

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KEMIJSKI ODSJEK
POSLIJEDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KREMIJE
ANORGANSKA I STRUKTURNA KEMIJA

DALIBOR TATAR

**SOL – GEL SINTEZA NANOČESTICA METALNIH
OKSIDA**

KEMIJSKI SEMINAR I

Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerđ

Voditelj smjera: prof. dr. sc. Dubravka Matković – Čalogović

Prema radu: Parashar M., Shukla V. K., Singh R., *Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2020), 3729-3749

Zagreb, 2020.

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	METALNI OKSIDI.....	2
2.1.	SINTEZA NANOČESTICA	2
2.2.	UTJECAJ OBLIKA I VELIČINE NA SVOJSTVA NANOČESTICA	3
3.	SOL – GEL SINTEZA	4
3.1.	PECHINI SINTEZA.....	5
3.2.	MODIFICIRANA VODENA SOL – GEL METODA	5
4.	SINTEZA I ANALIZA TiO ₂ NANOČESTICA.....	7
4.1.	SINTEZA TiO ₂ NANOČESTICA.....	7
4.2.	KARAKTERIZACIJA TiO ₂ NANOČESTICA	7
5.	SINTEZA I ANALIZA ZnO NANOČESTICA	10
5.1.	SINTEZA ZnO NANOČESTICA	10
5.2.	KARAKTERIZACIJA ZnO NANOČESTICA.....	10
6.	SOL – GEL SINTEZA Sr ₃ Co ₂ WO ₉	13
6.1.	KARAKTERIZACIJA Sr ₃ Co ₂ WO ₉ NANOČESTICA.....	13
7.	PRIMJENA NANOČESTICA METALNIH OKSIDA	17
7.1.	FOTOKATALITIČKA PRIMJENA	17
7.2.	PRIMJENA U SOLARNIM ČELIJAMA	18
7.3.	PROIZVODNJA VODIKOVOG GORIVA.....	18
7.4.	POHRANA ENERGIJE	18
8.	ZAKLJUČAK	19
9.	LITERATURA	20

1. UVOD

Nanočestice metalnih oksida imaju široku uporabu u optičkim uređajima, sustavima za pročišćavanje, fotokatalizi i ostalim područjima. U ovom radu istražena je jedna od metoda kemijskih sinteza nanočestica, sol – gel metoda. Ovom metodom jednostavno je doći do fazno čistih produkata metalnih oksida (TiO_2 , ZnO , $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$) određene strukture, oblika i veličine. Efikasna je za sinteze nanočestica visoke kvalitete u usporedbi s ostalim fizikalnim i kemijskim metodama sinteze. Jednostavna je, brza i ekonomski isplativa metoda. Za sintezu je potrebna sobna temperatura (i/ili zagrijavanje ispod točke vrelišta otapala), a nastaju homogeni uzorci s visokim iskorištenjem reakcije.

U radu su opisane sol – gel sinteze i određene metode karakterizacije nanočestica tri metalna oksida – TiO_2 , ZnO , $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$, od kojih je jedan složeni perovskit sintetiziran od strane hrvatskih znanstvenika.

2. METALNI OKSIDI

Kemijski spojevi kationa najmanje jednog metala i aniona kisika nazivaju se metalni oksidi (npr. TiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$). Nanočestice metalnih oksida (engl. *MONPs* – *Metal oxide nanoparticles*) imaju jedinstvena svojstva u odnosu na “bulk” zbog razlike u veličini čestica i specifične površine [1]. Nanočestice posjeduju veću specifičnu površinu, što omogućava površinskim atomima sudjelovanje u reakcijama, a njihova primjena ovisi o veličini, obliku, stabilnosti, magnetskim, fotokatalitičkim i drugim svojstvima [2 – 4].

2.1. SINTEZA NANOČESTICA

Metode sinteza mogu se podijeliti u dvije skupine – fizikalne i kemijske (tablica 1). Fizikalne metode odvijaju se od vrha prema dnu, odnosno započinje od “bulka” nekog materijala do nanočestica kao konačnog produkta. Kemijske metode odvijaju se suprotno, od dna prema vrhu, odnosno dobivaju se određene veličine i oblici nanočestica počevši od jednostavnih polaznih spojeva.

Tablica 1. Pregled fizikalnih i kemijskih metoda sinteza nanočestica [1]

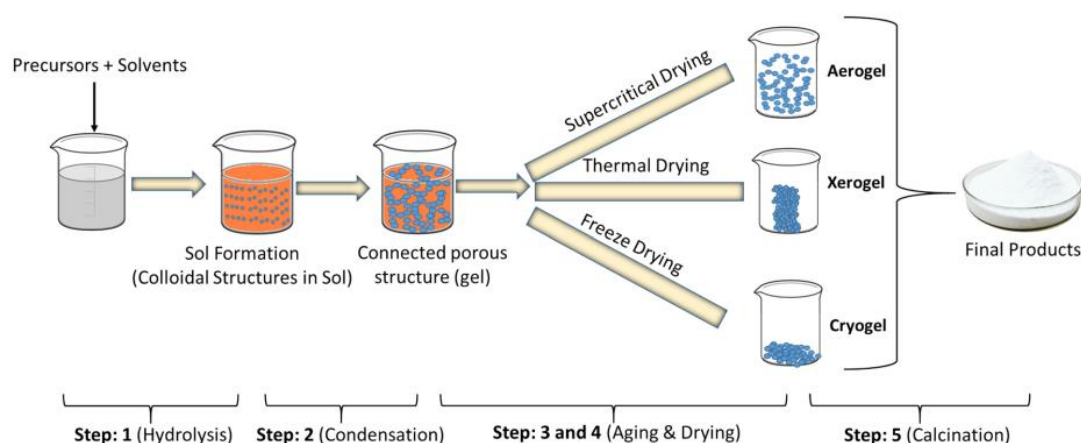
METODE SINTEZE NANOČESTICA	
FIZIKALNE METODE	KEMIJSKE METODE
Mehanokemijska sinteza – kuglični mlin	Sol – gel sinteza
Raspršivanje (engl. <i>Sputtering</i>)	Hidrotermalna sinteza
Laserska ablacija	Koprecipitacijske metode

2.2.UTJECAJ OBLIKA I VELIČINE NA SVOJSTVA NANOČESTICA

Direktan utjecaj na svojstva nanočestica metalnih oksida imaju veličina i oblik. Istraživanjem katalitičke aktivnosti zlata u nano – veličini dokazano je kako hemisferičan oblik nanočestica ima bolju aktivnost od sferičnog oblika [5]. Također, istraživanjem oksidacije stirena, dokazano je kako korištenje nanokockica Ag ubrzava reakciju do 14 puta usporedno s nanopločicama, a 4 puta usporedno sa sferičnim nanočesticama Ag [6]. Dodatnim istraživanjima utvrđena je važnost kontroliranja sintetskih puteva na nastanak čestica točno određenog oblika i veličine. Jedna od obećavajućih metoda sinteze nanočestica je sol – gel sinteza, zbog lake kontrole oblika i veličine nastalih nanočestica.

