

Sinteza i karakterizacija nanostrukturiranog ZnO

Vukičević, Mira

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:862639>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-31**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOSTRUKTURIRANOG ZnO

ZAVRŠNI RAD

MIRA VUKIČEVIĆ

Matični broj: 469

Split, rujan 2022.

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOSTRUKTURIRANOG ZnO

ZAVRŠNI RAD

MIRA VUKIČEVIĆ

Matični broj: 469

Split, rujan 2022.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZnO
NANOPARTICLES**

BACHELOR THESIS

MIRA VUKIČEVIĆ

Parent number: 469

Split, September 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta dana 18. ožujka 2022.

Mentor: prof. dr. sc. Dražan Jozić

Pomoć pri izradi: Anđela Čović

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOSTRUKTURIRANOG ZnO

Mira Vukičević, 469

Sažetak: Istraživanja u ovom radu usmjerena su na sintezu nanostrukturiranih čestica ZnO hidrotermalnom metodom te karakterizaciju istih. Kao izvor Zn^{2+} iona korišten je cinkov(II)acetat dihidrat $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, a kao otapalo apsolutni etanol uz dodatak NaOH. Za kontrolu rasta i oblika kristala korišten je sufraktant trietanolamin (TEA). Sinteze su provedene pri temperaturi $T=55^\circ C$ u trajanju do 2 sata. Dobivene mliječno bijele suspenzije su nakon termalne obrade centrifugirane, dekantirane i isprane ultračistom vodom, odnosno apsolutnim etanolom te je potom osušeni prah ZnO kalciniran na $400^\circ C$. Pripravljene uzorci su karakterizirani difrakcijom rendgenskih zraka na polikristalnim uzrocima (XRD), transmisivskom elektronskom mikroskopijom (TEM), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM/EDS), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR) te je provedena i analiza distribucije veličine čestica. Prema rezultatima sintetizirani uzorci nanostrukturiranog ZnO štapičastog su oblika heksagonske vurcitne strukture.

Ključne riječi: nanostrukturirani ZnO, hidrotermalna metoda, XRD, TEM, SEM, FT-IR

Rad sadrži: 33 stranica, 39 slika, 1 tablicu, 22 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof.dr.sc. Ladislav Vrsalović
2. Doc.dr.sc. Nives Vladislavić
3. Prof.dr.sc. Dražan Jozić - član-mentor

Datum obrane: (22. rujna 2022.)

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of chemistry
Scientific area: Natural Sciences
Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25 from March 18th 2022.

Mentor: Ph.D. Dražan Jozić, Full professor

Technical assistance: Anđela Čović

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZnO NANOPARTICLES

Mira Vukičević, 469

Abstract: Research in this work is focused on synthesis of nanostructured ZnO particles using the hydrothermal method and their characterization. Zinc acetate dihydrate, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was used as a source of Zn^{2+} ions, and absolute ethanol with the addition of NaOH was used as a solvent. The surfactant triethanolamine (TEA) was used to control crystal growth and shape. The syntheses were carried out at a temperature $T=55^\circ\text{C}$ in duration up to 2 hours. The resulting milky white solutions were centrifuged, decanted, and washed with ultrapure water or absolute ethanol and then obtained powder of ZnO was dried and calcined at 400°C . The samples were characterized by using X-ray diffraction on polycrystalline powder (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM/EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). In addition, analysis of particle size distribution was performed. According to the results, the synthesized nanostructured ZnO rod-shaped samples have a hexagonal wurtzite structure.

Keywords: nanostructured ZnO, hydrothermal method, XRD, TEM, SEM, FT-IR

Thesis contains: 33 pages, 39 figures, 1 table, 22 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ladislav Vrsalović – PhD, full prof.
2. Nives Vladislavić -PhD, assistant prof.
3. Dražan Jozić - PhD, full prof. supervisor

Defence date: (September 22nd, 2022.)

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad izrađen je u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Dražana Jožića

Zahvala...

Veliko hvala mentoru prof.dr.sc. Dražanu Joziću te asistentici Anđeli Čović na ukazanom povjerenju, vremenu i strpljenju, svakom savjetu te prilici za ovaj rad.

Zahvaljujem se, također, svojoj obitelji na podršci, razumijevanju te pruženoj mogućnosti da bezbrižno studiram i slijedim svoje snove.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Provesti postupak sinteze nanostrukturiranog ZnO hidrotermalnim procesom te karakterizaciju dobivenog ZnO. U sintezi koristiti kao izvor Zn^{2+} iona otopinu $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ koncentracije $0,5 \text{ mol/dm}^3$, trietanolamin (TEA) kao površinski aktivnu tvar tzv. sufraktant te otopinu NaOH koncentracije 10 mol/dm^3 koju je potrebno dodati u omjeru $[Zn^{2+}]/[OH^-]=1/20$. Trietanolamin (TEA) kao površinski aktivna tvar ima ulogu regulacije oblika nastalih kristala. Pripravljene ZnO strukturno okarakterizirati primjenom difrakcije X zraka na polikristalnim uzorcima, infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR) te odrediti veličinu i distribuciju veličine čestica primjenom laserske difrakcije. U svrhu određivanja morfoloških i mikroskopskih karakteristika koristiti transmisijsku elektronsku mikroskopiju (TEM) i pretražnu elektronsku mikroskopiju s elementnom analizom (SEM/EDS).

SAŽETAK

Istraživanja u ovom radu usmjerena su na sintezu nanostrukturiranih čestica ZnO hidrotermalnom metodom te karakterizaciju istih. Kao izvor Zn^{2+} iona korišten je cinkov(II)acetat dihidrat $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, a kao otapalo apsolutni etanol uz dodatak NaOH. Za kontrolu rasta i oblika kristala korišten je sufraktant trietanolamin (TEA). Sinteze su provedene pri temperaturi $T=55^\circ C$ u trajanju do 2 sata. Dobivene mliječno bijele suspenzije su nakon termalne obrade centrifugirane, dekantirane i isprane ultračistom vodom, odnosno apsolutnim etanolom te je potom osušeni prah ZnO kalciniran na $400^\circ C$. Pripravljene uzorci su karakterizirani difrakcijom rendgenskih zraka na polikristalnim uzorcima (XRD), transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM/EDS), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR) te je provedena i analiza distribucije veličine čestica. Prema rezultatima sintetizirani uzorci nanostrukturiranog ZnO štapićastog su oblika heksagonske vurcitne strukture.

Ključne riječi: nanostrukturirani ZnO, hidrotermalna metoda, XRD, TEM, SEM, FT-IR

SUMMARY

Research in this work is focused on synthesis of nanostructured ZnO particles using the hydrothermal method and their characterization. Zinc acetate dihydrate, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was used as a source of Zn^{2+} ions, and absolute ethanol with the addition of NaOH was used as a solvent. The surfactant triethanolamine (TEA) was used to control crystal growth and shape. The syntheses were carried out at a temperature $T=55^\circ\text{C}$ in duration up to 2 hours. The resulting milky white solutions were centrifuged, decanted, and washed with ultrapure water or absolute ethanol and then obtained powder of ZnO was dried and calcined at 400°C . The samples were characterized by using X-ray diffraction on polycrystalline powder (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM/EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). In addition, analysis of particle size distribution was performed. According to the results, the synthesized nanostructured ZnO rod-shaped samples have a hexagonal wurtzite structure.

Keywords: nanostructured ZnO, hydrothermal method, XRD, TEM, SEM, FT-IR

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. O ZnO	2
1.2. Svojstva ZnO.....	2
1.3. Upotreba ZnO	3
1.4. Kristalna struktura ZnO.....	4
1.5. Nanočestice i morfologija ZnO	6
1.6. Metode sinteze ZnO nanočestica	7
1.6.1. Hidrotermalna metoda.....	7
1.6.2. Solvotermalna metoda.....	10
1.6.3. Sol-Gel metoda.....	11
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
2.1. Materijali korišteni u pripravi nanostrukturiranog ZnO.....	13
2.2. Metoda pripreme ZnO	13
2.3. Kalcinacija ZnO	14
2.4. Difrakcija X-zraka na polikristalnim uzorcima, XRD	15
2.5. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM).....	16
2.6. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM/EDS).....	18
2.7. Određivanje raspodjele veličine čestica	19
2.8. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR).....	20
3. REZULTATI I RASPRAVA	21
4. ZAKLJUČAK	31
5. LITERATURA.....	32

UVOD

Cinkov(II)oksid se stoljećima upotrebljavao u razne svrhe te se smatra važnim inženjerskim materijalom. U upotrebi je već od 2000 g.pr.Kr kada se koristio kao sastavni dio medicinskih pripravaka protiv kožnih bolesti, a nešto su kasnije Rimljani koristili ZnO rudu za dobivanje cinka u izradi mjedi. Upotreba ZnO u losionima za kožu nastavlja se i u današnje vrijeme te je kalamín losion primjer takvog pripravka koji se koristi protiv svrbeža kože i akni.[1] Svoju je širu upotrebu i proizvodnju dočekaó u 18. i 19. stoljeću kada se upotrebljavao kao pigment za uljne boje zbog svoje bijele boje. Danas se između 50 i 60% ZnO koristi u proizvodnji guma, zatim u keramičkoj industriji, farmakološkim pripravcima za lice i kremama za sunčanje.[2] Posebno je značajan nanostrukturirani ZnO čija su svojstva i uporaba godinama predmetom proučavanja. Nanočestice su čestice promjera 1-100 nm.[3] Smanjenjem veličine čestica do nano-skale, ZnO dobiva važna električna, mehanička, kemijska i optička svojstva.[4] ZnO nanočestice se upotrebljavaju u fotodetektorima, svjetlosnim emisijskim diodama, fotodiodama, plinskim senzorima, solarnim ćelijama...[5] Postoje razni morfološki oblici ZnO nanostruktura, a samo neki od njih su nanonožice, nanošipke, nanoprstenovi, nanolukovi, nanoremenovi i nanopahulje... Te strukture mogu se sintetizirati odabirom metode i podešavanjem reakcijskih uvjeta.[4] Morfologija ZnO nanostruktura utječe na njihovu primjenu pa se primjerice nanoštapići, nanolistići, i nanoprstenovi koriste za solarne ćelije, plinske senzore i biološke probe.[6] Među metodama sinteze ZnO nanočestica ističu se parna depozicija, precipitacija u vodenom mediju, hidrotermalna sinteza, sol-gel proces i precipitacija iz mikroemulzija. Kao što je već spomenuto, odabirom metode i podešavanjem uvjeta sinteze mogu se dobiti čestice različite veličine kristala, oblika kao i strukturnog uređenja.[7]

U ovom su radu istraživanja usmjerena na sintezu i karakterizaciju ZnO nanočestica hidrotermalnom metodom. Dobiveni uzorci karakterizirani su difrakcijom rendgenskim zrakama (XRD), transmisijском elektrоnskom mikroskopijom (TEM), pretražnom elektrоnskom mikroskopijom (SEM, EDS), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR) te laserskom difrakcijom.

1. OPĆI DIO

1.1.0 ZnO

Cinkov(II)oksid je poluvodič grupe II-VI¹. Visoka vrijednost energijskog procijepa (3.37 eV), visoka energija pobude (60 meV) i visoka toplinska i mehanička stabilnost čine ga pogodnim za upotrebu u elektronici, optoelektronici i laserskoj tehnologiji. Nedostatak centra simetrije u njegovoj vurcitnoj strukturi rezultira jakim piezoelektričnim² i piroelektričnim svojstvima. Piezoelektrična i piroelektrična svojstva ZnO omogućuju da se on može koristiti kao senzor, konverter, energijski generator, fotokatalizator u proizvodnji H₂ i slično. Zbog tvrdoće, krutosti i piezoelektrične konstante važan je materijal u keramičkoj industriji, dok ga njegova mala toksičnost čini pogodnim za korištenje u medicini, farmaciji i ekologiji.[8] Pojavljuje se u prirodi u Zemljinoj kori u obliku minerala zvanog cinkit (zincite, Zn_{1-x}M_xO). Cinkit se rijetko pojavljuje u čistoj formi te često sadrži Mn(II) i Fe(II) kao dodatke što utječe na boju minerala, pa tako postoji u crvenoj, crveno-žutoj, narančastoj i smeđoj boji.[9] ZnO je većinski kategoriziran kao netoksičan materijal. Ne uzrokuje iritacije očiju i kože, nema dokaza o njegovoj kancerogenosti, toksičnosti za reprodukciju i genetiku kod ljudi. Ipak, njegov praškasti oblik može biti štetan ukoliko dospije u dišni ili probavni sustav jer uzrokuje takozvanu cinkovu groznicu. Zbog toga treba slijediti mjere opreza pri sintezi, pakiranju, transportu i korištenju ZnO.[1]

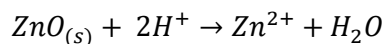
1.2.Svojstva ZnO

Optička svojstva. ZnO je u posljednje vrijeme korišten u optoelektronici gdje zamjenjuje dosad korišteni GaN u LED-svjetlima, laserskim diodama, fotodetektorima i slično. ZnO je jeftinija i netoksična alternativa, a prema nekim se svojstvima (energija procjepa) gotovo i ne razlikuje od spomenutog prethodnika (za ZnO=3,37 eV ; za GaN=3,39 eV), dok su neka svojstva povoljnija, kao što je energija pobude, koja za ZnO iznosi 60 meV, a za GaN 18-28 meV.[1]

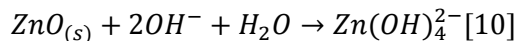
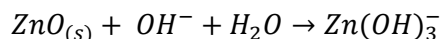
Kemijska svojstva. ZnO je bijeli prah koji je netopljiv u vodi te posjeduje amfoterni karakter, tj. topljiv je u kiselinama i u lužinama. Otapanjem u kiselinama nastaju Zn-soli:

¹ Grupa poluvodiča II-VI (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, HgS, SrO)

² Piezoelektrični efekt – pojava električnog naboja na plohama nekih kristala (npr. kremen, topaz, turmalina) ili keramičkih masa (npr. barijeva titanata) pri mehaničkom stlačivanju ili rastezanju.



