



UNIVERZITET U BANJOJ LUCI
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
SP HEMIJA



**“SINTEZA I KARAKTERIZACIJA ZnO NANOČESTICA
I ZnO NANOČESTICA DOPIRANIH SREBROM“**

--MASTER RAD--

MENTOR:

prof. dr sc. Dijana Jelić

STUDENT:

Savka Janković, 02/2016

Banja Luka, jul 2018. godine



UNIVERSITY OF BANJA LUKA

FACULTY OF NATURAL SCIENCES AND MATHEMATICS



CHEMISTRY DEPARTMENT

**“SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZnO
NANOPARTICLES AND ZnO NANOPARTICLES
DOPED WITH SILVER”**

---MASTER THESIS---

MENTOR:

prof. Dijana Jelić, PhD

STUDENT:

Savka Janković, 02/2016

Banja Luka, July 2018.

Datum odbrane završnog rada:

Ocjena završnog rada:

Mentor:

prof. dr sc. Dijana Jelić

Član komisije:

prof. dr sc. Saša Zeljković

Član komisije:

prof. dr sc. Rada Petrović

Kandidat:

Savka Janković, dipl. hemičar

Master rad je rađen u Laboratoriji Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Banjoj Luci. Hvala svima sa odsjeka na čelu sa šefom, doc. dr Milicom Balaban na ogromnoj podršci. Posebno hvala mom dragom profesoru Saši Zeljković na ogromnoj, nesebičnoj podršci i saradnji.

Hvala dr Mališi Antić i dr Branislavu Jovančičeviću, redovnim profesorima Univerziteta u Beogradu i prof. dr Phillipu Shlenderu sa Univerziteta u Drezdenu na pomoći i svakom vidu saradnje.

Najveću zahvalnost iskazujem dvjema osobama sa katedre za Fizičku hemiju, mom mentoru prof. dr Dijani Jelić i mojoj dragoj kolegici, Dragani Milisavić. Hvala na posvećenosti, nesebičnom zalaganju i angažovanosti, kako u zajedničkom eksperimentalnom radu, tako i prilikom razjašnjenja mnogobrojnih nedoumica.

Najdublju i neizmjernu zahvalnost dugujem svojoj porodici i svojim prijateljima.

Rad posvećujem onome koji je sve posvetio meni, mom ocu!

SAŽETAK

Zahvaljujući brojnim pogodnim osobinama ZnO je veoma primjenljiv materijal u mnogim oblastima industrije. Široko polje primjene ovog nanomaterijala prvenstveno se zasniva na njegovim poluprovodničkim osobinama i širokom energetsom procjepu te se tako dosta koristi u raznim električnim i optičkim uređajima. Sa druge strane, zbog niske toksičnosti i biokompatibilnosti ulazi u sastav raznih kozmetičkih i medicinskih preparata. Predmet istraživanja ovog rada bila je sinteza nanočestica zink oksida i nanočestica zink oksida dopingovanih srebrom dvjema hemijskim metodama: sol gel i *solvent free*. Cilj je bio da se ispita koja od ove dvije metode daje bolje rezultate u pogledu jednostavnosti i efikasnosti, zatim čistoće i kristaličnosti dobijenog uzorka kao i efekta dopingovanja stranim jonima. Za karakterizaciju sintetisanih uzoraka čistog ZnO uzorka i ZnO dopingovanog srebrom korištene su sledeće metode: FTIR - infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom, UV/VIS spektrofotometrija, XRD -difrakciona metoda, SEM - skenirajuća elektronska mikroskopija i EDX – energijska disperziona spektrofotometrija. Efikasnost sinteze je ispitana upotrebom FTIR spektroskopije kojom je potvrđeno prisustvo karakteristične trake u opsegu od 400- 700cm⁻¹ koja se pripisuje ZnO nanočesticama. Čistoća i kristaličnost uzoraka su ispitani XRD metodom kojom je dokazana vurcitna struktura sintetisanog materijala dok je površinska morfologija i efekat dopingovanja ispitan kroz SEM i EDX metode. EDX metoda kvalitativno je dokazala prisustvo nanočestica srebra na površini materijala kod svih dopingovanih uzoraka. Poluprovodničke moći dopingovanih i nedopingovanih nanočestica su ispitane upotrebom UV- VIS difuzion refleksione spektroskopije na osnovu vijednosti eneretskog procjepa. Rezultati pokazuju smanjenje vrijednosti eneretskog procjepa dopingovanjem ZnO nanočestica srebrom.

Ključne riječi: cink oksid, nanočestice, dopingovanje srebrom, sol-gel, solvent-free, FTIR, SEM, XRD, EDX, energetski procjep.

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

ABSTRACT

Zinc oxide is a highly applicable in many field of industry mostly due to its great physicochemical properties. Wide application of this nanomaterial is connected to ZnO semiconductor properties and value of band gap energy, and therefore it is used in production of electrical and optical devices. On the other hand, due to low toxicity and biocompatibility it is ingredient in many different cosmetic and medical preparations. The aim of this presented thesis is synthesis of undoped and silver doped zinc oxide by two different chemical routes: sol gel and solvent free method. The idee was to explore which of these two methods give better results in terms of simplicity and efficiency, the purity and crystallinity of the obtained sample, as well as the effects of doping with foreign ions, which are in this case silver ions. Obtained samples of ZnO and doped ZnO were characterized by following techniques: FTIR – Fourier-transform infrared spectroscopy, UV/VIS spectrophotometry, XRD – X ray diffraction, SEM – scanning electron microscopy and EDX – energy-dispersive X-ray spectroscopy. Efficiency of mentioned synthesis methods was examined by FTIR spectroscopy, which confirmed the presence of the characteristic strip for ZnO nanoparticles, in the range from 400 to 700 cm^{-1} . XRD determined the purity and crystallinity, and wurtzite structure of synthesized material. Surface morphology and the effect of doping were examined using SEM and EDX characterization methods. Results showed the presence of silver nanoparticles in all doped samples. Semiconductor properties where established by using UV-VIS diffusion-reflection spectroscopy. Results showed better conductivity after doping ZnO nanoparticles with silver ions.

Key words: undoped and doped ZnO nanoparticles, sol-gel, solvent fee, FTIR, SEM, XRD, EDX, band gap.

Scientific field: Physical Chemistry

Specialized scientific field: Physical Chemistry of Materials

Sadržaj:

1	UVOD.....	1
2	CILJ ISTRAŽIVANJA	3
2.1	Struktura master rada	4
3	TEORIJSKI DIO.....	6
3.1	Osobine nanomaterijala.....	7
3.2	Sinteza nanomaterijala	9
3.2.1	Sinteza iz tečne faze	10
3.2.2	Sinteza nanomaterijala u gasnoj fazi.....	16
3.2.3	Žarenje	17
3.2.4	Kondenzacija gasne faze (GCP)	17
3.2.5	Hemijska parna kondenzacija (CVC).....	17
3.3	Osobine nanomaterijala.....	17
3.3.1	Optičke osobine.....	18
3.3.2	Plazmonska rezonanca	19
3.3.3	Električne osobine.....	19
3.3.4	Mehaničke osobine	20
3.3.5	Magnetne osobine	20
3.4	Primjena nanomaterijala	20
3.5	Fizičko-hemijske osobine cink oksida	23
3.6	Poluprovodničke osobine cink oksida.....	25
3.7	Literaturni pregled radova.....	28
3.7.1	Sinteza nanočestica cink oksida	28
3.7.1.1	Metalurški postupak.....	28
3.7.1.2	Hemijski postupak	29
3.7.1.3	Mehanohemijski postupak	29
3.7.1.4	Kontrolisano taloženje	31
3.7.1.5	Sol-gel postupak	32
3.7.1.6	Solvotermalni i hidrotermalni postupak	35

3.7.1.7	Biološke metode sinteze ZnO nanočestica (<i>Green chemistry</i>)	37
3.7.2	Načini modifikacije cink oksida	39
3.8	Primjena nanočestica cink oksida	42
3.8.1	Industrija guma	43
3.8.2	Farmaceutska i kozmetička industrija	45
3.8.3	Tekstilna industrija	46
3.8.4	Elektronička i elektrotehnička industrija	46
3.8.5	ZnO kao fotokatalizator	47
3.8.6	Ostala polja primjenje ZnO nanočestica	48
4	EKSPERIMENTALNI DIO	50
4.1	Materijal i metode	50
4.1.1	Metode sinteze uzoraka	51
4.1.1.1	Sinteza ZnO nanočestica <i>solvent free</i> metodom	52
4.1.1.2	Sinteza ZnO i Ag/ZnO nanočestica <i>sol-gel</i> metodom	53
4.1.2	Metode karakterizacije uzoraka	54
4.1.2.1	Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR)	55
4.1.2.2	UV-Vis spektroskopija	56
4.1.2.3	Difuziono-refleksiona spektroskopija	58
4.1.2.4	Rendgenska strukturna analiza (XRD)	60
4.1.2.5	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	63
4.1.2.6	Energetska disperziona-rendgenska spektroskopija (EDX)	66
5	REZULTATI I DISKUSIJA	68
5.1	FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) spektroskopija	69
5.1.1	FTIR spektri ZnO i Ag/ZnO nanočestica sintetisanih <i>solvent free</i> metodom	69
5.1.2	FTIR spektri ZnO i Ag/ZnO nanočestica sintetisanih <i>sol-gel</i> metodom	71
5.2	UV- Vis i difuziono refleksiona UV-Vis spektroskopija (DRS)	73
5.2.1	Određivanje energetskog procjepa uzoraka sintetisanih <i>solvent free</i> metodom	73

5.2.2	Određivanje energetskeg procjepa uzoraka sintetisanih sol-gel metodom	76
5.3	Rendgenska strukturna analiza (XRD).....	78
5.3.1	XRD uzoraka sintetisanih <i>solvent free</i> metodom.....	78
5.3.2	XRD uzoraka sintetisanih sol-gel metodom	81
5.4	SEM I EDX.....	82
6	ZAKLJUČAK.....	87
7	LITERATURA	90

SKRAĆENICE:

NPs- nanočestice

sol-gel-*M* - sol-gel postupak realizovan upotrebom metanola

sol-gel-*E* - sol-gel postupak realizovan upotrebom etanola

IR- Infracrvena oblast elektromagnetnog spektra

UV- Ultraljubičasta oblast elektromagnetnog spektra

Vis – Vidljiva oblast elektromagnetnog spektra

XRD- Rendgenska strukturna analiza

SEM- Skenirajuća elektronska mikroskopija

EDX- Energetska disperziona-rendgenska spektroskopija

1 UVOD

Hemija nanomaterijala započinje 1950. godine izjavom naučnika Richard Feynmana: "*Postoji mnogo prostora na dnu*", aludirajući pri tom na elementarne čestice koje su osnova svakog materijala a koje su naučnicima do tada još uvijek bile „nevidljive“. Otkrićem elektronskog mikroskopa velikih rezolucija ljudi sada mogu da posmatraju atome te se sa makro svijeta u naučnim sferama prešlo na mikro i nanosvijet. Upravo iz tih razloga prefiks *nano* trenutno je zastupljen u skoro 90% slučajeva naučno-istraživačkog rada širom svijeta naročito i to naročito u oblastima fizike i hemije. Generalno posmatrano, gotovo da nema naučnog polja koje se trenutno ne bavi nanohemijom. Iz tih razloga nanohemija je postala naučno polje brzih otkrića. U naučnoj literaturi se svakodnevno pojavljuju novi materijali i tempo njihove proizvodnje je toliko ubrzan da aktivni istraživači imaju problem sa povezivanjem novonastalih materijala sa onim koji već postoje u praksi, te njihovim plasmanom na tržište. Nanohemija je već pokazala brojne rezultate koji mogu značajno da poboljšaju svijet na različite načine ali u isto vrijeme postavljaju i toliko različitih pitanja, tako da nam svima ostaje da vidimo kako će se ovo naučno klupko u budućnosti razmotati. Ono čemu se najviše pažnje svakako posvećuje danas jesu obnovljivi izvori energije, budući da smo svjedoci velike potrošnje prirodnih bogastava. Sa te tačke gledišta nanotehnologija se trenutno okreće ka reciklaži otpada (otpadne vode, otpadni mulj i sl.) vlastitog industrijskog postrojenja budući da se mnogo korisnih nanočestica odbacuje te se pokušavaju konstruisati ekonomski isplativa postrojenja za reciklažu otpada *in situ* i na taj način maksimalno iskoristiti svaku prirodnu sirovinu čime se izbjegavaju čitavi hemijski procesi sinteze istih hemikalija a sam tim društvo pored smanjenja zagađenja i ekonomski gledano napreduje.

Ono što je osnovna karakteristika nanomaterijala je činjenica da oni u nano veličini pokazuju značajno različite fizičko-hemijske osobine od onih koje imaju u makro veličini. Tako na primjer, minimalne promjene u kristalnoj rešetki gvožđa, koji je primjer elementa koji posjeduje magnetne osobine, mogu da izazovu nastanak nemagnetičnog gvožđa posve drugih karakteristika. Takođe, nanohemija nam daje mogućnost miješavanja različitih materijala koji se inače ne miješaju, te se iz tih razloga standardna klasifikacija materijala na metale, polimere, keramike i prirodne materijale polako gubi. Pored toga nanohemija omogućuje vezu između

organskih i neorganskih materijala što daje mogućnost sinteze novih materijala znatno poboljšanih osobina. Naučnim rezultatima već su sintetisani kopolimerni nanomaterijali odnosno, metalnokeramički kompoziti ili metalnopolimerni kompoziti i poređenjem njihovih osobina sa već postojećim materijalima za većinu su dokazane znatno poboljšane karakteristike.

Gotovo da nema metala u periodnom sistemu koji nije bio predmet ispitivanja u nanohemiji. Izbor nanomaterijala koji će biti predmet interesovanja zavisi od njegovih karakteristika te mogućnosti primjene na raznim poljima industrije. Budući da živimo u eri vrhunca tehnološkog napretka naročito su značajni oni nanomaterijali koji se mogu koristiti u elektronici ili elektrotehnici, sa jedne strane, i medicini, sa druge strane. Primjer nanomaterijala koji se dosta ispituje u obe te svrhe je cink oksid koji je predmet ispitivanja i ovog master rada.