3. SOL – GEL SINTEZA

Sol – gel metoda široko je istražena te je jedna od pouzdanijih metoda pripreme nanočestica metalnih oksida, primjerice titanijevog dioksida. Odvija se u pet koraka: hidroliza, kondenzacija, stajanje, sušenje i kalcinacija [7] (slika 1).



Slika 1. Koraci sinteze nanočestica metalnih oksida sol – gel sintetskom metodom [1]

U prvom koraku dolazi do hidrolize metalnog prekursora, poput metalnog alkoksida ili metalnog nitrata u otapalu. Otapalo je najčešće voda ili etanol, zbog čega se govori o vodenoj ili ne-vodenoj sol – gel metodi. Hidrolizi metalnog prekursora pomaže dodatak kiseline ili baze [8].

Drugi korak je kondenzacija, gdje dolazi do eliminacije otapala i nastajanja polimerne mreže u tekućem stanju. Ovaj korak se odvija u dvije faze. Prva faza je olacija te dolazi do nastanka hidroksidnog mosta (-OH-) između dva metalna centra. U drugoj fazi, oksolaciji, dolazi do formiranja oksidnog mosta (-O-) između dva metalna centra [1].

Starenje i/ili miješanje na temperaturi višoj od sobne je treći korak, a uzrokuje promjenu svojstva i strukture gela, što dovodi do smanjenja poroznosti i nakupljanja čvrstih koloidnih čestica.

Sušenje kao četvrti korak je vrlo važan proces zbog eliminacije preostale vode ili organskog otapala. Postoji nekoliko načina sušenja: sušenje smrzavanjem, termalno i

superkritično sušenje. Svakim načinom sušenja nastaju različite vrste gelova, ovisno o potrebi sinteze [9].

Posljednji, peti korak sol – gel sinteze je kalcinacija. Koristi se za eliminaciju ostataka otapala, a temperatura kalcinacije utječe na svojstva nanomaterijala.

Uvidom u pet osnovnih koraka sol – gel sinteze može se vidjeti da se ovom metodom i promjenom određenog koraka sintetskog puta, direktno može utjecati na svojstva nastalog/trženog produkta.

3.1. PECHINI SINTEZA

Ukratko, Pechini metoda sinteze metalnih oksida zasniva se na „uklapanju“ pozitivnih metalnih iona u otopinu, koja se potom kontrolirano pretvori u polimerni gel te nakon uklanjanja polimernog matriksa nastaje homogeni metalni oksid. Ova metoda razvijena je 1967. godine kao tehnika depozicije dielektričnih filmova. U današnje vrijeme koristi se za sinteze dielektrika, magnetskih materijala, visokotemperaturnih vodiča i katalizatora [10].

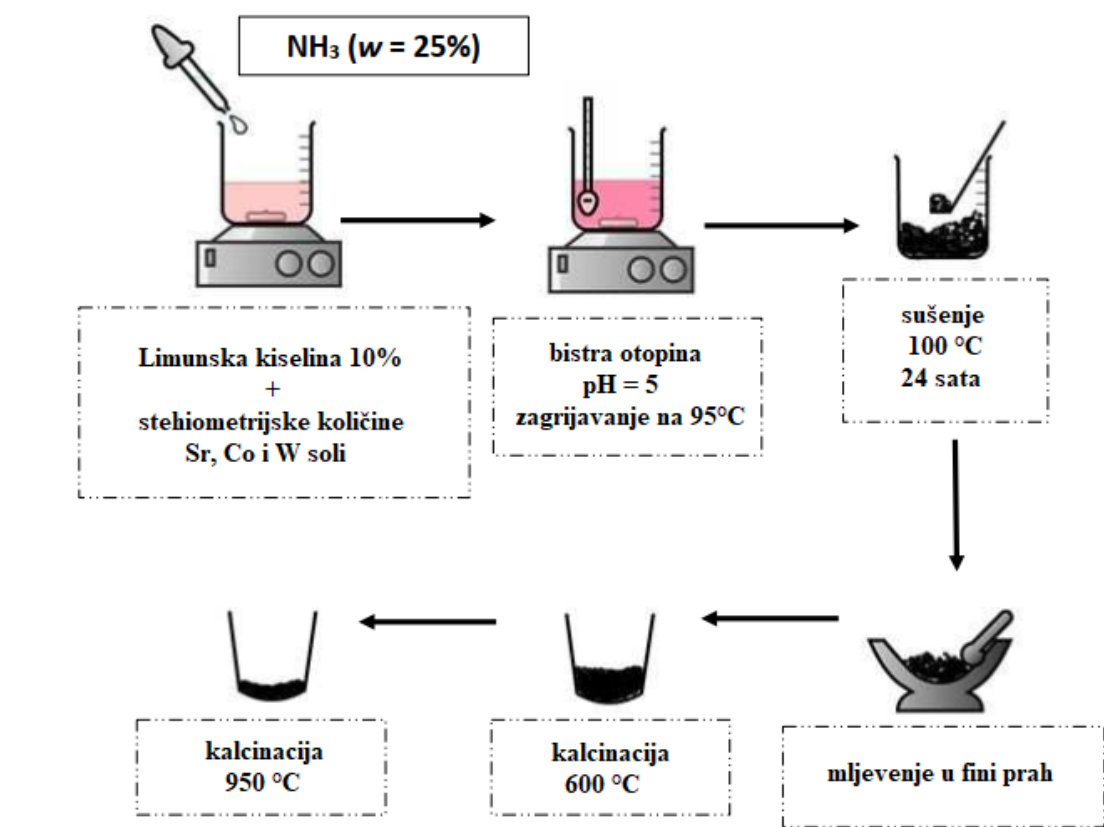
Ovom metodom metalni prekursori se dodaju vodenoj otopini limunske kiseline s etilen glikolom, što dovodi do stvaranja citratnih kompleksa i bolje distribucije iona u otopini. Polikondenzacija limunske kiseline i etilen glikola započinje iznad 100°C, što dovodi do formiranja citratnog gela. Oksidacija i piroliza polimernog matriksa odvija se na temperaturi iznad 400°C [10]. Konačni produkt je homogeni materijal s visokim stupnjem disperzije.

