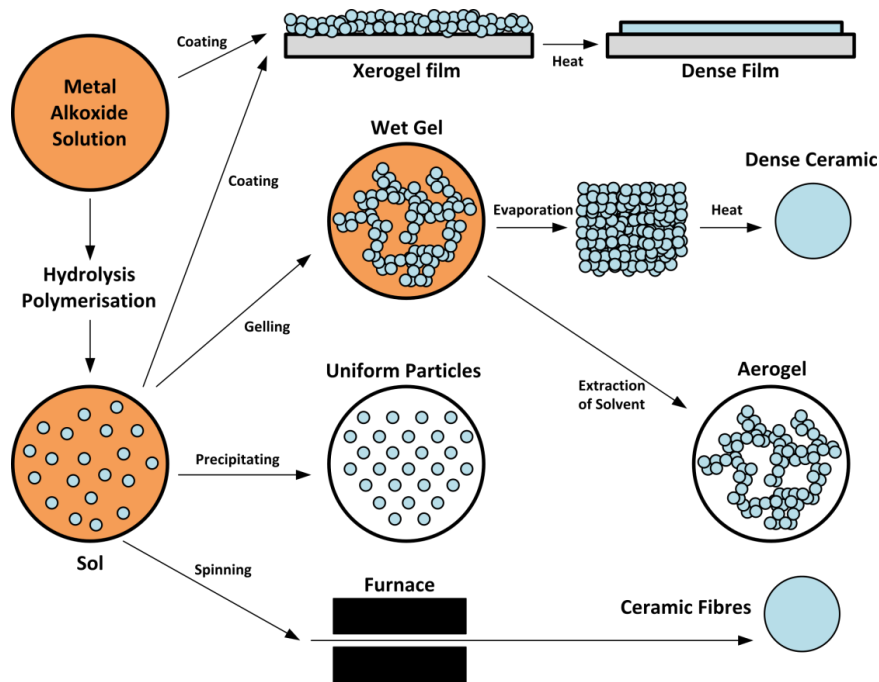


Prema definiciji, kondenzacijom se oslobađa mala molekula poput vode ili alkohola. Vodimo li reakciju dalje, nastajati će sve veće i veće molekule. Takva reakcija naziva se polimerizacija jer pri njoj nastaje polimer, velika molekula koja se sastoji od stotinjak i više jedinica koje se nazivaju monomeri.²¹

Za razliku od drugih metoda, sol-gel metoda je jednostavnija i sigurnija te ne zahtjeva komplicirane instrumente, visoku temperaturu ili visok tlak. Osim toga, prednost sol-gel

metode je što mikrostruktura može biti izrađena po mjeri kako bi se postigla veličina čestica u nanometarskom rasponu s uskom raspodjelom veličine.²² Ova metoda ima sposobnost kontroliranja morfologije i veličine čestica sustavnim praćenjem parametara reakcije.²³

Sol-gel postupak je izrazito ekonomičan i omogućava proizvodnju velikog broja materijala, primjerice aerogela, kserogela, nanočestica, keramičkih materijala, nanožica, nanocjevčica, itd. (slika 7.)^{24, 25}



Slika 7. Shematski prikaz dobivanja raznih produkata sol-gel procesom.²⁵

Prednosti sol-gel postupka:

- jednostavan i jeftin postupak
- ne zahtijeva sofisticiranu opremu
- ekološki prihvatljiv
- poboljšava svojstva konvencionalnih materijala
- poboljšava preradljivost konvencionalnih materijala
- omogućava krojenje veličine čestica, debljine slojeva, promjera vlakana

- moguće je dobiti niz proizvoda: puna tijela, vlakna, tanke filmove, ploče, membrane, čestice ²⁶

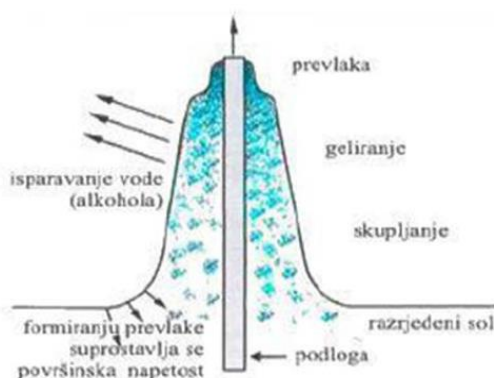
Nedostaci sol-gel postupka:

- visoka cijena polaznog materijala (prekursora)
- ograničenost procesa na oksidne i polimerne materijale
- velika reaktivnost pojedinih alkoksida
- poteškoće pri sintezi višekomponentnih materijala u pogledu idealne homogenosti. ²⁶

2.4.1. Nanošenje prevlaka sol-gel postupkom ¹⁰

Od tehnika nanošenja koristiti ćemo tehniku uranjanja i kemijsku depoziciju. Osim toga postoje još: nanošenje naštrcavanjem, rotiranjem, izlivanjem, kapilarno prevlačenje, kemijsko prevlačenje te nanošenje valjanjem.

Tehnika nanošenja prevlake uranjanjem sastoji se od izvlačenja predmetnog stakalca iz otopine u koju je bilo uronjeno. Pri tome se formira prevlaka, otapalo isparava te nanese sol prelazi u gel. Gel se pri višim temperaturama transformira u tanku keramičku prevlaku. Prevlake su vrlo čvrsto vezane ako je došlo do formiranja dovoljno jake kemijske veze. Debljina prevlake određena je brzinom izvlačenja podloge iz otopine. Kao podlogu smo koristili predmetna stakalca. Prije nanošenja sola na podlogu, treba ju pripremiti, tj. očistiti i odmastiti. Predmetna stakalca prvo se peru detergentom, a nakon toga ispiru destiliranom vodom te etanolom.



Slika 8. Shematski prikaz procesa nastajanja gela na podlozi isparavanjem otapala i destabilizacijom sola

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za pripremu i rad sa solom korištene su sljedeće kemikalije:

- cinkov acetat dihidrat ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$; $Mr=219,51$)
- metanol (CH_3OH ; $Mr= 32,04$)
- destilirana voda
- etanol za pranje (tehnički etanol)

3.2. Rast ZnO struktura na staklu

Pripremljena je otopina cinkova acetata dihidrata u metanolu koncentracije $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$. Kroz 3-4 minute srednje jakog miješanja otopio se sav cinkov acetat dihidrat. Otopina je ukupno miješana 60 minuta na magnetskoj mješalici, od čega prvih 15 minuta srednje brzo dok je preostalih 45 minuta bilo intenzivno. Pratilo se hoće li doći do taloženja cinkova acetata dihidrata, do kojega na koncu nije došlo. Otopina je prebačena u bočicu volumena 20 mL, te je u nju pomoću pincete pažljivo uronjena staklena pločica dimenzija cca $1 \text{ cm} \cdot 1,5 \text{ cm}$, dobivena rezanjem predmetnog staklaca. Staklena pločica ostavljena je da stoji u kontaktu s otopinom na sobnoj temperaturi tjedan dana, zatim je izvađena, isprana etanolom da se ukloni višak otopine i osušena u sušioniku pri $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Radi ispitivanja utjecaja temperature i vremena rasta ZnO čestica, staklene pločice su ostavljene u kontaktu s otopinom istoga sastava različito vrijeme pri 37 i $50 \text{ }^\circ\text{C}$ te s otopinom koncentracije $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ pri $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Svi parametri dani su u tablici 1.