Otapanjem u lužinama nastaju hidroksocinkat-ioni:



Mehanička svojstva. Pod mehanička svojstva podrazumijeva se tvrdoća, krutost, piezoelektrična konstanta, Youngov modul elastičnosti i čvrstoća naprezanja. Vrijednost tvrdoće ZnO iznosi $5,0 \pm 0,1$ GPa pri dubini plastične deformacije od 300 nm, a Youngov modul elastičnosti pri istim uvjetima održava konstantnu vrijednost od $E=111,2 \pm 4,7$ GPa. Prema tim je vrijednostima ZnO relativno mekan materijal, na što dodatno ukazuje i vrijednost tališta od 1975 °C.[11]

Toplinska svojstva. Kao kod svih krutina, pri temperaturama različitim od nule, atomi su u poluvodičima u neprestanom gibanju oscilirajući pritom oko svojih ravnotežnih položaja. Amplituda vibracija se povećava s temperaturom i toplinska svojstva poluvodiča ovise o temperaturnim promjenama.[11] Specifični toplinski kapacitet iznosi oko $40 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ koji poraste na vrijednost $50 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ pri temperaturi 630 °C. Toplinska vodljivost pri sobnoj temperaturi iznosi $50 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$, a koeficijent toplinskog rastezanja pri istim uvjetima varira od 3 do $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Navedene se vrijednosti mijenjaju promjenom poroznosti materijala i temperature.

Termokromizam. Kristalni ZnO je termokromičan, što znači da promjenom temperature mijenja boju. Porastom temperature preko 300 °C, kristali ZnO prelaze iz bijele u žutu, a hlađenjem ponovno pobijele. Ta se promjena vjerojatno događa zbog defekta kristalne rešetke uslijed gubitka kisika te formiranja nestehiometrijskog Zn_{1+x}O gdje x raste s temperaturom.[1]

1.3. Upotreba ZnO

Industrija gume. Godišnje se proizvede oko 10^5 tona ZnO, a većina se koristi za industriju gume. Toplinska vodljivost čiste silikonske gume je relativno niska te se dodatkom ZnO njena toplinska vodljivost poboljšava.

Farmaceutska i kozmetička industrija. Zahvaljujući svojim antibakterijskim i dezinfekcijskim svojstvima koristi se u proizvodnji raznih medicinskih pripravaka. Prvenstveno je korišten oralno protiv epilepsije, kasnije protiv dijareje, a danas se najčešće upotrebljava lokalno kao krema za zacjeljivanje rana te protiv svrbeža i iritacije kože. Zbog sposobnosti apsorpcije UVA i UVB zračenja koristi se u kremama za sunčanje.[8]

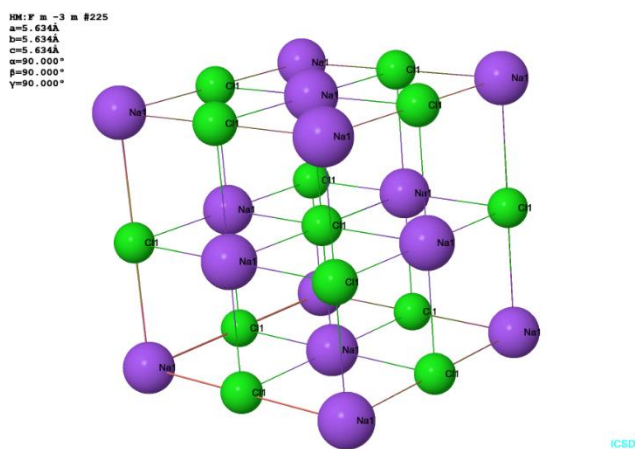
Keramička industrija. Druga najvažnija upotreba ZnO pripada keramičkoj industriji,

posebno u izradi pločica. Relativno visok toplinski kapacitet, termička provodnost i visoka temperaturna stabilnost ZnO kombinirana s relativno niskim koeficijentom termičkog rastezanja čine ga pogodnim za spomenutu industriju. ZnO poboljšava elastičnost glazura smanjenjem promjene viskoznosti kao funkcije temperature. U malim količinama ZnO poboljšava dobivanje sjajnijih keramičkih površina, dok u velikim količinama utječe na matiranje površine.[1]

Elektronika. Kao što je spomenuto, ZnO je važan poluvodič koji ima mnoge primjene u elektronici i elektrotehnologiji, a neke od njih su u UV-laserima, solarnim ćelijama, plinskim sensorima, fotodetektorima i elektroničkoj opremi. Što se tiče plinskih senzora, najčešće se upotrebljava za one koji detektiraju plinove poput CO i CO₂, ali i za H₂, SF₆, C₄H₁₀...[8]

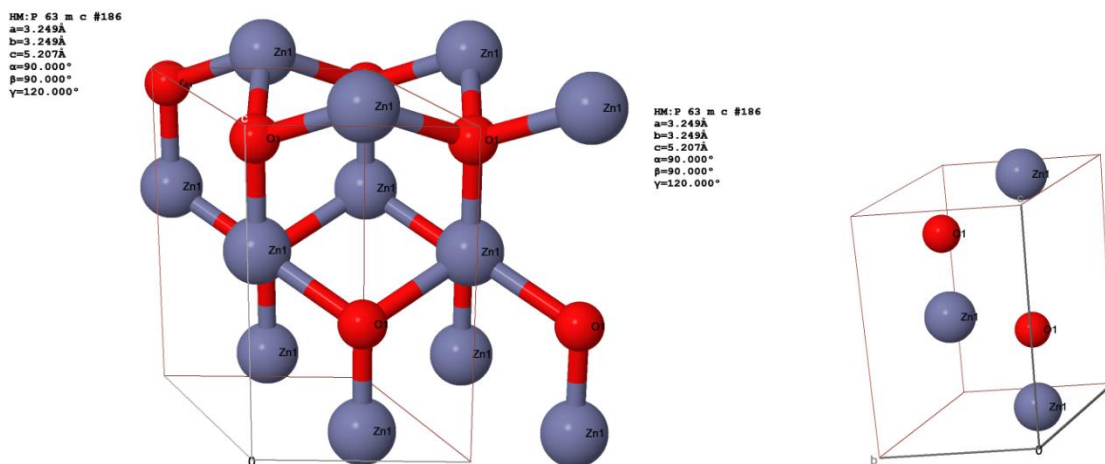
1.4. Kristalna struktura ZnO

Većina poluvodiča iz spomenute grupe II-VI kristalizira u kubičnom ili heksagonskom sustavu gdje je svaki anion okružen s četiri kationa na krajevima tetraedra i obratno. Cinkov(II)oksid kristalizira u heksagonalnom (vurcitnom), kubičnom (cink blende)³ i u kubičnom strukturnom uređenju sličnom strukturi NaCl (Slika 1).

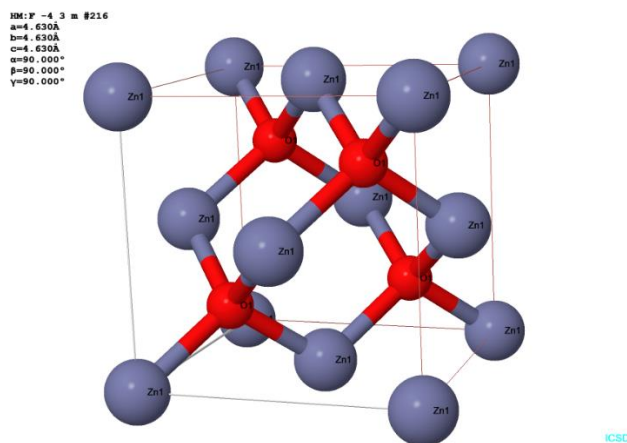


Slika 1. Prikaz kubične strukture NaCl.[12]

³ Pojmom cink blende opisuje se struktura ZnS koji može kristalizirati u kubičnom ili heksagonalnom sustavu. Pojam se nastavio koristiti za sve poluvodiče koji kristaliziraju u kubičnom sustavu. Pravilni naziv koji bi se trebao koristiti za ZnO u kubičnoj strukturi je *sfalerit*.



Slika 2. Prikaz kubičnih (cink blende) struktura[12]



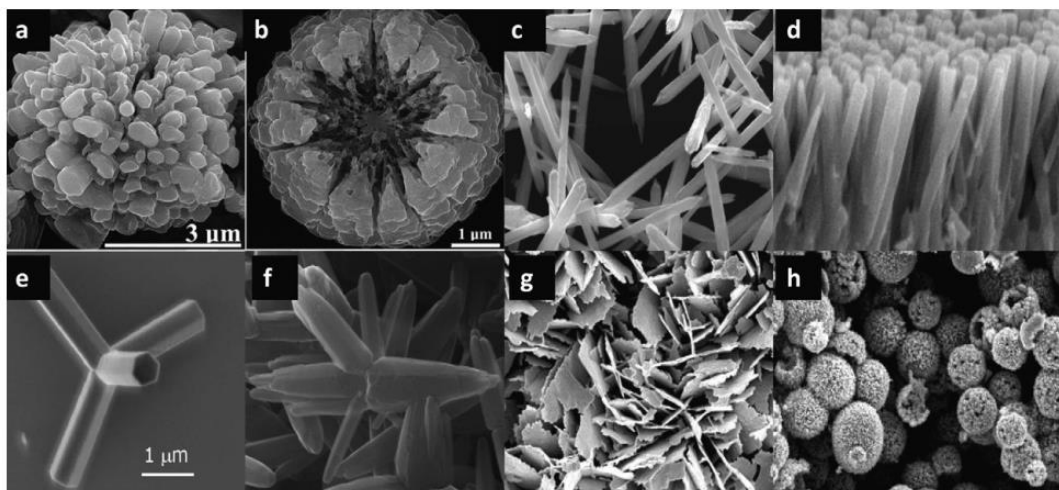
Slika 3. Prikaz heksagonalne vurcitne struktura[12]

Pri standardnim uvjetima, termodinamički stabilna struktura je vurcitna. Cink blende ZnO struktura može biti stabilizirana jedino ako je sintetizirana od prekursora koji su također kubične strukture. Oblik kamene soli postiže se isključivo uz visokotlačne uvjete.[11] Vurcitna struktura ZnO je heksagonska s parametrima rešetke $a=0,3296$ nm i $c=0,52065$ nm. Struktura ZnO se može jednostavno objasniti kao mnoštvo naizmjeničnih ravnina sastavljenih od tetraedarski koordiniranih O^{2-} i Zn^{2+} iona naslaganih duž c-osi.[5] Još jedna važna karakteristika ZnO strukture je njegova polarna površina. Suprotno nabijeni ioni uzrokuju pozitivno nabijene Zn-(0001) i negativno nabijene O-(000 $\bar{1}$) površine što rezultira dipolnim momentom i spontanom polarizacijom duž c-osi kao i promjenu u površinskoj energiji. Da bi održale stabilnu strukturu, polarne površine se većinom rekonstruiraju, ali ZnO \pm (0001) je iznimka: njegove su površine ravne i stabilne bez prethodne rekonstrukcije. Ta je stabilnost ZnO polarne površine i dalje predmet proučavanja fizičara koji se bave površinom materijala.[4]

1.5. Nanočestice i morfologija ZnO

Nanotehnologija jedna je od najbrže rastućih grana znanosti i tehnologije te je razlog globalne industrijske revolucije 21. stoljeća. Primjenjuje se u fizici, kemiji, biologiji, biokemiji, biotehnologiji, medicini, elektrotehnici, optoelektronici, zaštiti okoliša, itd. Nanotehnologija omogućava testiranje, kontroliranje, reguliranje, modificiranje, proizvodnju i korištenje struktura u kojima barem jedna dimenzija ne prelazi 100 nanometara.[9]

Posljednjih godina nanočestice su često u upotrebi u sensorima, optici, zaštiti okoliša, kozmetici, biologiji i medicini zbog svojih važnih optičkih, električnih i magnetskih svojstava. Postoje razni tipovi nanočestica kao što su nanočestice metala, metalnih oksida i polimerne nanočestice. Među njima, nanočestice oksida metala se ističu zbog raznolikih svojstava i funkcija. Posebno su važne ZnO nanočestice zbog velikog područja primjene kao što su plinski senzori, kemijski senzori, bio-senzori, u kozmetici, konzervaciji hrane, u optičkim i električnim uređajima, solarnim ćelijama, farmaciji i mnogim drugim granama djelatnosti.[3] Spomenuto široko područje primjene zahvaljuju postojanju raznolikih morfoloških struktura ZnO nanočestica. Iste se mogu pojaviti u 1-, 2- i 3-dimenzionalnim strukturama. 1D čine najveću grupu te uključuju nanoštapiće, nanoiglice, nanoprstenove, nanožice i druge. 2D strukture uključuju nanoravnine, nanolistove i slične strukture. Primjeri 3D struktura su nanocvjetovi, nanopahulje i mnoge druge (Slika 4.).[8]



Slika 4. Primjeri nanostrukture[1]

Veličina i oblik nanočestica mogu se kontrolirati uvjetima reakcije sinteze kao što su odabir prekursora, njihova koncentracija, temperatura reakcije i tlak. Sinteza se može odvijati u tekućoj, čvrstoj i plinovitoj fazi, ali se zbog ekonomičnosti procesa, pouzdanosti metoda i ekološke prihvatljivosti najčešće odvija u tekućoj fazi. Neki od primjera sinteze u tekućoj fazi su hidrotermalna sinteza, sol-gel proces, solvotermalna sinteza, precipitacija iz mikroemulzija i