3.2. MODIFICIRANA VODENA SOL – GEL METODA

Kod klasične sol - gel sinteze postupno dolazi do taloženja metalnih hidroksida nakon disocijacije. Za modifikaciju hidrolize metalnih soli u vodenoj otopini koriste se male molekule (npr. limunska, oksalna i vinska kiselina), koje su često kelirajući agensi, upravo zbog kelatnog efekta koji stabilizira kompleks. Takve otopine se dodatno

zagrijavaju kako bi došlo do isparavanja otapala te nastanka koncentrirane otopine metalnih kelata, nalik na gel [11].

Citratna sol – gel metoda često je korištena metoda u novije vrijeme te se pokazala uspješnom za sinteze nanočestica metalnih oksida, uključujući i složenih trostrukih perovskita ($\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$) s potencijalnom upotrebom u solarnim ćelijama zbog jedinstvenih dielektričnih i magnetskih svojstava [3] (slika 2).



Slika 2. Modificirana vodena sol – gel metoda sinteze $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ [3]

4. SINTEZA I ANALIZA TiO₂ NANOČESTICA

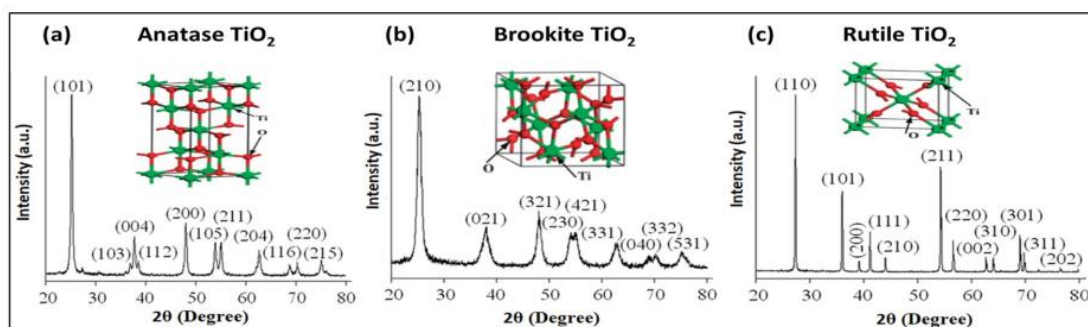
4.1. SINTEZA TiO₂ NANOČESTICA

Jedna od učinkovitijih metoda sinteze nanočestica TiO₂ je sol – gel sinteza. Koristeći titanijev(IV) izopropoksid kao prekursor, etanol kao otapalo i dušičnu kiselinu, sol – gel metodom se dobiju čestice s manjom veličinom čestica, usporedno s produktom hidrotermalne sinteze u sličnim reakcijskim uvjetima, [12].

Sol – gel metodom, miješanjem tetraizopropilortitanata, metanola i etanola nastaje TiO₂ anatas (tri kristalne modifikacije titanijevog dioksida: anatas, rutil i brukit) na nižim temperaturama kalcinacije (od 600 – 800 °C), a na višim rutil [13], što je dovelo do istraživanja faznih prijelaza nanočestica TiO₂ [14].

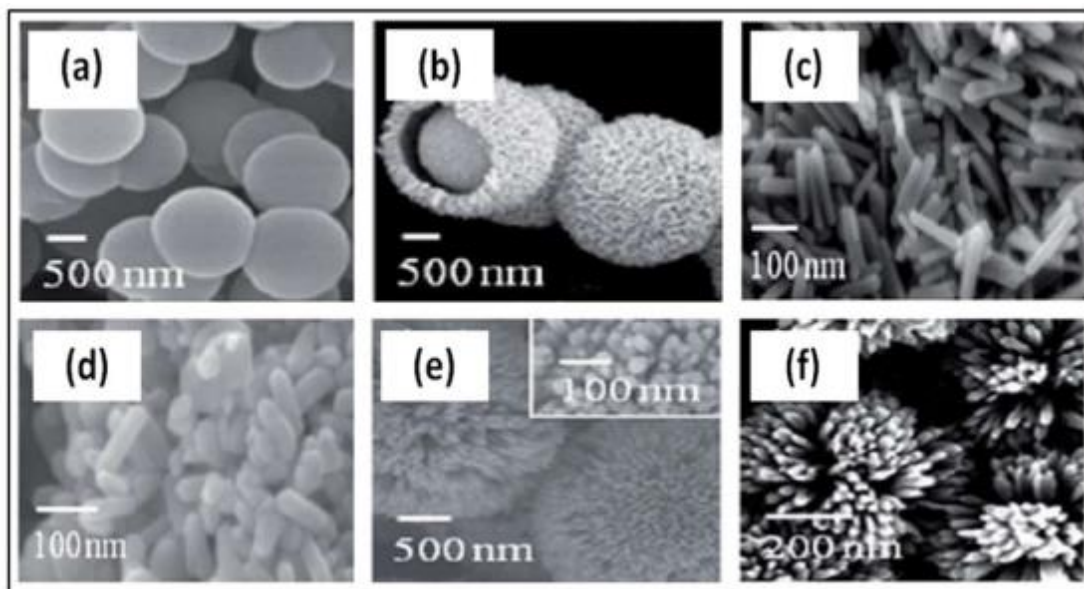
4.2. KARAKTERIZACIJA TiO₂ NANOČESTICA

Kristalne modifikacije titanijevog dioksida ispitane su rentgenskom difrakcijom praha (engl. *XRPD – X-ray powder diffraction*). Analizom dobivenog difraktograma vidljiva je razlika između tetragonskog anatas (s parametrima kristalne rešetke $a = b = 0,377$ nm i $c = 0,948$ nm), rompskog brukita (s parametrima kristalne rešetke $a = 0,919$ nm, $b = 0,546$ nm i $c = 0,515$ nm) te tetragonskog rutila (s parametrima kristalne rešetke $a = b = 0,458$ nm i $c = 0,295$ nm) (slika 3).