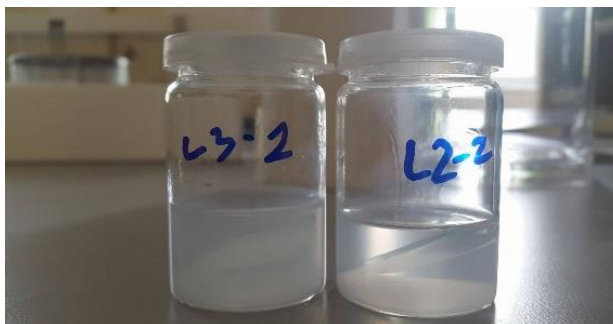
Tablica 1. Pregled pripremljenih uzoraka s pripadajućom temperaturom i vremenom starenja u sušioniku.

Uzorak	$c/\text{mol dm}^{-3}$	$m(\text{ZnAc})/\text{g}$	$V(\text{metanol})/\text{mL}$	vrijeme/h	temperatura/ °C
L0	0,15	0,329	10	168	25
L1-1	0,15	0,329	10	24	37
L1-2				48	
L1-3				168	
L2-1	0,15	0,988	30	24	50
L2-2				48	
L3-1	0,50	3,293	30	24	50
L3-2				48	

Suha stakalca podvrgnuta su mikroskopskom ispitivanju na uređaju Tescan Vega III Easyprobe, a prethodno su naparena slojem zlata i paladija. Primjećeno je da se na pločicama L2-2 i L3-2 pojavila prevlaka bijele boje kako je prikazano na slici 9., s tim da je boja bila intenzivnija na pločici koja je stajala u koncentriranijoj otopini. Osim toga, otopina se blago zamutila odnosno poprimila je lagano bijelo obojenje kako je prikazano na slici 10.



Slika 9. Prikaz staklenih pločica nakon sušenja u sušioniku (110°C)



Slika 10. Blago zamućenje otopina nakon starenja u trajanju od 48 sati

3.3. Izvlačenje prevlaka cinkova oksida na predmetnim stakalcima

Prevlake su izvlačene iz otopine cinkova acetata dihidrata u metanolu, koncentracije $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Izvlačeno je redom 1, 3 odnosno 10 slojeva prevlaka da bi se ispitaio utjecaj debljine sloja na morfologiju ZnO sloja na pločici.

Prevlake se nanose na predmetno stakalce koje je prethodno oprano detergentom te isprano destiliranom vodom i tehničkim etanolom. Za nanošenje prevlaka na predmetna stakalca koristi se uređaj prikazan na slici 11. Postupak se sastoji u tome da se predmetno stakalce pričvrsti u čeljust uređaja te se uranja brzinom od 10 cm/min u pripremljenu otopinu. Predmetno stakalce se jednakom brzinom izranja iz otopine, a između nanašanja pojedinih slojeva suši se u sušioniku na temperaturi od $110 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 15 minuta.



Slika 11. Uređaj za nanošenje prevlaka na predmetna stakalca

Prevlake su kalcinirane na temperaturi od $110 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 24 h odnosno $500 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 2 h.

3.4. Karakterizacija ZnO prevlaka

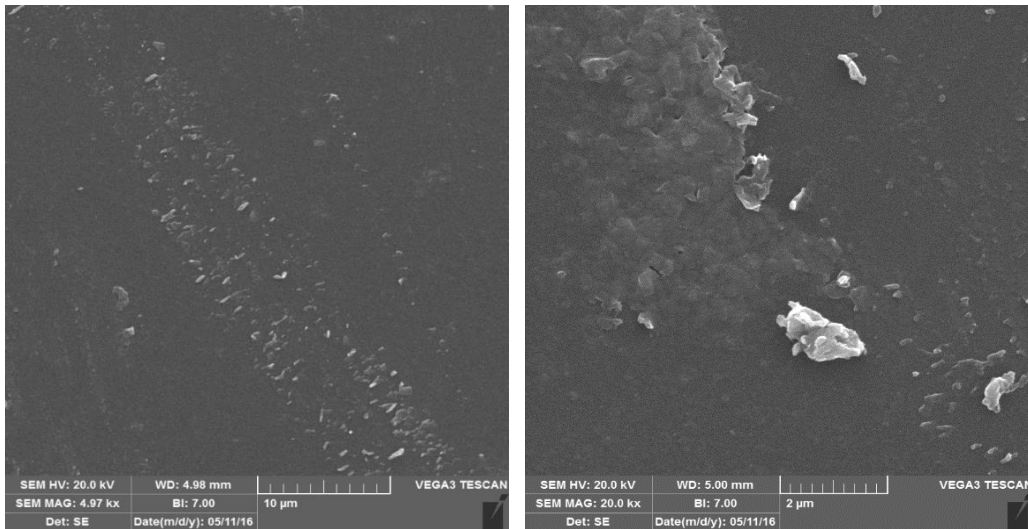
Nanešene prevlake cinkova oksida ispitivane su sljedećim postupcima i uređajima:

- Pretražna elektronska mikroskopija i energijsko disperzivna spektroskopija (SEM – EDS) – provodi se na uređaju Tescan Vega III Easyprobe koji sadrži volframovu žarnu nit. Uvjeti: ubrzavajući napon od 20 kV, a uzorci prethodno moraju biti napareni vodljivim slojem paladija i zlata. Prilikom napanivanja važno je da je vakuum ispod 0,08 mbar.
- Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) – provodi se na difraktometru Shimadzu XRD 6000 s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem. Uvjeti: vrijeme zadržavanja od 0,6 s; uzorci se snimaju u području od 20 do $70^\circ 2\theta$ s korakom od $0,02^\circ$. Na ovaj način ispituju se kristalografske karakteristike čvrstih uzoraka.
- Infracrvena spektroskopska analiza s Fourierovom transformacijom (FTIR) i ATR detektorom – provodi se na uređaju Bruker VERTEX 70. Uvjeti: raspon snimanja je $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, a rezolucija 1 cm^{-1} .