Cink oksid se izučava već dugi niz godina, bilo u obliku monokristala, polikristala, filmova ili keramike i posjeduje široku primjenu u mnogim oblastima visoke tehnologije, industrije i medicine. Široka primjena je zasnovana na povoljnim karakteristikama cink oksida kao što su visok indeks prelamanja, toplotna provodljivost, netoksičnost, antibakterijsko svojstvo te svojstvo zaštite od UV zraka. Zahvaljujući tim osobina koristi se za izradu emitera ultraljubičastog zračenja, varistora, piezoelektričnih pretvarača, gasnih senzora, površinskih akustičnih talasnih uređaja, zatim u transparentnoj visokoenergetskoj elektronici i u mnogim drugim elektronskim uređajima. Poznato je da on ima jedinstvenu karakteristiku da formira nanostrukture širokog spektra: nanožice, nanotrake, nanoprstenove, nanosaća, nanoštapiće, nanovlakna, nanosfere i slično. Nanomaterijali na bazi cink-oksida pokazuju nova i često bolja svojstva u poređenju sa mikrokristalnim, što otvara mogućnost za razvoj novih elektronskih komponenti i uređaja poboljšanih karakteristika. Nanostrukture ZnO odlikuju hemijska i fotohemijska stabilnost, velika specifična površina, optička propustljivost, elektrohemijska aktivnost, biokompatibilnost itd.

Jedna od značajnih karakteristika cink oksida je i širok opseg energetskog procjepa te iz tih razloga posjeduje i potencijal za primjenu u izradi optoelektronskih uređaja, površinskih akustično-talasnih uređaja, emitera polja, svetlosnih emitera (LED- dioda), piezoelektričnih transformatora, hemijskih, gasnih i bio-senzora, transparentnih provodnih materijala, varistora, solarnih ćelija itd. Pored toga cink oksid se zbog svoje netoksičnosti, antibakterijskog svojstva te

svojstva zaštite od UV zraka ulazi u sastav mnogih farmaceutskih i kozmetičkih preparata. Ono što nanomaterijalima daje široku primjenu jeste i činjenica da im se svojstva mogu još i više modifikovati dopingovanjem nanoprahova nekim drugim elementima pri čemu se dalje proširuju mogućnosti za potencijalnu primjenu ovog materijala. Postoji veliki broj različitih metoda koje se mogu koristiti za sintezu nanočestica cink oksida kao što su: sol-gel, hidrotermalni procesi, elektrospining, elektrodepozicija, laserska ablacija, piroliza, deponovanje iz gasne faze, lučno pražnjenje, termalna evaporacija “*solid state*” metod itd. Izbor metode sinteze direktno je povezan sa karakteristikama sintetisanog uzorka te se svakom od ovih metoda dobijaju se nanočestice koje se razlikuju po svojoj uniformnosti, veličini čestica a samim tim i prema svojim fizičko-hemijskim osobinama. U naučno-istraživačkom radu najviše se koriste hemijske metode sinteze od kojih zbog jednostavnosti prednjači sol-gel što je rezultovalo velikim brojem različitih naučnih radova koji su ispitivali svojstva nekog nanomaterijala da li kroz sam način sinteze ili kroz svojstva dobijenog materijala.

2 CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj istraživanja ovog master rada je bio sinteza i karakterizacija nanočestica cink oksida (ZnO NPs) i srebro dopingovanih ZnO nanočestica (Ag/ZnO NPs). Cilj je realizovan kroz dvije hemijske metode sinteze:

- ❖ sol-gel metoda
- ❖ *solvent free* metoda

Karakterizacija sintetisanih uzoraka urađena je upotrebom 5 različitih metoda (FTIR, UV-Vis, XRD, SEM, EDX)

Da bi se ispitala efikasnost sinteze kroz oba postupka mjerena je FTIR spektroskopija, kojom se pratilo prisustvo karakteristične trake u opsegu od $400-700\text{ cm}^{-1}$ koja se pripisuje cink oksidu. Poluprovodničke osobine su praćene UV-Vis spektroskopijom i UV-Vis difuziono-refleksionom spektroskopijom. Strukturna karakterizacija uzoraka, kristaličnost, parametri kristalne rešetke, čistoća i uniformnost uzorka praćeni su metodom rendgenske strukturne analize (XRD). Radi ispitivanja morfologije površine sintetisanih ZnO nanočestica (dopingovanih i nedopingovanih) korištena je skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) uzoraka nanoprahova.

Efekat dopingovanja najefikasnije je ispitan EDX metodom kojom je pokazan elementarni sastav čestica na površini uzorka. Ishod ovog rada trebao je da pokaže na osnovu prikazanih rezultata koja se od ovih metoda pokazala efikasnijom za sintezu čistog i dopingovanog ZnO nanopraha.

2.1 Struktura master rada

Master rad je podijeljen na nekoliko poglavlja:

1. Uvod
2. Cilj istraživanja
3. Teorijski dio
4. Eksperimentalni dio
5. Rezultati i diskusija
6. Zaključak

U teorijskom dijelu rada biće riječ o nanomaterijalima (pojmu i definiciji, načinu sinteze, osobinama i upotrebi), potom nešto više o cink oksidu (fizičko-hemijskim karakteristikama, načinima sinteze i modifikacije i upotrebi).

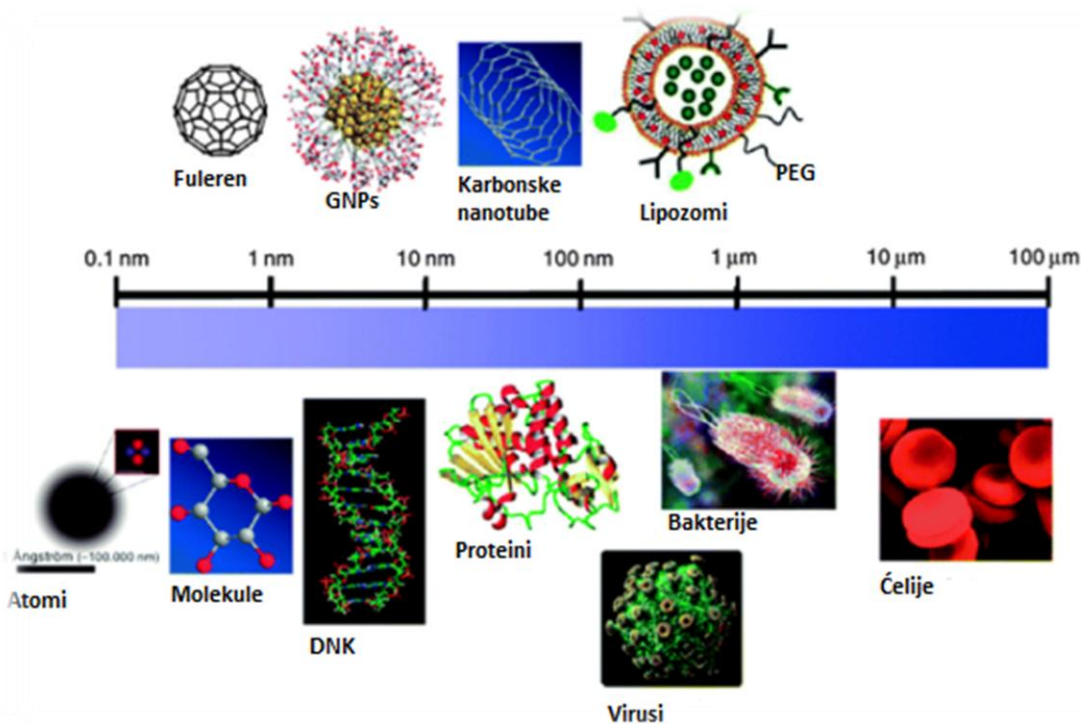
Eksperimentalni dio rada se sastoji od sljedećih podpoglavlja:

1. Sinteza nanočestica cink-okisida sol-gel i *solvent free* metodom gdje su kao glavni prekursori korišteni cink acetat i cink nitrat.
2. Dopingovanje cink-okisida srebrom, sinteza u rastvoru, sušenje, kalcinacija
3. Određivanje raznih karakterističnih funkcionalnih grupa molekula sintetisanog nanomaterijala upotrebom FTIR spektroskopije
4. Određivanje optičkih osobina uzoraka upotrebom UV-Vis i UV-Vis difuziono-refleksione spektrofotometrije
5. Karakterizacija kristalne strukture upotrebom XRD strukturne analize
6. Ispitivanje površinske strukturne morfologije dopingovanih i nedopingovanih uzoraka te procjena veličine čestica na površini upotrebom SEM i EDX metoda.

U poglavlju Rezultati i diskusija prikazani su i obrađeni svi rezultati eksperimentalnog dijela master rada. Na osnovu literaturnih podataka odrađena je diskusija rezultata i na osnovu svega navedenog u posljednjem poglavlju izveden je generalni zaključak master rada.

3 TEORIJSKI DIO

Nanočestice (*nano* = grč. *patuljak, kepec*) predstavljaju strukture koje poseduju jednu ili više dimenzija u opsegu od 1 do 100 nm (Slika 1), bilo da su dispergovane u gasovitoj, tečnoj ili čvrstoj sredini. One čine skup atoma ili molekula (do 10^6) međusobno povezanih hemijskim vezama i predstavljaju prelaz između pojedinačnih atoma/molekula i makroskopskog kristala iste supstance. Ovaj prelaz je uslovljen postojanjem fizičko–hemijskih svojstava koja se razlikuju od svojstava izolovanih atoma ili molekula sa jedne i makroskopskih kristala sa druge strane. Sa smanjenjem veličine čestica do nano dimenzija, dolazi do povećanja odnosa broja atoma na površini čestice i onih u masi, raste njihova površinska energija i reaktivnost, čime se mijenjaju njihova optička, termička, mehanička, magnetna, katalitička i strukturna svojstva, koja zavise od veličine, oblika i okruženja čestica [1].

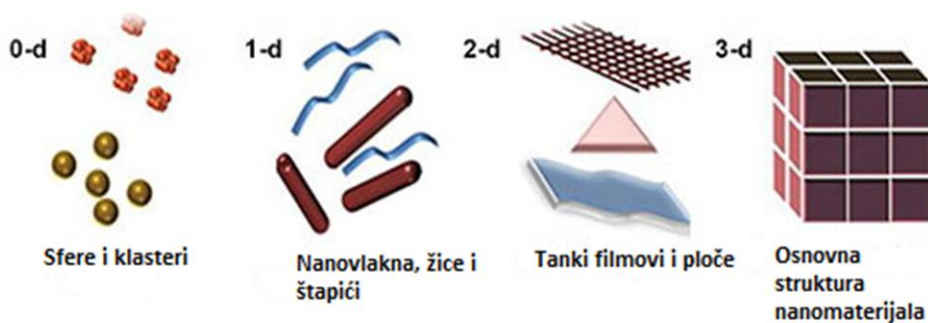


Slika 1. Prikaz nanoskale kroz veličinu pojedinih struktura [118]

3.1 Osobine nanomaterijala

Uopšteno rečeno, osnovna gradivne jedinice nanohemije su nanočestice. Nanomaterijali mogu da se klasifikuju u četiri grupe prema obliku (Slika 2) :

- ❖ 0 dimenzionalni (0D) – nanočestice (sfere i klasteri);
- ❖ 1 dimenzionalni (1D) – nanovlakna, žice i štapići;
- ❖ 2 dimenzionalni (2D) – filmovi, tanjiri i mreže;
- ❖ 3 dimenzionalni (3D) nanomaterijali [2].



Slika 2. Klasifikacija nanomaterijala prema obliku [119]

Istorija nanočestica počinje otkrićem nanočestice C₆₀ tj. fulerena, 1985. godine. Nakon otkrića prve nanočestice, postepeno je rastao broj novosintetisanih nanočestica, kao i oblici sinteze. Na osnovu dosadašnjih istraživanja dolazi se do zaključka da su razne nanočestice dosta istražene kako teorijski tako i eksperimentalno, i neminovna su korisna dejstva mnogih od njih, no međutim, generalni problem je neekonomičnost procesa budući da su cijene procesa proizvodnje visoke, a obilna količina sintetisanog materijala i dalje nemoguća. Terorijski gledano nanočestice bilo kog hemijskog elementa mogu da budu sintetisane nekom od do sada poznatih metoda sinteze, no međutim nisu sve predmet istaživanja u praksi. Iz tih razloga nanohemija bi se mogla podijeliti na dva osnova polja:

- ❖ sinteza (*bottom up*) i regeneracija (*top down*) rijetkih i skupih nanomaterijala,
- ❖ sinteza raznih korisnih nanomaterijala koji mogu imati višestruke primjene [3].

Postoji nekoliko osnovnih svojstava nanomaterijala na kojima se zasniva njihova sve veća primjena:

- ❖ Nanomaterijali su interesantni zbog svojih jedinstvenih optičkih, magnetnih, električnih i drugih osobina, te se sve više zbog toga koriste u elektronici, medicini i drugim poljima.
- ❖ Nanofazne keramike su posebno interesantne jer su mnogo rastezljivije na povišenim temperaturama nego klasične keramike, granularne strukture;
- ❖ Nano poluprovodnici su poznati po svojim nelinearnim optičkim osobinama, kao što su pojava luminescencije u silikonskim puderima i silikon germanijum kvantnim tačkama u optičko-električnim uređajima, te se zbog toga koriste u solarnim ćelijama;
- ❖ Metalni prahovi nanovelicina se su korišteni u proizvodnji poroznih prevlaka, čvrstih dijelova itd. Hladno zavarivanje i rastezljivost omogućavaju primjenu ovih materijala u metal-metal vezivanju u elektronici;
- ❖ Magnetni nanokompoziti su korišteni za mehanički prenos snage (ferofluidi), magnetna hlađenja, itd.;
- ❖ Metalni klasteri i koloidi nanomaterijala izgrađeni od jednog ili više vrsta metala imaju poseban uticaj na katalitičke aplikacije. Oni mogu služiti kao prekursori za novi tip katalizatora (Cortex-katalizatori), te imaju značajne prednosti u vezi aktivnosti, selektivnosti i životnom vijeku u hemijskim transformacijama i elektrokatalizi (gorive ćelije). Enantioselektivna katalizu je također moguće postići korišćenjem hiralnih modifikatora na površini nano metalnih čestica;
- ❖ Nanometalni oksidi se koriste kao gasni senzori (NO_x , CO, CO_2 , CH_4 i aromatični ugljeni hidrati) sa poboljšanom osjetljivošću i selektivnošću. Neki od primjera korištenja nanometalnih oksida u industriji su, MnO_2 u punjivim baterijama automobila. Nanokristalni silicijum dioksid (SiO_2) se koristi u solarnim ćelijama, kao i porozni filmovi titanijum oksida koji poboljšavaju moć apsorpcije osjetljivih solarnih ćelija;
- ❖ Kompoziti sa polimernom bazom obogaćeni neorganskim česticama dovode do povećana dielektrične konstante materijala [4].