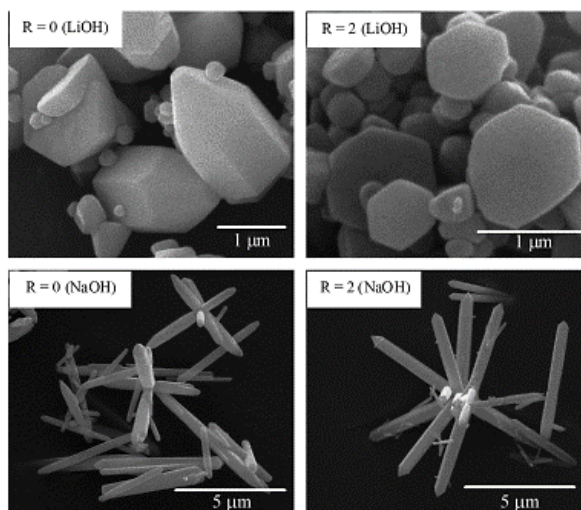
druge.[8]

1.6. Metode sinteze ZnO nanočestica

Kemijska sinteza je reakcija u kojoj nastaje novi kemijski spoj ili produkt iz odabranih prekursora odnosno reaktanata. Dijeli se na sintezu u plinovitom i tekućem stanju, a među sinteze u plinovitom stanju spadaju piroliza i plinska kondenzacija. Češće se provode sinteze u tekućem stanju, a neke od njih su precipitacijska metoda, sol-gel metoda, mikroemulzijska, hidrotermalna i solvotermalna metoda. Kako bi dobili nanočestice točno željenog oblika, veličine i morfološke strukture od iznimne je važnosti odabir ispravne metode sinteze i podešavanje uvjeta reakcije koji će to omogućiti. ZnO nanočestice različitih oblika imaju i različitu upotrebu tako su nanoštapići, nanoprstenovi i nanoravnine prikladni za solarne ćelije, svjetlosne diode, plinske senzore i biološke probe.[6]

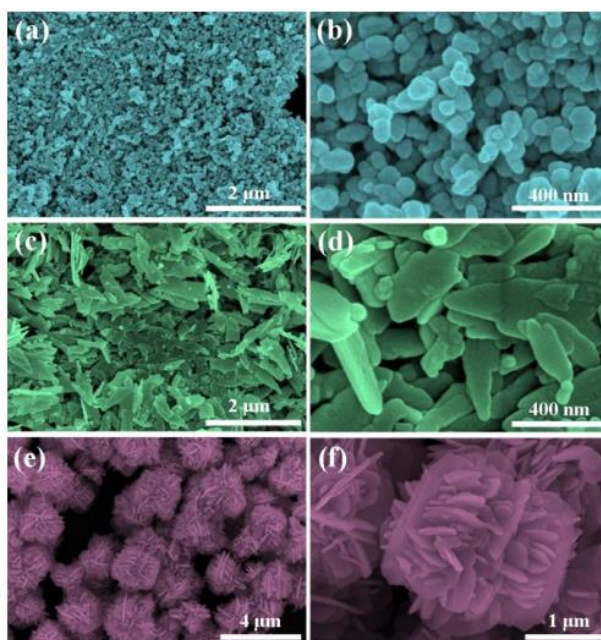
1.6.1. Hidrotermalna metoda

Hidrotermalna je sinteza proces u zatvorenom sustavu u kojemu se kemijska reakcija odvija u vodenom ili nevodenom otapalu pri povišenoj temperaturi i tlaku. Za sintezu ZnO nanočestica najčešće korišteni prekursori su $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zbog toga što su jeftini i lako nabavljivi. Kao donori OH- skupina, odnosno alkalije koje se u ovom procesu koriste su NaOH, NH_4OH , HMTA, KOH, itd.[9] Vrsta alkalija i njihova koncentracija važne su za reakciju jer se njima može utjecati na morfološku strukturu. Tako heksagonski nanostupovi prelaze u heksagonske nanodiskove ukoliko se u reakcijsku smjesu doda LiOH koncentracije 2M pri 180°C u trajanju od 15h. Pri istim se uvjetima uz NaOH dobiju nanoštapići manjih dimenzija.[13]



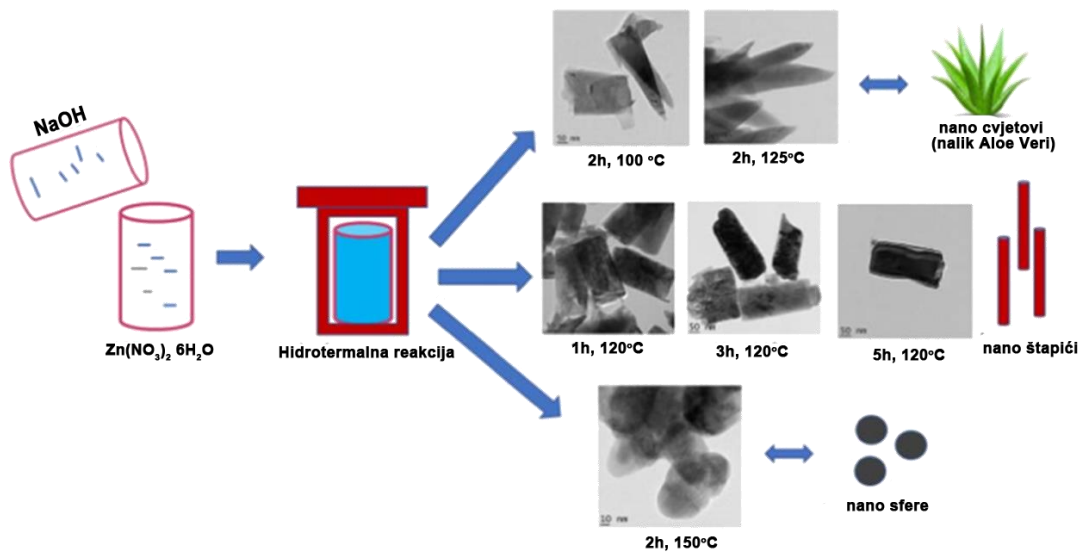
Slika 5. Prikaz promjene morfološke strukture utjecajem različitih alkalija [13]

Za reakciju su potrebni i surfaktanti koji služe za kontrolu oblika, površine te daju fotofizička svojstva. Najviše se upotrebljavaju etilendiamin (EDA) kojim se dobije oblik nanoiglica, trietilcitrat kojim se dobiju heksagonski diskovi, trietanolamin (TEA) za oblik nanoravnina, sfernih čestica i sličnih struktura, polietilenglikol 400 (PEG 400) za dobivanje nanoštapića, nanocvijetova, itd.[9] Slika 6. prikazuje kako se promjenom koncentracije surfaktanta mijenja i morfološka struktura nanočestica. U tom je eksperimentu korišten CTAB (0,03-0,1M) te je uočeno da povećanjem koncentracije istog nanočestice mijenjaju oblik iz nanoravnina u nanocvijetove. Također, uočeno je da prevelika koncentracija CTAB (0,3M) dovodi do uništenja strukture nanocvijetova.[14]



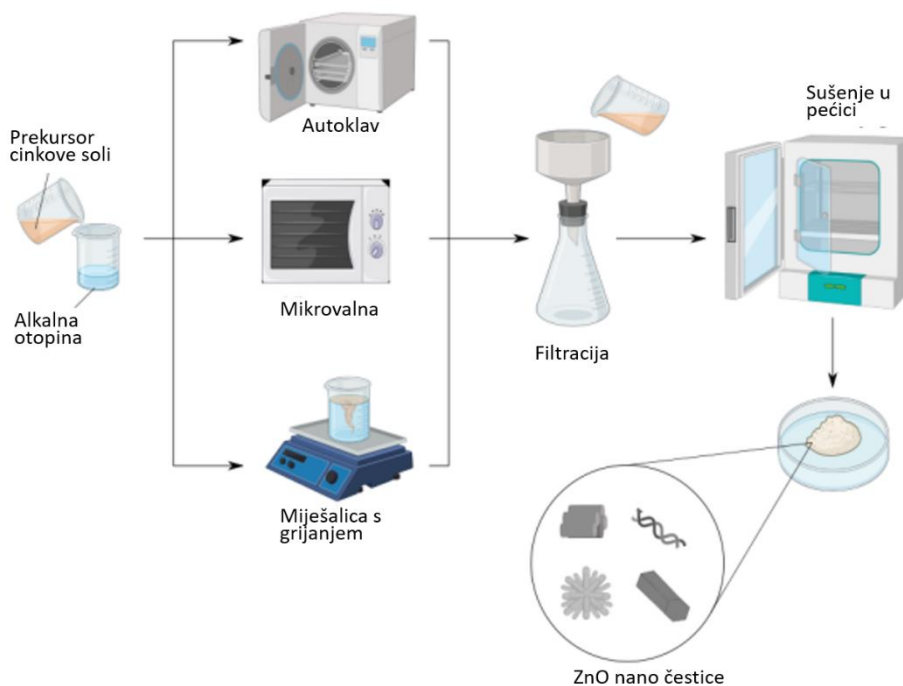
Slika 6. Prikaz promjene morfološke strukture utjecajem različite koncentracije surfaktanta[14]

Osim alkalija i surfaktanata, na morfološku strukturu utječu i uvjeti reakcije kao što su vrijeme i temperatura zagrijavanja. Dokazano je da se povećanjem temperature smanjuje veličina čestica, dok se produljenjem vremena reakcije njihova veličina povećava.[15] Navedeno je prikazano na slici 7.



Slika 7. Prikaz utjecaja uvjeta reakcije na morfologiju nanočestica[15]

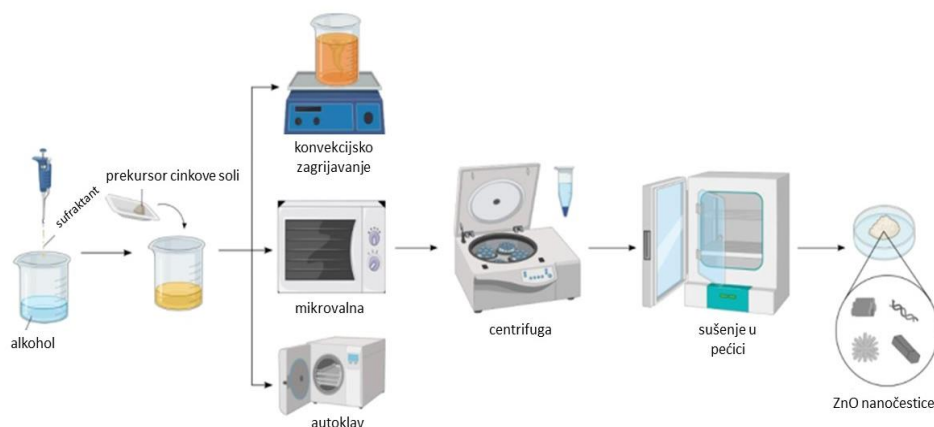
Što se tiče samog procesa zagrijavanja, može se odvijati u mikrovalnoj pećici, autoklavu ili putem konvekcijskog zagrijavanja na grijućoj ploči. Svaki navedeni proces ima prednosti i mane, tako ukoliko se sinteza odvija u autoklavu, kristali ZnO će biti dobre kvalitete, ali je sam proces skup i zahtjeva veliki utrošak energije. Konvekcijsko i mikrovalno zagrijavanje su ekonomičniji, međutim dobiveni kristali imaju nečistoće.[6]



Slika 8. Prikaz različitih načina zagrijavanja u hidrotermalnoj metodi[6]

1.6.2. Solvotermalna metoda

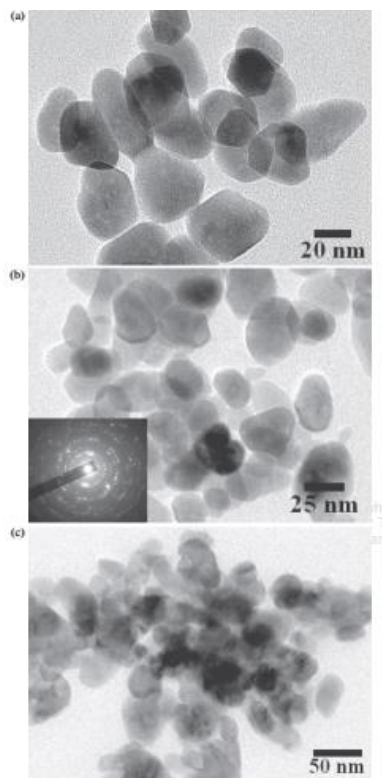
Solvotermalna je sinteza proces u zatvorenom sustavu u kojemu se kemijske reakcije odvijaju u nevodnom mediju pri povišenoj temperaturi i tlaku. Jeftinija je, jednostavnija te se odvija pri blažim reakcijskim uvjetima nego hidrotermalna sinteza, ali otapala koja se koriste su skupa i često toksična za okoliš.