Slika 3. Rentgenska difrakcija praha TiO₂: (a) anatas, (b) brukit i (c) rutil [1]

Razlika u veličini i obliku kristalnih modifikacija titanijevog dioksida vidljiva je nakon SEM analize (engl. SEM – *Scanning electron microscope*) (slika 4).

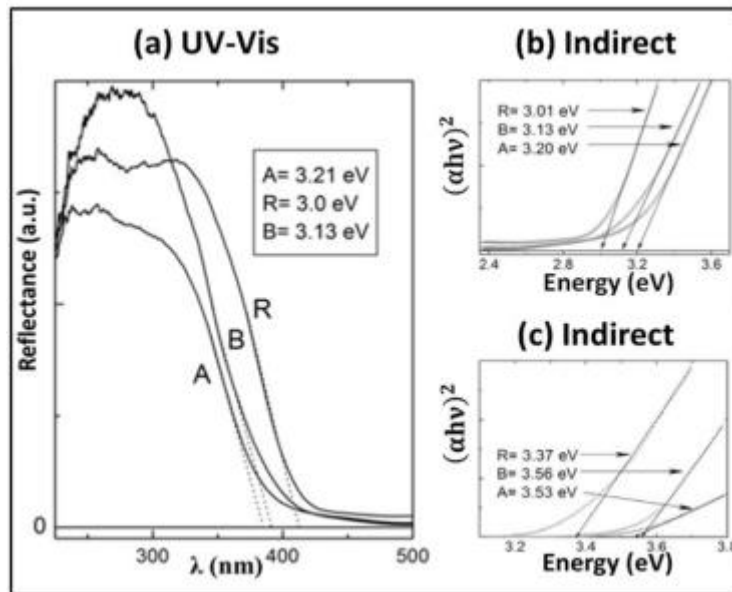


Slika 4. Slike nastale SEM analizom: (a) i (b) anatas, (c) i (d) brukit i (e) i (f) rutil nanočestica [1]

Optička svojstva nanočestica TiO_2 analizirana su UV-Vis spektroskopijom (slika 5). Energetski „jaz“ (engl. *band gap*), odnosno energetski procjep u kojem ne postoji elektroničko stanje u krutinama, je izračunato iz UV-Vis spektra koristeći Tauc jednadžbu:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (1)$$

gdje je α apsorpcijski koeficijent, $h\nu$ je energija fotona, B konstanta, E_g optički energetski procjep, a n može biti 2 za direktan ili 0,5 za indirektni prijelaz [1].



Slika 5. (a) UV-Vis spektar nanočestica TiO₂ (A – anatas; B – brukit; R - rutil), (b) i (c) optički energetske procjep nanočestica TiO₂ (A – anatas; B – brukit; R - rutil) [1]

5. SINTEZA I ANALIZA ZnO NANOČESTICA

5.1. SINTEZA ZnO NANOČESTICA

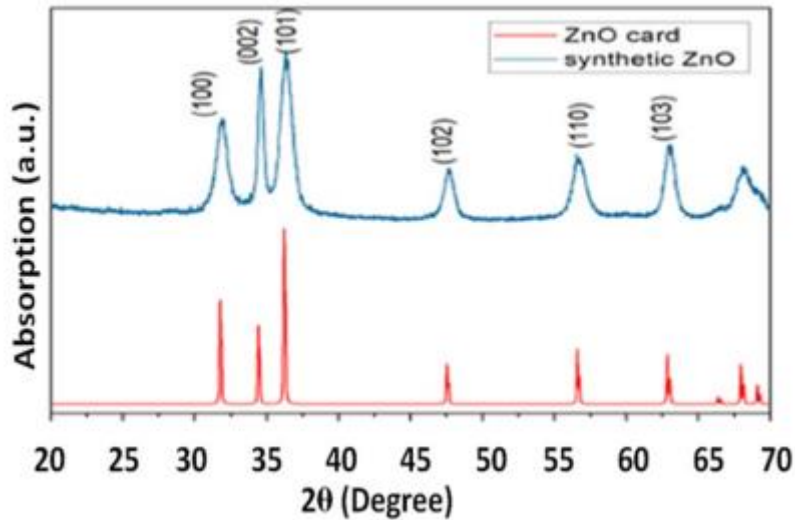
Sol – gel sinteza nanočestica cinkovog oksida je jednostavna, brza i energetski isplativa prema drugim metodama. Koristeći cinkov acetat, etanol i oksalnu kiselinu kao prekursore, nanočestice ZnO, priređene sol – gel metodom, mogu poslužiti kao agens za dekontaminaciju neurotoksičnog plina, sarina [15, 16]. Čestice ZnO veličina 20 – 50 nm mogu se prirediti iz cink-2-etilheksanoata uz etilenglikol monoetileter i tetrametil amonijak u vodenoj otopini s izopropanolom [17].

Istraživan je utjecaj temperature i natrijevog hidroksida te je dokazano da povećanjem temperature i/ili koncentracije natrijevog hidroksida prilikom sol – gel sinteze ZnO raste veličina nastalih čestica [18].

Široko je istraživano dopirani ZnO s Ga, Al, Sn, Ni zbog fotokatalitičkih, optoelektroničkih, luminiscentnih i termalnih svojstava.