3.2 Sinteza nanomaterijala

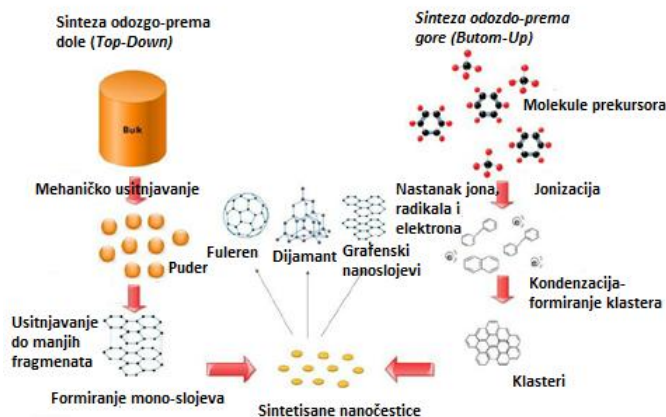
Nanomaterijali su jako sitne čestice, reda 10^{-9} m, tako da postoje dva glavna načina sinteze nanomaterijala:

- ❖ „*bottom up*“ ili odozdo prema gore – vezivanjem atoma u veće čestice ili
- ❖ „*top-down*“, odozgo prema dolje – smanjenjem veličine tj. usitnjavanjem kompaktnih „*bulk*“ materijala na čestice koje se sastoje od svega nekoliko atoma.

U *top down* postupke spadaju: mehaničko mljevenje, depozicija i rast filmova, nano otisak/litografija, tehnologija etikiranja, mehanička poliranja itd. Kod ovih metoda glavni razlog promjene u različitim mehaničkim, toplotnim i drugim svojstvima materijala je povećanje odnosa površine i količine.

Šema sinteze nanomaterijala data je na Slici 3, i u većini slučajeva se radi metodom odozdo prema gore. Sve metode sinteze se mogu podijeliti u tri grupe:

1. Sinteza iz tečne faze (koprecipitacija, sol gel metoda, mikroemuziona metoda, hidrotermalna/solvotermalna metoda, mikrotalasna metoda, ultrazvučna metoda).
2. Sinteza iz gasne faze (kondezacija inertnog gasa)
3. Sinteza iz parne faze (sprej piroliza, laserska/fotohemijska piroliza, plazmatsko termalna sinteza, plamena sinteza, raktivna niskotemperaturna sinteza).



Slika 3. Primjer sinteze nanomaterijala ugljenika [120]

3.2.1 Sinteza iz tečne faze

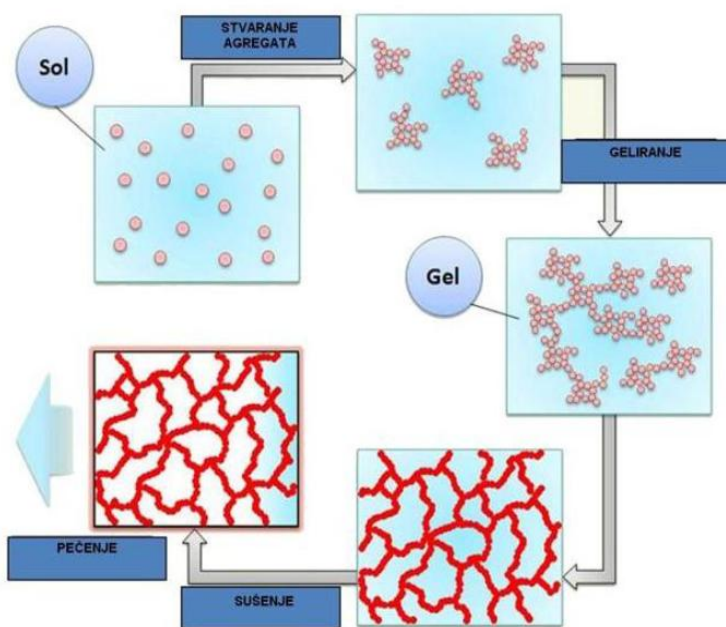
U ovom radu kao metode sinteze nanočestica korištene su metode hemijske sinteze iz tečne faze koje će biti detaljnije opisane u nastavku.

Postoje dva načina hemijske sinteze iz rastvora:

- ❖ sinteza u vodenom rastvoru, nukleacija, zatim rast kristala i stabilizacija nastalih kristala, na ovaj način se na primjer dobija porozni silicijum dioksid;
- ❖ sol-gel sinteza – prekursori za ovu sintezu sastoje se uglavnom od metala ili metaloida okruženih različitim reaktivnim ligandima.

Sol-gel sinteza

Sol-gel postupkom mogu se sintetisati homogeni neorganski metalni oksidi određenog stepena tvrdoće, optičke prozirnosti, hemijske postojanosti te toplotnih i električnih svojstava. Razvoj ove tehnologije započinje 1980-ih. Metoda je vrlo prikladna za sintezu organsko-neorganskih hibridnih materijala, zbog svoje prilagodljivosti i mogućnosti nastajanja neorganske faze pri niskim temperaturama (obično ispod 100 °C), čime se



Slika 4. Šematski prikaz toka sol-gel sinteze [121]

izbjegava raspad osjetljiv organskih jedinjenja. Ovim procesom mogu se sintetisati organsko-neorganski hibridi u oblik prahova, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala uz isti prekursor. Prednost sol-gel postupka u odnosu na ostale konvencionalne postupke prevlačenja je i to što se slojevi mogu nanositi na znatno veće površine. Takođe, prednost sol-gel metode je to što prilično jednostavan i jeftin postupak koji ne zahtijeva sofisticiranu opremu, ekološki je prihvatljiv i štedi energiju što ga čini „zelenom“ tehnologijom,

poboljšava svojstva i prerađljivost konvencionalnih materijala, omogućava krojenje različitih fizičkih osobina (veličina čestica, debljina sloja), te je njime moguće dobiti različite proizvode kao što su vlakna, tanki filmovi, membrane, nano prahovi i keramički materijali [6].

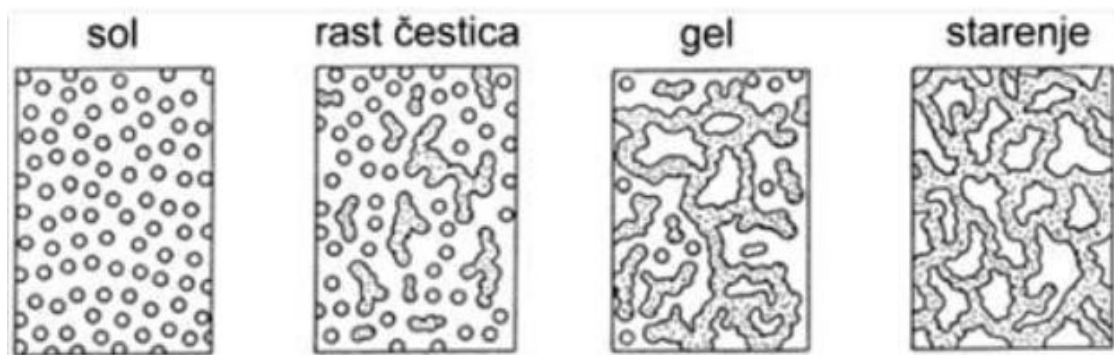
Sol-gel metoda uključuje nastajanje neorganskih mreža iz koloidnog rastvora koji se naziva sol, preko geliranja sola do formiranja mreže u kontinuiranoj tečnoj fazi-gel, (Slika 4) [5]. Sol je koloidna suspenzija čvrstih čestica u tečnoj fazi, a gel očvrćena tečna masa čije su pore ispunjene „tečnom“ fazom koja nastaje kada se koloidne čestice povežu u umreženu strukturu. Definiše se još i kao dvokomponentni sistem polučvrstih osobina. Prekursor je polazni materijal za sintezu koloida, a sastoji se od metalnih jona okruženih reaktivnim ligandima [6]. Prekursori su metalni alkoksidi (alkoksidi silicijuma, aluminijuma, titanijuma, cirkonijuma) ili metalni hloridi koji u procesu prolaze kroz hidrolitičke ili polikondenzacijone reakcije. Alkoksidi su organska jedinjenja koji se koriste kao vrlo jake baze. Dobri su nukleofili i brzo reaguju sa vodom. Dobijaju se u reakciji metala sa alkoholom ili fenolom pri čemu se na atom kiseonika veže metal [8-6]. Upotrebljavaju se kao reagensi za uvođenje RO- grupe u molekulu. Najčešće korišteni metalni alkoksidi su alkoksilani, kao što su tetrametoksisilan i tetraetoksisilan [5]. Osim metalnih alkoksida, kao prekursori se mogu koristiti i neorganske soli ili soli organskih kiselina. Ligandi su molekule ili joni koji se sa centralnim metalnim jonom vežu u kompleks djeleći jedan ili više elektronskih parova. Vežanjem liganda, centralni atom se približava elektronskoj konfiguraciji plemenitog gasa. Sol-gel proces obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida pri čemu iz koloidne otopine (sol) nastaje gel sa neprekinutom trodimenzijskom metaloksidnom mrežom.

Gel nastaje hidrolizom i kondenzacijom alkoksida, uz kiselinu ili bazu kao katalizator. Prvi korak sol-gel sinteze jest hidroliza alkoksida uz izdvajanje vode ili alkohola, a nakon toga slijedi kondenzacija hidroliziranih alkoksida.



Kondenzacija hidroliziranih alkoksida naizgled liči kondenzacijskoj polimerizaciji, ali se u stvari odvija u tri stepena. Kondenzacijom monomera u prvom stepenu nastaju ciklične strukture

(pravilni poliedri) na koje se vežu monomeri gradeći trodimenzione čestice koje u drugom stepenu služe kao klice daljeg rasta, pri čemu se broj čestica smanjuje budući da se sitnije, lakše rastvorljive čestice rastvaraju i ponovo talože na krupnijim, teže rastvornim česticama. Rast čestica prestaje kada razlika u rastvorljivosti između najsitnijih i najkrupnijih čestica postane zanemarljiva. Pojedinačne čestice se grupišu i jednoliko raspoređuju stvarajući tako sol. Pri višim temperaturama, a posebno iznad pH 7, zbog veće rastvorljivosti nastaju veće čestice. U trećem stepenu se čestice povezuju u lance zahvaljujući kondenzaciji grupa na svojoj površini čime nastaje neprekinuti trodimenzionalni umreženi gel, tzv. alkogel. Nastankom alkogela ne prekida se sol-gel proces jer gel nastavlja stariti i granati se dalje stvaranjem veza između čestica. Za starenje gela potrebno je nešto više vremena nego za gelaciju, jer se radi o difuziono-kontrolisanom procesu [5,6]. Šematski prikaz nastajanja gela prikazan je na Slici 5.



Slika 5. Šematski prikaz nastajanja gela [121]

Nakon faze geliranja slijedi sušenje kod koga voda ili alkohol izdvojeni u hidrolizi, pod uticajem visoke temperature, izlaze iz gela, mreža se skuplja kod sljedećih kondenzacija. Osušena forma koja nastaje nakon uklanjanja tekuće faze iz pora umrežene strukture naziva se kserogel. Čitav postupak završava sinterovanjem, prilikom čega konačni proizvod dobija potrebnu gustinu i očekivane osobine. Sol-gel postupak, prilagođen sintezi nanostrukturnih filmova ima brojne prednosti: visoka čistoća prekursora, visoka homogenost prevlake, niska temperatura postupka, niska cijena, visoka fleksibilnost i izvedivost, jednolika debljina prevlake, mogućnost prevlačenja velikih površina, dobijanje vrlo glatke prevlake. U čitavom sol-gel procesu bitno je uzeti u obzir da se jednom osušena forma ne može naknadno oblikovati i da se dimenzije forme osjetno mijenjaju. Sol-gel postupak prikazan je na Slici 4.

Metoda sagorijevanja (*combustion method*)

Napretkom tehnologije napredovali su i načini sinteze nanomaterijala pa je tako proširena i unaprijeđena i sama sol-gel tehnika. Jedan od načina sinteze nanočestica sol-gel metodom, pored klasičnog Španelovog postupka jeste i tzv., metod sagorijevanja odnosno „*combustion*“ metod [94].

Razni metalni oksidi nano dimenzija mogu da budu sintetisani ovom metodom polazeći od metalnih nitrata, sulfata ili karbonata kao osnovnih prekursora kome se dodaju pojedine organske komponente koje imaju ulogu "goriva". Najčeće korištena goriva su glicin i urea gdje kao aminokiseline mogu da imaju ulogu kompleksirajućeg agensa metalnog jona ili su pak neophodna goriva koja omogućavaju sintezu nanokristalnih metalnih oksida [94]. Tokom reakcije sagorijevanja nitrat ima ulogu oksidacionog sredstva za gorivo. Kao najbolje gorivo favorizuje se urea. Ovom metodom mogu da budu sintetisane nanočestice direktno, no međutim gotovo uvijek se nastali produkt dodatno obrađuje zagrijavanjem ili kalcinacijom radi dobijanja što kvalitetnijeg proizvoda reakcije. Princip ove metode sinteze nanomaterijala se zasniva na činjenici da ukoliko se zagrijavanjem samo injicira reakcija, usljed egzotermne reakcije koja se dešava sagorijevanjem goriva, sistem postaje samoodrživ određen vremenski inerval rezultujući pri tom sintezu nanopudera kao finalnog proizvoda. Egzotermna reakcija počinje na temperaturi paljenja same smjese usljed čega se generiše određena količina toplote koja se označava kao temperaturni maksimum odnosno temperatura sagorijevanja. Prednost ove metode je kratkotrajna sinteza finog, homogenog nanopudera [94].

Hidrotermalna sinteza nanomaterijala

Hidrotermalna metoda je jednostavna i svestrana metoda za sintezu neorganskih nanomaterijala pod uslovima visoke temperature i visokog pritiska. Ovom metodom sinteze moguće je mijenjati osobine nanočestica prilagođavanjem uslova sinteze koji uključuju temperaturu, pritisak ili koncentraciju prekursora. Gustina vode i dielektrične konstante su veoma zavisne od temperature i pritiska, kao što je prikazano na Slici 6 [7].

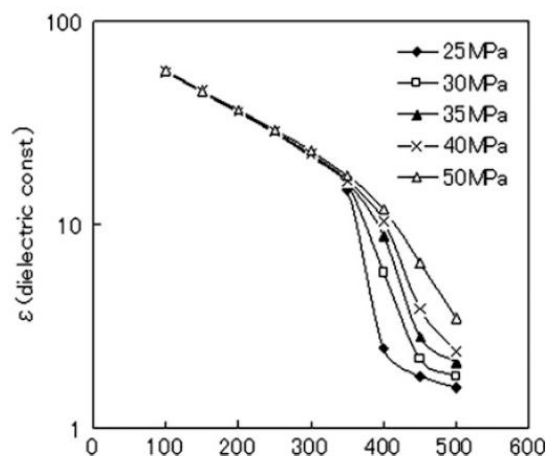
Pad vrijednosti dielektrične konstante vode je usko povezan sa povećanjem temperature i smanjenjem pritiska. Kako se dielektrična konstanta vode smanjuje, brzina reakcije se značajno

povećava, a jonske vrste počinju da se talože formirajući tako čvrstu fazu. Hidrotermalna sinteza se obično izvodi u zatvorenom sudu (autoklavu) u koji se ubacuju rastvori prekursorsora, na primjer metalni nitrati, metalni hloridi ili acetati. Proces nastanka nanočestica se odvija kroz dva mehanizma, hidrolize i dehidratacije i opisan je kroz sljedeće hemijske reakcije:



Na osnovu navedenih reakcija vidimo da metalni joni prekursora hidrolizuju formirajući metalne hidrokside koji se izdvajaju u vidu taloga. Nastali talog se potom pri višim temperaturama dehidriše gradeći pri tom metalne okside.