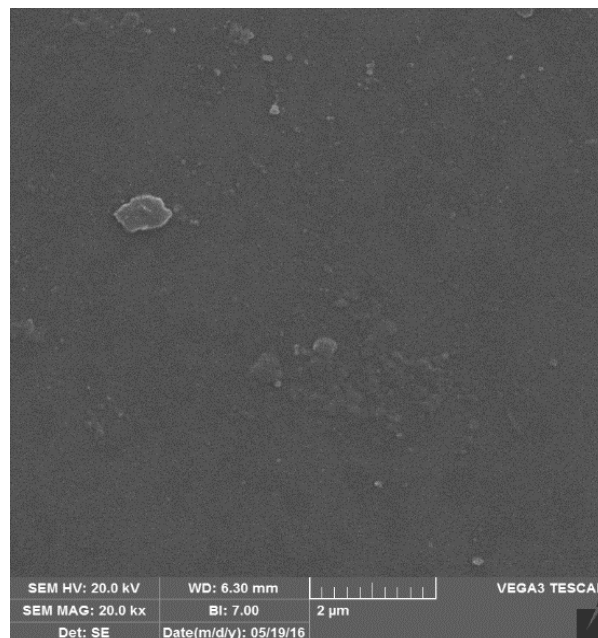
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Morfologija ZnO slojeva; rezultati SEM i EDS analize

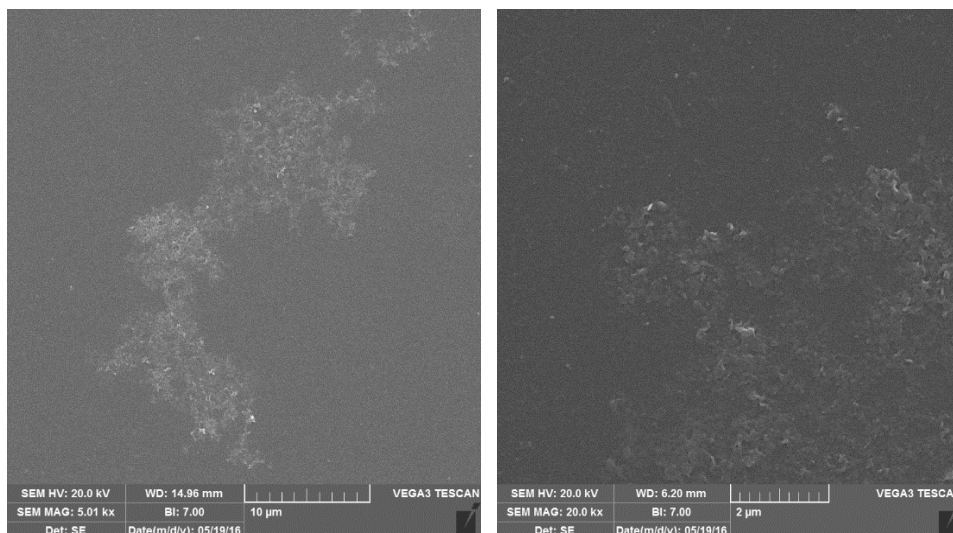
Slike 12., 13., 14. i 15. prikazuju morfologiju ZnO slojeva za uzorke L0, L1-1, L1-2 i L1-3. Sva 4 stakalca stajala su u otopini sola koncentracije $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$.



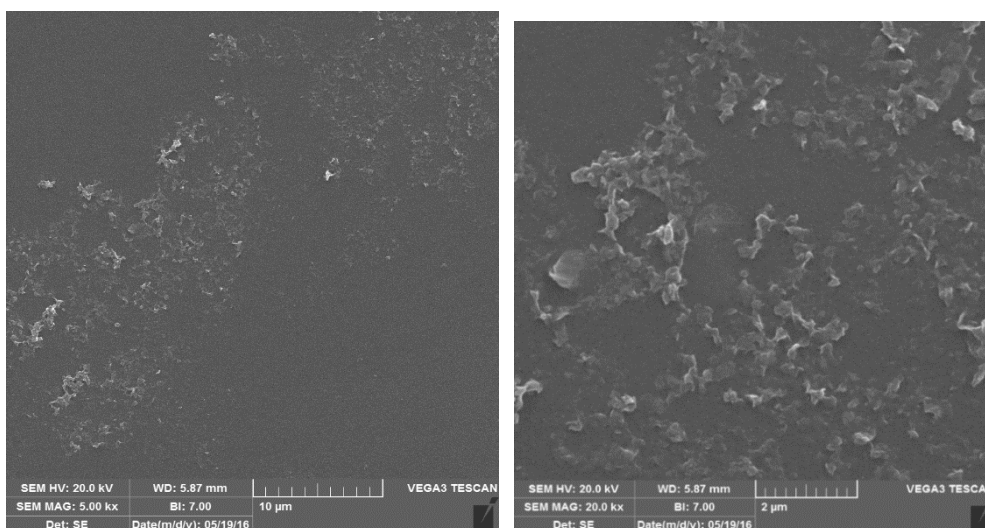
Slika 12. SEM snimke uzorka L0 pri povećanju od 5000 odnosno 20 000 puta



Slika 13. SEM snimka uzorka L1-1 pri povećanju od 20 000 puta



Slika 14. SEM snimke uzorka L1-2 pri povećanju od 5000 odnosno od 20 000 puta



Slika 15. SEM snimke uzorka L1-3 pri povećanju od 5000 odnosno od 20 000 puta

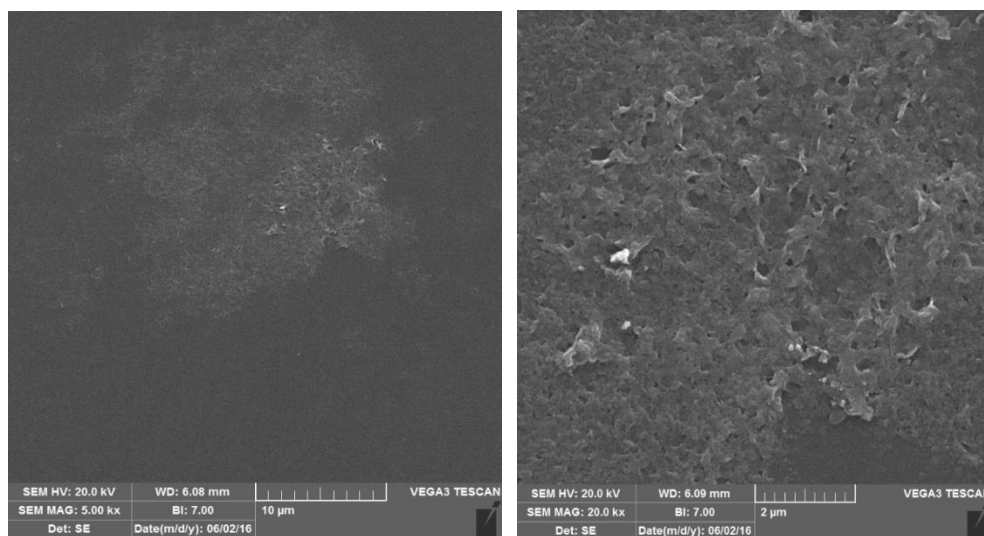
Za uzorak L1-1 koji je taložen pri 37 °C 24 h vide se izuzetno malene nakupine istaloženog cinkovog spoja, kako je vidljivo na slici 13. Slojevi su znatno jasnije vidljivi na pločici L0 koja je stajala u otopini 7 dana na sobnoj temperaturi. Oni se jasno vide već pri povećanju od 5000 puta (slika 12.), dok su na pločici L1-1 jedva vidljivi pri povećanju od 20 000 puta. Stoga možemo zaključiti da povećanje temperature s 25 °C na 37 °C nije znatno ubrzalo reakciju taloženja cinkovih spojeva iz otopine.

