

# Utjecaj uvjeta kemijske depozicije na morfologiju ZnO slojeva

---

**Bukovčan, Ivana**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*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:149:781048>

*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

Ivana Bukovčan

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, 8. rujna 2017.

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

Ivana Bukovčan

UTJECAJ UVJETA KEMIJSKE DEPOZICIJE NA MORFOLOGIJU ZnO  
SLOJEVA

Influence of chemical deposition conditions on morphology of ZnO films

ZAVRŠNI RAD

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

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

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

dr. sc. Zvonimir Katančić, znan. sur.

Zagreb, 8. rujna 2017.

*U prvom redu veliko hvala mojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Jeleni Macan, na strpljenju i pomoći pri izradi samog rada te smjericama i prenesenom znanju na području teme.*

*Također zahvaljujem svojoj obitelji koja mi uvijek pruža bezuvjetnu podršku, a hvala i kolegama i prijateljima koji su sve ovo prošli sa mnom i uljepšali to vrijeme.*

*Ovaj rad je izrađen u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanosti IP-2014-09-9419 Nanokompoziti cinkovog oksida i titanijevog dioksida za fotonaponsku primjenu i uz potporu Zaklade HAZU Optimiranje uvjeta priprave fotokatalitički aktivnih ZnO čestica i prevlaka sol-gel postupkom.*

## **SAŽETAK:**

U ovom radu eksperimentalno su ispitani utjecaji vanjskih uvjeta (temperature, koncentracije početne otopine i vremena stajanja) na morfologiju prevlaka cinkova oksida (ZnO) dobivenih metodom taloženja iz otopine.

Prevlake su dobivene iz alkoholne otopine cinkova acetata u metanolu uz nastajanje slojevitog hidroksida, cinkova hidroksi acetata. Dobivene su čestice cvjetićave strukture, mikrometarskih veličina. Rendgenska difraksijska analiza dobivenih prevlaka pokazala je da svi uzorci, bez obzira na morfologiju, imaju slojevitu strukturu cinkova hidroksida s izmjenjivim acetatnim ionima, a infracrvena spektroskopija potvrdila je strukturu pokazavši prisutnost hidroksidnih i acetatnih iona.

**Ključne riječi:** ZnO, prevlake, morfologija, metoda taloženja iz otopine (CBD), cvjetićave strukture, slojeviti hidroksidi (LDH)

## **ABSTRACT:**

In this paper, the influence of external conditions (temperature, initial  $\text{Zn}^{2+}$  concentration and time) on morphology of ZnO films, prepared by chemical bath deposition method, was experimentally tested.

The films were made in an alcoholic solution of zinc acetate dihydrate in methanol, resulting in formation of layered double hydroxides (LDH), zinc hydroxy-acetate. The deposited films had flower-like microstructure. X-ray diffraction analysis of prepared films showed layered double hydroxide structure with exchangeable acetate ions for every sample, no matter the morphology. Infrared spectroscopy confirmed the structure, showing the presence of hydroxide and acetate ions.

**Key words:** ZnO, films, morphology, chemical bath deposition (CBD), flower-like structures, layered double hydroxide (LDH)

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI UVOD .....	2
2.1 Cinkov oksid (ZnO) .....	2
2.2 Morfologija ZnO slojeva .....	3
2.2.1 Mikro/nanostrukture ZnO cvjetića .....	5
2.3 Metoda taloženja iz otopine .....	7
2.4 Karakterizacija ZnO prevlaka .....	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	11
3.1 Materijali .....	11
3.2 Postupak pripreme ZnO slojeva .....	11
3.3 Karakterizacija dobivenih ZnO prevlaka .....	13
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	14
4.1 Rezultati SEM–EDS analize .....	14
4.2 Rezultati rendgenske difrakcijske analize .....	20
4.3 Rezultati infracrvene spektroskopske analize s Fourierovom transformacijom i ATR detektorom .....	23
5. ZAKLJUČAK .....	26
6. LITERATURA .....	27
7. ŽIVOTOPIS .....	29

## 1. UVOD

Cinkov oksid (ZnO), zahvaljujući svojim posebnim karakteristikama, pronalazi primjenu u širokom području; od automobilske, prehrambene i kozmetičke industrije do upotrebe u fotokatalitičkim reakcijama. Ovisno o metodama pripreme nastaju različite morfologije prevlaka, mikro ili nano dimenzija. Posebno su zanimljive trodimenzionalne strukture, a jedan od takvih primjera je struktura cvjetića, koja je dobivena u ovom radu.

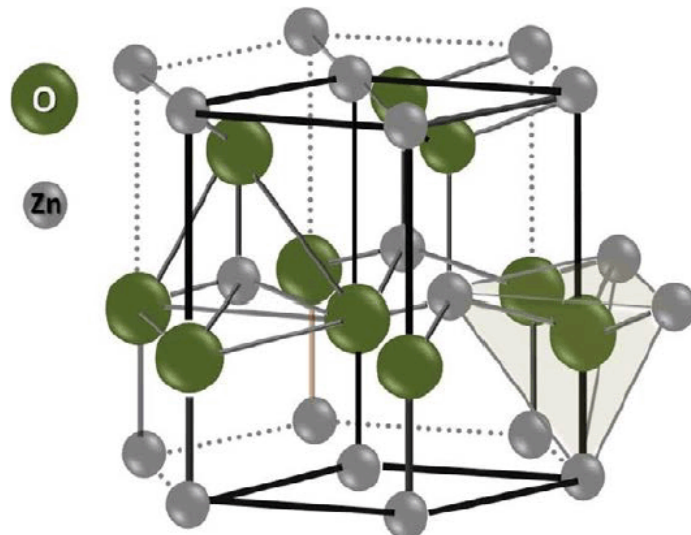
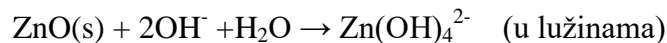
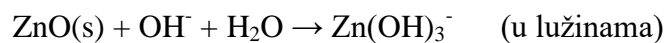
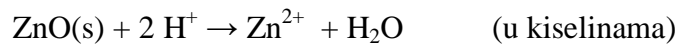
Od raznih metoda pripreme prevlaka cinkova oksida nastoji se birati one ekološki prihvatljive, s blažim reakcijskim uvjetima i nižim troškovima. Takva je metoda taloženja iz otopine kojom se učinkovito dobivaju prevlake ili filmovi na raznim supstratima pri povoljnim uvjetima. U tom procesu nastaju slojeviti cinkovi hidroksidi koji daljnjom obradom (žarenjem) prelaze u cinkov oksid. U ovom radu ispitan je utjecaj koncentracije, temperature i vremena stajanja na sastav i morfologiju nastalih prevlaka.



## 2. TEORIJSKI UVOD

### 2.1 Cinkov oksid (ZnO)

Cinkov oksid najčešće nastaje izgaranjem cinkove pare u struji zraka te zagrijavanjem cinkova nitrata, karbonata ili hidroksida. To je kovalentan spoj s kristalnom strukturom vrcita. U vodi je netopljiv, ali zahvaljujući amfoternom karakteru otapa se u kiselinama i lužinama dajući odgovarajuće soli.



Slika 1: Prikaz strukture cinkova oksida (struktura vrcita).<sup>1</sup>

Ovisno o metodi dobivanja, cinkov oksid ima vrlo široku primjenu pa je tako pri sobnoj temperaturi bijeli prah i tradicionalno se upotrebljava kao uljana boja (*cinkovo bjelilo*)<sup>2</sup> i punilo za gume u proizvodnji automobilskih guma. U novije vrijeme primjena mu je sve šira, pa ga tako nalazimo u prehrambenoj industriji kao aditiv, u kremama za sunčanje zahvaljujući svojstvu da apsorbira UV zračenje, a u području medicine se istražuje potencijalno antitumorsko djelovanje ZnO nanočestica.<sup>3</sup>

Ovako široka primjena cinkova oksida moguća je zahvaljujući njegovim posebnim karakteristikama, kao što su antikorozivno i antibakterijsko djelovanje, niska provodnost elektrona i toplinska otpornost. Cinkov oksid često se naziva poluvodičem II-VI grupe, posjeduje razmjerno široku zabranjenu vrpću (3,37 eV) i ima veliku slobodnu energiju vezanja (60 meV) što ga čini reaktivnim za većinu kemijskih elemenata i spojeva. Kao i kod većine spojeva druge i šeste skupine, veza u ZnO je ionska, što objašnjava njegovu piezoelektričnost. Piezoelektrični efekt (grč. *piezo* – gurati) pojava je stvaranja vezanih električnih naboja na površini nekih čvrstih tvari prilikom njihove mehaničke deformacije.<sup>4</sup> Jedna strana kristala tako je pozitivno, a druga negativno nabijena; u slučaju Zn–O veze, zbog polarizacije cink nosi pozitivan, a kisik negativan električni naboj.