Metoda hidrotermalne sinteze se intenzivno koristi za proizvodnju TiO_2 , važnog fotokatalizatora koji se koristi za razlaganje toksičnih hemikalija. Mi *et al.* su prikazali brzu sintezu nanočestica TiO_2 veličine čestica od 22 nm, u jednom koraku koristeći kao rastvarač smještu izopropanol-voda na temperaturi od $300^\circ C$ i pritisaku od 25 MPa [8]. Hidrotermalna metoda se može poboljšati razvojem



kontinuiranog protočnog hidrotermalnog reaktora. Štaviše, može se koristiti za sintezu kompleksa neorganskih nanočestica izmjenom uslova sinteze. Međutim, nedostatak ove metode je potreba da se pronađu odgovarajuće hemijske reakcije i stvore uslovi sinteze za različite nanočestice [9].

Hemijsko taloženje

Hemijsko taloženje je metoda dobijanja prahova tokom koje, usljed dodatka odgovarajućeg reagensa u vodeni rastvor, rastvoreni joni metala prelaze u nerastvorna jedinjenja. Čvrste čestice nastale u reakciji izdvajaju se iz rastvora dekantacijom ili filtracijom. Taloženje se postiže dodavanjem odgovarajućih reagenasa (alkalnih baza, soli). Uobičajne su reakcije hidroksidnog i

sulfidnog taloženja. Veliki uticaj na reakciju hemijskog taloženja imaju sljedeći faktori: vrsta i koncentracija jona metala prisutnih u rastvoru, uslovi reakcije (pH-vrednost, temperatura, redoks-potencijal), reagens korišten za taloženje i prisustvo određenih supstanci koje mogu spriječiti reakciju taloženja [10].

Metoda koprecipitacije

Metoda koprecipitacije se zasniva na istovremenom taloženju dva ili više različitih katjona iz rastvora. Mogu se izdvojiti dva različita slučaja koprecipitacije: idealan slučaj kada se dva ili više različitih katjona istovremeno talože i pri tome formiraju idealno izmješan talog. Uobičajan slučaj kada katjoni pokazuju različitu rastvorljivost i različitu kinetiku u obrazovanju heterogenog taloga. Prvi slučaj je veoma rijedak u sintezi elektrokeramičkih prahova. U drugom, realnom slučaju postoje razlike u rastvorljivosti pojedinih komponenti, usljed čega dolazi do promjene u stehiometriji nastalog taloga u odnosu na idealan slučaj. Ovako dobijen talog je heterogena smješa finih čestica različitih metalnih oksida [11].

Reakcija u čvrstom stanju

Reakcija u čvrstom stanju odigrava se između reaktanata u čvrstom stanju koji međusobno difunduju, bez prisustva rastvarača. Prve korake procesa predstavljaju miješanje i mljevenje oksida, karbonata ili drugih odgovarajućih soli da bi se dobila homogena smješa i smanjila veličina čestica. Reakcija se odigrava na dovoljno visokim temperaturama koje zavise od vrste čvrstih reaktanata, kako bi se stvorili uslovi za međusobno difundovanje svih prisutnih komponenata. Da bi se izbjegli gubici materijala usled sublimacije ili isparavanja jedinjenja difuzija se odvija na temperaturama na kojima je kinetika procesa spora. Pojava difuzije uslovljena je postojanjem gradijenta hemijskog potencijala i dovoljnom pokretljivošću jona. Ona veoma zavisi od prirode jedinjenja u reakciji, njihove kristalne strukture, jonskih radijusa i prisustva različitih defekata. Temperature na kojima se reakcije odigravaju najčešće su oko i iznad 1100 °C. Ukoliko se reakcija dešava u peći sa cijevi od tantala moguće je postići temperature i do 2000 °C. U rijetkim slučajevima reakcije započinju već na oko 100 °C. U slučajevima višekomponentnih oksidnih sistema, da bi se reakcija odigrala do kraja često je potrebno ponoviti fazu mljevenja i žarenja (kalcinacije). Stoga se može reći da ova metoda ima određene nedostatke: slaba sinterabilnost, neujednačena veličina i oblik čestica, višefazni

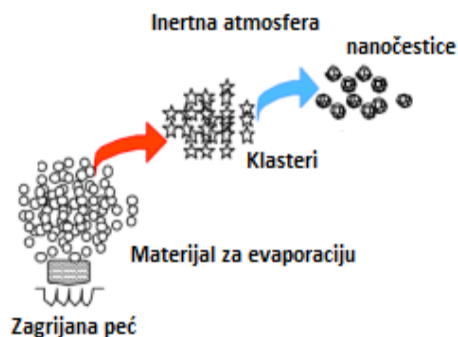
karakter, nedostatak reproduktivnosti, gubitak stehiometrije usljed isparljivosti reaktanata na visokim temperaturama [10].

Solvent free metoda

Nekada je smatrano da reakcije nisu moguće bez upotrebe rastvarača no međutim, naučno je dokazano da se veliki broj reakcija dešava u čvrstom stanju bez upotrebe rastvarača te se kao metod sinteze različitih materala koristi *solvent free* metoda ili metoda bez rastvarača. Prednost *solvent free* metode u odnosu na ostale metode sinteze je što je lako izvodljiva, ekonomična, ekološki ispravna te veoma važna u industriji naročito za sintezu različitih organskih jedinjenja. Efikasnost metode se zasniva na činjenici da su molekule reaktanata sposobne da se kreću i u čvrstom stanju. Kretanjem molekula dolazi do njihovo miješanja te razaranja postojećih kristalnih struktura što za posljedicu ima prelazak iz čvrstog stanja u stanje paste. Kalcinacijom nastalog jedinjenja otklanjaju se sve lako isparljive komponente nastale kao produkt narušene kristalne strukture [12].

3.2.2 Sinteza nanomaterijala u gasnoj fazi

Jedna od najviše primjenjivanih metoda je hemijska deozicija iz gasne faze (CVD – *chemical vapour deposition*). U homogenom CVD postupku, čestice iz gasne faze difunduju prema hladnom supstratu i tu se vežu, odatle mogu da se uklone ili struganjem, pa nastaju nanopuderi, ili depozicijom na supstratu pa nastaju nanofilmovi. Kod heterogenog CVD postupka, na supstratu nastaje čvrsti film, velike gustine. Ova metoda sinteze nanomaterijala je jako primjenjiva zbog svojih dobrih osobina, prije svega mogućnost velike kontrole veličine, oblika, hemijskog sastava i kristaliničnosti, zatim dobijaju se materijali velike čistoće, lako se sintetišu višekomponentni materijali i laka je kontrola reakcionog mehanizma [2].



Slika 7. Šema sinteze nanomaterijala iz gasne faze u zagrijanoj peći [2]

3.2.3 Žarenje

Metoda primjenjiva samo za materijale i supstance koje imaju visok napon pare i otporne su na visoke temperature (do 2000°C). Atomi se nanose atmosferom inertnog gasa (npr. He) ili reaktivnog (ako se nagrađuje jedinjenje), dolaze međusobno u kontakt i vezuju se u manje klasterne. Klasteri će nastaviti da rastu ako se nalaze u prezasićenoj sredini, međutim da bi se to izbjeglo, oni se brzo transportuju nosećim gasom. Na hladnoj ploči dolazi do vezivanja klastera i nastaju nanočestice. Veličina klastera i njihova distribucija zavise od tri faktora: brzine evaporacije, brzine kondenzacije i brzine uklanjanja klastera [4].

3.2.4 Kondenzacija gasne faze (GCP)

U ovoj tehnici, neki metalni ili neorganski materijal isparava pri povišenoj temperaturi, korištenjem peći, usmjerenog snopa elektrona ili raspršivača, u atmosferi He (ili nekog drugog inertnog gasa kao npr. Ar, Ne, Kr). Klasteri nastaju kod centara nukleacije i atomi iz gasne faze se ugrađuju. Nanočestice veličine između 2 i 50 nm se ekstrahuju iz gasne faze nekim drugim ohlađenim inetrnim gasom, recimo azotom, i vežu na površinu u vidu praha male gustine. Na ovaj način mogu da se sintetišu i kompozitni materijali, međutim imajući u vidu da se tu radi o materijalima građenim iz više različitih supstanci, sinteza je otežana, jer je teško kontrolisati dobijanje materijala određenog sastava [2, 4].

3.2.5 Hemijska parna kondenzacija (CVC)

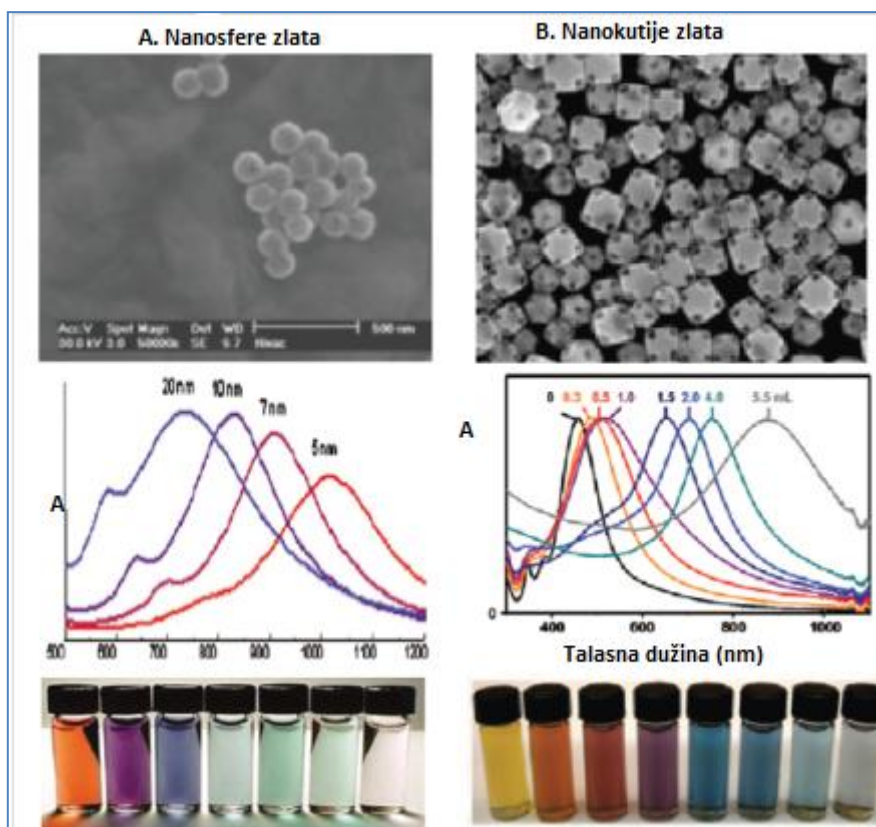
Princip rada je sličan kao kod GCP, međutim ovdje u gasnoj fazi dolazi do hemijske reakcije između reaktanata, te nastaju klasteri novog jedinjenja, koje opet dalje nošeno nekim intertnim gasom, kondenzuje se u prostoru niže temperature i depozicija se vrši na ohlađenu površinu u vidu tankog filma [2,4].

3.3 Osobine nanomaterijala

Sve veća primjena nanomaterijala se zasniva na njihovim dobrim opričkim, magnetnim i električnim osobina. Budući da živimo u eri vrhunca tehnologije na ove tri ključne osobine mogli bi se u budućnosti konstruisati mnogi mnogih uređaja odličnih performansi.

3.3.1 Optičke osobine

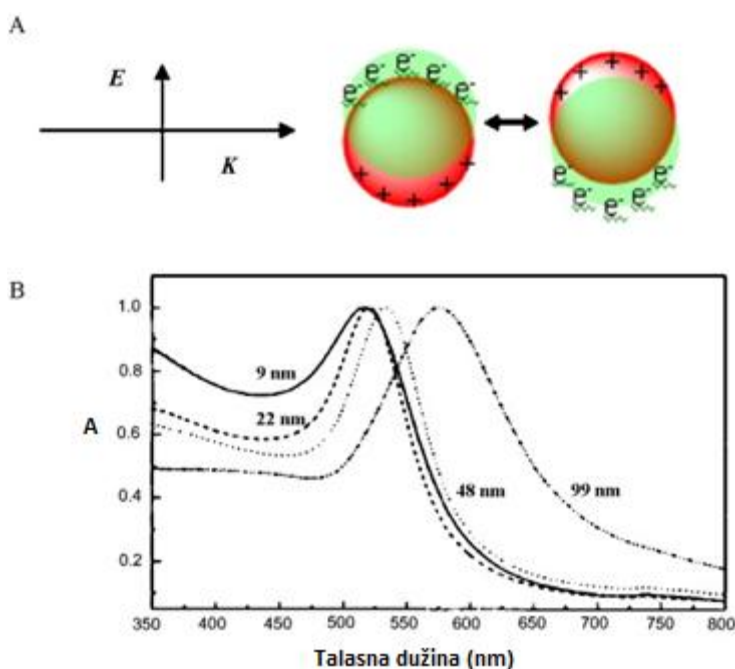
Nanomaterijali prije svega se koriste zbog svojih dobrih optičkih osobina. Primjenjuju se u laserima, optičkim detektorima, ekranima, solarnim ćelijama, fotokatalizatorima, fotoelektrohemiji i biomedicini. Optičke osobine nanomaterijala prije svega zavise od veličine čestica, oblika, površine, ali i interakcije sa drugim nanostrukturama iz okoline. Npr. povećanje prečnika sfernih nanočestica ne mijenja značajno optičke osobine nanomaterijala, dok anizotropni rast kod nanoštapića značajno mijenja optičke osobine materijala. U jednom radu praćena je promjena osobina nanočestica, tj. nanolistića silike presvučenih zlatom i nanokaveza srebra, takođe presvučenih zlatom i došlo se do zaključka da smanjenjem debljine sloja zlata sa 20 na 5 nm na površini nanočestica mijenjaju se optičke osobine materijala, maksimum apsorpcije (λ_{max}) se povećava za oko 300 nm (Slika 8) [13].