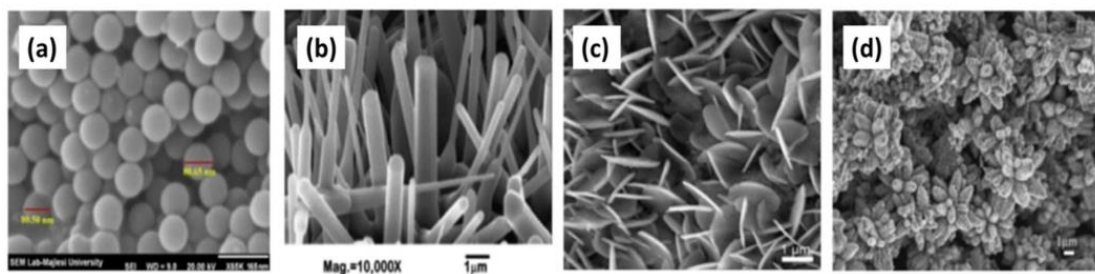
5.2. KARAKTERIZACIJA ZnO NANOČESTICA

Nanočestice dobivene sol – gel sintezom su analizirane rentgenskom difrakcijom praha te uspoređene s standardnim vrijednostima čestica ZnO. Potvrđena je heksagonska struktura ZnO (slika 6).



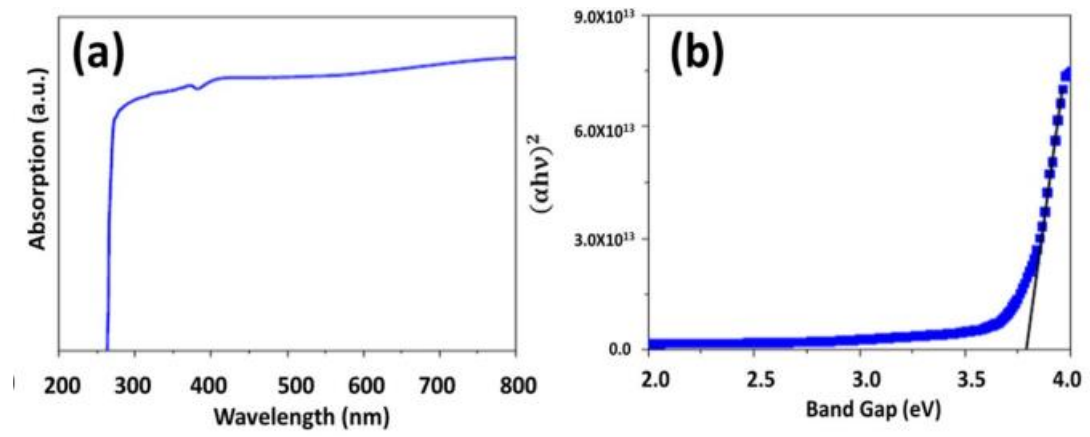
Slika 6. Difraktogram sintetiziranih nanočestica ZnO (plavo) sa standardnim vrijednostima ZnO (crveno) [1]

Različitim kemikalijama, uvjetima reakcije i načinima sol – gel sinteze ZnO mogu nastati 0D, 1D, 2D i 3D strukture (0/1/2/3 dimenzionalne strukture). SEM i FESEM (engl. *Field Emission Scanning Microscopy*) analizom (slika 7) prikazane su te strukture različitih oblika i veličina.



Slika 7. Slike nastale FESEM i SEM analizom različitih struktura ZnO: (a) 0D, (b) 1D, (c) 2D i (d) 3D [1]

UV-Vis spektroskopijskom analizom utvrđeno je da ZnO nanočestice apsorbiraju pri 279 nm u UV dijelu spektra, dok je pomoću Tauc jednadžbe izračunat energetski procjep, znatno veće vrijednosti od standarda (slika 8).



Slika 8. (a) UV-Vis spektar nanočestica ZnO, (b) određivanje energetskeg procjepa-a iz UV-Vis spektra nanočestica ZnO [1]

6. SOL – GEL SINTEZA $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$

Perovskiti su minerali opće formule ABX_3 , a važni su zbog izuzetnih fizikalnih multifunkcionalnih svojstava (magnetskih, električkih...). U svojoj strukturi sadrže A i B kation te X anion.

Prvi puta je sintetiziran trostrukti perovskit $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ citratnom sol – gel metodom s prosječnom veličinom kristala od 23 nm uz iskorištenje od 81%, što govori o efikasnosti sol – gel metode [3]. Sintetizirani perovskit je pri sobnoj temperaturi kubične kristalne strukture s parametrom kristalne rešetke $a = 7,9073 \text{ \AA}$. Sintetiziran je citratnom rutom sinteze, uz stroncijev(II) nitrat, kobalt(II) nitrat i amonijev volframat kao metalne prekursore u stehiometrijskom omjeru [3]. Prekursori su otopljeni u 10% vodenoj otopini limunske kiseline te je podešena pH vrijednost na 5. Takva otopina je zagrijavana do isparavanja otapala, sve do nastanka ostatka, nalik gelu koji se potom sušio 24 sata te kalcinirao u 2 stupnja.

6.1. KARAKTERIZACIJA $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ NANOČESTICA

Za određivanje sintetskog mehanizma korišteno je:

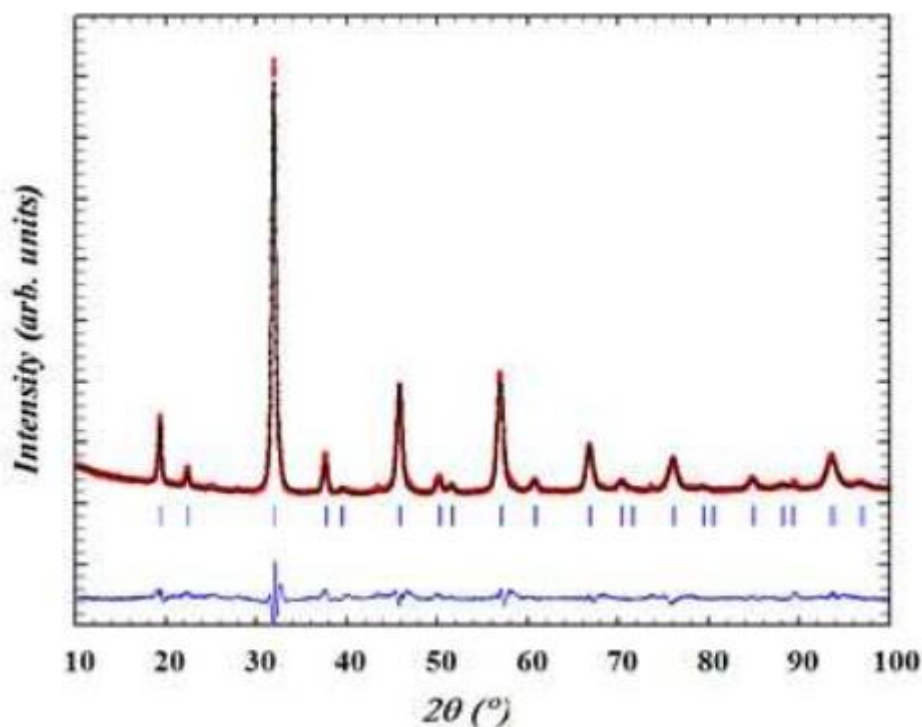
- UV-Vis spektroskopija
- Ciklička voltametrija
- Temperaturno ovisna rentgenska difrakcija praha
- Termogravimetrijska analiza