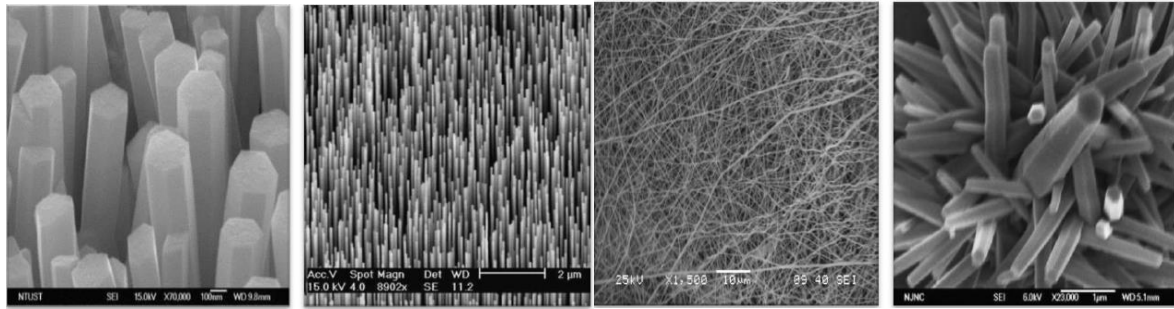
Još jedna važna primjena ZnO je kao katalizatora u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama, a pokazuje i dobro djelovanje kod degradacije i mineralizacije organskih zagađivala.

## 2.2 Morfologija ZnO slojeva

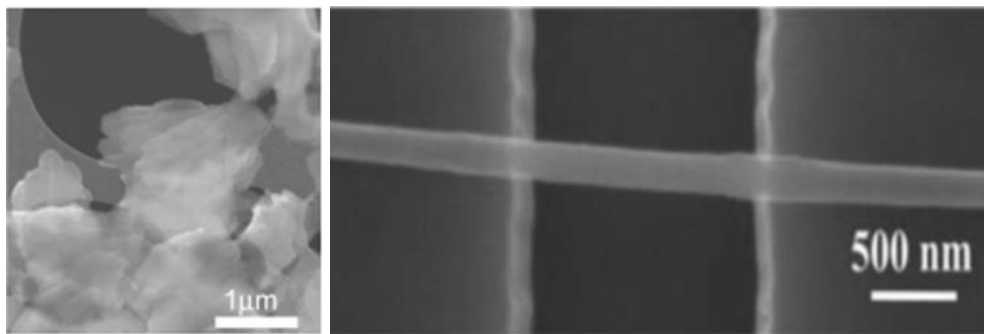
Cinkov oksid u posljednje vrijeme privlači sve više pozornosti zahvaljujući jedinstvenoj morfologiji i posebnim svojstvima. Među brojnim poluvodičima tog tipa, ZnO nanočestice su najčešće istraživane zbog učestale primjene u brojnim područjima. Npr. u izradi solarnih ćelija kao nanostrukturirani sloj koristi se najčešće TiO<sub>2</sub>, ali se sve više istražuje mogućnost korištenja ZnO nanostrukturiranih slojeva.

ZnO nanočestice mogu biti:<sup>5</sup>

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



Slika 2: Prikaz jednodimenzijskih ZnO nanočestica (slijeva: nanožice, nanoštapići, nanovlakna, nanocijevi).<sup>5</sup>



Slika 3: Prikaz dvodimenzijskih ZnO nanočestica (nanolistovi i nanopojasi).<sup>6</sup>

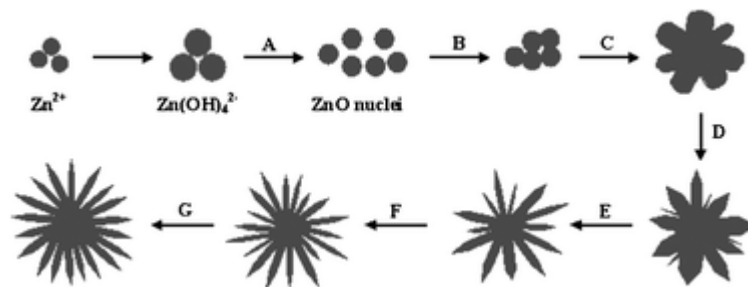
Na slikama 2. i 3. nalaze se mikroskopski prikazi navedenih vrsta nanočestica cinkova oksida. Jednodimenzijske nanostrukture imaju jednu dominantnu dimenziju koja je višestruko veća od preostale dvije, a njihova duljina iznosi od 10 nm do 10  $\mu\text{m}$ . Kod dvodimenzijskih nanostrukture jedna je dimenzija gotovo zanemariva u odnosu na druge dvije. U trodimenzijske strukture spadaju one kod kojih su sve tri dimenzije jednako dominantne.<sup>7</sup>

Čestice ZnO nisu nužno nanometarskih veličina. Morfologija cinkova oksida ima snažan utjecaj na učinkovitost fotokatalize, stoga se istraživanje usmjerava u razvoj metoda za sintezu ZnO uz kontrolu oblika čestica, što je neophodno za primjenu u tom području. Razlika u ponašanju ovisno o svojstvima čestica djelomično se javlja zbog veličine kristala i dodirne površine između kristala. Manje veličine i više dodirne površine pogoduju pojavi ili poboljšanju nekih svojstava.<sup>8</sup>

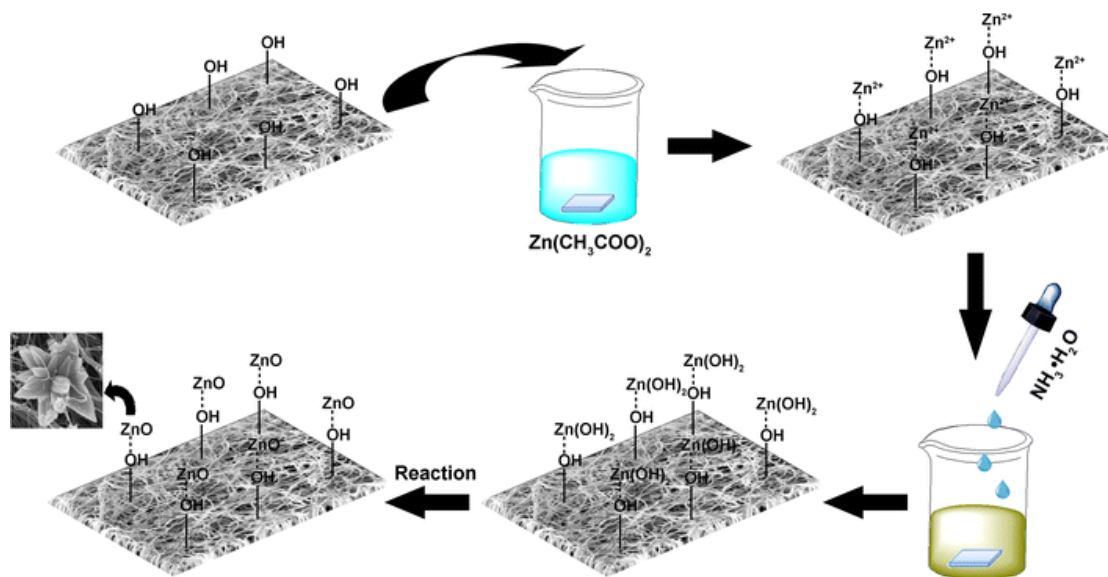
## 2.2.1 Mikro/nanostrukture ZnO cvjetića

Trodimenzionalne strukture metalnih oksida posljednjih su godina predmet mnogih istraživanja zahvaljujući visokom omjeru površine i volumena, te su pokazale značajno različita fizikalno-kemijska svojstva u odnosu na uobičajene nanokristalite. ZnO mikro/nanostrukture sintetizirane reakcijama u plinovitoj fazi ili u otopini, dobivene su sastavljanjem različitih nano-oblika (0D, 1D, 2D i 3D vrsta).

Posebnu pozornost posvećujem nastanku strukture ZnO cvjetića, počevši od 0D-nanočestica, 1D-nanožica, preko 2D-nanolistova konačno do 3D strukture cvijeta, koja je često u mikrometarskim dimenzijama.<sup>9</sup> Jedan od mogućih načina nastanka takvih struktura prikazan je na slici 4.



Slika 4: Shematski prikaz mogućeg procesa rasta ZnO cvjetića.<sup>10</sup>

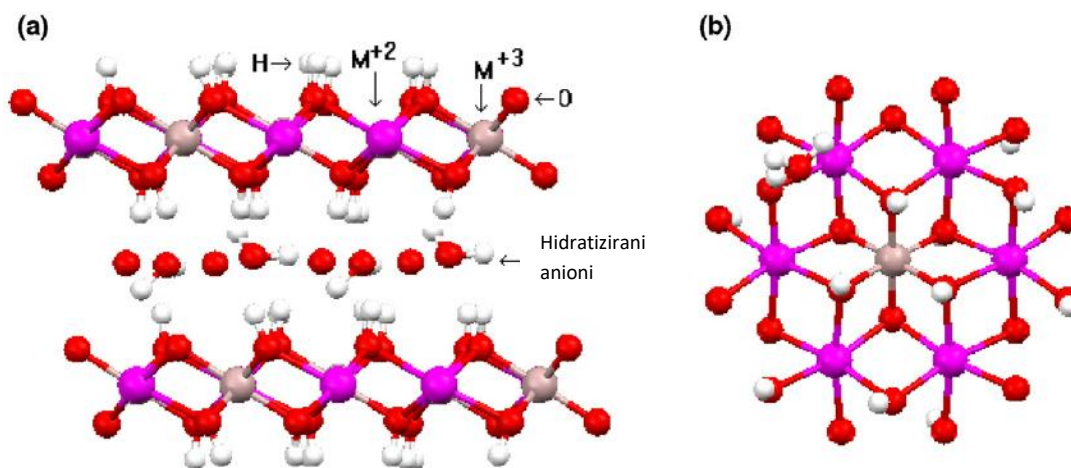


Slika 5: Primjer mogućeg procesa pripreve struktura ZnO cvjetića.<sup>11</sup>

Na slici 5. je prikazan postupak pripreme ZnO cvjetića u vodenoj otopini uz dodatak lužine, pri čemu direktno dolazi do nastanka hidroksida, odnosno oksida. To je primjer jednog od prethodnih radova na tom području, dok je u ovom radu korištena alkoholna otopina bez dodatka lužine, uz nastajanje slojevitih hidroksida, cinkova hidroksi acetata.