Duljim vremenom stajanja pri 37 °C talog postaje izraženiji. Uzorak L1-2 (slika 14.), pokazuje jasne tragove taloga koji su poprilično ravnomjerno raspoređeni po cijelom stakalcu.

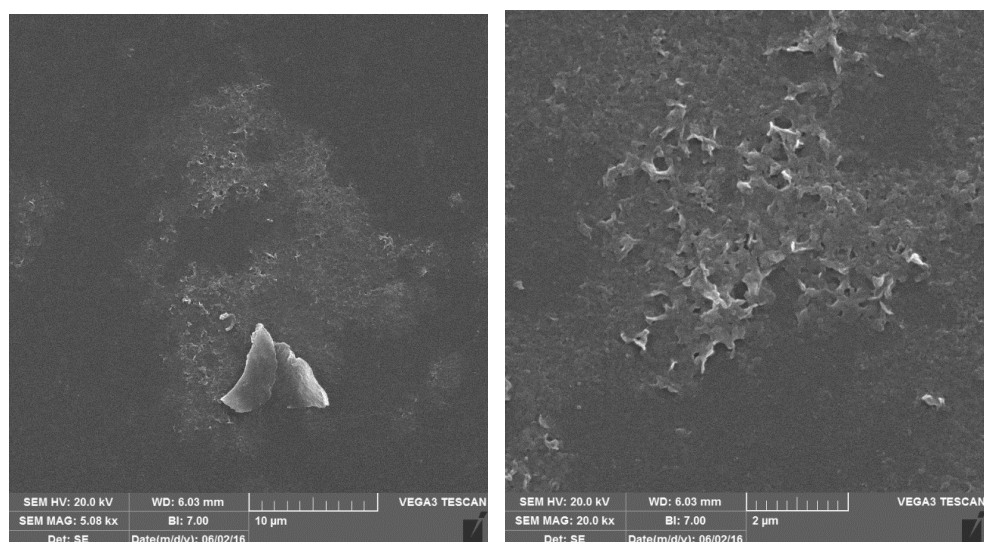
Nije dobivena nikakva posebna morfologija, osim bolje i finije prekrivenosti površine u usporedbi sa stakalcem L1-1.

Stakalce L1-3 stajalo je u otopini sedam dana te se ovdje očekuje najjače taloženje. Međutim, kako je vidljivo iz slike 15., razlika nije prevelika. Tragovi su slično rasprostranjeni po cijeloj površini stakalca što znači da je postignuta dobra homogenost otopine. Možemo zaključiti da se stajanjem dulje od 48 h ne postiže znatnije poboljšanje kvalitete nastalog sloja. Stoga su u daljnjem istraživanju pločice ostavljene u kontaktu s otopinom najdulje 48 h.

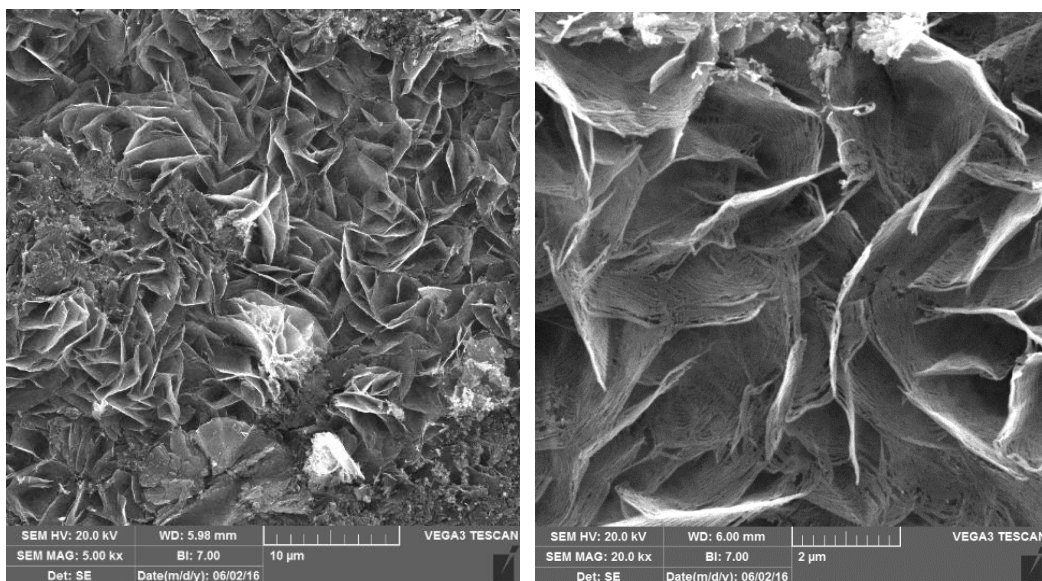
Stakalca L2-1, L2-2, L3-1 i L3-2 bila su u kontaktu s otopinom koncentracije 0,15 odnosno 0,50 mol dm⁻³ pri 50 °C 24 i 48 h.



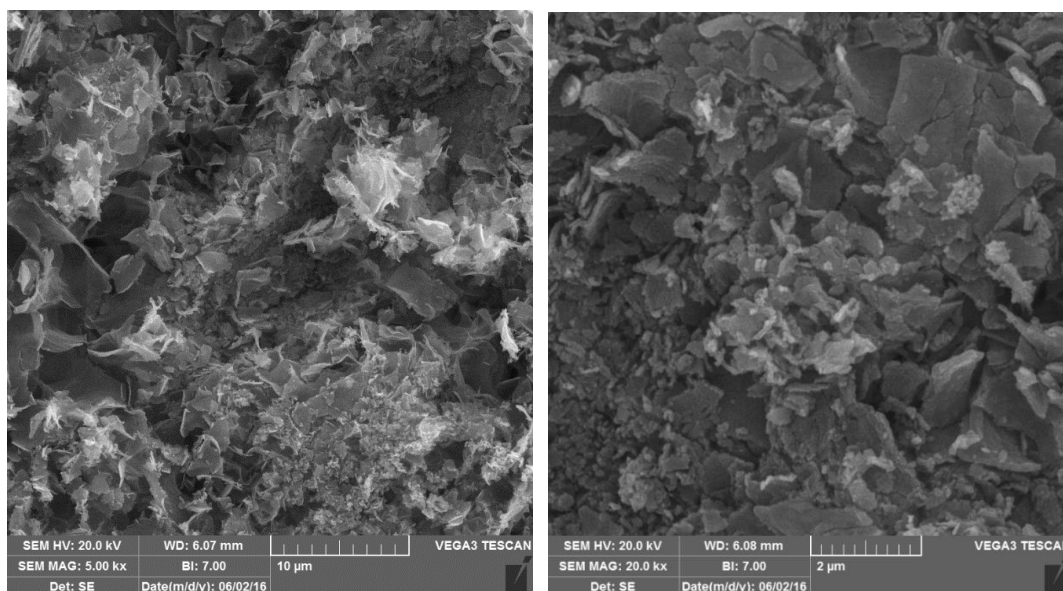
Slika 16. SEM snimke uzorka L2-1 pri povećanju od 5000 odnosno 20 000 puta