Slika 9. Prikaz solvotermalne metode[6]

U većini solvotermalnih sinteza koriste se etanol i metanol kao otapala zbog njihove dostupnosti i niske cijene. Osim njih, najčešća otapala za ovaj proces su etilenglikol (EG), dietilenglikol (DEG), propanol, benzil-alkohol itd. Kao što je spomenuto, surfaktanti se u nanotehnologiji koriste za kontrolu oblika i površine stoga, ako je potrebno dobiti nanopahuljastu strukturu ZnO, uz solvotermalnu metodu se koristi polivinilalkohol (PVA), polietilenglikol 400 (PEG 400) koristi se za dobivanje nanoštapića, dok za sintezu nanocvjetova koristi se polivinilpirolidon (PVP), itd.[6, 9] Ispitana antibakterijska svojstva sintetiziranih nanočestica ZnO uz korištenje različitih surfaktanata pokazuju da se korištenjem surfaktanta trgovačkog naziva tween 80 (Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate) učinkovitije rješavaju Gram negativne (*Escherichia coli*) i Gram pozitivne (*Staphylococcus aureus*) bakterije nego kad se u sintezi koriste surfaktanti oleinska i glukonska kiselina, što se objašnjava manjom dimenzijom dobivenih čestica korištenim surfaktantom tween 80.[16]

Oblik čestica se osim spomenutim surfaktantima može kontrolirati miješanjem dvaju otapala u različitim omjerima. Primjerice, miješanjem etilenglikola (EG) i etanola te mijenjanjem njihovih volumnih udjela dobiju se ZnO čestice sferičnog i elipsoidnog oblika. Sferične čestice se dobiju ukoliko je volumni udio EG veći od etanola pri nižim temperaturama. Također, spomenuto utječe na veličinu čestica tako povećanjem volumnog udjela EG raste i njihova veličina što je prikazano na slici 10.[17]



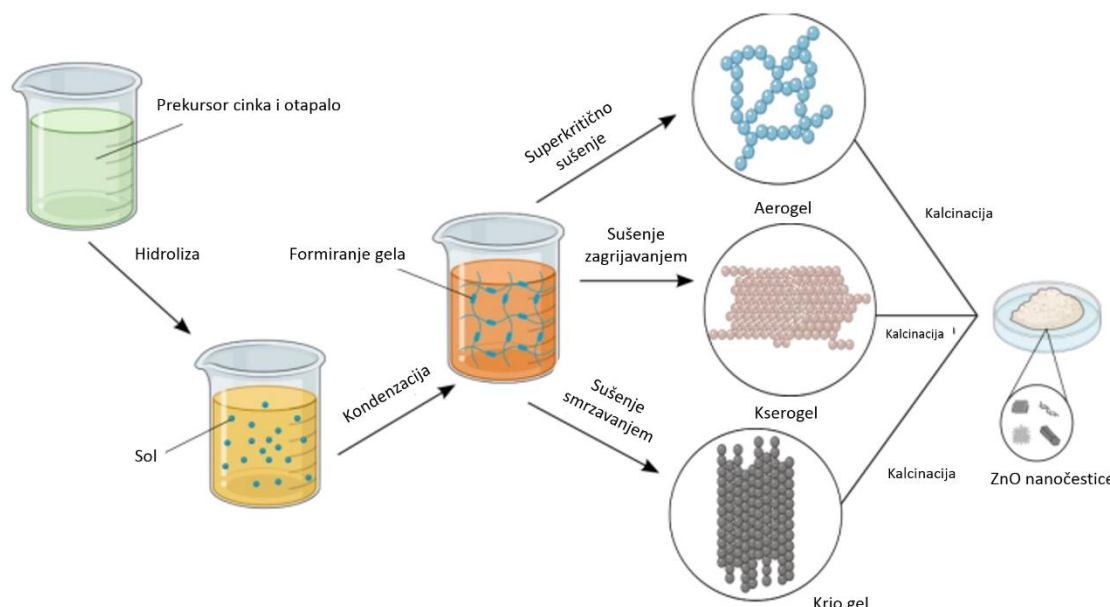
Slika 10. Prikaz porasta veličine čestica povećanjem volumnog udjela EG u odnosu na etanol[17]

1.6.3. Sol-Gel metoda

Sol-gel metoda sinteze nanočestica prije se koristila za proizvodnju stakla i keramike. Metoda se sastoji od procesa u vodenom i nevodenom mediju koji uključuju organska otapala i vodu. Sol-gel proces obuhvaća pretvaranje otopine ili koloida u gel uz vodu ili organsko otapalo putem raznih reakcija kao što su hidroliza, polikondenzacija, sušenje, kristalizacija, itd. Kisik koji nastaje zahvaljujući korištenim otapalima pomaže formiranju metalnog oksida putem hidrolitičke reakcije. Nakon hidrolize, otapalo se kondenzira da bi formiralo gel koji iskorištava hidroksilne ili okso skupine za povezivanje molekula metala. Poslije slijedi sušenje i kalcinacija čime se može kontrolirati oblik i priroda nanočestica. Priroda i veličina čestica mogu se kontrolirati i korištenjem različitih alkalija pa ukoliko se za reakciju koristi KOH, dobivene nanočestice su manjih dimenzija (21,59 nm) za razliku od onih dobivenih korištenjem NaOH (36,89 nm). U oba su slučaja sintetizirane nanočestice nepravilnog sferičnog oblika.[18]

Ova metoda pruža laku kontrolu morfologije nanočestica, pruža željenu stopu toplinske stabilnosti te ima relativno jeftinu opremu. Međutim, metoda ima i svoje mane, tako da bi se postigli željeni rezultati moraju se pažljivo pratiti pH, koncentracija prekursora, temperatura, oksidacijsko stanje elemenata, hidroliza i kondenzacija. Također, sintetizirani uzorak bude

amorfan te zahtjeva određenu temperaturu žarenja da bi iskristalizirao. [13, 17, 19]



Slika 11. Prikaz sol-gel puta dobivanja ZnO nanočestica

Provedena je usporedba morfologije i veličine nanočestica dobivenih putem hidrotermalne, vodene solvotermalne i sol-gel metode. Hidrotermalna i solvotermalna metoda odvijale su se uz temperaturu 80-100 °C kroz 6 h dok se sol-gel metoda odvijala uz temperaturu 450 °C kroz 6h. Hidrotermalna i sol-gel metoda dale su nanočestice sferičnog oblika i oblika nanocvjetova veličine 14-18 nm. S druge strane solvotermalnom metodom sintetizirane su čestice mješavina spomenutih dvaju oblika veličine 13 nm.[20]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali korišteni u pripravi nanostrukturiranog ZnO

U eksperimentalnom radu su korištene sljedeće kemikalije:

- Cink acetat dihidrat $\geq 99\%$ ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), Ph.Eur., Kemika, CAS-5970-45-6
- Natrijev hidroksid peleti (NaOH), puriss, p.a., Reag ACS, Reag. Ph. Eur, Sigma Aldrich, CAS-1310-73-2
- Trietanolamin (TEA)
- EtOH apsolutni p.a., Kemika
- Ultra čista voda (provodnost $< 0,2 \mu S/cm$)

2.2. Metoda priprave ZnO

U eksperimentalnom radu sinteze nanostrukturiranog ZnO pripravljene su svježa vodena otopina $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ koncentracije $0,5 \text{ mol/dm}^3$ i otopina NaOH koncentracije 10 mol/dm^3 . Budući je proces otapanja NaOH egzoterman, ista je pripravljena i korištena tek kad je ohlađena na sobnu temperaturu. Sinteza ZnO provedena je u staklenoj čaši uz konstantno miješanje s magnetskim miješalom prekrivenim teflonom i brzinom okretaja od 580 okretaja/minuti. U tablici 1. prikazane su pripravljene smjese koje se međusobno razlikuju u količini dodanog trietilenamina (TEA) i iste su označene slovnim oznakama *g, h, i, j, l*.

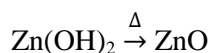
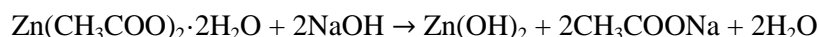
Tablica 1. Pripravljene otopine za sintezu ZnO

KORIŠTENE KEMIKALIJE	PROBA				
	g	h	i	j	l*
Zn ²⁺ /ml	3	10	10	10	10
NaOH /ml	3	10	10	10	10
TEA /ml	0,05 mL	0,25 mL	0,5 mL	1 mL	0,25 mL
EtOH aps. /ml	35	100	100	100	100

*U pripravi probe *h* i *l* nema razlike među upotrijebljenim kemikalijama i njihovom količinom već u vremenu miješanja i zagrijavanja pripravljene smjese

Postupak priprave je proveden na način da je u čašu postavljena na magnetsku miješalicu (IKA RCT basic) dodan volumen od 3 (proba *g*) odnosno 10 mL (probe *h, i, j* i *l*) otopine $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ koncentracije $0,5 \text{ mol/dm}^3$. U otopinu Zn²⁺ iona, uz konstanto miješanje otopine, dodan je trietanolamin u količini 0,05; 0,25; 0,5; 1 i 0,25 mL (probe *g, h, i, j, l*). U

ovako pripravljene otopine je dodana otopina NaOH koncentracije 10 mol/dm^3 u volumenu od 3 mL (proba *g*) odnosno 10 mL (probe *h, i, j* i *l*). Navedeni omjeri otopina $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i NaOH održavaju omjer $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{OH}^-]=1/20$ u svim pripremljenim probama. Nakon ukupnog dodatka NaOH u otopinu je dodano 35 mL (proba *g*) odnosno 100 mL (probe *h, i, j, l*) apsolutnog EtOH dokapavanjem u trajanju od 1h. Zatim slijedi miješanje i zagrijavanje otopine na spomenutoj magnetskoj miješalici u vremenu od 1h (probe *g, h, i, j*) odnosno 2h (proba *l*) uz grijanje uzorka pri $55 \text{ }^\circ\text{C}$ i konstantno miješanje otopine (brzina okretaja miješala 580 okretaja/minuti).



Dobivene mliječno bijele suspenzije se prije provedbe postupka kalcinacije isperu $3 \times$ ultračistom vodom (probe *g, h i l*) odnosno apsolutnim alkoholom (probe *i, j*) uz centrifugiranje (Tehtnica železniki, LC-320) pri 3000 okretaja/minuti u trajanju od 10 minuta.



Slika 12. Centrifuga (Tehtnica železniki, LC–320)

2.3.Kalcinacija ZnO

Isprani i centrifugirani uzorci prebačeni su u čisti porculanski lončić te su žareni na temperaturi od $400 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 1 h. Žarenje je provedeno u peći za žarenje Protherm furnaces PLF 160/5. (Slika 13)



Slika 13. Protherm furnaces PLF 160/5 peć za žarenje

2.4. Difrakcija X-zraka na polikristalnim uzorcima, XRD

Difrakcijske slike pripremljenih uzorka načinjene su na Empyrean sustavu 3. generacije proizvođača Malvern Panalytical. Mjerenja su odrađena u kutnom području 2Theta od 4 do 70° uz veličinu koraka od 0,0263 ° i vrijeme ekspozicije u iznosu od 46 sekundi. Mjerenje je provedeno uz korištenje na primarnoj strani prefiksa iCore i sekundarnoj strani generatora dCore. Napon na generatoru je podešen na 45 kV i struju od 40 mA, a korištena rendgenska cijev je s anodom od Cu ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). U analizi faznog sastava korišten je program HighScore plus i ICDD kristalografska baza podataka.



Slika 14. Uređaj za mjerenje difrakcije zraka na polikristalnim uzorcima, Empyrean, Malvern Panalytical

2.5. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisijska elektronska mikroskopija koristi se za otkrivanje unutarnje strukture čvrstih čestica i veličine kristala. U ovom je radu korišten Jeol JEM 1400Flash elektronski mikroskop prikazan na slici 15.



Slika 15. Jeol JEM 1400Flash elektronski mikroskop

2.5.1. Priprema uzoraka za TEM

Priprema uzoraka se provodi tretiranjem suspenzija primjenom ultrazvuka, a ista se primjenjuje u svrhu smanjenja veličine aglomerata koji uobičajeno nastaju u kristalizacijskim procesima. Odvagano je 0,1 mg proba *g*, *h*, *l* te su iste suspendirane u 1,5 mL izopropanola. Pripravljene suspenzije su ultrazvučno obrađene uz korištenje ultrazvučne sonde (slika 16.) u vremenu od 30 minuta.



Slika 16. Ultrazvučna sonda (Ultrasonic homogeniser, Bandelin HD 2200, 20 kHz, 200 W)

Dvije kapi tako pripravljene suspenzije uzorka nakapaju se na mrežice carbon/Formvar 200 mesh postavljene na filter papir. Pripremljene mrežice su ostavljene (zajedno s filter papirom) u eksikator koji je naknadno vakuumiran radi povećanja efikasnosti i brzine sušenja uzorka. Nadalje, mrežice su postavljene na držač uzoraka prikazan na slici 17. te je mjerenje na mikroskopu provedeno pri visokom vakuumu uz napon od 80 kV.



Slika 17. Nosač uzoraka (pripremljenih mrežica) za snimanje na TEM-u

2.6. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM/EDS)

Pretražna elektronska mikroskopija je iznimno važna metoda karakterizacije materijala s vrlo visokom rezolucijom u nanometarskoj veličini. Često za morfološka istraživanja ne zahtijeva posebnu obradu uzorka. U ovom radu je korišten pretražni elektronski mikroskop Jeol JEM -7610F Plus prikazan na slici 18.



Slika 18. Jeol JEM -7610F Plus pretražni elektronski mikroskop

Uzorci korišteni za pretražnu elektronsku mikroskopiju su isti uzorci korišteni i za transmisijsku elektronsku mikroskopiju s tim da su u ovom slučaju zalijepljeni na vodljivu ljepljivu traku postavljenu na nosač uzorka za pretražni elektronski mikroskop koja je u svrhu istraživanja postavljena u komoru mikroskopa te je prije mjerenja evakuirana na visoki vakuum (Slika 19).



Slika 19. Nosač uzorka za snimanje na SEM-u

2.7. Određivanje raspodjele veličine čestica

Analiza veličine čestica uzorka kalciniranog ZnO tj. probe *g*, *h*, *l* provedena je na Particle size Analyzer: Litesizer 500, Anton Paar prikazanom na slici 20.