Slojevite metalne hidroksidne soli s izmjenjivim anionom čine posebnu skupinu anorganskih krutina. Jedinstvena strukturna i fizikalno-kemijska svojstva ovih tvari čine ih izvrsnim supstratima za dizajn posebnih materijala. Slojeviti hidroksidi (engl. *layered double hydroxides*, LDH) i hidroksidne (bazične) soli primjeri su takvih materijala.

Iako struktura cinkova hidroksi acetata,  $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ , nije točno određena, brojni autori pretpostavljaju strukturu u kojoj cink zauzima oktaedarske i tetraedarske položaje u omjeru 3:2.<sup>12</sup>



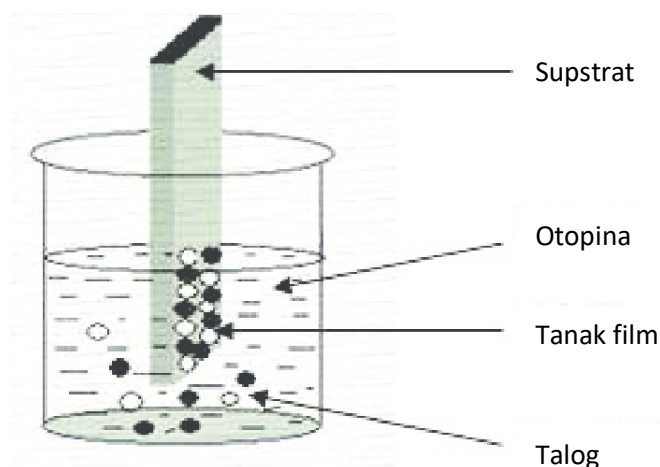
Slika 6: Shematski prikaz općenite strukture LDH; (a) – bočni prikaz; (b) – prikaz odozgo.<sup>13</sup>

## 2.3 Metoda taloženja iz otopine

Raznim se metodama pokušava sintetizirati ZnO slojeve različitih morfologija, uključujući kemijsko ili fizičko taloženje (depoziciju) iz parne faze, pirolitičko raspršivanje (engl. *spray pyrolysis*), sol-gel postupak, hidrotermalnu sintezu, oksidaciju metalne cinčane folije, elektrodepoziciju itd. Međutim, visoka temperatura, posebni atmosferski uvjeti ili dugo reakcijsko vrijeme u prethodno spomenutim metodama traže dalji rad na razvoju tehnologija i metoda koje imaju niže troškove, blaže reakcijske uvjete, traže niže temperature i ekološki su prihvatljivije.<sup>14</sup>

Kombinacijom metode taloženja iz otopine (engl. *chemical bath deposition*, CBD) i naknadne obrade, uspješno su sintetizirani ZnO slojevi na supstratima poput stakla, aluminijskih listića i bakra.

Metoda taloženja iz otopine učinkovit je način nanošenja materijala (tankih filmova ili slojeva) pri blagim procesnim uvjetima. Koraci ove metode su nukleacija i rast, kao što je uobičajeno kod stvaranja čvrste faze iz otopine, a shema procesa prikazana je na slici 7. Tijekom tog procesa, mnogi parametri utječu na strukturu i morfologiju nastalih slojeva.<sup>15</sup> U ovom radu promatran je utjecaj temperature, koncentracije otopine i vremena stajanja.



Slika 7: Shema metode taloženja iz otopine.<sup>16</sup>

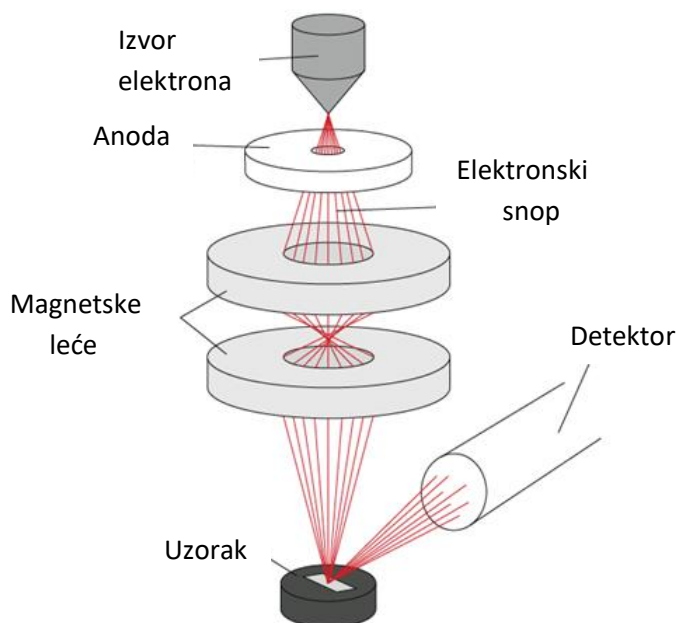
Nije moguće sa sigurnošću definirati općeniti utjecaj raznih uvjeta na svojstva nastalih slojeva. Ti su uvjeti međusobno ovisni te je cilj naći optimalnu kombinaciju svih uvjeta kod kojih su nastali slojevi najboljih karakteristika za svoju namjenu.

## 2.4 Karakterizacija ZnO prevlaka

Svojstva i strukture materijala mogu se analizirati i objasniti preko velikog broja metoda. Od mikroskopskih metoda tu su transmisijska elektronska mikroskopija (TEM), pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i mikroskopija atomskih sila (AFM); zatim spektroskopske tehnike (elektronske spektroskopije, vibracijske spektroskopije – Ramanova i infracrvena), te karakterizacija pomoću difrakcije rendgenskog zračenja.<sup>17</sup>

U ovom će dijelu biti objašnjene metode koje su korištene u eksperimentalnom dijelu rada.

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je metoda kojom se dolazi do informacija o morfologiji i veličini čestica. Dobiva se slika uzorka prelaskom fokusiranog snopa elektrona po površini vodljivog uzorka. Prilikom kontakta uzorka sa snopom elektrona, dolazi do raspršivanja elektrona na uzorku (povratno raspršeni elektroni) ili stvaranja tzv. sekundarnih elektrona. Ti raspršeni i sekundarni elektroni sakupljaju se i detektiraju pomoću posebnog detektora. Zbog svoje niske energije, sekundarni elektroni potječu samo iz površinskog sloja uzorka, debljine svega nekoliko nanometara, te su oni glavni izvor slike kod pretražne elektronske mikroskopije. Detektor za energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (EDS) omogućava elementnu analizu uzorka na temelju emitiranih rendgenskih zraka prilikom udara elektronskog snopa na uzorak.<sup>7,18</sup>



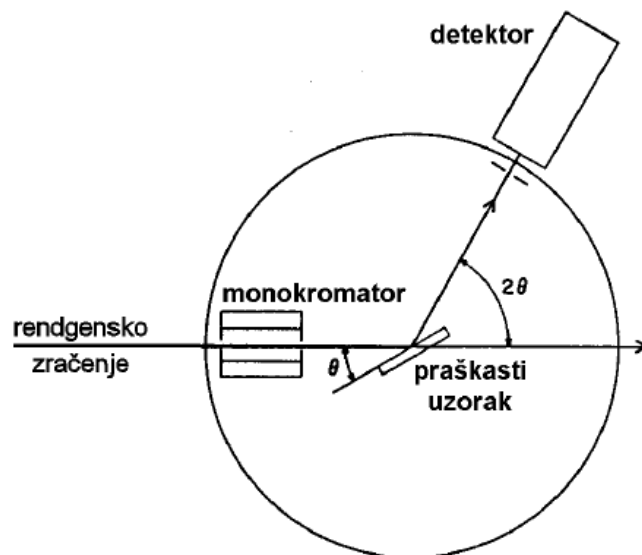
Slika 8: Shema osnovnih elemenata SEM-a.<sup>19</sup>

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) koristi se za analizu kristalnih uzoraka. Rendgensko zračenje je područje elektromagnetskog zračenja s velikim energijama i frekvencijama, a valnim duljinama između 10 i 0,01 nm (otprilike red veličine razmaka između atoma u kristalu). Stoga se kristalni uzorci ponašaju kao optička rešetka za rendgensko zračenje. Prilikom upada zrake vidljive svjetlosti na optičku rešetku, dolazi do rasipanja ili difrakcije svjetlosti. Difrakcija rendgenskog zračenja je zapravo posljedica međudjelovanja rendgenskih zraka i elektronskog omotača atoma.

Polikristalni uzorci većinom se analiziraju difraktometrom. Uzorak se rotira goniometrom čime se mijenja upadni kut zračenja, tj. difrakcijski kut  $\theta$ . Intenzitet difraktiranog zračenja mjeri se detektorom, čime nastaje difraktogram, grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu.