Slika 17. SEM snimke uzorka L3-1 pri povećanju od 5000 odnosno 20 000 puta



Slika 18. SEM snimke uzorka L2-2 pri povećanju od 5000 odnosno 20 000 puta



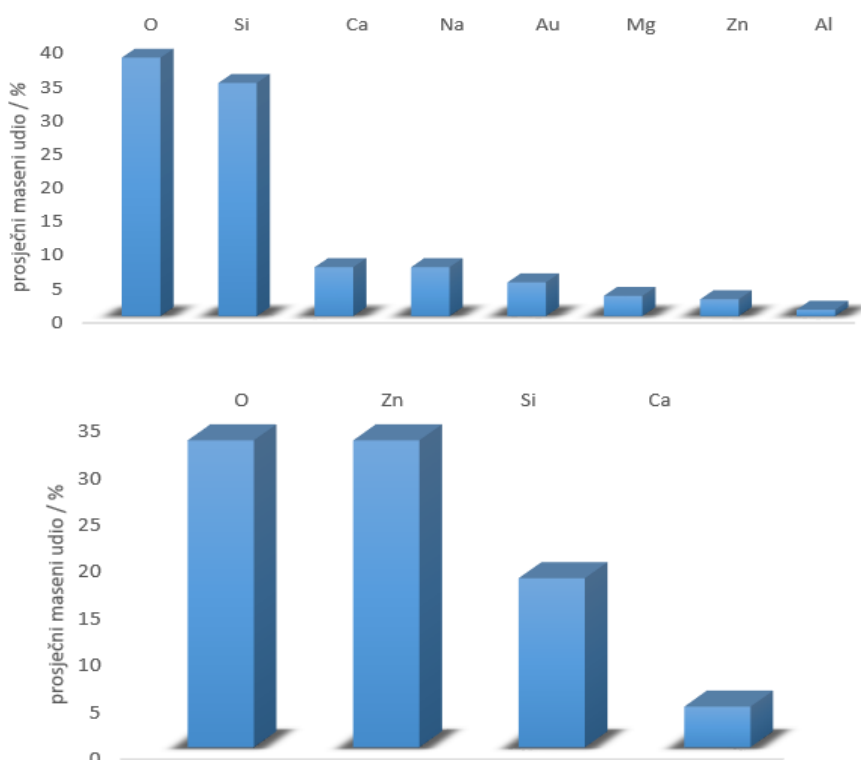
Slika 19. SEM snimke uzorka L3-2 pri povećanju od 5000 odnosno 20 000 puta

Uzorak L2-1 (slika 16.) može se prema snimci SEM-a usporediti s uzorkom L1-1 koji je stajao 24 sata na 37°C (slika 13.). Jedina razlika jest u tome što je ovdje nastali sloj vidljiviji i jasniji. Drugim riječima, povišenjem temperature utječemo na kinetiku, ali ne i na proces. Na uzorku L3-1 prikazanom na slici 17. vidi se deblji sloj. Može se pretpostaviti da je uzrok veća koncentracija otopine. Vidljivo je mnogo pora, što je povoljno za katalitičku primjenu obzirom da povećava slobodnu površinu. Površina stakalca nije ravnomjerno prekrivena, odnosno sloj cinkova oksida je neravnomjeran. Na stakalcu L2-2 prikazanom na slici 18. jasno su vidljive

listićave, cvjetaste strukture. Veće povećanje pokazuje da su listići sastavljeni od vlakana, te su i sami vrlo porozni.

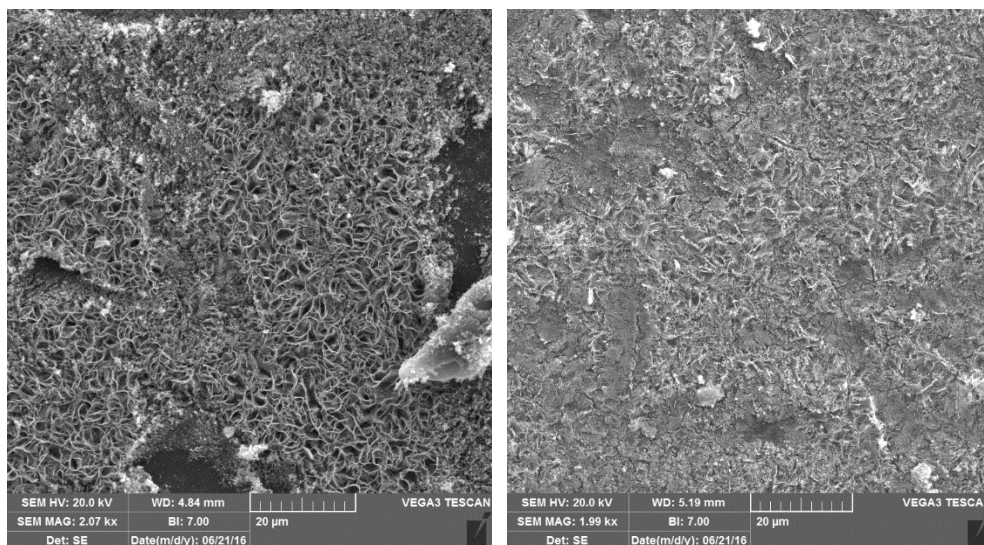
Kod uzorka L3-2 struktura sloja je gušća, ali su listići cinka manji. Osim toga, primjetno je da je nastalo više slojeva, jedan na drugom, pa struktura nije tako izrazita kao kod uzorka L2-2. Pri većem povećanju dobiveni su prezentniji prikazi listića cinkova oksida.