Za određivanje kristalne strukture korišteno je:

- Rentgenska difrakcija praha
- Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)
- Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)
- Raman spektroskopija

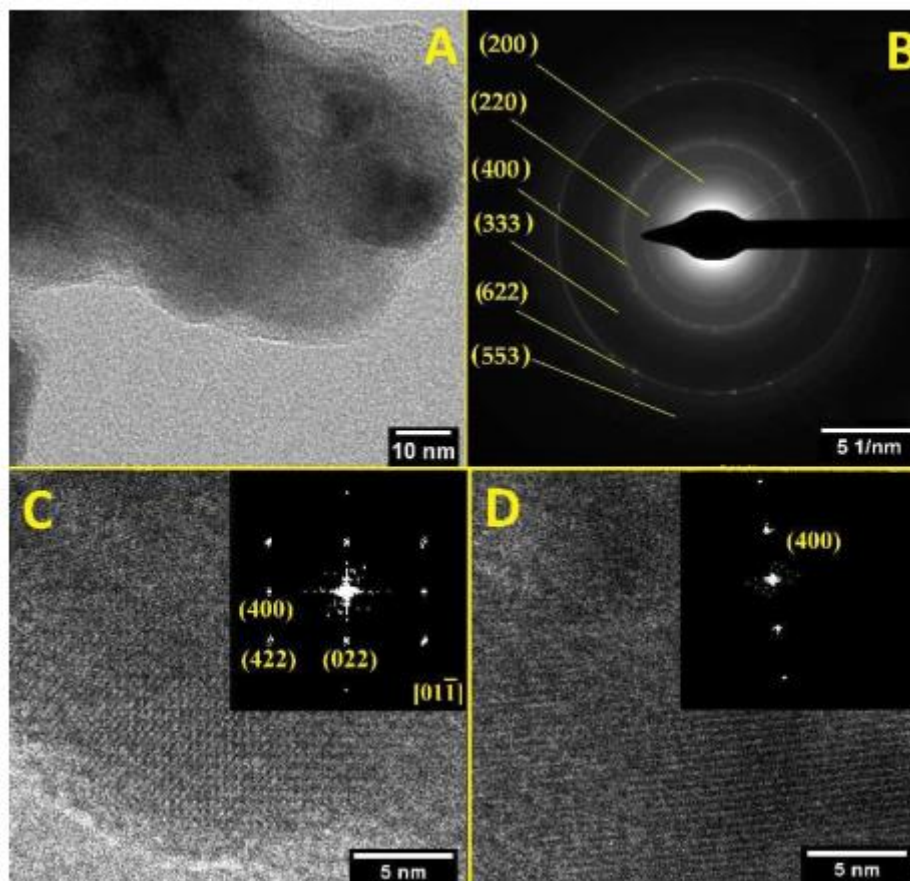
Određena su još magnetska i dielektrična svojstva sintetiziranog spoja, a neki od rezultata navedeni su u nastavku.

Sintetizirani perovskit je karakteriziran Rentgenskom difrakcijom praha i podvrgnut Rietveldovoj analizi, nakon čega se vidi da je riječ o fazno čistom $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ (slika 9). Ovom metodom dobiveni su određeni parametri, poput parametra kristalne rešetke ($a = 7,9073 \text{ \AA}$), molekulske mase, da kristalizira u kubičnu strukturu, kubične centrosimetrične prostorne grupe Fm-3m te veličina čestica [3].



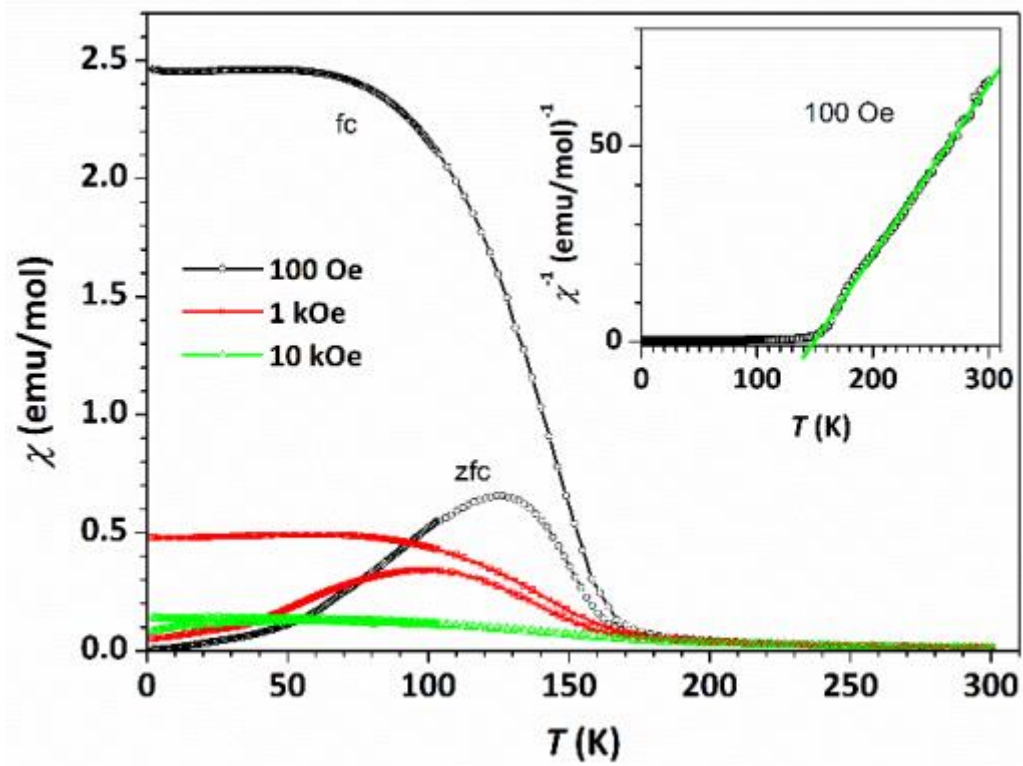
Slika 9. Eksperimentalni (crveno) i izračunati (crno) XRD difraktogram $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ [3]