Svaki kristalni materijal ima karakterističan difraktogram. Položaji maksimuma ovise o geometriji kristalne ćelije, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj.<sup>20</sup>





Slika 9: Shema goniometra s označenim difrakcijskim kutom ( $\theta$ ) i kutom zakretanja goniometra ( $2\theta$ ).<sup>20</sup>

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) spektroskopska je metoda koja koristi infracrvene zrake koje uzorak može apsorbirati ili propustiti. Rezultirajući spektar predstavlja apsorpciju i transmisiju odnosno propuštanje, stvarajući molekulni otisak uzorka. Svaki uzorak ima karakteristični infracrveni spektar, stoga FTIR analiza može:

- identificirati nepoznate materijale
- odrediti kvalitetu ili postojanost uzorka
- odrediti količinu komponenata u mješavini.

FTIR metoda je prvenstveno razvijena kako bi se prevladala ograničenja klasičnih instrumenata. Njezine glavne prednosti su:

- brzina – mjerenja pri svim frekvencijama odvijaju se istovremeno, pa je vrijeme trajanja analize znatno smanjeno, čak i na nekoliko sekundi
- osjetljivost – osjetljiviji detektori, optička propusnost je puno veća, što rezultira smanjenjem šumova, mogućnost istovremenih mjerenja također smanjuje smetnje
- mehanička jednostavnost – samo je jedan dio instrumenta koji je u stalnom kretanju, a to je pomično zrcalo pa su mehanički kvarovi manje vjerojatni
- uređaj je samokalibrirajuć.<sup>21</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 Materijali

Za pripravu otopina i obradu dobivenih slojeva korištene su sljedeće kemikalije:

- cinkov acetat dihidrat ( $C_4H_6O_4Zn \times 2H_2O$ ;  $M_r = 219,51$ ; Sigma-Aldrich)
- metanol ( $CH_3OH$ ;  $M_r = 32,04$ ; Alkaloid)
- destilirana voda
- etanol za pranje (tehnički etanol, 96%; Kefo)

#### 3.2 Postupak pripreme ZnO slojeva

Pripremljene su tri koncentracije otopine cinkova acetata dihidrata u metanolu:  $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $0,30 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ . Potpuno otapanje kristala bilo je osigurano miješanjem na magnetskoj mješalici oko 15 minuta. Pripremljene su bočice od 20 mL, u svaku je stavljena staklena pločica dobivena rezanjem predmetnog stakalca, prethodno dobro oprana te isprana destiliranom vodom i etanolom. Bočice su punjene tako da otopina u potpunosti prekrije pločicu te da razina otopine bude jednaka u svim bočicama s otopinom iste koncentracije. Za ispitivanje dodatnih utjecaja, pripremljena je jedna bočica koncentracije  $0,30 \text{ mol dm}^{-3}$  koja je napunjena otopinom do vrha (nema utjecaja zraka iznad otopine) i jedna također koncentracije  $0,30 \text{ mol dm}^{-3}$  u koju je dodana voda u molarnom omjeru 2:1 u odnosu na cinkov acetat (redom uzorci T5\_030\_3d\_puna, na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  i T6\_030v\_1d, na  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Na pripremljenim uzorcima praćen je utjecaj vremena stajanja u sušioniku i temperature na nastale ZnO slojeve. Uzorci su stajali u sušioniku na temperaturama od  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  u različitim vremenskim intervalima, od 17 h pa do 4 puna dana (96 h).

Točni parametri za promatrane uzorke dani su u Tablici 1. u nastavku.

Tablica 1: Pregled pripremljenih uzoraka s odgovarajućim temperaturama i vremenom stajanja u sušioniku.

Uzorak	Temperatura /°C	c/mol dm <sup>-3</sup>	Vrijeme stajanja/h	
T4_015_4d	40	0,15	96	
T4_030_4d		0,30	96	
T4_050_4d		0,50	96	
T5_015_54h	50	0,15	54	
T5_015_3d			72	
T5_015_4d			96	
T5_030_2d		0,30	48	
T5_030_54h			54	
T5_030_3d			72	
T5_030_3d_puna			72	
T5_030_4d			96	
T5_050_2d			0,50	48
T5_050_3d		72		
T5_050_4d		96		
T55_015_41h		55	0,15	41
T55_015_2d				48
T55_030_41h			0,30	41
T55_030_2d				48
T55_050_2d	48			
T6_015_17h	60	0,15	17	
T6_015_1d			24	
T6_015_2d			48	
T6_030_17h		0,30	17	
T6_030_1d			24	
T6_030v_1d			24	
T6_030_2d			48	
T6_050_17h			0,50	17
T6_050_1d				24
T6_050_2d		48		

Kod većine uzoraka primijećeno je замуćenje otopine, pojava bijele prevlake na staklenoj pločici, a u nekoliko slučajeva već i bijeli talog na dnu bočice. Ovisno o temperaturi i vremenu stajanja ove su pojave bile više ili manje intenzivne, dok kod nekoliko uzoraka do njih nije ni došlo.

Po isteku vremena stajanja u sušioniku, staklene pločice su pažljivo vadene pincetom iz bočice, isprane etanolom i stavljene na sušenje oko 60 minuta. Takve čiste i suhe pločice spremne su za daljnju analizu.

### 3.3 Karakterizacija dobivenih ZnO prevlaka

Dobivene prevlake na staklenim pločicama analizirane su sljedećim postupcima:

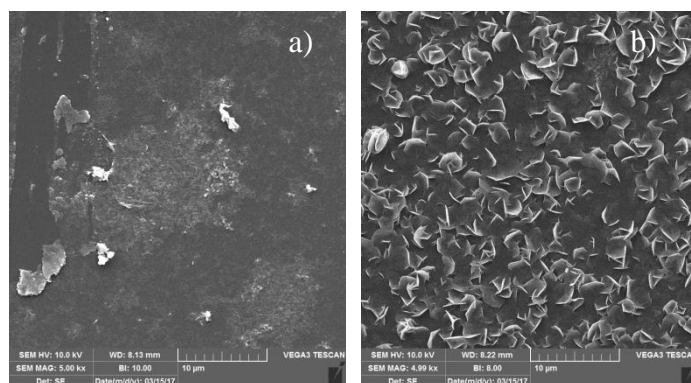
- Pretražna elektronska mikroskopija i energijsko disperzivna spektroskopija (SEM-EDS); provodi se na uređaju Tescan Vega III Easyprobe s volframovom žarnom niti. Uzorci moraju biti prethodno napareni vodljivim slojem paladija i zlata pri čemu vakuum mora biti ispod 0,08 mbar, pri samom ispitivanju koristi se ubrzavajući napon od 10 kV, radna udaljenost od 8 mm te povećanja od 500, 5000 i 15000 puta.
- Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) – provodi se na difraktometru Shimadzu XRD 6000 s  $\text{CuK}\alpha$  zračenjem. Uzorci se snimaju u području od 3 do 70 °2 $\theta$  s korakom od 0,02° i vremenom zadržavanja od 0,6 s.
- Infracrvena spektroskopska analiza s Fourierovom transformacijom (FTIR) i ATR detektorom – provodi se na uređaju Bruker VERTEX 70. Raspon snimanja je 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , a rezolucija 1  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 Rezultati SEM–EDS analize

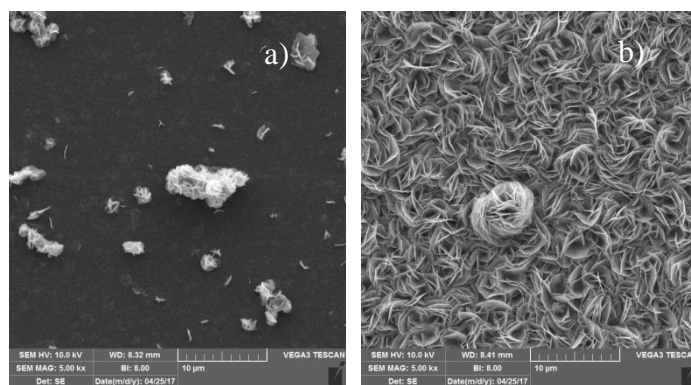
S obzirom da pri 40 °C nisu nastali slojevi, te slike nisu ovdje prikazane.

Na slikama 10. – 13. dana je usporedba dobivenih ZnO slojeva pri 50 °C za različite koncentracije i vrijeme stajanja.



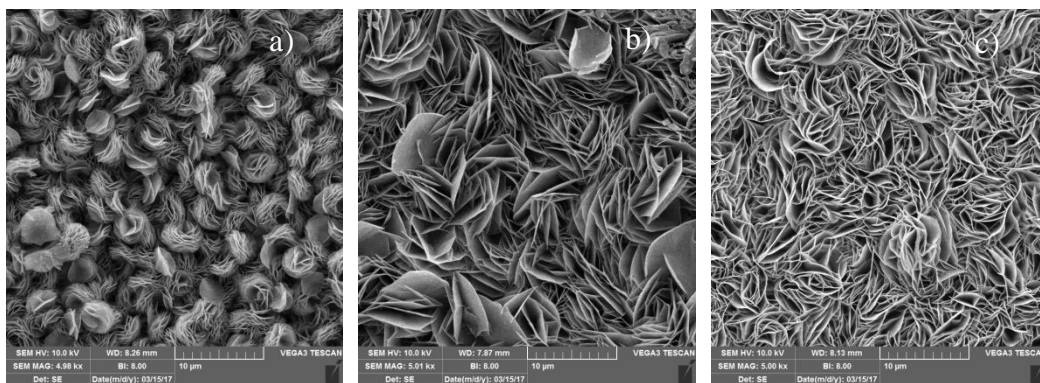
Slika 10: Prikaz dobivenih slojeva pri 50 °C za različite koncentracije i vrijeme stajanja 48 h.

a) 0,30 mol dm<sup>-3</sup>, b) 0,50 mol dm<sup>-3</sup>.