Sastav taloga ispitan je energijski disperzivnom spektroskopijom (EDS). Kako ta metoda zahvaća veći volumen uzorka, kod manjih taloga detektiran je većinom sastav stakla (silicij, kisik, kalcij, natrij) uz ~3 % cinka. Na temelju toga nije moguće odrediti taloži li cinkov oksid, cinkov acetat ili cinkov hidroksid. Kod debljih slojeva L2-2 i L3-2, EDS analiza je pokazala da se listićave strukture sastoje od 34 % odnosno 50 % cinka, što uz povećani udio kisika prema sastavu stakla ukazuje da je istaloženi sloj vjerojatno ZnO. I dalje su prisutni Si i Ca iz sastava stakla, ali u manjim udjelima, jer je sloj na staklu deblji. Slika 20. pokazuje prosječne vrijednosti masenih udjela pojedinih elemenata na ispitivanim uzorcima.



Slika 20. Prikaz prosječnih vrijednosti masenih udjela pojedinih elemenata na uzorcima L1-2 i L2-2

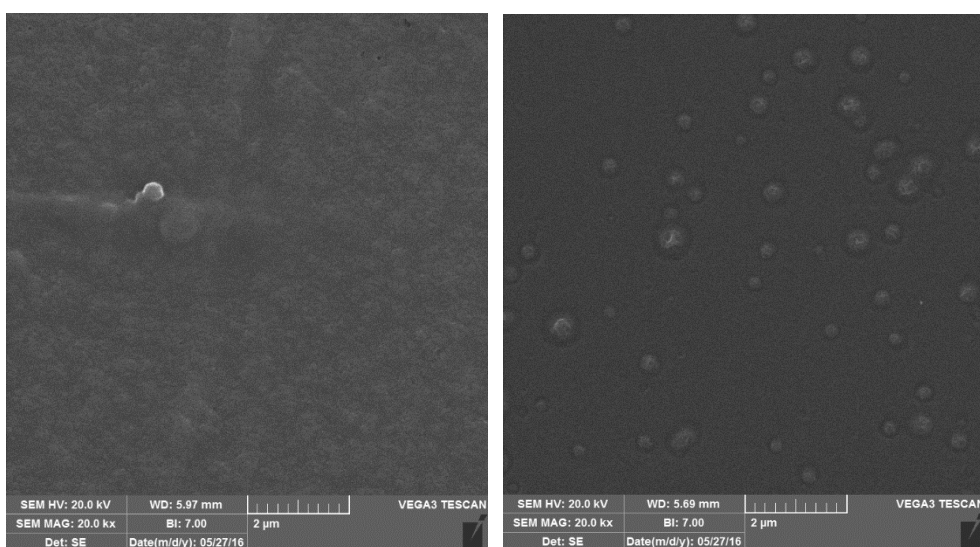
Stakalca L2-2 i L3-2 kalcinirana su pri temperaturi od 500°C, a dobivene SEM snimke su izuzetno slične, kako je vidljivo na slici 21. Kalciniranjem je zadržana struktura dobivena taloženjem iz otopine.



Slika 21. SEM snimke uzoraka L2-2 (lijevo) i L3-2 (desno) nakon kalciniranja

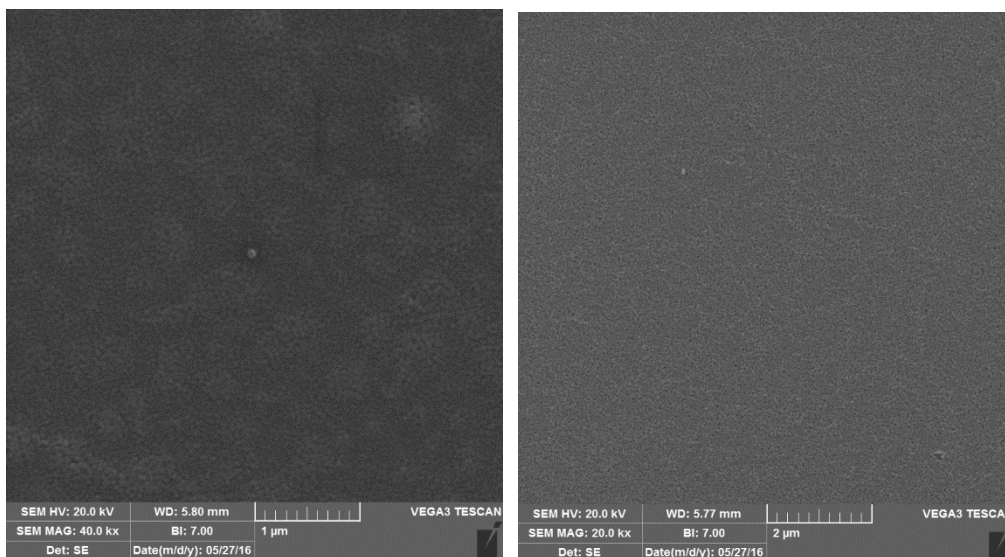
Prevlake cinkova oksida

Morfologija prevlaka cinkova oksida dobivenih izvlačenjem nije se razlikovala s obzirom na broj slojeva. Stoga su prikazane snimke dobivene pomoću SEM-a za prevlake s jednim i deset slojeva, kalciniranih pri 500 °C i nekalciniranih.



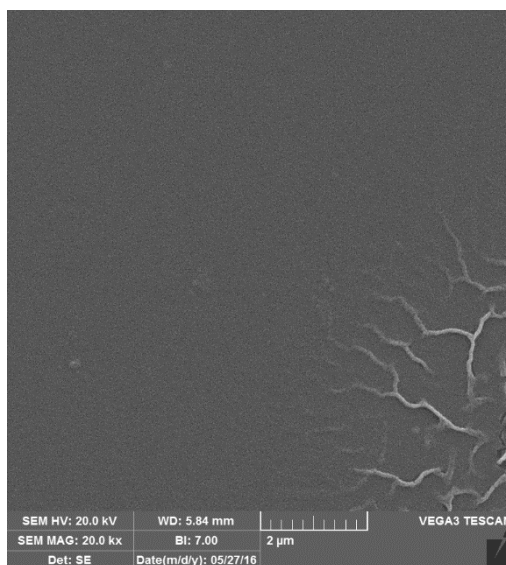
Slika 22. SEM snimka nekalcinirane prevlake s jednom slojem (lijevo) i s deset slojeva (desno)

Prevlake sušene na 110 °C (slika 22.) ne pokazuju izrazitu morfologiju. Prevlake su jednolike i dobro prijanjaju na podlogu. Prevlaka s 10 slojeva pokazuje nastanak nehomogenosti („mjehurića“) koji su možda posljedica prašine iz zraka koja se uhvatila na vlažni sloj prilikom izvlačenja.