Slika 8. Ispitivanje optičkih osobina a) nanolistića i b) nanokaveza presvučenih zlatom [13]

3.3.2 Plazmonska rezonanca

Kada je metalna čestica izložena svjetlosti, oscilirajuće elektromagnetno polje svjetlosti izaziva kolektivno oscilovanje slobodnih elektrona metala. Ovo oscilovanje elektrona oko površine čestice izaziva razdvajanje naleytrisanja po modelu jonske kristalne rešetke. Amplituda oscilacija dostiže maksimum na specifičnoj frekvenciji, nazvanoj površinska plazmonska rezonanca (SPR). SPR indukuje apsorpciju svjetlosti i to može biti mjereno spektrometrijski. SPR traka je mnogo jača za plazmonske nanočestice (plemenitih metala, naročito Ag i Au), nego drugih metala [14].



Slika 9. Šematski prikaz površinske plazmonske rezonance u plazmanskim nanočesticama; B) Ekstinkcioni spektar nanočestica zlata različitih veličina [14]

3.3.3 Električne osobine

Električne osobine nanomaterijala prije svega opisuju električnu provodljivost nanotuba i nanoštapića, karbonskih nanotuba, zatim fotoprovodljivost nanoštapića, te električnu provodljivost nanokompozita. Ono što je jako bitno napomenuti kod nanočestica koje imaju osobine poluprovodnika, da je kod njih slobodna zona između poluprovodničkih traka veća nego kod kompaktnih materijala. Metalne čestice koje se sastoje od 50 do 100 atoma, prečnika 1-2 nm

gube svoja metalna svojstva i postaju poluprovodnici. Čestice koje pokazuju ovaj kvantizacioni efekat zovu se Q-čestice ili kvantne tačke [14].

3.3.4 Mehaničke osobine

Što se tiče mehaničkih osobina nanomaterijala, ona su prilično ista kao i kod kompaktnih metalnih i keramičkih materijala, a to su poroznost, veličina čestica, superplastičnost, elastičnost, a ako su u pitanju kompoziti, govorimo o istim osobinama koje dijele kompoziti, u zavisnosti da li se radi o polimernim, keramičkim, karbonskim ili pak nekoj drugoj vrsti. Generalno govoreći, sve osobine kod nanomaterijala su poboljšane u odnosu na kompaktne „*bulk*“ materijale [13].

3.3.5 Magnetne osobine

Ono što je jako interesantno u pogledu magnetnih osobina, jeste to da neki materijali, kao npr. Pt i Au nemaju magnetne osobine kao kompaktni „*bulk*“ materijali, dok nanočestice ovih materijala pokazuju magnetne osobine. Čestice zlata postanu feromagnetične kada se prekriju odgovarajućim molekulama. Površina i jezgro čestice zlata, prečnika 2 nm, pokazuju feromagnetičke i paramagnetičke osobine respektivno. Tako, na primjer, trajni magnetizam pokazuju na sobnoj temperaturi nanočestice zlata prekrivene tiolom [14].

3.4 Primjena nanomaterijala

Kao što smo već napomenuli, nanomaterijali imaju široku primjenu, u elektronici, gorivim ćelijama, baterijama, poljoprivredi, prehrambenoj industriji, medicini, itd, i to prvenstveno zbog svojih dobrih fizičkih, hemijskih i mehaničkih osobina.

❖ Gorive ćelije

Gorive ćelije su elektrohemijski pretvarač energije koji pretvara hemijsku energiju iz goriva (anoda) i oksidanasa (katoda) u električnu. Glavnu ulogu u ovom procesu imaju elektrode. Tako da, ako želi da se unaprijedi rad gorivih ćelija, potrebno je usavršiti osobine elektroda. Tako na primjer, sve više se koriste elektrode izgrađene od platinskih nanočestica ili grafena presvučenog kobaltom [14].

❖ **Karbonske nanotube – mikrobiološke gorive ćelije**

Mikrobiološke gorive ćelije su uređaji u kojima bakterije konzumiraju u vodi rastvorljiva jedinjenja, kao na primjer šećer ili škrob, i na taj način proizvode i elektricitet i čistu vodu. Sve više, ovaj način se koristi u industriji, gdje se prečišćavanjem otpadnih voda proizvodi elektricitet. Karbonske nanotube (CNT) su hemijski stabilne, imaju dobra mehanička svojstva i veliku specifičnu površinu, te mogu biti iskorištene kao gradivni materijal kod elektroda ovih uređaja [14].

❖ **Kataliza**

Velika specifična površina nanomaterijala je razlog zbog kojih se oni vrlo često koriste u katalizi. Tako recimo, nano-aluminijum se koristi kao čvrsto gorivo u raketnim pogonima, dok kompaktni aluminijum jedva koristi u alatu. Takođe, karbonske nanotube izgrađene od jednog zida postaju jako dobri katalizatori ako pri njihovoj sintezi se malo promijeni njihova struktura, tj. unutar strukture dođe do umetanja sp^3 hibridizovanih C atoma, ali defekata [14].

❖ **Fosfori u HD televizijama**

Rezolucija televizora, monitora zavisi od veličine piksela. Pikseli su građeni od materijala koji se nazivaju „fosfori“, koji sijaju kada bivaju udareni snopom elektrona unutar katodne cijevi. Rezolucija se povećava smanjenjem veličine piksela ili fosfora. Nanokristalni cink selenid, cink sulfid, kadmijum sulfid, olovo telurid sintetisani sol-gel tehnikom koriste se za povećanje rezolucije monitora. Upotrebom ovih nanofosfora, cilj je da se snizi cijena kvalitetnim HD televizorima ili monitorima [14].

❖ **Kompjuterski čipovi nove generacije**

U industriji mikroelektronskih uređaja teži se sve većoj upotrebi nanomaterijala u izradi tranzistora, rezistora, kapacitatora i dr. Koriste se materijali velike čistoće, dugog roka trajanja, izdržljivi, kao na primjer nanožice u izradi tranzistora [14].

❖ Uklanjanje polutanata

Zbog svojih dobrih osobina, nanomaterijali se mogu koristiti kao katalizatori pri uklanjanju ugljen monoksida i i azotnih oksida u automobilskim katalitičkim konvertorima i toplanama u cilju sprečavanja zagađivanja okoline pri sagorijevanju benzina i uglja [14].

❖ Losioni za sunčanje

Losioni za sunčanje koji sadrže nanotitanijum-dioksid povećavaju efekat zaštite od UV zračenja (SP faktor) a lakši su za primjenu. Bezbojni su, zato što se radi o jako malim česticama, koža zadržava svoji prirodnu boju, a efekat nije umanjen [13].

❖ Senzori

U izradi senzora je potrebna velika specifična površina, koja u jako kratkom vremenu mora da detektuje odgovarajuće vrste, određene koncentracije. Upravo iz tih razloga, koriste se nanomaterijali za izgradnju senzora novijih generacija, koji su sposobni da detektuju jako male promjene koncentracije supstance koja se posmatra u okolini [13,14].

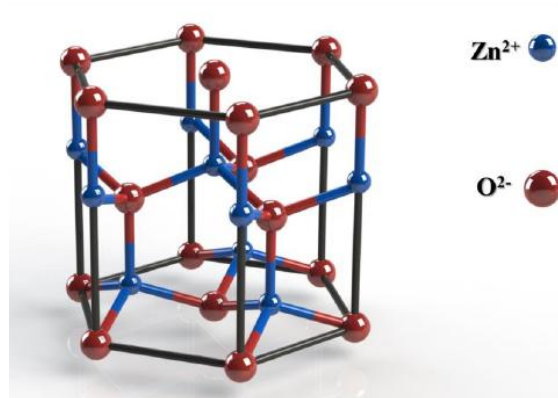
❖ Medicina

Nanočestice zlata se koriste u dijagnostici kancera, ali i u fototermalnoj terapiji (PTT). Nanolistići silike presvučeni zlatom se injektuju u krvotok i ugrađuju se u tkivo tumora. Kada se infracrveni (IC) laser primjeni na ovo područje izaziva rezonantnu elektronsku oscilaciju u nanolistićima, dolazi do zagrijavanja i na taj način se ubijaju ćelije tumora, bez oštećenja okolnog zdravog tkiva [13].

3.5 Fizičko-hemijske osobine cink oksida

Zahvaljujući svojim jedinstvenim fizičko-hemijskim osobinama kao što su visoka hemijska stabilnost, visok koeficijent elektrohemijuskog kuplovanja, širok opseg apsorpcione radijacije i visoka fotostabilnost, cink oksid (ZnO) je široko primjenljiv, multifunkcionalni materijal. U hemiji materijala cink oksid je klasifikovan kao poluprovodnik u grupi II-VI, čija je kovalencija smještena između jonskih i kovalentnih poluprovodnika. Širok energetska procjep ($\approx 3,4$ eV), visoka vrijednost energije veze (≈ 60 meV), te visoka termalna i mehanička stabilnost na sobnoj temperaturi, čine cink oksid poželjnim materijalom za potencijalnu primjenu u elektronici, optoelektrici te laserskoj tehnologiji [16-18]. Širinu energetskeg procjeka ZnO moguće je mijenjati zamjenom pojedinih atoma Zn-a drugim dvovalentnim atomina. Tako, na primjer, supstitucija kadmijumom dovodi do sužavanja energetskeg procjeka na približno 3 eV [35], dok supstitucija magnezijumom proširuje energetska procjep na približno 4 eV, pri čemu se, u oba slučaja, zadržava vurcitra kristalna struktura materijala. Takođe, zahvaljujući posjedovanju pizo i piroelektričnih osobina koristan je materijal za proizvodnju senzora, konvertora, električnih generatora, fotokatalizatora, materijala za sintezu vodonika i sl. Zahvaljujući njegovoj čvrstoći, rigidnosti i pizoelektričnoj konstanti koristan je materijal u keramičkoj industriji, dok njegova niska toksičnost, biokompatibilnost i biodegradibilnost ga čine materijalom interesantnim za primjenu u biomedicini i tzv. pro-ekološkim sistemima [18].

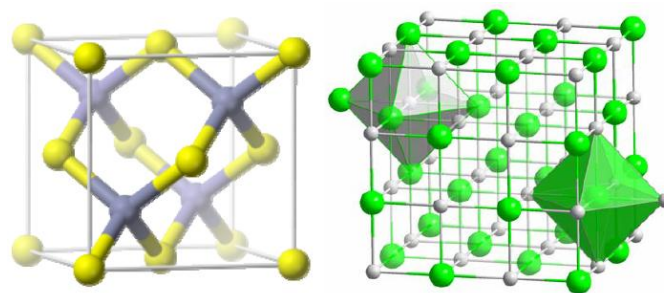
Cink oksid se u prirodi javlja u obliku minerala cinkita, koji najčešće sadrži određenu količinu mangana i drugih elemenata. U zavisnosti od količine primjesa boja cinkita se mijenja od žute do ljubičaste. Usljed velikog energetskeg procjeka, sintetički ZnO je bijele boje. Kristalni cink oksid je termohromičan (sposobnost supstance da mijenja boju usljed promjene temperature). Tokom zagrijavanja mijenja boju iz bijele u žutu, a prilikom hlađenja boja se vraća u bijelu. Ova promjena boje je prouzrokovana vrlo malim gubitkom kiseonika na visokim temperaturama, što dovodi do nestehiometrije $Zn_{1+x}O$ (na 800 °C, $x = 7 \cdot 10^{-5}$). Cink oksid može da kristališe u tri različite forme: heksagonalna vurcitra, kubna sfaleritska i kubna natrijum-hloridna. Heksagonalna vurcitra struktura cink oksida prikazana je na slici 10 i ona je najstabilnija i najzastupljenija kristalna forma ovog oksida. Parametri heksagonalne jedinične ćelije vurcitrne rešetke ZnO iznose $a = 3,2495$ Å i $c = 5,2069$ Å a odnos $c/a = 1,633$.



Slika 10. Vurcitna struktura cink oksida [20]

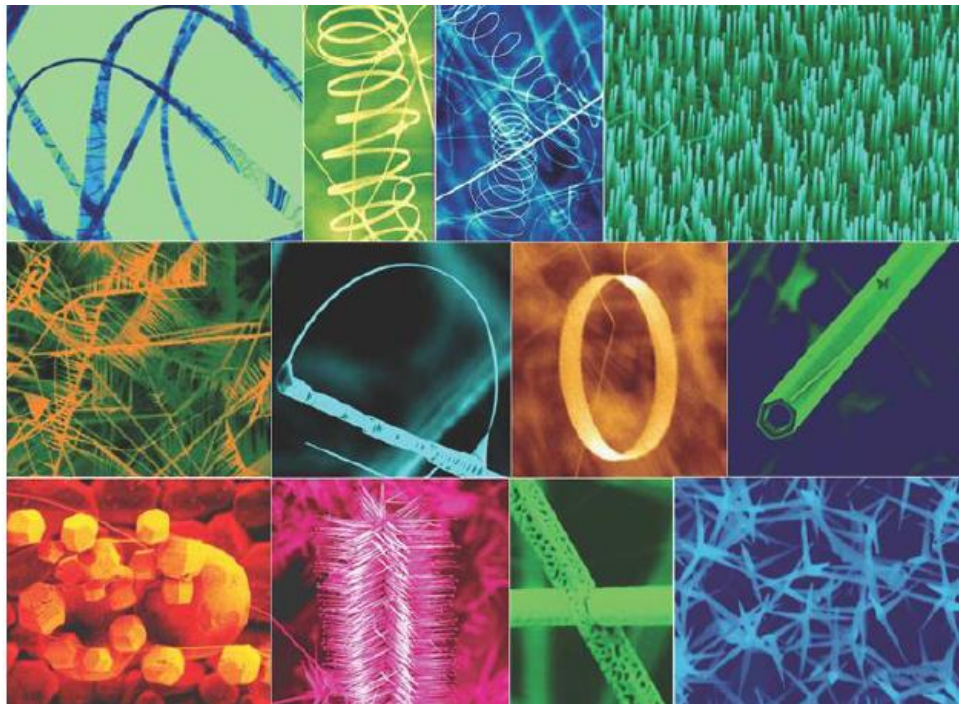
Vurcitnu strukturu grade dvije povezane heksagonalne, gusto pakovane podrešetke, Zn^{2+} i O^{2-} —tako raspoređene da je svaki cink-jon tetraedarski okružen sa četiri jona kiseonika i obrnuto (Slika 10). Druga dva tipa rešetke ZnO, sfaleritska kubna struktura i struktura tipa NaCl, su manje stabilne. Sfaleritska kubna struktura (Slika 11, lijevo) može se stabilizovati rastom kristala ZnO na podlozi (supstratu) sa kubnom simetrijom. Struktura tipa NaCl (Slika 11, desno) stabilna je jedino na relativno visokim pritiscima, 10 GPa. Heksagonalna i sfaleritska struktura nemaju centar simetrije. Zbog toga se javlja svojstvo piroelektričnosti heksagonalne i piezoelektričnosti heksagonalne i sfaleritske strukture ZnO [20, 21].