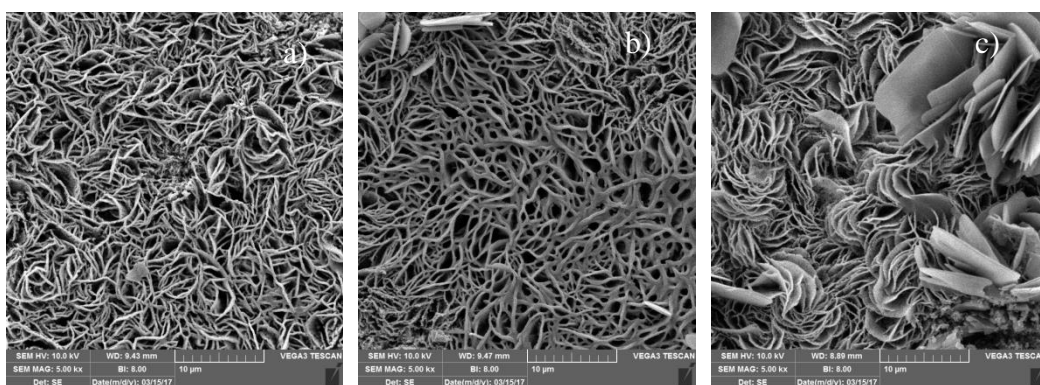
Slika 11: Prikaz dobivenih slojeva pri 50 °C za različite koncentracije i vrijeme stajanja 54 h.

a) 0,15 mol dm<sup>-3</sup>, b) 0,30 mol dm<sup>-3</sup>.



Slika 12: Prikaz dobivenih slojeva pri 50 °C za različite koncentracije i vrijeme stajanja 72 h.

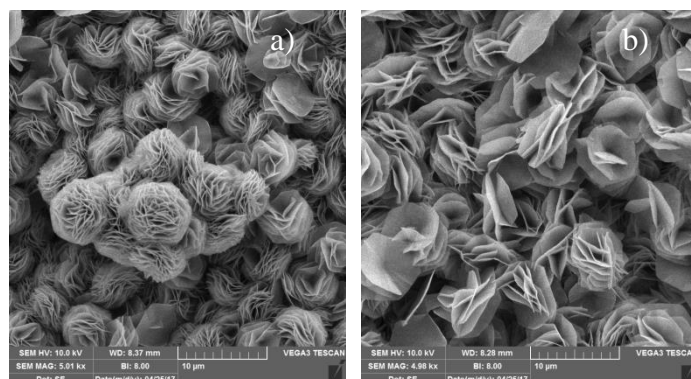
a) 0,15 mol dm<sup>-3</sup>, b) 0,30 mol dm<sup>-3</sup>, c) 0,50 mol dm<sup>-3</sup>.



Slika 13: Prikaz dobivenih slojeva pri 50 °C za različite koncentracije i vrijeme stajanja 96 h.

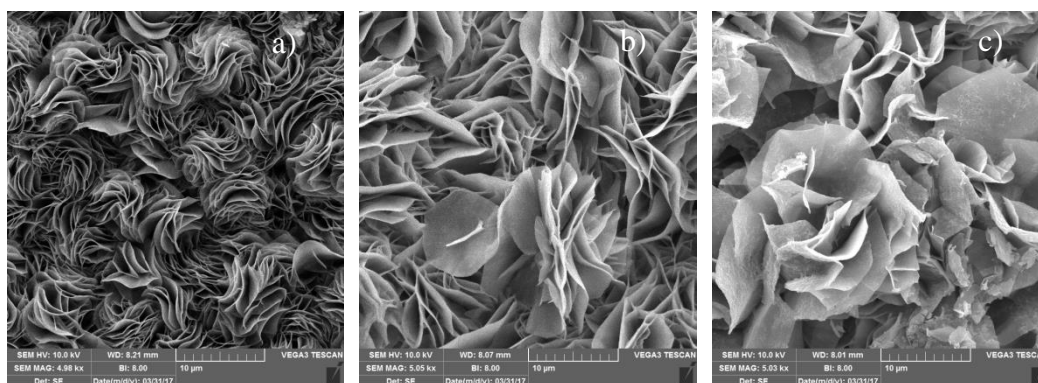
a) 0,15 mol dm<sup>-3</sup>, b) 0,30 mol dm<sup>-3</sup>, c) 0,50 mol dm<sup>-3</sup>.

Na slikama 14. i 15. dana je usporedba dobivenih ZnO slojeva pri 55 °C za različite koncentracije i vrijeme stajanja.



Slika 14: Prikaz dobivenih slojeva pri 55 °C za različite koncentracije i vrijeme stajanja 41 h.

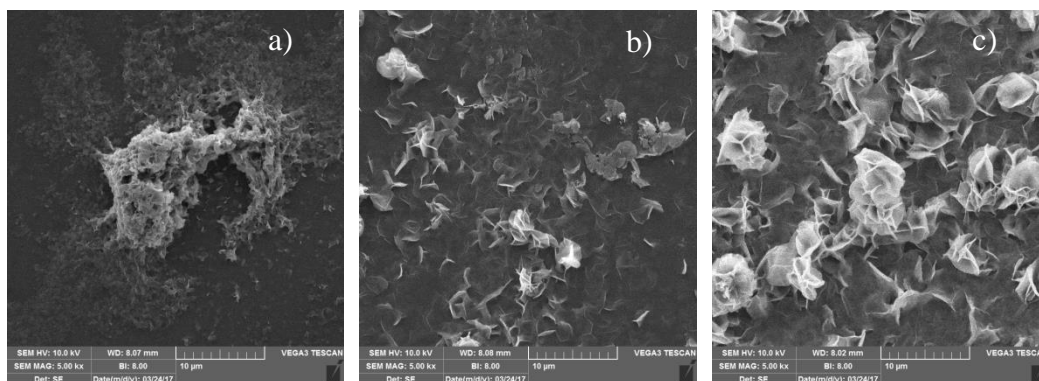
a) 0,15 mol dm<sup>-3</sup>, b) 0,30 mol dm<sup>-3</sup>.



Slika 15: Prikaz dobivenih slojeva pri 55 °C za različite koncentracije i vrijeme stajanja 48 h.

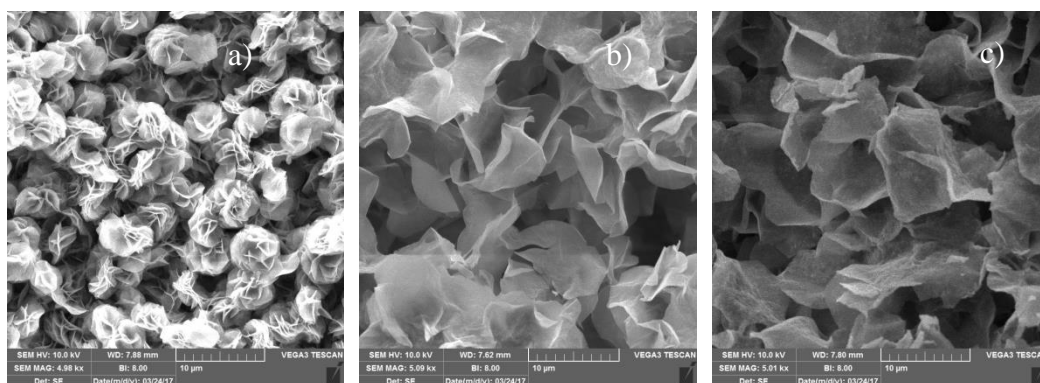
a) 0,15 mol dm<sup>-3</sup>, b) 0,30 mol dm<sup>-3</sup>, c) 0,50 mol dm<sup>-3</sup>.

Na slikama 16. i 17. dana je usporedba dobivenih ZnO slojeva pri 60 °C za različite koncentracije i vrijeme stajanja.



Slika 16: Prikaz dobivenih slojeva pri 60 °C za različite koncentracije i vrijeme stajanja 17 h.

a) 0,15 mol dm<sup>-3</sup>, b) 0,30 mol dm<sup>-3</sup>, c) 0,50 mol dm<sup>-3</sup>.



Slika 17: Prikaz dobivenih slojeva pri 60 °C za različite koncentracije i vrijeme stajanja 24 h.

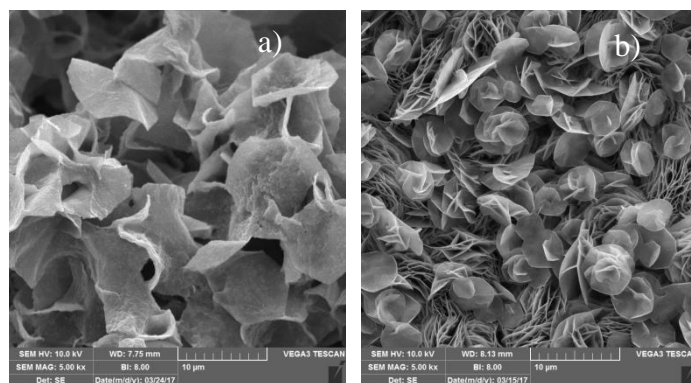
a) 0,15 mol dm<sup>-3</sup>, b) 0,30 mol dm<sup>-3</sup>, c) 0,50 mol dm<sup>-3</sup>.