Za promatranje morfologije sintetiziranog spoja, jedna od metoda analize je TEM (engl. *Transmission Electron Microscopy*) visoke rezolucije (HRTEM). Za određivanje kristaličnosti uzorak je podvrgnut HRTEM snimanju s brzom Fourierovom transformacijom (engl. FFT – *Fast Fourier Transformation*) za izračun interplanarnih razmaka i identifikacije rubnih dijelova kristalne rešetke (slika 10). Difrakcija odabranog područja (engl. SAED – *selected area diffraction*) bulk materijala i nanomaterijala ukazuje na razliku između njih. Kod bulk materijala mogu se primijetiti povezane bijele točke, dok kod nanomaterijala postoje bijeli prstenovi.



Slika 10. TEM slika (A) HRTEM (B) SAED i (C i D) FFT [3]

Magnetska svojstva se određuju o temperaturnoj osjetljivosti sintetiziranog materijala u stalnom magnetskom polju prilikom 2 stupnja hlađenja. U prvom stupnju se uzorak hladi sa sobne temperature do 2 K u nultom magnetskom polju (ZFC), potom se uzorak hladi do 2 K sa sobne temperature u aktivnom magnetskom polju (FC) te se vidi da je osjetljiv pri 170 K u oba slučaja, ali smanjenjem temperature se povećava osjetljivost (slika 11).



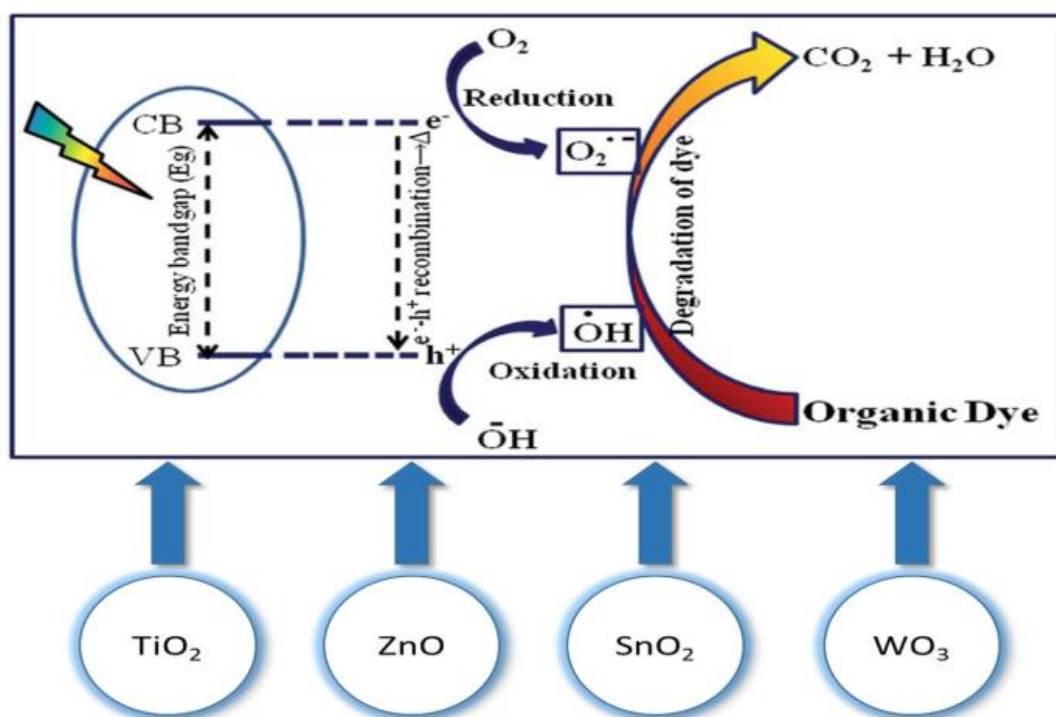
Slika 11. Osjetljivost uzorka kao funkcija temperature mjereno u različitim magnetskim poljima [3]

7. PRIMJENA NANOČESTICA METALNIH OKSIDA

Nanočestice metalnih oksida mogu biti korisne u brojnim područjima, od fotokatalize, dostave lijekova, pigmentata za boju, kozmetike i drugim.

7.1. FOTOKATALITIČKA PRIMJENA

S odgovarajućom količinom svjetlosne energije, nanočestice metalnih oksida mogu služiti kao fotogenerirani nosači naboja prilikom pobuđivanja, što bi imalo značajan utjecaj na tehnološki razvoj [19]. Primjer takve primjene je pročišćavanje otpadnih voda, jer metalni oksidi razgrađuju organske boje [20] (slika 12).



Slika 12. Shema mehanizma fotorazgradnje organskih boja djelovanjem s različitim nanočesticama metalnih oksida [1]

7.2. PRIMJENA U SOLARNIM ČELIJAMA

Zbog izuzetnih svojstava kao poluvodiči, metalni oksidi se koriste u solarnim ćelijama, npr. kao sloj za prijenos elektrona i pomažu boljoj energetske učinkovitosti [21].

Jedne od najčešće korištenih metalnih oksida kod solarnih ćelija su nanočestice TiO_2 , posebice kod perovskitnih solarnih ćelija i solarnih ćelija osjetljivih na boju [22].

7.3. PROIZVODNJA VODIKOVOG GORIVA

Razvijanje vodika iz vode odvija se fotokatalitičkom reakcijom, a nekoliko poluvodiča metalnih oksida se koristi za to. Jedna od najizraženijih metoda razvijanja vodika je direktno iz vode i sunčeva svjetla koristeći solarne ćelije. TiO_2 i SnO_2 posjeduju visoku kemijsku stabilnost kroz široki spektar pH vrijednosti te se koriste u solarnim ćelijama. WO_3 i drugi poluvodiči su korišteni kao fotoanode [23].