Slika 20. Particle size Analyzer: Litesizer 500, Anton Paar

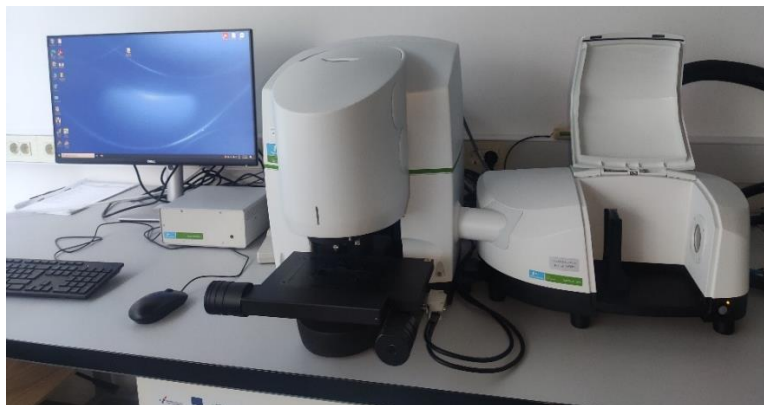
Kao i u slučaju korištenja uzorka za TEM i u ovom slučaju je potrebno pripremiti uzorak sa što je moguće manjim sadržajem aglomerata. U tu svrhu pripremljena je suspenzija od 0,1 mg sintetiziranog ZnO (proba *g*, *h* i *l*) u 1,5 mL ultra čiste vode ($\kappa < 0,2 \mu\text{S/cm}$). Svaka pripremljena vodena suspenzija podvrgnuta je ultrazvučnoj obradi u trajanju od 30 minuta. Kao izvor ultrazvuka korištena je ultrazvučna sonda opisana u poglavlju 2.5.1. (Ultrasonic homogeniser, Bandelin HD 2200, 20 kHz, 200 W), te su uzorci netom prije snimanja dodatno obrađeni 3 min u ultrazvučnoj kupelji (Digital Ultrasonic Cleaner, 35 kHz, 60 W) prikazanoj na slici 21. Određivanje distribucije veličine čestica u vodenim suspenzijama provedeno je uz korištenje plastičnih kiveta ispunjenih s 1 mL uzorka vodene suspenzije. Mjerenje je provedeno pri tri kuta raspršenja laserskog zračenja i to pri kutu 175° tzv. back scattering, pri kutu 90° tzv. side scattering te pri kutu od 15° tzv. forward scattering a sve u svrhu postizanja što bolje statističke distribucije veličine čestica.



Slika 21. Ultrazvučna kupelj, Digital Ultrasonic Cleaner (35 kHz, 60 W)

2.8. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR)

U ovom radu infracrvena spektroskopska analiza je provedena na uređaju Spectrum Two, Perkin Elmer metodom KBr-a, te su spektri snimljeni u području valnih brojeva od 4000 - 350 cm^{-1} uz spektralnu rezoluciju od 4 cm^{-1} .

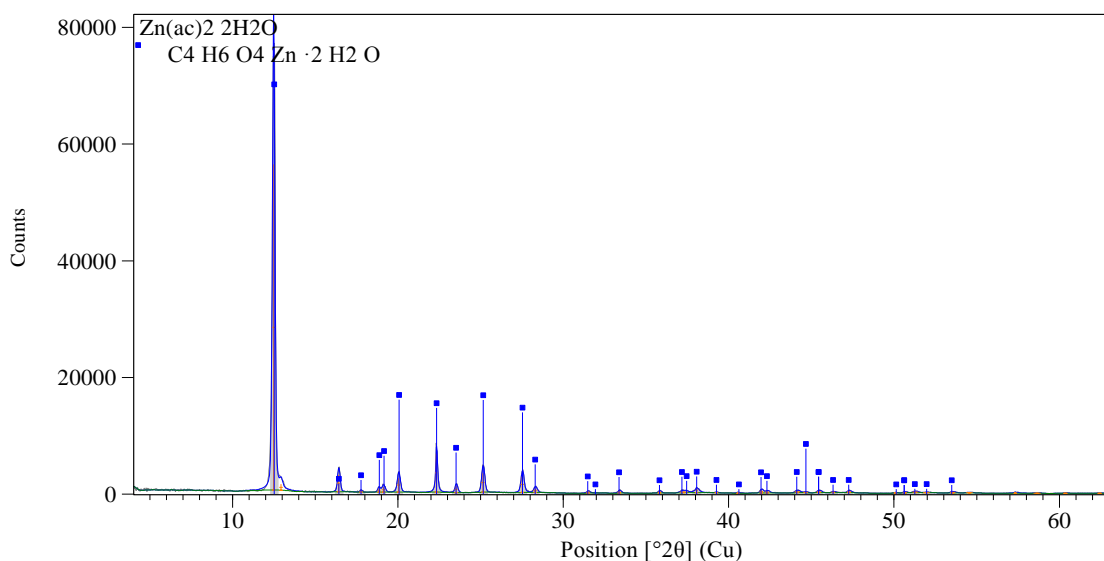


Slika 22. FT-IR spektrometar Spectrum Two, Perkin Elmer

Uobičajeni postupak KBr metode je priprema nosača uzorka u obliku KBr pastile. Kao nosač za uzorke te kao osnova za snimanje pozadinskog zračenja tzv. backgrounda korišten je spektroskopski čisti, prethodno osušen KBr mase 180 mg. Uzorci za snimanje pripremljeni su vaganjem 0,1 mg sintetiziranog ZnO (probe *g*, *l*, *h*) i 180 mg KBr te je njihova smjesa homogenizirana u ahatnom tarioniku i zatim prebačena u kalup za izradu pastila. Pastile su prešane pod tlakom od 6 tona u trajanju od 1 minute radi postizanja bolje kompaktnosti.

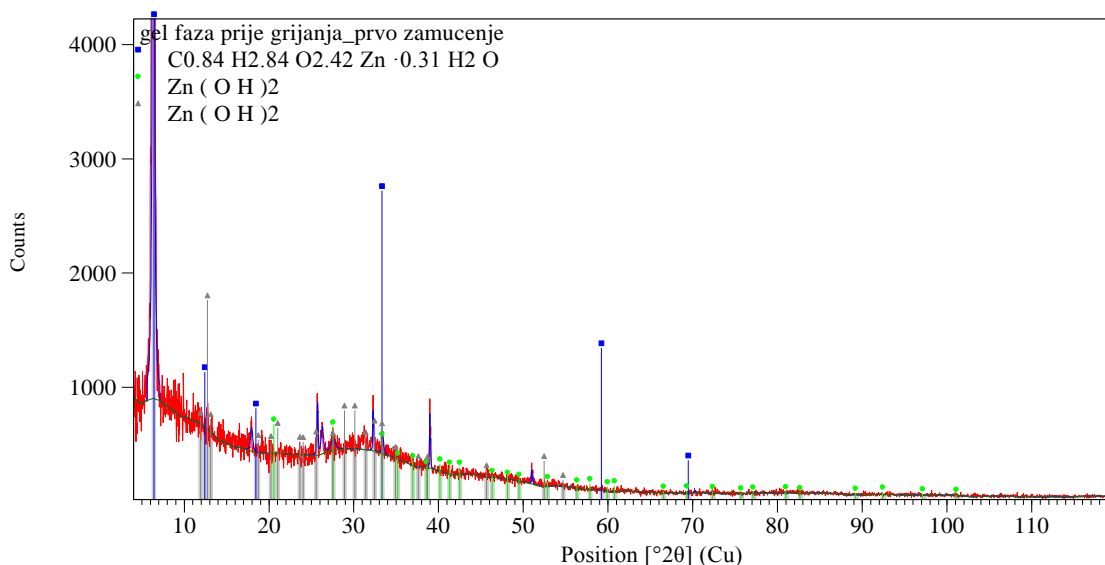
3. REZULTATI I RASPRAVA

U eksperimentalnom radu u svrhu pripreve ZnO (opisano u poglavlju 2.2.) korišten je $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koji je prije uporabe snimljen na uređaju za difrakciju X-zraka na praškastim materijalima. Rezultati tog ispitivanja prikazani su na slici 23, koji predstavlja difrakciju X-zraka na praškastom materijalu. Fazna analiza ispitivanog uzorka ukazuje na prisutnost samo jedne strukturno uređene faze i to $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



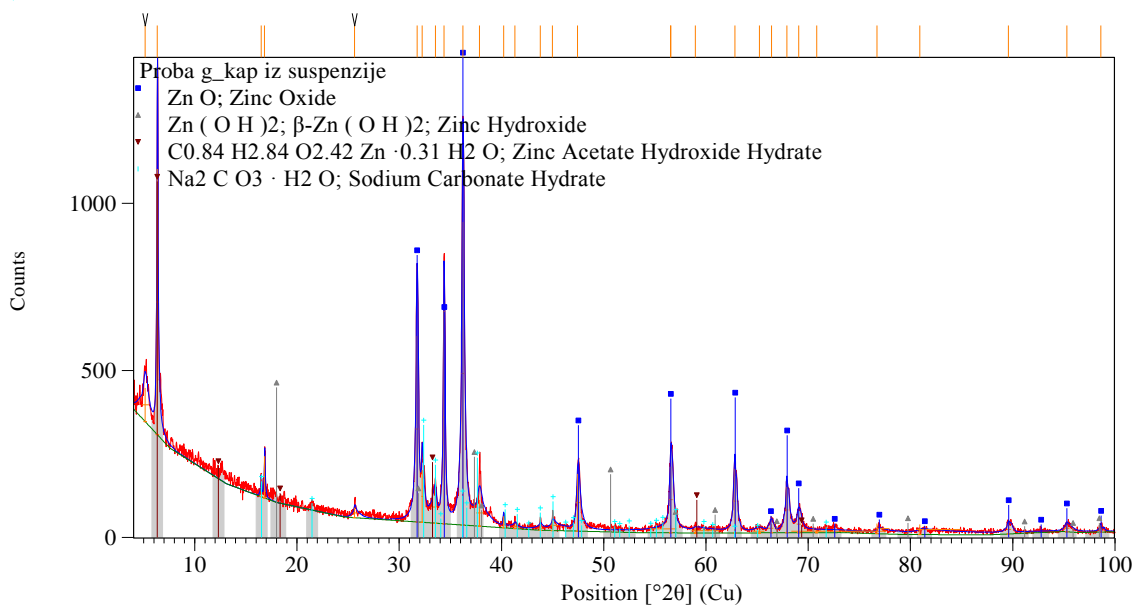
Slika 23. Difrakcijska slika korištenog $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Postupak pripreve ZnO je opisan u poglavlju 2.2. dok su pripravljene smjese za sintezu prikazane u tablici 1. Tijekom pripreve ZnO u samom početku u svježe pripravljenu vodenu otopinu Zn^{2+} iona dodana je površinski aktivna tvar ili *eng.* surfactant trietanol amin (TEA) koji pri dodatku prve kapi (0,05 mL) izaziva pojavu zamućenja odnosno stvaranja bijele stabilne suspenzije. Surfaktanti u pripravi imaju ulogu sredstva za kontrolu kristalizacijskog procesa koji se reflektira na veličinu i oblik čestica, brzinu rasta kristala i njihovu unutarnju građu. Nadalje, dodatak otopine NaOH u početku povećava navedeno zamućenje koje na koncu u potpunosti iščezava u svim pripravljenim otopinama. Za ovako pripravljenu otopinu uobičajeni naziv je prekursor, jer ista služi za kristalizaciju. Sljedeća faza u proceduri pripreve predstavlja dodatak apsolutnog alkohola te miješanje uz zagrijavanje otopine na povišene temperature. Alkohol u ovom reakcijskom sustavu služi za poboljšanje topljivosti. U ovoj fazi pripreve je uočeno da već pri utrošku od 2/3 volumena apsolutnog EtOH prikazanog u tablici 1. bistra bezbojna otopina ponovno postaje zamućena odnosno započinje ponovno nastajanje suspenzije.



Slika 24. Difrakcijska slika nastalog taloga prvog zamucenja u sustavu prije početka grijanja.

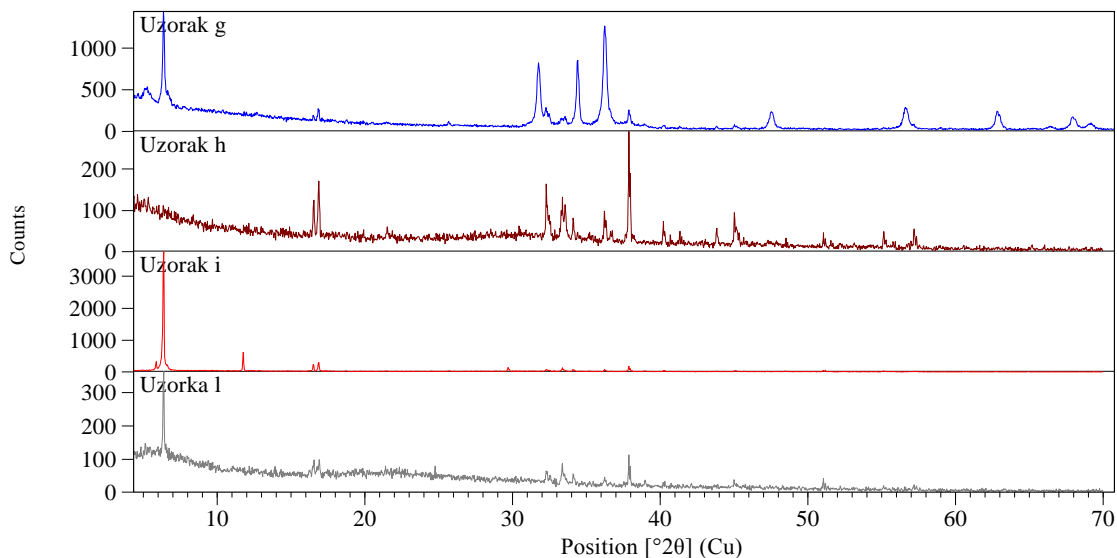
Na slici 24 prikazana je difrakcijska slika uzorka suspenzije koja je nastala nakon dodatka vode, prvo zamucenje. Iz analize difrakcijske slike vidljivo je da u početnoj fazi dolazi do nastajanja različitih strukturnih uređenja $Zn(OH)_2$.