SEM analizom lijepo se vidi struktura nastalog sloja. Nastali ZnO ima „listićav“ izgled, a kod određenih uvjeta dolazi do stvaranja nakupina tih listića koje pri koncentracijama od 0,15 i 0,30 mol dm<sup>-3</sup> poprimaju karakteristični oblik cvjetića (slike 14. i 15.). Pri 60 °C i višim koncentracijama nastaju valovite vrpce (slika 17. b i c). Pri nižim temperaturama i kraćem vremenu stajanja moguće je vidjeti rast samog sloja, tj. pojavu prvih čestica (slika 10. b, slika 16. b i c). Temperatura i vrijeme su korelirani, tj. vrlo slične morfologije nastaju stajanjem dulje vrijeme pri nižim temperaturama ili kraćim stajanjem pri višim temperaturama (npr. slika 11. b i 14. b). Kod više temperature nastali slojevi su nešto rjeđe strukture, tj. „listići“ su veći i nisu toliko zbijeni, vjerojatno zbog bržeg stvaranja sloja. Jednom kad nastane homogeni gusti sloj, nastavkom izlaganja otopini na površini sloja počinju nastajati veći kristali pravilne pločaste strukture (slika 13. c). EDS analizom nije bilo moguće utvrditi razliku u sastavu tih kristala i podloge na kojoj nastaju, s obzirom da obje vrste strukture sadrže Zn, C i O.

Pošto je homogenost sloja, između ostalog, važna karakteristika nastalog ZnO sloja, iz rezultata SEM–EDS analize kao najbolje uvjete mogli bismo odabrati temperaturu od 50°C i koncentraciju od 0,15 mol dm<sup>-3</sup> uz vrijeme stajanja od 3 dana, te pri temperaturi od 55°C koncentracije 0,15 mol dm<sup>-3</sup> i 0,30 mol dm<sup>-3</sup> uz vrijeme stajanja od 41 h.

Prethodno istraživanje<sup>6,7</sup> pokazalo je da cvjetićava struktura ostaje sačuvana i nakon žarenja, te da već žarenjem na 300 °C nanoseni sloj prelazi u ZnO.

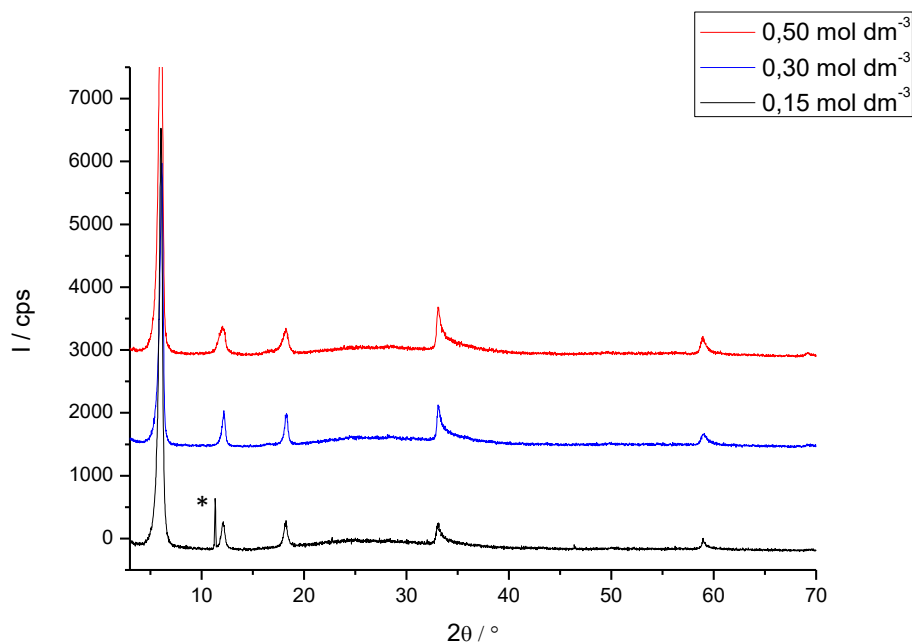


Slika 18: Prikaz slojeva dobivenih iz 0,30 mol dm<sup>-3</sup> otopine a) uz dodatak vode nakon 24 h pri 60 °C i b) povećanjem količine otopine nakon 72 h pri 50 °C.

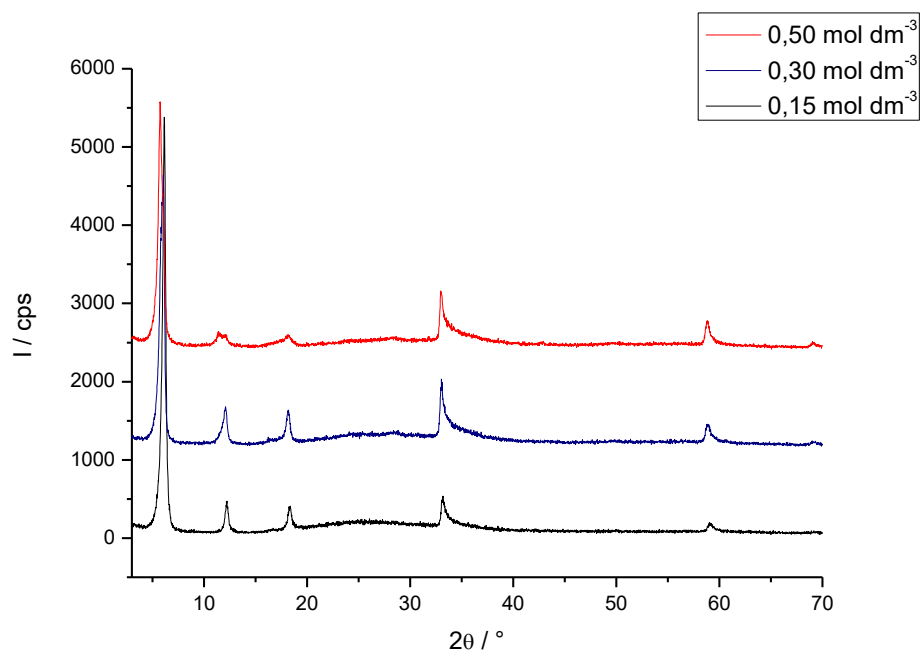
Dodatak vode i povećanje količine otopine (Slika 18.) utječe dijelom na brzinu nastajanja i rasta kristala, ali taj utjecaj nije znan (usporedi slike 17. b i 12. b). Ipak, prilikom ispitivanja

rasta i strukture ovakvih slojeva trebalo bi paziti na količinu vode (vlage) u otapalu i održavanje omjera volumena otopine i površine uzorka stalnim.

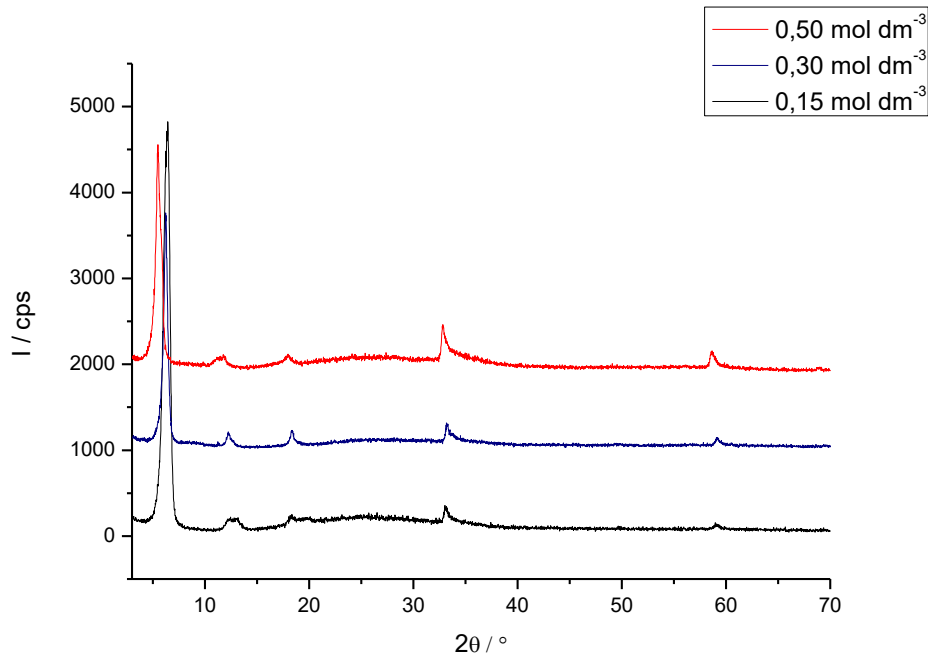
## 4.2 Rezultati rendgenske difrakcijske analize



Slika 19: Rendgenogram slojeva nastalih iz otopina navedenih koncentracija pri 50 °C kroz 72 h. Maksimum označen sa \* karakterističan je za  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , vjerojatno zaostao uslijed nepotpunog ispiranja sloja nakon vađenja iz otopine.