Kao posljedica piezoelektričnosti, koja se javlja kod heksagonalne strukture, prilikom stiskanja, izvlačenja ili savijanja ZnO nanomaterijala, negativno naelektrisanje se grupiše na površini materijala pri čemu dolazi do promjene energetskeg procjepa materijala te samim tim i njegovih poluprovodničkih osobina. Ova osobina se naročito ispoljava ukoliko se ZnO spaja sa drugim materijalima koji se mogu koristiti kao sekundarni izvori finalne modifikacije uređaja [20].



Slika 11. Sfaleritska kubna struktura (lijevo) i struktura tipa NaCl-a (desno) cink oksida [20]

Nanočestice cink oksida se odlikuju postojanjem velikog broja mogućih morfoloških stanja (Slika 12) i zahvaljujući toj činjenici cink oksid može da bude svrstan među nove materijale sa potencijalnom primjenom na raznim poljima nanotehnologije. Cink oksid se može javljati u vidu jedno- (1D), dvo- (2D) i tro- (3D) dimenzionalnih struktura. Od pomenutih, jednodimenzionalne strukture čine najveću grupu, uključujući nanoštapiće, nanoiglice, helikse, opruge i prstenove, trake, tube, zvona i nanožice [18]. Dvodimenzionalni cink oksid postoji u formi nanoploča i nanopeleta. Primjeri trodimenzionalnog cink oksida uključuju strukture cvijeta, maslačka, sniježnih pahulja, šišarki, morskih ježeva i slično [18]. Na osnovu svega navedenog može se zaključiti da nano cink oksid posjeduje najviše mogućih strukturnih oblika od svih do sada poznatih materijala a neki od njih predstavljeni su na Slici 12.



Slika 12. Razni stuktorni oblici koje zauzimaju ZnO nanočestice [18]

3.6 Poluprovodničke osobine cink oksida

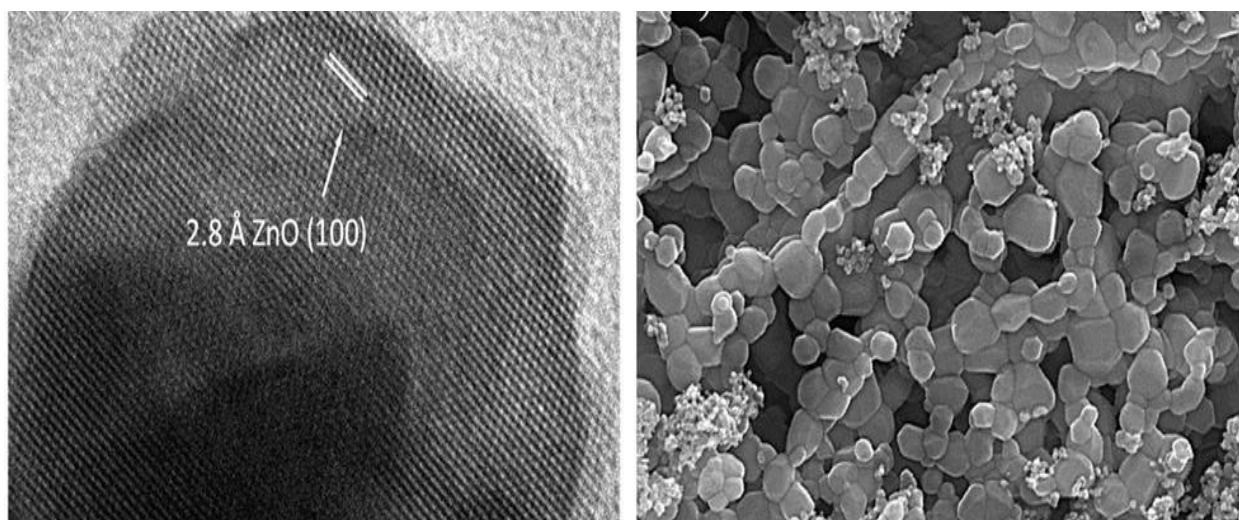
Hiljade tona cink oksida proizvedu se svake godine za različite namjene. Cink oksid ima široku primjenu te se koristi od aditiva do sredstava za sunčanje. Zahvaljujući mogućnošću dopingovanja u novije vrijeme sve više pažnje se posvećuje njegovim poluprovodničkim osobinama. [10].

Dopingovanje je unošenje specifičnih "stranih" atoma u kristalne rešetke i najznačajniji je dio proizvodnje poluprovodnika. Postoje p i n tipovi poluprovodnika [22]. Poluprovodnik kome se dodaju petovalentne primjese (P, Sb i dr.) naziva se poluprovodnik n -tipa. Četiri valentna elektrona učestvuju u kovalentnim vezama, sa susjednim atomima npr. silicijuma, dok peti elektron postaje slobodan i može da se kreće. Zato što daju elektrone, ovi poluprovodnici se zovu donori. Poluprovodnik, kome se dodaju trovalentne primjese (npr. B, Al), naziva se poluprovodnik p -tipa. U kristalnoj strukturi npr. čistog Si primjesa se vezuje za susjedne atome kovalentnim vezama dok jedna veza ostaje slobodna, jer joj nedostaje jedan elektron, na tom mjestu se u kristalnoj rešetki stvara šupljina. Ova šupljina se može popuniti zahvatanjem elektrona iz susjednog atoma. Poluprovodnik sa trovalentnim primjesama je poluprovodnik p -tipa, pošto su nosioci naelektrisanja pozitivno naelektrisane šupljine. Dakle, strani atomi mogu otpustiti jedan elektron i time napraviti n -zonu, ili ga primiti i stvoriti p -zonu [23]. Pokretljivi elektroni (u n -zoni) ili "rupe" (u p -zoni) doprinose električnoj provodljivosti poluprovodnika koji bi bez njih ostao izolator. Standardan proces, korišten pri proizvodnji Si i Ge poluprovodnika ne daje dobre rezultate za ZnO. Tačnije, bilo je vrlo teško postići p -doping što je učinilo nemogućom proizvodnju mnogih elektronskih komponenata, poput LED dioda. ZnO ne može se koristiti pri izgradnji elemenata koji zahtevaju pn -prelaze te se koristi samo za neke specifične elemente.

Nedopingovan ZnO je poluprovodnik n -tipa te se smatra da je to zbog urođenih defekata poput kiseonikovih šupljina i cinkovih intersticija. Međutim, čak i dopingovanjem sa nekim stranim jonima ZnO češće je poluprovodnik n -tipa nego p -tipa. Cink oksid je poluprovodnik n -25 tipa ukoliko dodje do zamjene katjona pomoću elemenata III grupe ili zamjenom anjona elementima VII grupe periodnog sistema elemenata. Najčešće korišteni dopanti su Al, Ga, In koji daju visoko kvalitetne i providne filmove koji se koriste u LED tehnologiji. Za razliku od ZnO n -tipa koji se lako sintetiše, p -tip cink oksida je mnogo teže proizvesti. Naučnici sa "Rur" univerziteta u Bohumu uspjeli su otkriti primjesu koja onemogućuje dopingovanje ZnO. Tokom eksperimenata, koje su pokrenuli zbog proučavanja katalizatorskih svojstava oksida, uspjeli su pokazati da prisustvo atoma vodonika uvijek rezultuje n -dopingom. Vodonik, kog je gotovo nemoguće izbjeći u procesu lako otpušta elektrone koje primaju p -zone. Moguće bi bilo izvesti p -doping pošto se izvede n -doping uz prisustvo vodonika, a zatim se ZnO zagrijava da bi se

uklonio vodonik. ZnO *p*-tipa nastaje dopingovanjem anjonima V grupe (supstitucija kiseonika) ili katjonima I ili Ib grupe (supstitucija cinka) [22].

Naučna istraživanja su prvenstveno fokusirana na dopingovanje V grupom (N, As, P, Sb) koji su jači acceptori od elemenata I grupe. Dobra strana dopingovanja sa elementima I ili Ib grupe je ta što ovi elementi proizvode manje defekte u kristalnoj strukturi od elemenata V grupe. No međutim, pri dopingovanjem elementima V grupe, budući da se radi o elementima sa visokom elektronegativnošću, svi rezultati pokazuju poboljšanje poluprovodničkih i električnih osobina ZnO što im daje mogućnost upotrebe prvenstveno pri izradi solarnih ćelija. Od elemenata V grupe favorizovano je dopingovanje cink oksida azotom jer azot posjeduje sličnu dužinu veze kao ZnO, nisku energiju jonizacije te ima sniženu tendenciju da se samo površinski veže i lako otpušta [22]. U poređenju sa elementima V grupe dopingovanje ZnO elementima Ib grupe je mnogo manje istraženo. U okviru elemenata Ib grupe srebro posjeduje najmanju vrijednost tranzicione energije što rezultuje jačom p-d vezom u odnosu na ZnO dopingovan zlatom ili bakrom.



Slika 13. A) HRTEM Ag/ ZnO nanočestica B) SEM slika Ag/ ZnO nanočestica [122]

3.7 Literaturni pregled radova

Cink oksid je predmet interesovanja naučnika širom svijeta. Iz tih razloga razvijene su i unaprijeđene mnoge metode sinteze i modifikacije cink oksida. U nastavku će kroz literaturni pregled novijih radova biti detaljnije predstavljena najnovija naučnička otkrića vezana za sintezu i modifikaciju ovog nanomaterijala

3.7.1 Sinteza nanočestica cink oksida

Cink oksid može biti sintetisan raznim metodama sinteze. Izbor metode za sintezu zavisi prije svega od željenih karakteristika sintetisanog materijala, odnosno veličine čestica, čistoće uzorka, prinosa reakcije i slično. Svaka od metoda sinteze daje jedinstvene uzorke te tako izbor metode itekako doprinosi osobinama i daljoj primjeni sintetisanog materijala.

3.7.1.1 Metalurški postupak

Metalurški postupak za sintezu nano cink oksida se zasniva na pečenju cinkove rude. Prema ISO 9298 standardu, cink oksid je klasifikovan ili kao tip A, koji se dobija prema direktnom metalurškom procesu (Američki proces sinteze), ili tip B, dobijen indirektnim procesom (Francuski proces sinteze) [18]. Direktni Američki proces uključuje redukciju cinkove rude ugljenikom (obično antracit), praćenu oksidacijom cinkovih para u istom reaktoru. Ovaj način sinteze cink oksida je razvio *Samuel Wetherill*. Proces se odvija u peći kojoj se prvi sloj sastoji od sloja uglja zagrijanog toplotom preostalom od prethodnog punjenja. Iznad ovog sloja je drugi sloj kojeg čine ruda cinka pomiješana sa ugljem [18]. U peć se, odozgo, uduva vazduh koji ima ulogu prenosioca toplote za oba sloja i omogućava nastanak ugljen monoksida koji je neophodan za redukciju cinka. Cink oksid dobijen na ovaj način (tip A) sadrži nečistoće koje prvenstveno potiču od drugih metala iz rude cinka. Čestice koje se sintetišu ovom metodom su uglavnom u vidu nanoiglica i nanosfera. Da bi se dobio karakterističan bijeli prah cink oksida uzorak se prvo tretira sa sumpornom kiselinom pri čemu se oksidi olova, željeza i kadmijuma prevode u sulfate [18].

Indirektnim, Francuskim procesom sinteze, dobija se mnogo čišći nanoprah cink oksida. Postupak se zasniva na zagrijavanju metalnog cinka u peći na 950 °C pri čemu se isti topi i isparava. Usljed isparavanja dolazi do miješanja cinka sa kiseonikom iz vazduha pri čemu

nastaje cink oksid. Čestice cink oksida se transportuju preko rashladnog kanala i skupljaju u odgovarajućim filterima. Ovaj način sinteze je razvio *Le Claire* 1844, i poznat je kao Francuski način sinteze cink oksida. Prilikom ovog procesa ne može se izbjeći aglomeracija čestica te se samim tim dobijaju čestice reda veličine od 0,1 do nekoliko mikrometara i obično su u obliku nanosfera [24].

3.7.1.2 Hemijski postupak

Zahvaljući mnogim zanimljivim osobinama koje su već navedene, cink oksid je predmet istraživanja mnogih istraživača širom svijeta. Velika zainteresovanost je rezultovala razvićem više različitih hemijskih metoda sinteze materijala i ta zainteresovanost i dalje traje pa se svakodnevno pojavljuju nove ili poboljšane metode sinteze ZnO nanopraha. Ono što je generalni nedostatak svih metoda hemijske sinteze je činjenica da se sve ne mogu upotrijebiti u industrijske svrhe u kojima je najvažniji faktor ekonomičnost procesa, visok prinos sinteze te dobijanje čistog uzorka za direktnu primjenu na različitim poljima industrije. Većina hemijskih metoda ne zadovoljava ove kriterijume, no međutim svakodnevno se traže nova rješenja i ne treba zanemariti činjenicu da se hemijskim metodama sinteze direktno može uticati na željene karakteristike materijala koji se sintetiše što komercijalne metode ipak ne omogućavaju. Neke od glavih metoda hemijske sinteze ZnO nanopraha će detaljnije biti opisane u nastavku.

3.7.1.3 Mehanohemijski postupak

Mehanohemijski proces sinteze je ekonomičan i jednostavan metod za sintezu nanočestica cink oksida različitih veličina. Metoda uključuje visoko-energetsko suvo mljevenje unutar kugličnih mlinova, pri sobnoj temperaturi. U rotor se ubacuje materijal za mljevenje, kugle i mala količina NaCl-a koji ima ulogu reakcionog medijuma i separatora dobijenih čestica (sprečava aglomeraciju). Nedostatak ove metode sinteze je dobijanje neuniformnog nanopudera, te postepeno smanjenje usitnjenosti uzorka sa vremenom mljevenja. Još jedan nedostatak ove metode je što sa povećanjem vremena mljevenja raste sadržaj nečistoća. Prednosti ove metode su prije svega ekonomičnost, sinteza čestica malih dimenzija kod kojih je smanjena mogućnost aglomeracije te visoka homogenost kristalne strukture i morfologije nanopraha. Pri sintezi ZnO nanočestica ovom metodom kao polazni materijali se koriste anhidrovani cink hlorid ($ZnCl_2$),

natrijum karbonat (Na_2CO_3) i natrijum hlorid (NaCl). Sinteza se može prikazati kroz sljedeće dvije reakcije:



Kao što se vidi u navedenim reakcijama, prvo se pri sintezi ZnO nadograđuje cink karbonat (ZnCO_3) koji je direktni prekursor za sintezu cink oksida koji od njega nastaje kalcinacijom uzorka na temperaturi od 400 – 800 °C [18].