Slika 25. Difrakcijska slika nastalog zamucenja (krute suspendirane tvari) tijekom termičke obrade

Na slici 25 prikazana je difrakcijska slika krute suspendirane tvari koja je nastala tijekom termičke obrade pripremljene otopine. Iz analize difrakcijske slike uzorka g vidljivo je da je riječ

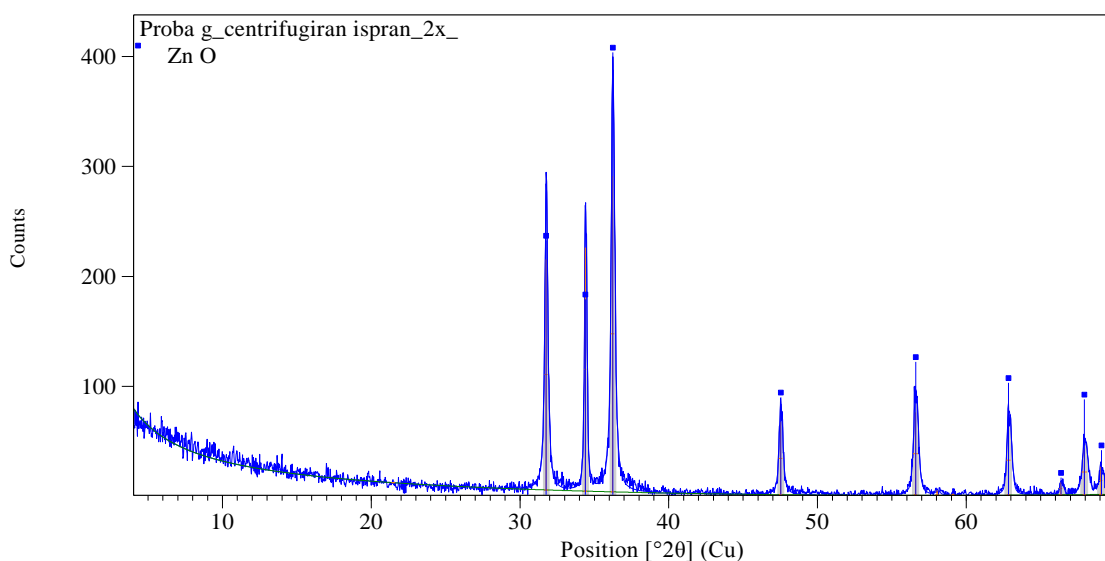
o smjesi koju čine ZnO, Zn(OH)₂, Zn(CH₃COO)₂·0.31 H₂O i Na₂CO₃·H₂O. Rezultati ukazuju na heterogenost nastalih reakcijskih produkata, nepotpunost provedene reakcije u svrhu sinteze ZnO te pouzdanost metode karakterizacije uporabom difrakcije X-zraka na praškastim materijalima kao temeljne metode kontrole kristalizacijskih procesa.



Slika 26. Usporedba difrakcijskih slika nastalih taloga za vrijeme termičke obrade izuzetih iz probi *g*, *h*, *i*, *l*

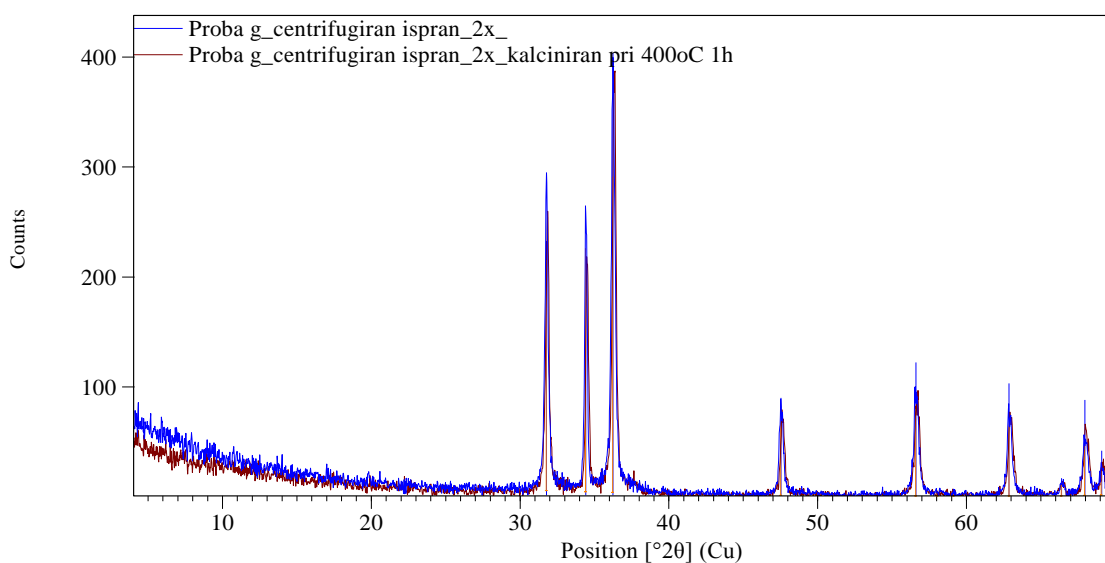
Na slici 26, prikazana je usporedba difrakcijskih slika nastalih taloga u uzorcima oznaka *g*, *h*, *i*, *l* iz koje je vidljivo da niti u jednom od spomenutih uzoraka ne dolazi do nastajanja čistog taloga ZnO te da je provedba postupka pročišćavanja nužna u svakoj probi.

Nastali talog u uzorku *g*, koji je nakon taloženja centrifugiranjem izdvojen iz matičnice, te je potom ispran dva puta uz korištenje ultra čiste vode korišten je za snimanje difrakcije X-zraka na polikristalnim uzorcima te njenu analizu. Difrakcijska slika načinjena na uzorku *g*, prikazana je na slici 27. Rezultati analize ukazuju da je u uzorku prisutan ZnO tzv. Wurtzitna forma kao strukturno uređena faza čija difrakcijska slika odgovara PDF kartici 01-075-6445 iz ICDD baze podataka (ICDD PDF-2 Released 2020). Prema podacima u navedenoj PDF kartici za ZnO vidljivo je da spoj kristalizira u heksagonskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi P6₃mc (broj kartice Nr.186) s parametrima jedinične ćelije $a=b=3.249 \text{ \AA}$, $c=5,204 \text{ \AA}$ te $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$.



Slika 27. Difrakcijska slika osušenog, sintetiziranog ZnO (proba *g*)

Na slici 28, prikazana je difrakcijska slika uzoraka serije *g*, prije i poslije provedbe postupka kalcinacije pri 400 ° C.



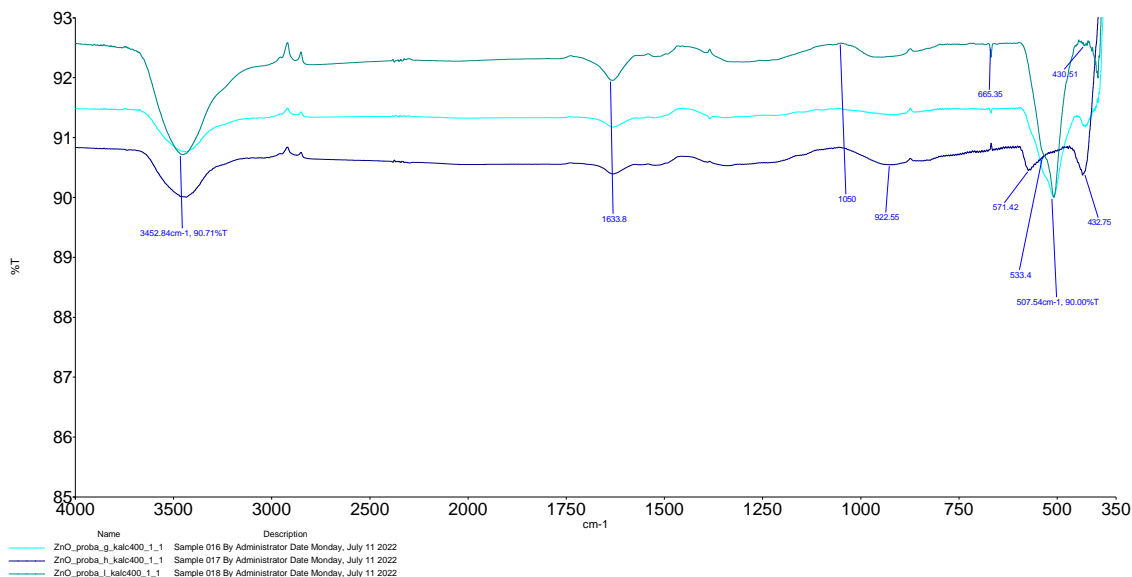
Slika 28. Difrakcijska slika sintetiziranog ZnO (proba *g*) prije i poslije kalcinacije

Iz prikazanih rezultata i obrade istih vidljivo je da se strukturno uređenje ZnO i nakon kalcinacije nije promijenilo. Naime riječ je o istom spoju koji kristalizira u istoj prostornoj grupi kao i prije kalcinacije. Rezultati analize difrakcijske slike ukazuju na prisutnost strukturno uređene faze ZnO te se isti podaci za navedeni spoj u ICDD bazi vežu za karticu 01-075-6445.

Jedino je promijenjena dimenzija jedinične ćelije koja je nakon kalcinacije manja. Parametri jedinične ćelije izračunati su uz korištenje direktne derivativne metode (DDM) i uz korištenje kristalografskih podataka sadržanih u kartici 01-075-6445. Izračunate vrijednosti parametara jedinične ćelije su $a=b=3.2476\text{\AA}$, $c=5,1994\text{\AA}$ te $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ te je GoF 1.23116 (eng. Goodness of Fit (GoF)) ili dobrota slaganja modela s eksperimentalnim podacima).

Uzorci proba i i j nakon postupka žarenja i pročišćavanja ispitani su na difrakcijskom uređaju te su rezultati pokazali kako se u istim ne nalazi traženi ZnO. Zbog navedenog, uzorci i i j isključeni su iz daljnjih ispitivanja, odnosno analiza karakterizacijskim tehnikama.

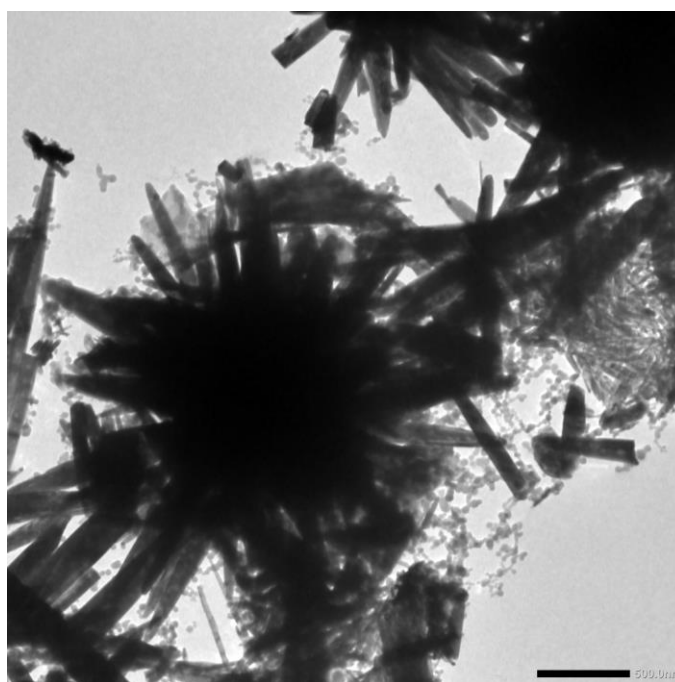
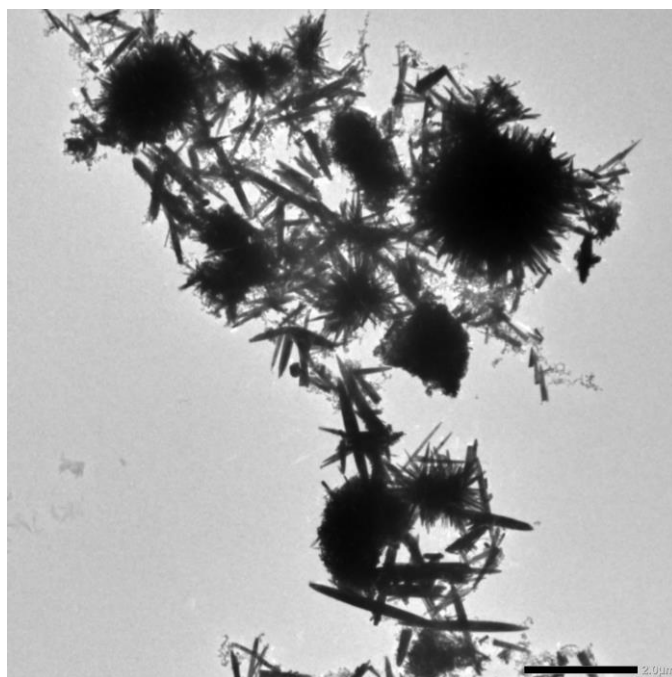
Priprava uzoraka za infracrvenu spektroskopsku analizu opisana je u poglavlju 2.8. Rezultati, odnosno dobiveni spektri prikazani su na slici 29. Pikovi pri $507,54\text{ cm}^{-1}$ (proba g , l), odnosno pri $432,75\text{ cm}^{-1}$, $571,42\text{ cm}^{-1}$ i $533,4\text{ cm}^{-1}$ (proba h) predstavljaju ZnO nanočestice. Na spektru su vidljivi pikovi pri $665,35\text{ cm}^{-1}$ koji predstavljaju vibraciju istezanja C-Br-a što je moguća posljedica korištenja KBr pastila za pripremu uzoraka. Pikovi pri 1050 cm^{-1} karakteristični su za CO-O-CO vibraciju istezanja, dok pikovi pri $922,55\text{ cm}^{-1}$ i $1633,8\text{ cm}^{-1}$ predstavljaju vibraciju savijanja alkena (C=C). Posljednji označeni pik sa spektra, onaj pri $3452,84\text{ cm}^{-1}$ predstavlja karakterističnu vibraciju O-H istezanja. Za pomoć pri interpretaciji infracrvenog spektra korištena je tablica infracrvenih spektroskopskih apsorpcija u području od $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$. [21, 22]