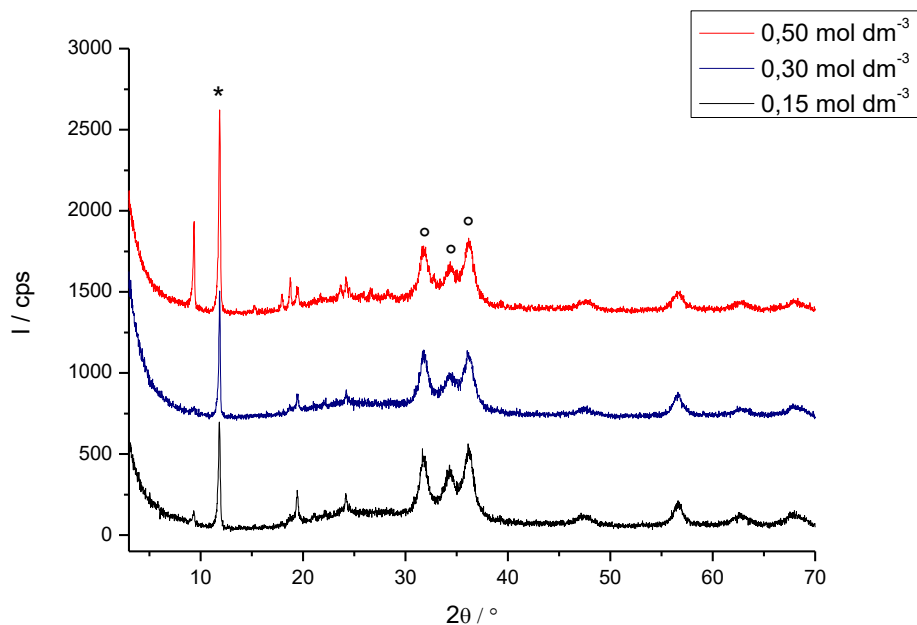
Slika 20: Rendgenogram slojeva nastalih iz otopina navedenih koncentracija pri 55 °C kroz 48 h.



Slika 21: Rendgenogram slojeva nastalih iz otopina navedenih koncentracija pri 60 °C kroz 24 h.

Grafičkim prikazima rezultata XRD analize (Slike 19. – 22.), kao i FTIR analize (Slike 23. – 26.) moguće je dobiti više informacija o strukturi nastalih slojeva, nego što se to vidi iz SEM–EDS analize.

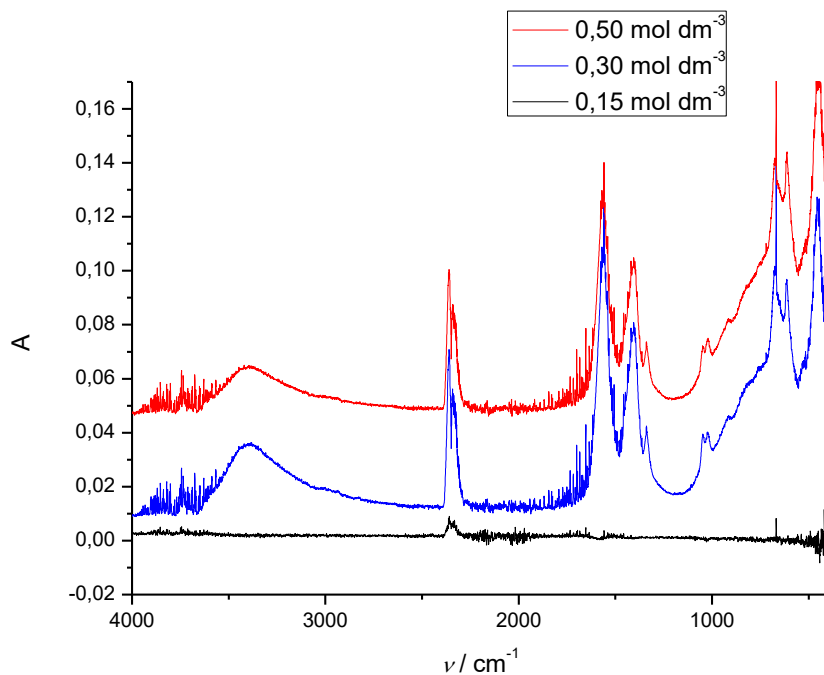
Na dobivenim rendgenogramima jasno se vide tri pika na  $2\theta < 25^\circ$ , što je karakteristično za slojevite cinkove hidrokside, LDH (engl. *layered double hydroxide*), općenite formule  $Zn_5(OH)_8X_2$ , gdje je  $X^-$  izmjenjivi anion koji se smješta između slojeva cinkova hidroksida.<sup>12</sup> Međusobnom usporedbom grafova, vidi se da su ti maksimumi najizraženiji pri temperaturi od 50 °C, pa očito blaži uvjeti sporijeg rasta daju pravilnije i veće kristalite. Rezultati također pokazuju da bez obzira na morfologiju (cvjetićava ili vrpce), nastali sloj ima jednaku kristalnu strukturu. Slojevita struktura hidroksida uzrokuje konačnu cvjetićavu odnosno vrpčastu morfologiju nastalog sloja. Ista kristalna struktura nastaje pri svim ispitivanim temperaturama i koncentracijama.



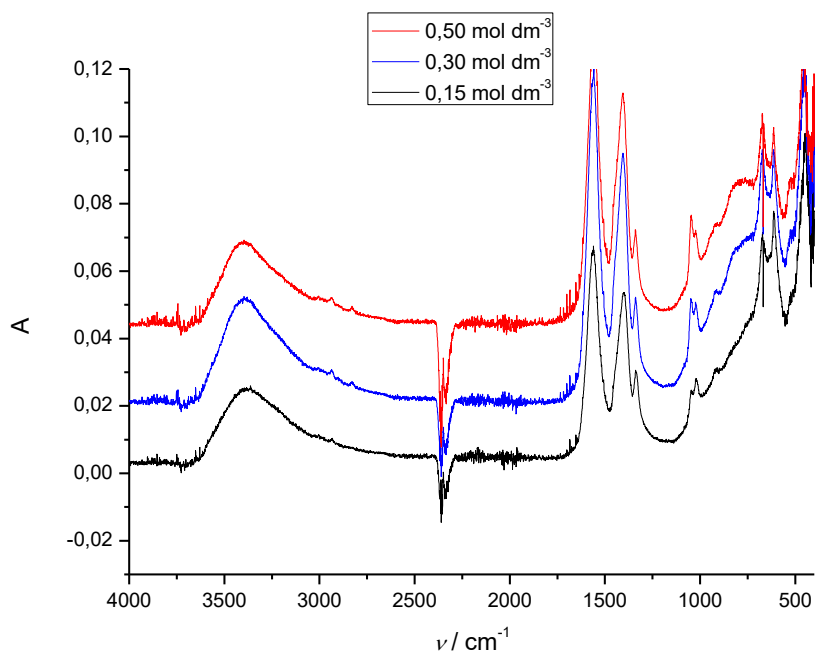
Slika 22: Rendgenogram slojeva nastalih iz otopina navedenih koncentracija pri 50 °C kroz 96 h. Maksimum označen sa \* karakterističan je za Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, a maksimumi označeni s ° za slabo kristalni ZnO.

Rendgenogram uzorka nastalog duljim stajanjem (Slika 22.) pokazuje da je došlo do kristalizacije cinkova acetata (vjerojatno veliki kristali vidljivi na slici 13.) te postupne transformacije LDH u cinkov oksid. Prema mirisu otopine nakon otvaranja posude, duljim vremenom stajanja također dolazi do esterifikacije acetata metanolom, što zbog oslobađanja molekula vode i vezanje acetatnih iona pogoduje nastajanju hidroksida i oksida. Očito je riječ o složenom reakcijskom sustavu te su potrebna dalja istraživanja da se do kraja razjasne promjene koje se u njemu odvijaju.

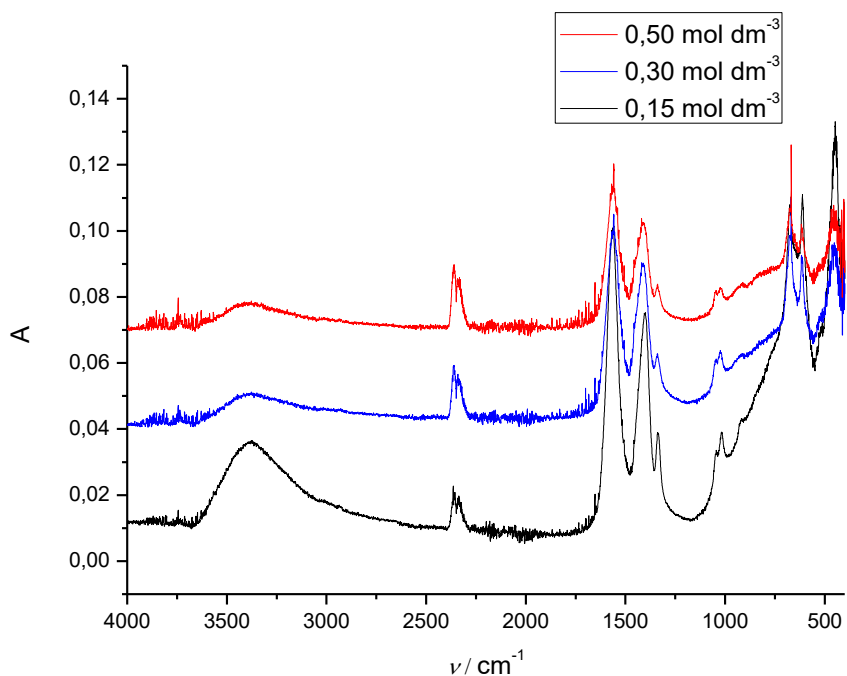
### 4.3 Rezultati infracrvene spektroskopske analize s Fourierovom transformacijom i ATR detektorom



Slika 23: Infracrveni spektar slojeva nastalih iz otopina navedenih koncentracija pri 50 °C kroz 72 h.