7.4. POHRANA ENERGIJE

Mehanizam pohrane naboja ovisi o površinskim svojstvima elektrodnog materijala. Metalni oksidi su poznati po tome što imaju veliku specifičnu površinu i energiju površine, ali nažalost i tendenciju aglomeracije, zbog čega se koriste za izradu elektroda i elektrodnog materijala [24].

8. ZAKLJUČAK

Fokus otkrića novih materijala je na smanjenju veličine čestica. Nanočestice metalnih oksida se nalaze u širokoj upotrebi u raznim industrijskim granama, poput elektronike, kozmetike, razvijanja senzora i solarnih ćelija itd.

Sol – gel sinteza jedna je od efikasnijih metoda sinteze nanočestica, usporedno s raznim fizikalnim i kemijskim metodama sinteze, uz veliko iskorištenje. Ovisno o uvjetima reakcije, sintetskim koracima i kemikalijama može se lako utjecati na veličinu i oblik dobivenih nanočestica. Usporedno s ostalim metodama, sol – gel je ekonomski isplativija, može se izvoditi na sobnoj temperaturi ili zagrijavanjem.

Postoje različiti načini sol – gel sinteze i nekoliko ih je prikazano, kao i njihove metode karakterizacije i rezultati analize. Zanimljivo je kako su nanočestice metalnih oksida u širokoj upotrebi zbog svojih svojstava, tako se upotrebljavaju kod fotokatalize, solarnih ćelija, kod proizvodnje vodika te za izradu elektroda kod uređaja s visokom pohranom energije.

9. LITERATURA

- [1] Parashar M., Shukla V. K., Singh R., *Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2020), 3729-3749
- [2] Scott J. F., *Applications of Modern Ferroelectrics*, Science 2007, 315, 954 – 959
- [3] Bijelić J., Stanković A., Medvidović-Kosanović M., Marković B., Cop P., Sun Y., Hajra S., Sahu M., Vukmirović J., Marković D., Kukovec A., Jagličić Z., Smarsly B. M., Đerd I., *Rational Sol-Gel-Based Synthesis Design and Magnetic, Dielectric, and Optical Properties Study of Nanocrystalline Sr₃Co₂WO₉ Triple Perovskite*, The J. Phys. Chem. C 2020, 124, 23, 12794 – 12807
- [4] Akin S., Sonmezoglu S., *Chapter 2 – Metal oxide nanoparticles as electron transport layer for highly efficient dye – sensitized solar cells*, Emerging materials for energy conversion and storage, 2018, 39 – 79
- [5] Haruta M., *Nanoparticulate Gold Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation*, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2004, 7, 163 – 172
- [6] Xu R., Wang D., Zhang J., Li Y., *Shape – dependent catalytic activity for the oxidation of styrene*, Chem. Asian. J. 1, 2006, 888 – 893
- [7] Gupta S.M., Tripathi M., *A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route*. Cent. Eur. J. Chem. 10, 2012, 279–294
- [8] Yoldas, B.E. *Monolithic glass formation by chemical polymerization*. J Mater Sci 14, 1979, 1843–1849
- [9] Niederberger M., Pinna N., *Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application*, Springer, New York, 2009
- [10] Kakihana M., Yoshimura M. *Synthesis and characterization of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1999, 72, 1427–1443.
- [11] Danks A. E., Hall S. R., Schnepf Z., *The evolution of sol-gel chemistry as technique for materials synthesis*, Materials Horizon 3, 2016., 91.-112.

- [12] Vijayalakshmi R., Rajendran, *Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods*, Arch. Appl. Sci. Res., 4, 2012, 1183 – 1190
- [13] Jaroenworuluck A., Sunsaneeyametha W., Kosachan N., Stevens R., *Characteristics of silica – coated TiO₂ and its UV absorption for sunscreen cosmetic applications*, Surface and Interface Analysis, 2006, 38, 473 – 477
- [14] White T., Li Y., Lim S. H., *Structure control and its influence on photoactivity and phase formation of TiO₂*, Rev. Adv. Mater. Sci. 5, 2003, 211-215
- [15] Mahato T. H., Prasad G. K., Singh B., Acharya J., Srivastava A. R., Vijayaraghavan R., *Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin.*, J Hazard Mater., 2009, 165, 928 – 932
- [16] Hariharan C., *Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles*, Revisited Appl. Catal. A, 2006, 304, 55 – 61
- [17] Ristić M., Musić S., Ivanda M., Popović S., *Sol – gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders*, Journal of Alloys and Compounds, 2005, 397, L1 – L4
- [18] Mayekar V., Dhar S., Radha, *To study the role of temperature and sodium hydroxide concentration in the synthesis of zinc oxide nanoparticles*. J. Sci. Res. Publ. 2013, 3, 2250–3153
- [19] Ong C. B., Ng L. Y., Mohammad A. W., *A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 81, 536-551
- [20] Modal K., Sharma A., *Recent advances in the synthesis and application of photocatalytic metal–metal oxide core–shell nanoparticles for environmental remediation and their recycling process*, RSC Advances, 2016, 87, 83589 – 83612
- [21] Singh R., Ryu I., Yadav H., Park J., Jo J. W., Yim S., Lee J. J., *Non-hydrolytic sol-gel route to synthesize TiO₂ nanoparticles under ambient condition for highly efficient and stable perovskite solar cells*, Solar Energy, 2019, 185, 307 – 314

- [22] Li Y. et al, *Mesoporous SnO₂ nanoparticle films as electron-transporting material in perovskite solar cells*, 2015, 36, 28424-28429
- [23] Jorand Sartoretti C., Alexander B. D., Solarska R., Rutkowska I. A., Augustynski J., Cerny R., *Photoelectrochemical Oxidation of Water at Transparent Ferric Oxide Film Electrodes*, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 28, 13685–13692
- [24] Ray A., Roy S., Saha S., *Transition Metal Oxide-Based Nano-materials for Energy Storage Application. Science Technology and Advanced Application of Supercapacitors* (INTECHOPEN, London, 2019)