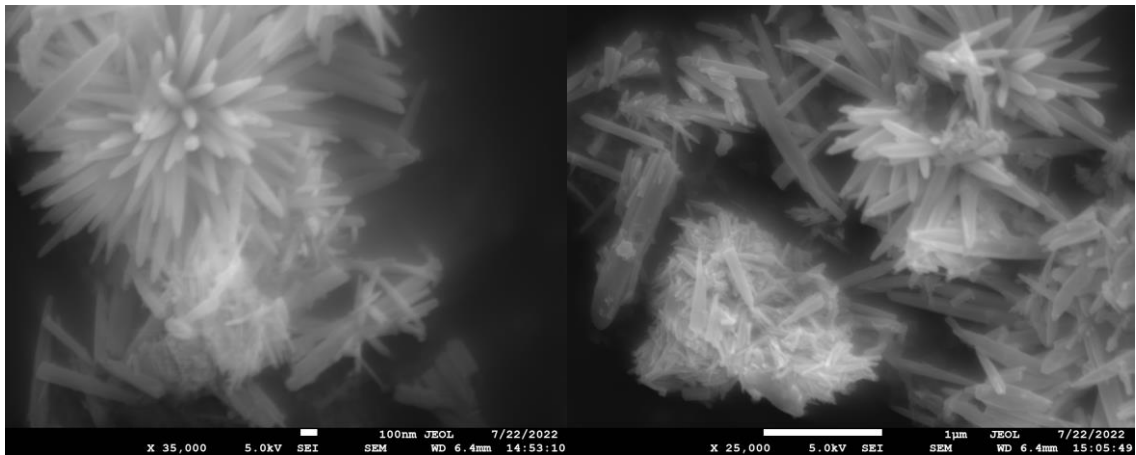
Slika 29. FTIR spektri uzoraka oznake g, h, l

Na slikama 30 i 31 prikazane su TEM i SEM snimke uzorka pripreve g nakon provedene kalcinacije. Iz prikazanih snimki je vidljivo da je riječ o aglomeriranim strukturno uređenim formama ZnO u obliku štapića koji prema svojoj formi podsjećaju također na vrh igle (prema

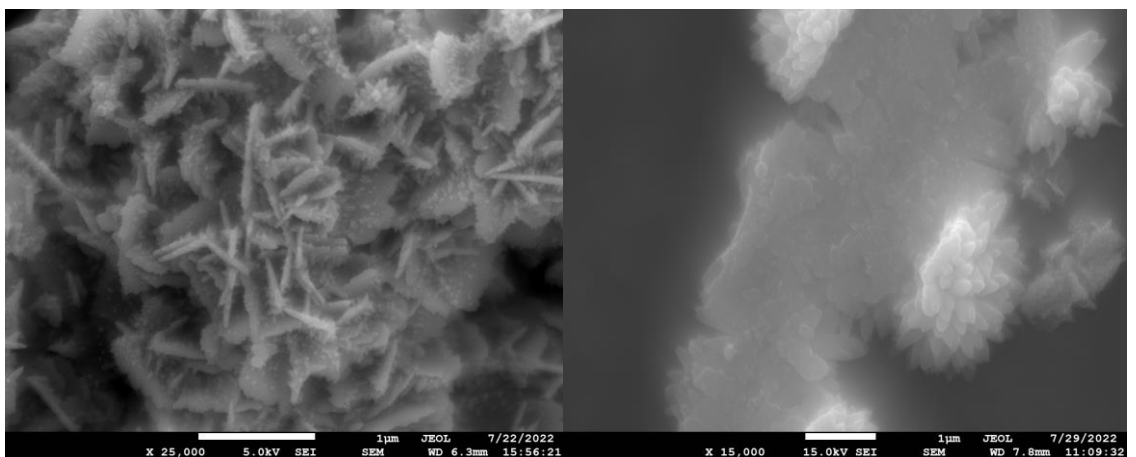
vrhu štapićaste forme završavaju s oštrim dijelom).



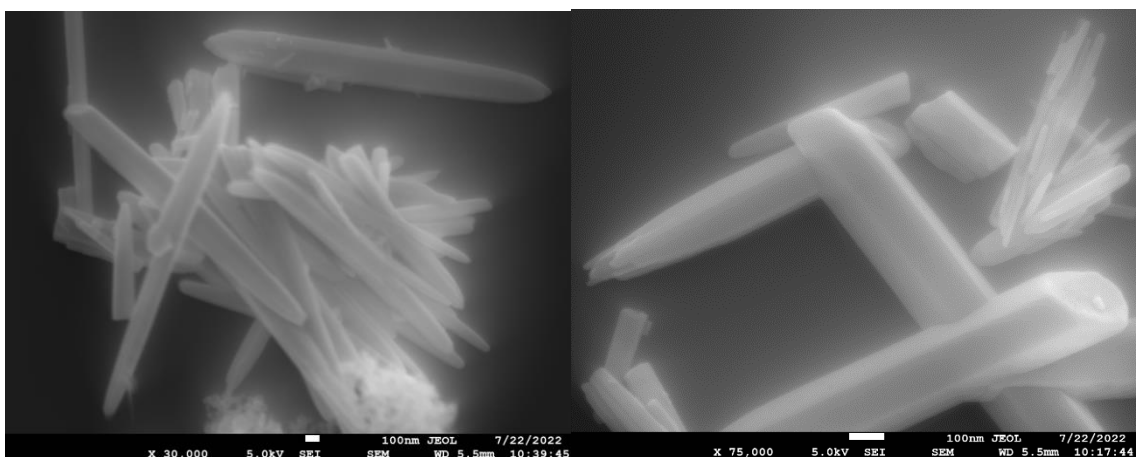
Slika 30. TEM snimka uzorka oznake *g* nakon kalcinacije



Slika 31. SEM snimka uzoraka oznake *g* nakon kalcinacije



Slika 32. SEM snimka uzoraka oznake *h* nakon kalcinacije

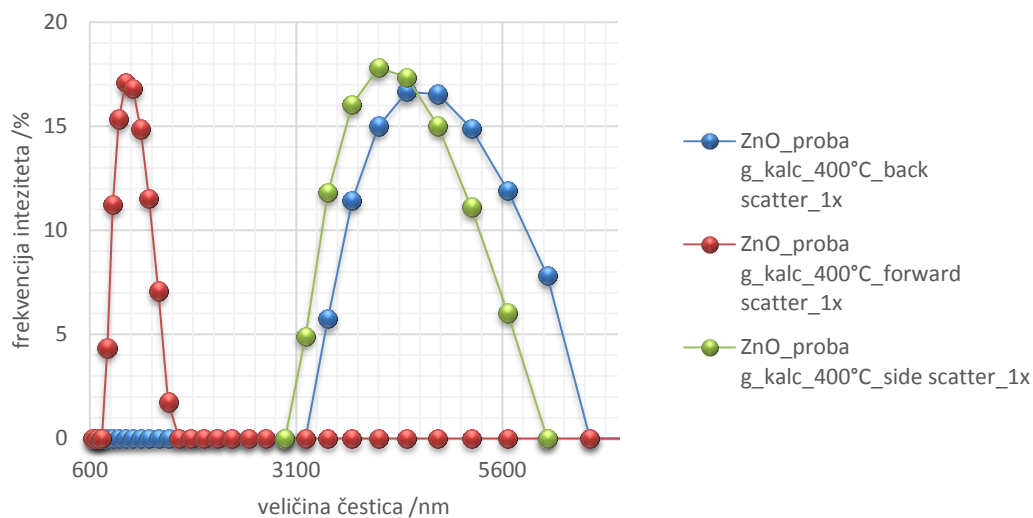


Slika 33. SEM snimka uzoraka oznake *l* nakon kalcinacije

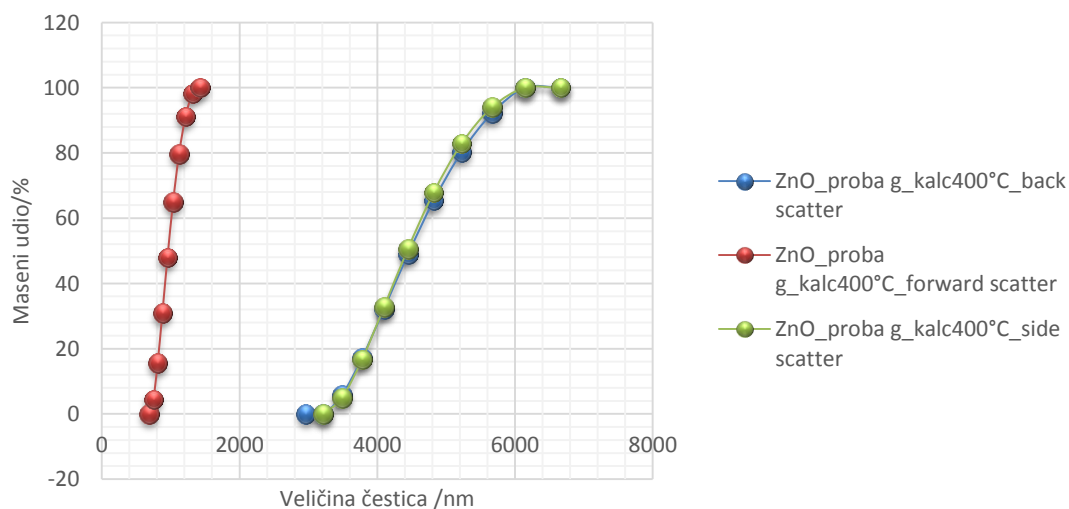
Na slikama 31, 32 i 33 prikazane su SEM snimke uzoraka pripreve *g*, *h* i *l*. Iz prikazanog je vidljivo da iako je riječ o vrlo malim razlikama u pripravi ZnO kao rezultat nastaju morfološki vrlo različite kristalne forme ZnO koje imaju istu unutarnju građu.

Iz snimki je vidljivo kako povećanjem količine surfaktanta (proba *h*) te produljenjem vremena miješanja i zagrijavanja smjese (proba *l*) sintetizirane ZnO nanočestice, odnosno nanoštapići postaju obliji i njihov oblik postaje izraženiji uz manje prisutnih nečistoća. Na slikama je uočljivo da su unatoč ultrazvučnoj obradi pri pripravi uzoraka, aglomerati svejedno prisutni.

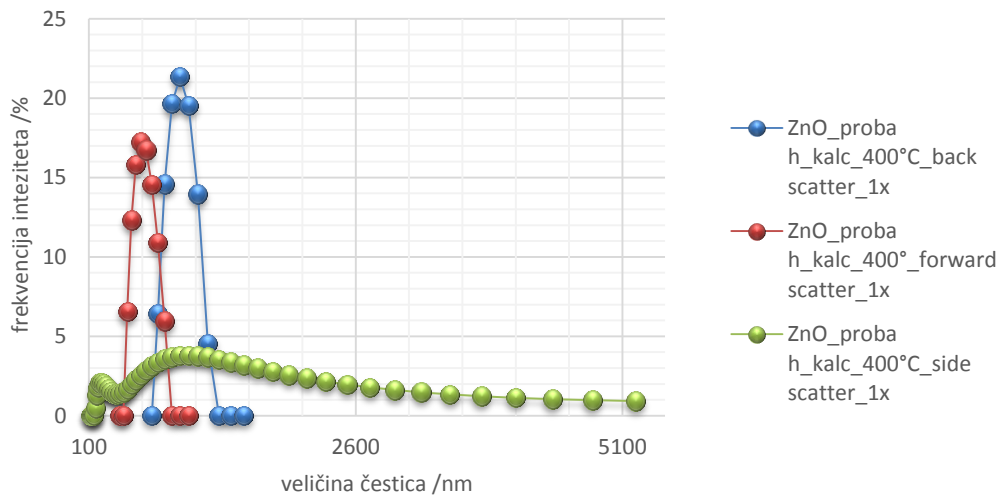
Priprema uzoraka za provođenje analize veličine čestica je opisana u poglavlju 2.7. Za svaki pripremljen uzorak snimanje je provedeno pri tri kuta raspršenja i to pri kutu 175° tzv. back scattering, pri kutu 90° tzv. side scattering te pri kutu od 15° tzv. forward scattering. Dobiveni rezultati su grafički prikazani na slikama 34-39.