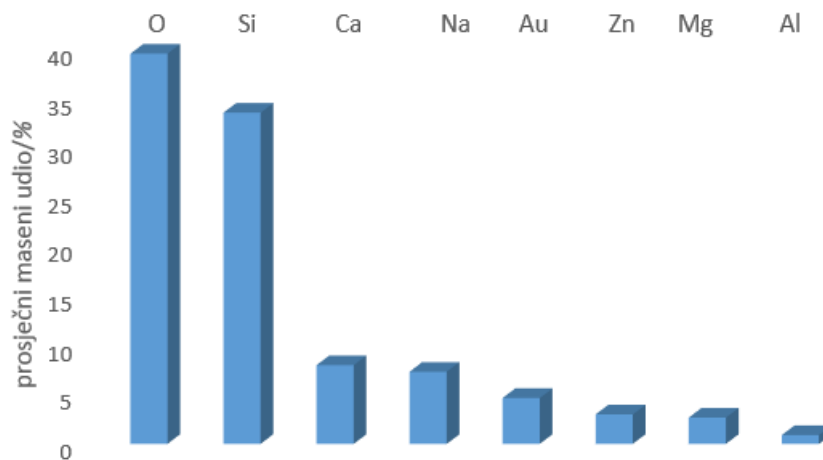
Slika 23. SEM snimka prevlake s jednim slojem (lijevo) i s deset slojeva (desno) kalciniranih na 500 °C

Kalciniranjem na 500°C prevlake pokazuju finu strukturu ZnO kristalića, koja ne ovisi znatnije o debljini prevlake, tj. broju slojeva. Debljina prevlaka nije jednolika, pošto se na rubovima stakalaca javljaju deblji slojevi kako je prikazano na slici 24.



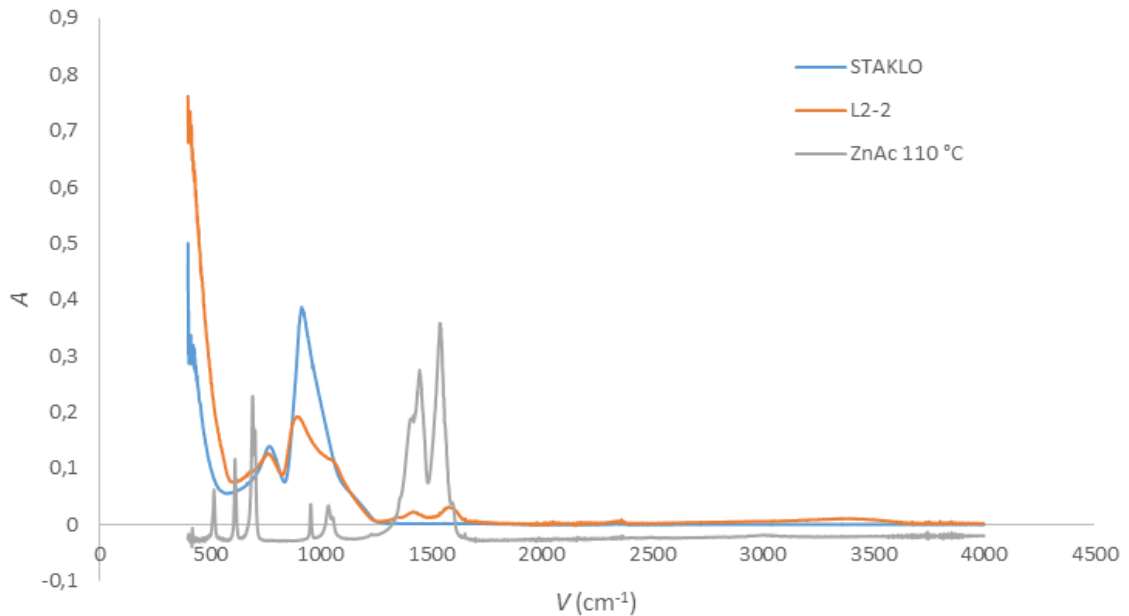
Slika 24. SEM snimka stakalca s 3 sloja prevlaka kalciniranog pri 500 °C

EDS analiza kalcinirane prevlake s 10 slojeva (slika 25.) ponovno pokazuje jako mali udio cinka (3 %), čemu je uzrok vjerojatno izuzetno tanka prevlaka.



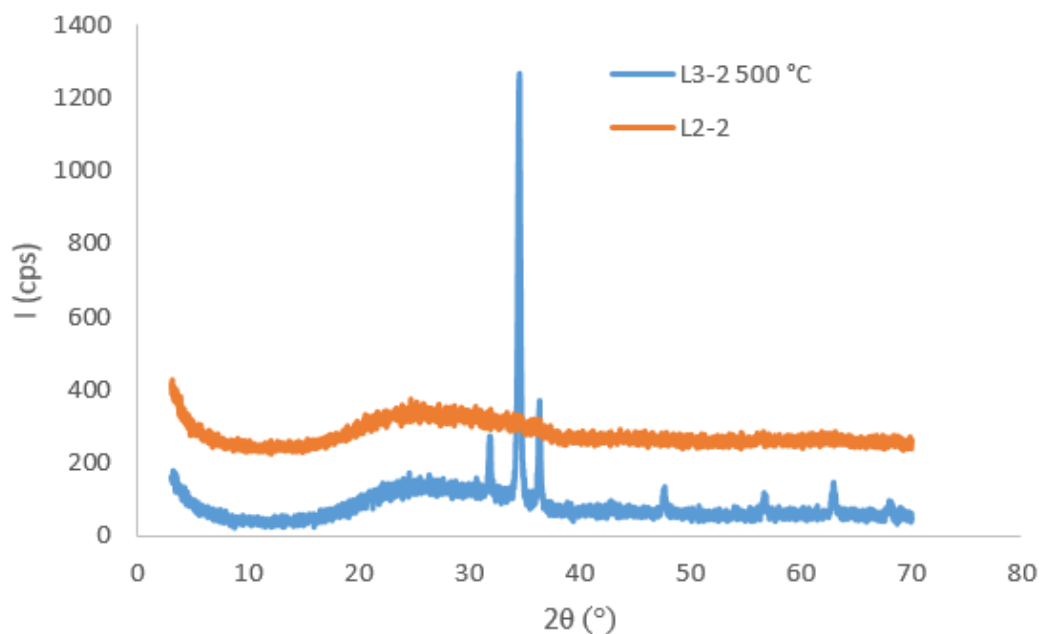
Slika 25. Prikaz prosječnih masenih udjela pojedinih elemenata na pločici s deset slojeva prevlaka kalciniranoj na 500 °C

4.2. Rezultati FTIR i XRD analize



Slika 26. Infracrveni spektar uzorka L2-2, čistog stakla i bezvodnog cinkova acetata

Obzirom da EDS analiza nije mogla dati jasnu informaciju o sastavu nastalog taloga, uzorak L2-2 ispitan je FTIR-om. Slika 26. pokazuje usporedbu spektra uzorka L2-2 s čistim staklom i bezvodnim cinkovim acetatom. Može se vidjeti da L2-2, uz intenzivne vrpce Si-O veza tipičnih za staklo, pokazuje vrpce na 1418 i 1581 cm⁻¹ koje se mogu pripisati cinkovom acetatu, jer se preklapaju s položajem nekih vrpce tog spoja. L2-2 također ima široku vrpcu na području 3000 – 3700 cm⁻¹ koja je karakteristična za OH skupinu. Stoga je moguće da je nastali listićavi sloj miješani cinkov acetat-hidroksid koji je opisan u referenci 18.