U svom radu Ao *et al.* [25], ovom metodom prikazuju sintezu ZnO nanopraha sa veličinom čestica od 21 nm. Postupak sinteze su sastojao u mljevenju polaznih supstanci u periodu od 6 h gdje je kao proizvod reakcije nastao ZnCO_3 koji je potom kalcinisan na 600 °C pri čemu je sintetisan ZnO koji posjeduju heksagonalnu kristalnu strukturu. Eksperiment pokazuje da veličina ZnO kristala zavisi od vremena mljevenja i temperature kalcinacije. Sa porastom vremena mljevenja (2-6 h) dolazi do smanjenja veličine kristalita (21,5-25 nm) što može da znači postojanje tzv. kritičnog momenta sinteze. Sa druge strane porast temperature kalcinacije (400 – 800 °C) prouzrokuje porast veličine kristalita (18 - 35 nm) [25, 18].

Isti polazni materijal za sintezu su u svom radu koristili i Tsuzuki i McCormic [27]. Prema njihovim razmatranjima mljevenje ne treba da traje duže od 4 h jer je to optimalno, dovoljno vrijeme za nastanak direktnog prekursora tj. ZnCO_3 . Oni su u svom radu vršili dalju kalcinaciju cink karbonata na 400 °C i kao proizvod dobili nanokristalni ZnO sa prosječnom veličinom čestica od 26 nm [27].

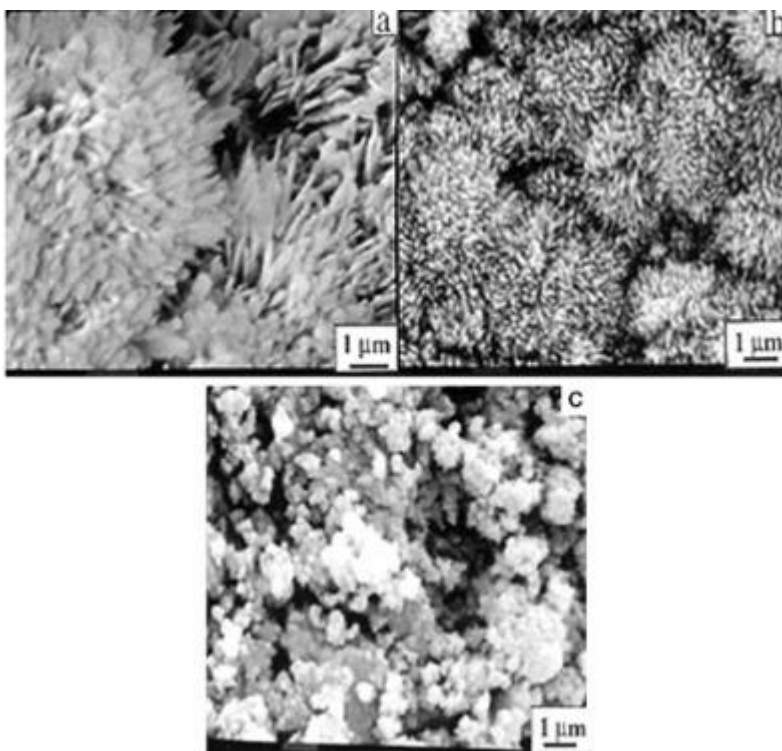
Stanković *et al.* [28], u svom radu su proširili svoja prethodna istraživanja (mehanotermalna sinteza/mehančka aktivacija) koja su bila zasnovana na termalnoj aktivaciji cink oksida dobijenog iz cink hlorida i oksalne kiseline ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sa namjerom sinteze potpuno čistog ZnO nanopudera. Ovo istraživanje je takođe imalo za cilj i da ispita uticaj oksalne kiseline, kao organske kiseline na sintezu, i vremena mljevenja na strukturu kristala te prosječnu veličinu čestica i morfologiju uzorka. Smješa polaznih reaktanata je mljevena kroz periode od 30 min do 4 h, a potom kalcinirana 1h na 450 °C. Rezultati njihovog eksperimenta pokazuju da

dobijeni ZnO nanopuder posjeduje perfektu vurcitu strukturu i da se veličina čestica smanjuje sa vremenom mljevenja [18, 28].

3.7.1.4 Kontrolisano taloženje

Kontrolisano taloženje je često korištena metoda za sintezu ZnO. Ovaj metod sinteze uključuje brzu i spontanu redukciju rastvora cinkovih soli upotrebom odgovarajućeg redukujućeg agensa koji ograničava rast veličine čestica iznad željene vrijednosti praćenu taloženjem prekursora ZnO. Nastali talog prekursora se potom podvrguje termalnom mljevenju radi uklanjanja nečistoća. Budući da se radi o taloženju prekursora koje je praćeno aglomeracijm, ovom metodom se efekat velike aglomeracije dobijenog ZnO nanopraha, ne može izbjeći.

Proces precipitacije je kontrolisan različitim faktorima kao što su: pH, temperatura i vrijeme precipitacije. Ovom metodom moguće je istaložiti prekursor za sintezu ZnO upotrebom vodenih rastvora



Slika 14. SEM slike ZnO nanočestica nastale upotrebom različitih] koncentracija prekursora a) 1 M b) 0.5 M, c) 0.1 M [100]

cink hlorida i cink acetata. Kontrolisanje parametara sinteze ovim postupkom uključuje koncentraciju reagensa, brzinu dodavanja substrata i temperaturu procesa. ZnO sintetisan na ovaj način posjeduje ujednačenu veličinu čestica velike specifične površine (dobija se porozan materijal) [18].

Wang *et al.* [100], su metodom precipitacije sintetisali nanočestice cink oksida gdje se na osnovu metode siteze kontrolisala morfologija sintetisanih nanočestica. Kao prekursor za sintezu korišteni su cink hlorid i amonijum karbonat kao precipitacioni agens. Kao proizvod sinteze

dobijene su nanočestice veličine 20 nm. Na osnovu termogravimetrijske analize i SEM slika (Slika 14) ovi naučnici zaključuju da nastanak taloga i morfologija dobijenih čestica zavise prije svega od koncentracije cink prekursora. Pri većoj koncentraciji prekursora izdvaja se više taloga no međutim, veća koncentracija izaziva i veći efekat aglomeracije uzorka. Sa druge strane, ukoliko se posmatra morfologija uzorka pri većoj koncentraciji prekursora ovi naučnici su kao proizvod sinteze dobili tanjiraste forme ZnO nanočestica prosječne vlićine oko 0,50 μm dok su pri manjoj koncentraciji nanočestice reda veličine 20 nm u obliku nanoštapića [100].

Pourrahimi *et al.* [101], su u svom radu pratili zavisnost upotrebljenog prekursora za sintezu ZnO nanočestica upotrebom metode precipitacije. Kao prekursori korišteni su cink nitrat, hlorid, sulfat i acetat i svi pri istim uslovima sinteze. Najmanje čestice su dobijene upotrebom cink acetata kao prekursora za sintezu (25 nm) dok su nešto veće dobijene pri upotrebi sulfata (80-100 nm) i hlorida (30 nm). Najveće čestice su sintetisane upotrebom nitrata kao prekursora (500 nm) što znači da je pri upotrebi ove hemikalije efekat aglomeracije najizraženiji te da je izbor prekursora direktno povezan sa veličinom sintetisanih nanočestica [101].

3.7.1.5 Sol-gel postupak

Sol- gel metoda za sintezu nanočestica cink oksida je obično najčešće korišten metod sinteze koji se odlikuje svojom jednostavnošću, ekonomičnošću, ponovljivošću, pouzdanošću te blagim uslovima sinteze koji su takvi da omogućavaju modifikaciju površine nanopraha upotrebom odgovarajućih organskih komponenti. Ovim postupkom se direktno utiče na svojstva materijala te se na taj način proširuje potencijalni opseg primjene. Sol gel metodom se obično dobija cink oksid koji posjeduje dobre optičke osobine te je iz tih razloga predmet istraživanja mnogih naučnika što rezultuje velikim brojem naučnih radova koji u osnovi imaju ovaj način sinteze ZnO nanočestica [18]. Prekursor pri sintezi je obično cink acetat dihidrat a reakcija se izvodi u alkoholnom medijumu. Pri sintezi cink oksid nanočestica ovom metodom postoji nekoliko različitih faktora koji utiču na rast nanočestica kao što su: priroda alkil grupe i rastvarača, koncentracija svake komponente u rastvoru, temepratura i brzina prevođenja do alkoskida. Sol gel metod je prvi put otkriven od strane Spanhela *et al.* [102], a kasnije doraden radovima Meulenkamp-a [103]. Oba postupka koriste cink acetat kao prekursor za sintezu čistih ZnO nanočestica prosječne veličine čestica od 2 do 7 nm. Sol gel metoda kao hemijska metoda

sinteze ima čitav niz prednosti u odnosu na ostale koje se ogledaju u brzom efektu nukleacije i rasta te se mogu koristiti i u industrijskim procesima proizvodnje raznih nanopudera. Nedostatak ove metode je neekonomičnost odnosno, visoka cijena prekursora za sintezu metalnih nanočestica [94].

Postoji čitav niz radova kojima su predloženi novi, poboljšani postupci sol-gel metode sinteze koji uglavnom koriste nove različite aditive kao npr., surfaktante i slično. U svom radu Vafaee *et al.* [104], su koristili tri različite koncentracije trietanolamina kao surfaktanta i cink acetata kao prekursora za sintezu ZnO nanočestica. Optičke osobine materijala su praćene FTIR spektroskopijom i utvrđeno je da nanočestice cink oksida sintetisane upotrebom trietanolamina pokazuju bolju luminiscenciju od uzoraka sintetisanih bez upotrebe ovog surfaktanta [104].

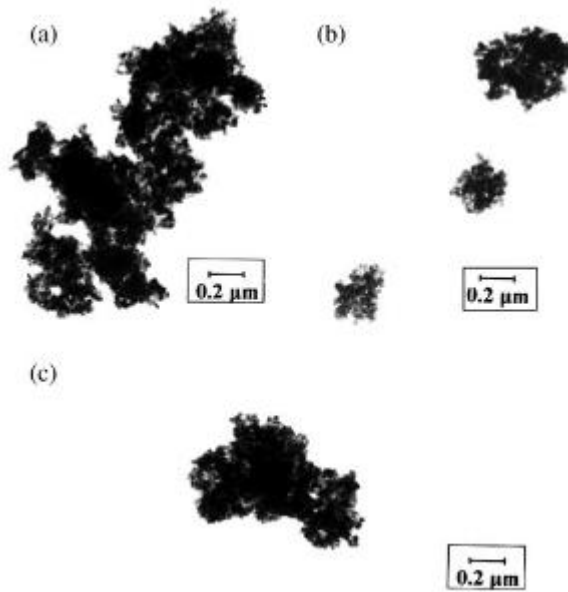
Dobri rezultati se postižu i upotrebom etilendiamina kao surfaktanta. U svom radu Jiang *et al.* [105], su prikazali sol-gel sintezu ZnO NPs upotrebom etilendiamina, cink acetat dihidrata i oksalne kiseline kao reaktanata. Kao rezultat sinteze dobijeni su nanoštapići prosječne veličine čestica između 20-320 nm. Pri manjim koncentracijama reaktanata čestice su nešto veće i iznose 280-300 nm, na osnovu čega se izveo zaključak da je porast koncentracije reaktana rezultuje smanjenje veličine sintetisanih nanočestica. Takođe u ovom radu Jiang *et al.*, na osnovu SEM rezultata prikazuju da se pri dodatku etilendiamina mijenja i morfologija uzorka te se kontrolisanim dodavanjem ovog jedinjenja direkto utiče na formiranje ZnO nanoštapića [105].

Benhebal *et al.* [30], su sintetisali ZnO nanopuder upotrebom sol gel metode polazeći od cink acetat dihidrata, oksalne kiseline i etanola kao rastvarača. Kao metode karakterizacije korišteni su XRD, SEM i UV-Vis spektrofotometrija. Rezultati pokazuju da sintetisan prah posjeduje heksagonalnu vurcitu strukturu sa česticama sfernog oblika. Specifična površina materijala je izračunata na osnovu BET-ove absorpcione izoterme i iznosi $10 \text{ m}^2/\text{g}$ što je karakteristika za materijale sa niskom poroznošću odnosno za kristalne strukture [30].

Ristic *et al.* [106], su unaprijedili sol-gel metod za sintezu ZnO nanočestica upotrebom tertrametilamonijum hidroksida koji je dodan akloholnom rastvoru cink-2-etilheksanoata. Na osnovu TEM rezultata (Slika 15) dobijene su nanočestice reda veličine 20-50 nm na osnovu kojih je zaključeno da su kristali unutar uzorka poprilično uniformni. Takođe Ristić *et al.*, su pokazali da se morfologija uzorka nije značajno mijenjala pri dodatku različite koncentracije prekursora [106].

Zak *et al.* [31], su u svom eksperimentu pratili uticaj temeprature žarenja na optičke osobine ZnO nanočestica sintetisanih sol-gel metodom polazeći od cink acetata i izopropanola kao polaznog materijala. Dobijeni kserogel je kalcinisan na 600 ° C, 650 ° C i 750 ° C. Dobijeni rezultati su pokazali da optičke osobine zavise od vremena kalcinacije uzorka [31].

Optičke i električne osobine cink oksida sintetisanog sol-gel metodom pratili su i Erik *et al.* [32]. Ovom metodom sinteze sintetisane su čestice veličine 2-7 nm. Prema njihovim razmatranjima nastanak krupnijih čestica potiče od vode i acetata, a sprečava se ispiranjem dobijenog proizvoda reakcije smješom organskih rastvarača. Na ovaj način pripremaju se ZnO nanočestični filmovi koji posjeduju dobre optičke karakteristike. Filmovi koji u vidljivom dijelu spektra pokazuju transparentnost i >99% mogu se dobiti jedino ovim metodom sinteze [32].

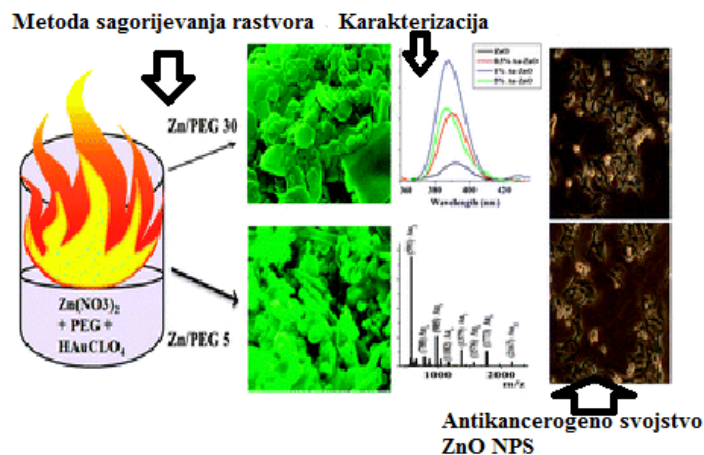


Slika 15. Ristic *et al.* TEM slike ZnO nanopudera [106]

Sol-gel metoda za sintezu nanočestica je dosta proširena i poboljšana metodom sagorijevanja. Na polju elektrokatalize te raznih polja elektro industrije koji iziskuju veliku snagu procesa postoji veliki broj naučnih radova [95-99] kod kojih su nanomaterijali sintetisani upravo metodom sagorijevanja i to naročito pri proizvodnju materijala za gorive ćelije, superkapacitatore, baterije te solarne ćelije. Mnogi od ovih radova su se bazirali na sintezu

različitih materijala koji bi se koristili u vidu oksida u čvrstom stanju za gorive ćelije kao i za sintezu i aplikaciju direktnih metanolnih gorivih ćelija [91].