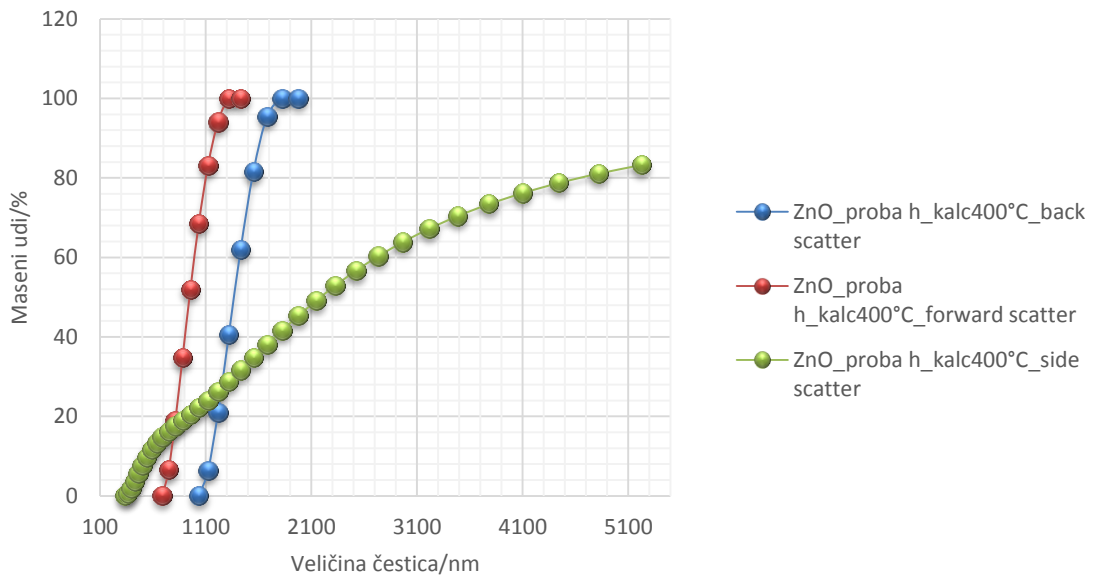
Slika 34. Graf frekvencijske distribucije veličine čestica probe *g*



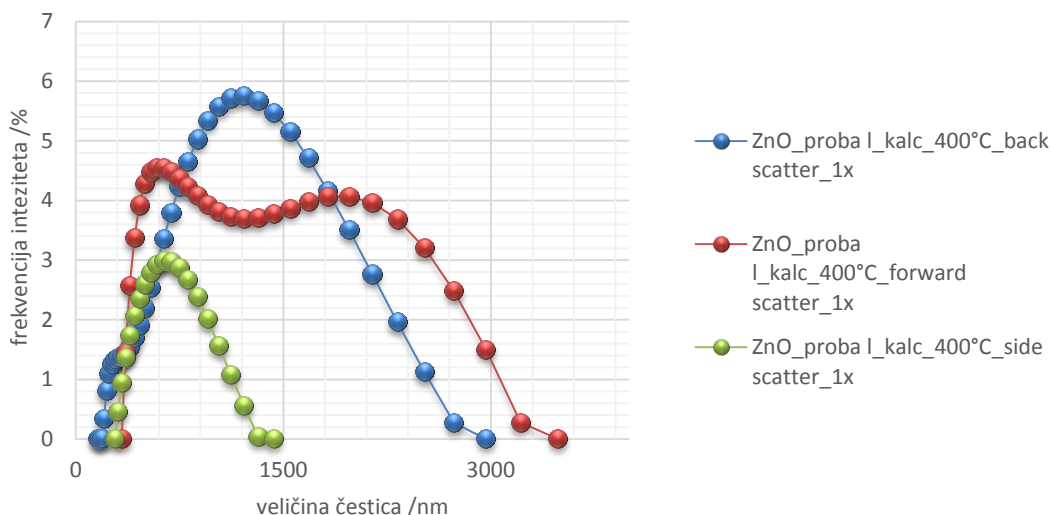
Slika 35. Graf kumulativne distribucije veličine čestica probe *g*



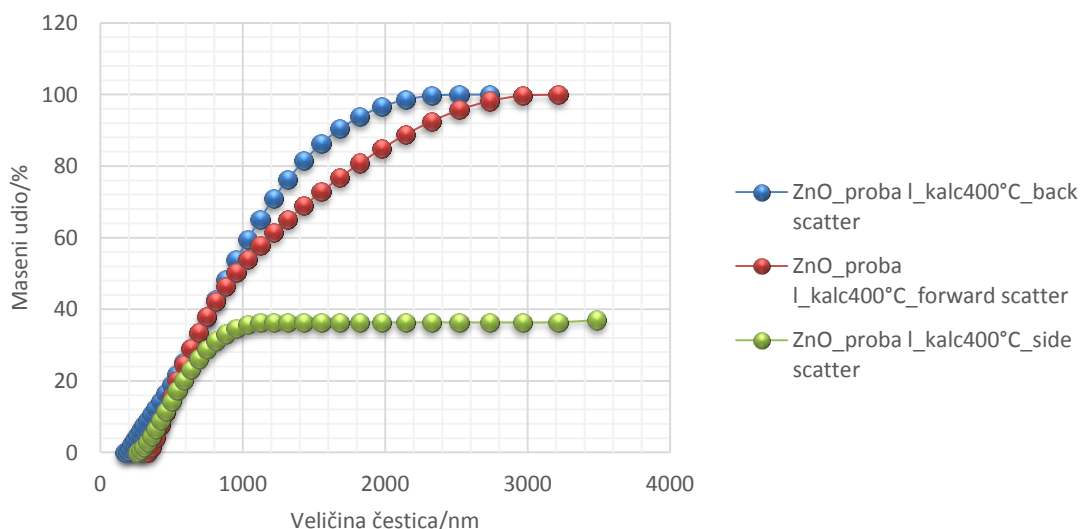
Slika 36. Graf frekvencijske distribucije veličine čestica probe *h*



Slika 37. Graf kumulativne distribucije veličine čestica probe *h*



Slika 38. Graf frekvencijske distribucije veličine čestica probe *l*



Slika 39. Graf kumulativne distribucije veličine čestica probe *l*

Prikazani grafovi (slike 34-39) daju uvid u veličinu sintetiziranih ZnO nanočestica i njihovu frekvencijsku te kumulativnu distribuciju. Iz grafova se vidi kako veličina čestica seže u mikrometarsku skalu te se ista smanjuje od probe *g* do probe *l*. Razlog mikrometarske veličine čestica je prisustvo aglomerata uočenih na SEM i TEM snimkama prikazanih na slikama 30-33. Dakle u krivuljama distribucije veličine čestica ZnO koreliraju s veličinama koje su vidljive na TEM i SEM snimkama (uzorci u ovim mjerenjima nisu tretirani ultrazvukom). Snimanjem raspršenja laserskog zračenja pri različitim kutovima i pri različitim vremenima mjerenja od samog početka ukazuju na bržu sedimentaciju većih čestica (koje se dešavaju prve) a potom rezultati ukazuju na manje čestice koje su zaostale u suspenziji dispergirane.

4. ZAKLJUČAK

Hidrotermalna metoda sinteze nanostrukturiranog ZnO predstavlja jednostavan i jeftin put sinteze koji pruža relativno laku kontrolu veličine i oblika nanočestica. Reakcijski mehanizam u početnoj fazi provedbe sinteze (slika 24, 25, 26) ukazuje na heterogenost reakcijskih produkata koji predstavljaju spojeve kao što su ZnO, Zn(OH)₂, Zn(CH₃COOH)₂·0.31 H₂O i Na₂CO₃·H₂O. Vrijeme termičke obrade uzorka je od iznimnog značaja. Minimalni termički tretman prema provedenim mjerenjem je u trajanju od jednog sata. Nakon termičke obrade uzorke je potrebno pročistiti centrifugiranjem i ispiranjem u ultra čistoj vodi. Sintetizirani nanostrukturirani ZnO je vurticne strukture koji kristalizira u heksagonskom kristalnom sustavu s parametrima jedinične ćelije $a=b=3.249 \text{ \AA}$, $c=5,204 \text{ \AA}$ te $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, odnosno $a=b=3.2476 \text{ \AA}$, $c=5,1994 \text{ \AA}$ te $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Postupak kalcinacije dobivenog produkta nakon pročišćavanja i sušenja bitno ne utječe na strukturu nastalog produkta, ali isti osigurava uklanjanje eventualno zaostalog TEA iz samog uzorka. Provedena istraživanja strukture nastalog ZnO primjenom difrakcije X zraka na polikristalnim uzorcima kao i infracrvene spektroskopije potvrđuju prisutnost samo ZnO, koji je vurticne strukturne forme. Istraživanja morfologije nastalih kristala pri različitim uvjetima pokazuju da i male varijacije u sintetskom putu uvelike utječu na morfologiju nastalih kristala. Rezultati ukazuju na morfološki vrlo različite kristalne forme ZnO koje imaju istu unutarnju građu. Količina dodanog sufraktanta te vrijeme utrošeno na miješanje i zagrijavanje uzoraka pri sintezi uvelike utječu na morfološku strukturu i veličinu ZnO nanočestica. Tako povećanjem količine TEA s 0,05 mL (uzorak *g*) na 0,25 mL (uzorak *l*) te produljenjem vremena miješanja i zagrijavanja pripravljene otopine za sintezu s 1 (uzorak *g*) na 2 h (uzorak *l*) dobiju se čišći kristali, izražene štapičaste forme. Provedena istraživanja distribucije veličine čestica ukazuju na heterogenost veličine čestica koje sežu do veličina viših i od 3 μm , što je rezultat zaostalih aglomerata koji unatoč ultrazvučnoj obradi uzorka zaostaju u suspenziji.

5. LITERATURA

1. Moezzi, A., McDonagh, A.M., Cortie, M.B.: Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, Chemical Engineering Journal (2012) 1-22, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>
2. Borysiewicz, M.A.: ZnO as a functional material, a review. Crystals (Basel). 9, (2019). <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>
3. Hahn, Y.-Bong., Umar, Ahmad.: Metal oxide nanostructures and their applications. American Scientific Publishers (2010), chapter 4, https://scholar.smu.edu/centers_maguireethics_research/2
4. Wang, Z.L.: Zinc oxide nanostructures: Growth, properties, and applications. Journal of Physics Condensed Matter. 16, (2004), <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>
5. Baruah, S., Dutta, J.: Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. Sci Technol Adv Mater. 10, (2009). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/013001>
6. Droepenu, E.K., Wee, B.S., Chin, S.F., Kok, K.Y., Maligan, M.F.: Zinc oxide nanoparticles synthesis methods and its effect on morphology: A review, (2022). <https://doi.org/10.33263/BRIAC123.42614292>
7. Jia, W., Dang, S., Liu, H., Zhang, Z., Yu, C., Liu, X., Xu, B.: Evidence of the formation mechanism of ZnO in aqueous solution. Mater Lett. 82, (2012) 99–101. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.013>
8. Kolodziejczak-Radzimska, A., Jesionowski, T.: Zinc oxide-from synthesis to application: A review, Materials, 7(4) (2014), 2833-2881, <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
9. Wojnarowicz, J., Chudoba, T., Lojkowski, W.: A review of microwave synthesis of zinc oxide nanomaterials: Reactants, process parameters and morphologies, Nanomaterials 10(6), (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10061086>
10. Filipović I., Lipanović S.: Opća i anorganska kemija II.Dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str.1099-1100.
11. H.Morkoc, U.Ozgun Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology, (2009), ISBN: 978-3-527-40813-9
12. FIZ ICSD Karlsruhe , <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>

13. Suwanboon, S., Klubnuan, S., Jantha, N., Amornpitoksuk, P., Bangrak, P.: Influence of alkaline solutions on morphology of ZnO prepared by hydrothermal method for using as photocatalyst and bactericidal agent. *Mater Lett.* 115, (2014), 275–278 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.066>
14. Zhu, L., Li, Y., Zeng, W.: Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructure and its enhanced ethanol gas-sensing properties. *Appl Surf Sci.* 427 (2018), 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.229>
15. Mohan, S., Vellakkat, M., Aravind, A., Reka, U.: Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions. *Nano Express.* 1, (2020), <https://doi.org/10.1088/2632-959X/abc813>
16. Zare, M., Namratha, K., Byrappa, K., Surendra, D.M., Yallappa, S., Hungund, B.: Surfactant assisted solvothermal synthesis of ZnO nanoparticles and study of their antimicrobial and antioxidant properties, *Journal of Material Science and Technology.* 34, (2018), 1035–1043, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.09.014>
17. Ghoshal, T., Biswas, S., Paul, M., De, S.K.: Synthesis of ZnO nanoparticles by solvothermal method and their ammonia sensing properties, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 9 (2009), 5973–5980, <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.1290>
18. A, V., K, S.R.: Effect of Solvents on Particle Structure, Morphology and Optical Properties of Zinc Oxide Nano particles, *International Journal of Advances in Materials Science and Engineering.* 4 (2015), 1–8 <https://doi.org/10.14810/ijamse.2015.4201>
19. Singh, G., Singh, S.P.: Synthesis of zinc oxide by sol-gel method and to study its structural properties, In: *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics Inc. (2020), <https://doi.org/10.1063/5.000159>
20. Brintha, S.R., Ajitha, M.: Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles via aqueous solution, sol-gel, and hydrothermal methods, *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC).* 8 (2015.), 66–72, <https://doi.org/10.9790/5736-081116672>
21. Vafae, M., Ghamsari, M.S.: Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol-gel route, *Material Letters* 61 (14-15) (2007), 3265–3268, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.089>
22. Yao, Q., Wang, C., Fan, B., Wang, H., Sun, Q., Jin, C., Zhang, H.: One-step solvothermal deposition of ZnO nanorod arrays on a wood surface for robust superamphiphobic performance and superior ultraviolet resistance, *Scientific Reports* 6, (2016). <https://doi.org/10.1038/srep35505>