Slika 27. Rendgenogram uzorka L3-2 kalciniranog pri 500 °C i nekalciniranog uzorka L2-2

Kristalografska analiza uzorka L2-2 pokazala je da je nastali sloj prilično amorfan, usprkos pravilne listićave strukture. Kalciniranjem na 500 °C, nastaje čisti ZnO, što se vidi prema maksimumima između 30 i 50 ° koji su karakteristični za cinkov oksid. Dakle, povišenjem temperature nastaje kristalni cinkov oksid, dok se listićava morfologija zadržava kako je pokazano na slici 21.

5. ZAKLJUČAK

Pripremljena je stabilna otopina cinkova acetata dihidrata u metanolu, iz koje je zatim stajanjem na sobnoj temperaturi, 37 °C i 50 °C istaložen sloj na staklenoj podlozi. Temperatura i vrijeme izlaganja otopini utječu na rast sloja. Stajanjem na višoj temperaturi brže nastaje deblji sloj, ali pri sobnoj temperaturi vrijeme stajanja ima znatniji utjecaj. Pri 50 °C nastaje karakteristična listićava morfologija, koja je sačuvana i nakon kalciniranja na 500 °C. Nastali talozi sadrže cink, ali EDS analizom nije bilo moguće odrediti točan sastav. FTIR analiza ukazala je na postojanje acetatnih i hidroksilnih skupina, dok je XRD analiza pokazala da je nastali sloj amorfan i da kalciniranjem prelazi u čisti kristalni ZnO. Prema literaturi, pretpostavljamo da je nastala listićava struktura miješani cinkov acetat-hidroksid.

Tehnikom uranjanja nanošene su nanostrukturne prevlake cinkova oksida s jednim, tri odnosno deset slojeva koji su potom kalcinirani pri temperaturama od 110 °C i 500 °C. Dobivene su homogene prevlake koje dobro prijanjaju na podlogu, a kalciniranjem je nastala fina kristalna struktura. Zaključeno je da se tehnikom uranjanja mogu dobiti dobro definirani kristalni filmovi cinkova oksida.

6. LITERATURA

1. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, II.dio; Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
2. G. Antić, *Piezoelektrični pretvarači i senzori*, seminarski rad, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Splitu, 2009.
3. S. D. Lee, S. Nam, M. Kim, J. Boo, *Synthesis and Photocatalytic Property of ZnO nanoparticles Prepared by Spray-Pyrolysis Method*, Physics Procedia, 32, 2012., 320-326
4. A., A. M. McDonagh, M. B. Cortie, *Zinc oxid particles: Synthesis, properties and applications*, Chemical Engineering Journal, 185-186, 2012., 1-22
5. V. A. Coleman, C. Jagadish, *Basic properties and applications of ZnO*, u; Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures (ur.: C. Jagadish, S. Pearton) , Elsevier Ltd., 2006
6. <http://e-skola.biol.pmf.unizg.hr/odgovori132.htm>; stranica posjećena dana 6.8.2016.
7. L. Šimeg, *Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala*, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2014
8. L. Levačić, *Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmova na nehrđajućem čeliku*, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
9. <https://www.fkit.unizg.hr/download/.../UNTVjezba3VelicinaKristalita%5B5%5D.doc>; stranica posjećena dana 25.8.2016.
10. V. Babić, Ž. Nevjestić, *Priprava prozirnih nanostrukturiranih ZnO prevlaka za solarne ćelije*, Kemijsko-inženjerske vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
11. S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, *One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore*, Nanoscale Research Letters, 7, 2012, 470
12. X. Wang, J. Song, Z. L. Wang, *Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices*, Journal of Materials Chemistry, 17, 2007., 711-720
13. I. Đurić, F. Ivančić, J. Benko, K. Mlakić, *Nanostrukture*, seminarski rad, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
14. L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll, *ZnO – nanostructures, defects, and devices*, Materialstoday, 10, 2007., 40-48
15. Y. Bao, C.Wang, J.Ma, *Morphology control of ZnO microstructures by varying hexamethylenetetramine and trisodium concentration and their photocatalytic activity*, Materials and Design, 101, 2016., 7–15

16. K. Kakiuchi, E. Hosono, T. Kimura, H. Imai, S. Fujihara, *Fabrication of mesoporous ZnO nanosheets from precursor templates grown in aqueous solutions*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 39, 2006., 63–72
17. E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, *Synthesis, structure and photoelectrochemical performance of micro/nano textured ZnO/eosin Y electrodes*, Electrochimica Acta, 49, 2004., 2287-2293
18. E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, *Growth of layered zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films*, Journal of Colloid and Interface Science, 272, 2004., 391-398
19. G. P. Sahoo, S. Samanta, D. K. Bhui, S. Pyne, A. Maity, A. Misra, *Hydrothermal synthesis of hexagonal ZnO microstructures in HPMC polymer matrix and their catalytic activities*, Journal of Molecular Liquids, 212, 2015., 665-670
20. S. Ummartyotim, B. Tangnorawich, *Data on the growth of ZnO nanorods on Nylon 6 and photocatalytic activity*, Data in Brief 8, 2016., 643-647
21. C. J. Brinker, G. W. Scherer; *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*; Academic Press, Inc., Boston, 1990.
22. S. V. Ingale, P. B. Wagh, P. U. Sastry, C. B. Basak, D. Bandyopadhyay, S. B. Phapale, S. C. Gupta, *Studies on impact sensitivity of nanosized trinitrotoluene (TNT) confined in silica processed by sol-gel method*, Defence Technology, 12, 2016, 46-51
23. J.N. Hasnidawani, H.N. Azlina, H. Norita, N.N. Bonnia, S. Ratim, E.S. Ali, *Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method*, Procedia Chemistry, 19, 2016, 211-216
24. H. R. Patil, Z. V. P. Murthy, *Ionic liquid assisted vanadium pentoxide synthesis through sol-gel method: catalyst support for broad molecular weight distribution polyethylene synthesis*, Arabian Journal of Chemistry, 2016., in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.07.010>
25. B. Samiey, C. Cheng, J. Wu; *Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review*, Materials, 7 (2), 2014., 673-726
26. https://www.fer.unizg.hr/download/repository/Sol-gel_metoda.pptx; stranica posjećena dana 6.8.2016.

7. ŽIVOTOPIS

Lorena Kifer rođena je 19. travnja 1994. godine u Požegi. Godine 2008. upisala je Opću Gimnaziju u Požegi. Godine 2012. upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena kemija.