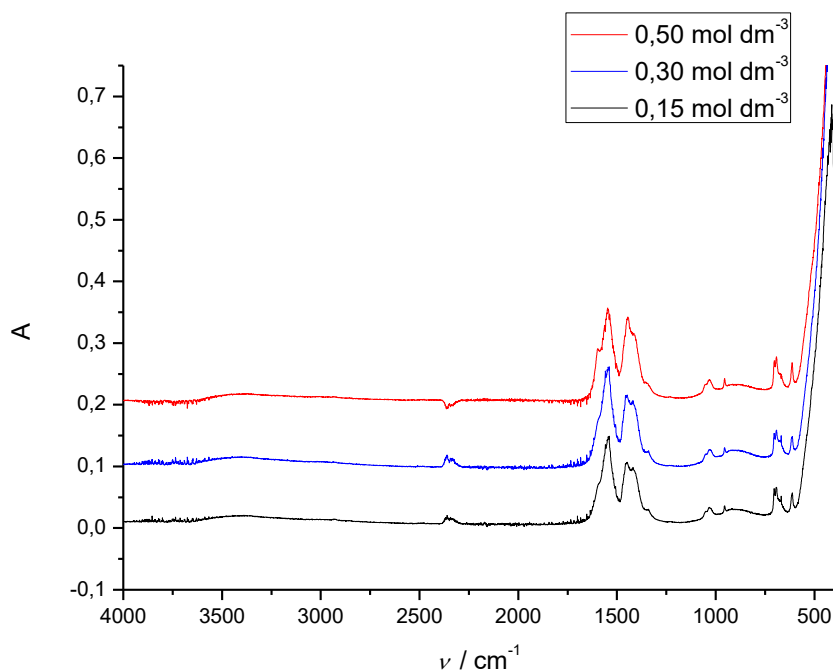


Slika 24: Infracrveni spektar slojeva nastalih iz otopina navedenih koncentracija pri 55 °C kroz 48 h.



Slika 25: Infracrveni spektar slojeva nastalih iz otopina navedenih koncentracija pri 60 °C kroz 24 h.

Dobiveni infracrveni spektri (Slike 23. – 26.) razlikuju se ovisno o koncentraciji početne otopine, ali su im glavne vrpce zajedničke. Vrpce na 1418 i 1581  $\text{cm}^{-1}$  mogu se pripisati acetatnoj skupini, dok široka vrpca na 3000 – 3700  $\text{cm}^{-1}$ , vidljiva kod većine uzoraka, karakteristična je za OH skupinu. Oštre vrpce na području 1390 – 1542  $\text{cm}^{-1}$  karakteristične su za karboksilnu skupinu acetatnog iona. Stoga iz FTIR-a možemo potvrditi da nastaju slojeviti hidroksidi cinka s acetatnim ionom u međusloju.



Slika 26: Infracrveni spektar slojeva nastalih iz otopina navedenih koncentracija pri 50 °C kroz 96 h.

Duljim stajanjem (Slika 26.) smanjuju se karakteristične vrpce hidroksida i acetata a raste vrpca ispod 500 cm<sup>-1</sup> koja je karakteristična za Zn-O vezu, tj. nastajanje cinkova oksida.<sup>22</sup>



## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitan je utjecaj temperature, početne koncentracije otopine i vremena stajanja na morfologiju nastalih slojeva dobivenih iz pripremljene otopine cinkova acetata dihidrata u metanolu, na staklenim podlogama, metodom taloženja iz otopine.

Ispitivanjem različitih kombinacija navedenih uvjeta i karakterizacijom dobivenih prevlaka na opisane načine, došlo se do sljedećih zaključaka:

- Dobivene su čestice mikrometarskih dimenzija, cvjetićave građe, osim pri 60 °C i koncentracijama 0,30 i 0,50 mol dm<sup>-3</sup> kod kojih je dobivena vrpčasta struktura.
- SEM-EDS analiza dala je informacije o izgledu nastalih slojeva, veličini čestica i homogenosti, no njome se ne može odrediti točan sastav.
- Rezultati XRD analize pokazali su da svi uzorci, bez obzira na morfologiju, imaju kristalnu strukturu slojevitog cinkova hidroksida s izmjenjivim acetatnim ionima.
- Rezultati FTIR analize potvrdili su tu strukturu pokazavši prisutnost hidroksidnih i acetatnih skupina.
- Veća količina otopine ili dodatak vode utječu ponešto na oblik i veličinu nastalog sloja, pa ih treba držati stalnima kod pripreme slojeva.
- Duljim stajanjem u otopini, LDH slojevi počinju se transformirati u ZnO, a kristalizira i cinkov acetat.
- Kao najbolje uvjete za pripravu ZnO slojeva cvjetićave strukture mogli bismo odabrati koncentraciju od 0,15 mol dm<sup>-3</sup> te temperaturu od 50 °C uz vrijeme stajanja od 3 dana ili temperaturu od 55 °C uz vrijeme stajanja od 41 h.

## 6. LITERATURA

1. <http://www.embedded.com/print/4391796> ; stranica posjećena dana 16. 6. 2017.
2. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, II.dio; Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
3. [https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc\\_oxide#Applications](https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide#Applications) ; stranica posjećena dana 16. 6. 2017.
4. G. Antić, *Piezoelektrični pretvarači i senzori*, seminarski rad, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Splitu, 2009.
5. V. Babić, Ž. Nevjestić, *Priprava prozirnih nanostrukturiranih prevlaka za solarne ćelije*, Kemijsko-inženjerske vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
6. T. Grgić, M. Ivanko, *Ispitivanje uvjeta nanošenja na svojstva ZnO slojeva za fotokatalitičku namjenu*, Vježbe iz inženjerstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
7. L. Kifer, *Priprava ZnO nanočestica sol-gel postupkom*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
8. M. Cao, F. Wang, J. Zhu, X. Zhang, Y. Qin, L. Wang, *Shape-controlled synthesis of flower-like ZnO microstructures and their enhanced photocatalytic properties*, Materials Letters 192, 2017., 1-4
9. X. Cheng, Z. Rong, X. Zhang, Y. Xu, S. Gao, H. Zhao, *In situ assembled ZnO flower sensors based on porous nanofibers for rapid ethanol sensing*, Sensors and Actuators B 188, 2013., 425-432
10. R. Shi, P. Yang, J. Wang, A. Zhang, Y. Zhu, Y. Cao, Q. Ma, *Growth of flower-like ZnO via surfactant-free hydrothermal synthesis on ITO substrate at low-temperature*, CrystEngComm 14, 2012., 5996-6003
11. G. Xiong, H. Luo, J. Zhang, J. Jin, Y. Wan, *Synthesis of ZnO by chemical bath deposition in the presence of bacterial cellulose*, Acta Metallurgica Sinica (English letters) 27 (4), 2014., 656-662
12. T. Biswick, W. Jones, A. Pacuła, E. Serwicka, J. Podobinski, *Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate,  $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$  to ZnO*, Solid State Sciences 11, 2009., 330-335

13. G. G. Carbajal Arizaga, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, *Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications*, Solid State Ionics 178, 2007., 1143-1162
14. J. Yang, G. T. Fei, H. Li, H. Ouyang, *Facile synthesis of 3D porous flower-like ZnO micro/nanostructure films and their photocatalytic performance*, Chinese Journal of Chemical Physics 25, 2012., 339-344
15. M. Poornajar, P. Marashi, D. H. Fatmehsari, M. K. Esfahani, *Synthesis of ZnO nanorods via chemical bath deposition method: The effect of physicochemical factors*, Ceramics International 42 A, 2016., 173-184
16. P. More, S. Dhanayat, K. Gattu, S. Mahajan, D. Upadhye, R. Sharma, *Annealing effect on Cu<sub>2</sub>S thin films prepared by chemical bath deposition*, AIP Conference Proceedings 1728, 2016., 020489
17. [https://www.fer.unizg.hr/download/repository/Metode\\_karakterizacije\\_nanomaterijala.pdf](https://www.fer.unizg.hr/download/repository/Metode_karakterizacije_nanomaterijala.pdf) ; stranica posjećena dana 17. 6. 2017.
18. [https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena\\_oprema](https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena_oprema) ; stranica posjećena dana 17. 6. 2017.
19. <http://www.eng-atoms.msm.cam.ac.uk/RoyalSocDemos/SEM> ; stranica posjećena dana 17. 6. 2017.
20. J. Macan, *Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala – Vježbe*, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
21. <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/Literature/FTIRintro.pdf>
22. George Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*, 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2001.

## 7. ŽIVOTOPIS

Ivana Bukovčan [REDACTED] Nakon završene osnovne i osnovne glazbene škole upisala je opći smjer Gimnazije „Fran Galović“ u Koprivnici, gdje je maturirala 2014. godine. Iste godine upisuje smjer Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Tečno govori engleski, a služi se i talijanskim jezikom.