Chanu, T *et al.* [115], su metodom sagorijevanja rastvora sintetisali ZnO nanočestice dopingovane zlatom i potom ispitivali njihovu katalitičku moć koja se ogledala u *in vitro* ispoljavanju antikancerogenog dejstva. Šematski prikaz ovog rada dat je na slici 16. Rezultati su potvrdili pozitivan učinak



citotoksičnog djelovanja ovako sintetisanih ZnO nanočestica [115].

Slika 16. Šematski prikaz sinteze, karakterizacije i upotrebe Au dopiranih ZnO NPs sintetisanih metodom sagorijevanja rastvora [115]

Pored navedene upotrebe Dinka *et al.* [92], u svom radu prate upotrebu ove metode za sintezu katalizatora koji bi se koristili za vodenu i vazдушnu remedijaciju polutanata (dopingovanje metala cerijumom ili titanijum). Rezultati pokazuju da dopingovanje metala ne pripada metalnom već jonskom tipu supstitucije. Bolja katalitička moć upravo i proizilazi iz ove činjenice što se ne omogućuje ni jednim drugim sol-gel procesom [92].

3.7.1.6 Solvotermalni i hidrotermalni postupak

Hidrotermalni postupak za razliku od do sada pomenutih ne zahtjeva upotrebu organskih rastvarača ili dodatnu obradu materijala u vidu pečenja ili kalcinacije što ga čini jednostavnim i ekološki prihvatljivim metodom sinteze. Sinteza se obavlja u autoklavu u kome se smješa polaznih supstanci zagrijava postepeno do temperature od 100 - 300° C i potom ostavlja da stoji nekoliko dana. Ovaj metod sinteze ima mnogo predosti u odnosu na ostale, počevši od mogućnosti sinteze nanomaterijala pri niskom temperaturama, sinteze nanočestica različitih oblika i dimenzija što prije svega zavisi od sastava polazne smješe, temperature i pritiska. Takođe, ovom metodom se dobijaju nanočestice sa visokim stepenom kristaličnosti i materijali velike čistoće [18].

Chen *et al.* [34], su hidrotermalnim postupkom sintetisali cink oksid polazeći od cink hlorida ($ZnCl_2$) i NaOH u odnosu 1:2 u vodenoj sredini. Proces sinteze je tekao kroz reakciju:



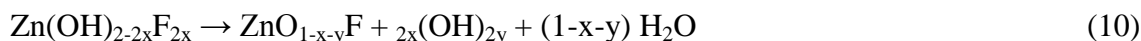
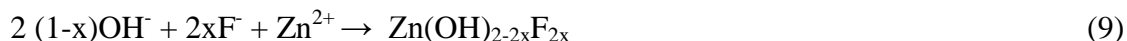
Bijeli talog cink oksida je filtriran i ispiran više puta da bi se odstranile nečistoće a potom je pH podešen na vrijednost 5-8 dodatkom HCl-a. Uzorak je potom prenesen u autoklav i hidritermalno zagrijavan kroz programiran vremenski period. Kao krajnji proizvod sintetisan je cink oksid prema reakciji:



Prosječna veličina čestica i morfologija uzorka određeni su upotrebom XRD-a i TEM-a. Eksperimentalni podaci su pokazali da temperatura i vrijeme reakcije imaju značajan uticaj na veličinu i oblik sintetisanih nanočestica. Takođe, pokazano je da pri porastu pH vrijednosti dolazi i do porasta kristalčnosti i veličine čestica što smanjuje efikasnost procesa [18, 34].

Madathil *et al.* [35], su hidrotermalno sintetisanom cink oksidu ispitivali poluprovodničke osobine. Ovom metodom sintetisane su čestice veličine od 7 -24 nm i pokazano je da sa porastom veličine čestica opada vrijednost energetskog procjepa. Fotoluminiscencijne osobine materijala su takođe potvrđene i potiču od vakanci kiseonika intersticijalnih strukturnih defekata ZnO nanočestica [35].

Zhang *et al.* [36], su u svom radu pratili ZnO čestice u obliku sfera i šupljih sfera kroz solvotermalnu reakciju u prisustvu jonskog rastvora (imidazol tetrafluoroborata). Prema ovim autorima reakcija sinteze teče kroz sljedeće dvije reakcije:



Kao proizvod reakcije dobijene su šuplje sfere prečnika 2-5 μm koje su posjedovale kanale prosječne vrijednosti prečnika oko 10 nm. Zhang *et al.*, smatraju da su na ovaj način dobili nanočestice koje posjeduju osobine solvotermalnog hibrida i jonotermalnog sistema. Ovako

dobijene nanočestice mogu da budu novi materijal koji posjeduje nove, zanimljive osobine i morfologiju te is tih razloga može dalje da se istražuje [18, 36].

Na osnovu svega do sad navedenog, može se zaključiti da je ZnO mnogo istražen materijal koji uvijek daje mogućnost daljeg interesovanja budući da posjeduje zaista širok opseg različitih osobina. Pored sinteze čistog ZnO raznim metodama, ZnO daje mogućnost modifikovanja raznim atomima, molekulima i jonima pri čemu se širi polje primjene ovog nanomaterijala.

3.7.1.7 Biološke metode sinteze ZnO nanočestica (*Green chemistry*)

Pored već navedenih hemijskih metoda sinteze u novije vrijeme sve se više pažnje posvećuje sintezi ZnO nanočestica biološkim metodama tj. zelenom hemijom. Ovaj način sinteze je generalno gledano ekološki ispravniji, dozvoljava direktnu kontrolu veličine i oblika sintetisanih nanočestica i pored toga, izbjegava se upotreba toksičnih i skupih organskih rastvarača [105].

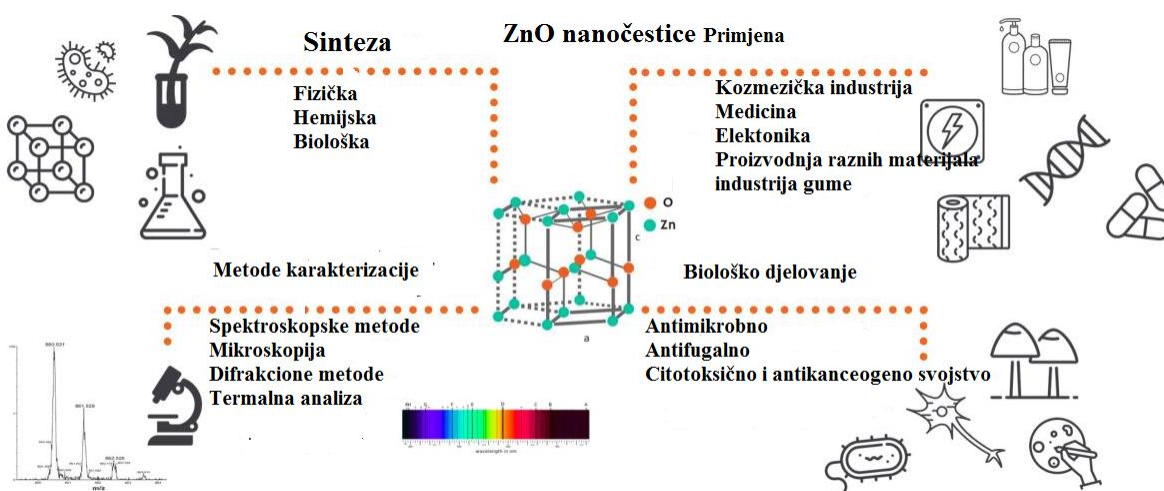
Ove metode sinteze zahtijevaju prije svega pravilan izbor odgovarajućeg organizma koji može da bude iskorišten za sintezu željenih nanočestica kao i optimizaciju uslova sinteze praćenjem pH, temperature i drugih uslova sinteze. Optimizacijom ovih uslova mogu se dobiti nanočestice odličnih karakteristika. Pored bioloških metoda nanočestice mogu biti sintetisane upotrebom raznih bakterija, kvasaca, gljiva te biljnih ekstrakata.

U slučaju biosinteze iz biljaka pretpostavlja se da su one sposobne da redukuju jon metala zahvaljujući visokom sadržaju flavonoida, terpenoida i polisaharida i da pri tom sintetišu nanočestice.

Pored toga neke biljke su sposobne da akumuliraju teške metale a potom ih oslobađaju pri izvjesnim uslovima. Postoji nekoliko različitih mehanizama tolerancije biljaka na teške metale koji uključuju vezivanje istih za ćelijske zidove, heliranje metala i aktivni transport do vakuole biljaka. Ovo svojstvo biljaka naročito je privuklo mnoge istraživače koji koristeći hiperakumulirajuće biljke sintetišu ZnO nanočestice [94]. Sinteza ZnO nanočestica do sad je uspješno obavljena upotrebom biljnih ekstrakata *Physalis alkekengi L.*, *Sedum alfredii Hance*, *Trifolium pretense*-list, *Pongamia pinnata*, *Cassia Auriculata* i *Plectranthus amboinicus*-ekstakt lista [94].

Prema Mirzaei *et al.* [106], nanočestice cink oksida su sintetisane iz ekstrakata šest različitih biljka. Ovako sintetisane nanočestice cink oksida se mogu koristiti u medicinske svrhe naročito za transport lijekova do ciljanih organa budući da ne ispoljavaju štetno djelovanje na ljudsko tkivo. Prema ovim naučnicima pored različitih biljnih kultura, izvor nanočestica cink oksida mogu da budu razne bakterije, alge, gljive i lišajevi [106].

Zelenom hemijom Matinise *et al.* [107], su takođe u svom radu sintetisali nanočestice cink oksida reda veličine od 13 do 31 nm iz ekstrakta biljke *Moringa oleiferae*. Prema ovim naučnicima nanočestice cink oksida su sintetisane spaljivanjem u struji vazduha na temperaturi iznad 500 °C XRD rezultati sintetisanih nanočestica cink oksida prikazuju da smanjenjem pritiska nastaju nanočestice manjih dimenzija do određene vrijednosti iznad koje dolazi do povećanja veličine nanočestica [107].



Slika 17. Šematski prikaz sinteze, karakterizacije i primjene ZnO nanočestica [94]

Biološke metode sinteze cink oksid nanočestica su dakle mnogo jeftinije, ekološki ispravnije i mnogo sigurnije od hemijskih metoda sinteze. Dobijaju se nanočestice heksagonalne kristalne strukture koje se odlikuju stabilnošću, uniformnošću i visokom čistoćom uzorka. Ono što ih takođe izdvaja jeste činjenica da sintetisane ZnO nanočestice posjeduju antimikrobno djelovanje na gram pozitivne i gram negativne bakterije kao i antigljivična svojstva. Ipak, za razliku od hemijskih ove metode sinteze su još uvijek nedovoljno istražene naročito u pogledu interpretacije mehanizama samih reakcija. Ovako sintetisanim nanočesticama cink oksida su

mnogim radovima dokazana antimikrobna [108-110], antifugalna [110-112] i citotoksična svojstva [112-114], te se sve više koristi u medicinske svrhe (Slika 17).

3.7.2 Načini modifikacije cink oksida

Bez obzira na široko polje primjene cink oksida, svakodnevno se istražuju novi potencijalni načini aplikacije ovog materijala pa zainteresovanost za njega ne opada u naučnim sferama. Takođe, problem sa pretjeranim ispuštanjem cink oksida otpadnim vodama gumarskih industrijskih postrojenja iziskuje pronalazak novih metoda koji će da smanje potrošnju cink oksida pri preradi gume, što bi dovelo do smanjenja globalnog problema njegovog štetnog djelovanja na vodeni svijet. Sve to, kao i svojstvo aglomeracije nanočestica ovog materijala, doveli su naučnike poslednjih godina do raznih ideja o načinima modifikacije površine ZnO nanočestica, kojima se ne pogoršavaju u osnovi fizičko-hemijska svojstva ovog materijala, već mu se u potpunosti otklanjaju ili ublažavaju neka njegova negativna svojstva. Neki od tih naučnih radova će biti navedeni u nastavku teksta.

Cao *et al.* [37], su u svom radu izvršili modifikaciju cink oksida upotrebom silikata i trimetilsiloksana (TMS). ZnO nanočestice su prvo sintetisane metodom kontrolisanog taloženja upotrebom cinksulfat heptahidrata ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), rastvora amonijum hidroksida (NH_4OH) i amonijum bikarbonata (NH_4HCO_3). Kao proizvod ove reakcije dobijen je direktni prekursor, cink karbonat hidrokسيد (ZCH) koji je potom kalcinacijom dao ZnO. Površina ovih nanočestica je potom modifikovana *in situ* upotrebom silikata i heksametildisilazana u vodi. Nakon modifikacije ZCH je ponovo kalcinisan kako bi se dobile što ljepše nanočestice. Prema Cao *et al.*, ovaj način modifikacije može da bude odlično rješenje smanjenja aglomeracije ZnO čestica. Takođe, rezultati pokazuju da modifikacijom ZnO površine neorganskom supstancom (silikatom) dolazi do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti, dok organska supstanca (heksametildisilazan) povećava kompatibilnost ZnO i organske matrice. Na ovaj način modifikovan ZnO pokazuje odličnu zaštitu protiv UV zraka [18, 37].

Pored modifikacije silikatima (Xia *et al.*, Hong *et al.*), kojima se otklanja problem aglomeracije ZnO nanočestica te samim tim smanjuje prosječna veličina čestica upotrebom različitih organskih polimera moguće je modifikovati površinu nanočestica ZnO i time poboljšati njegovu hidrofobnost. Chen *et al.*, su u svom radu na površinu ZnO nanočestica ugađivali

aminopropiltrioksisilan (APS) i dugolančanu stearinsku kiselinu koja je svojim nepolarnim lancem povećala hidrofobnost površine. Ovako dobijenim ZnO nanočesticama je smanjena prosječna veličina i otklonjen je efekat aglomeracije [38, 39].

Način ugrađivanja ZnO nanočestica u silikatnu matricu u svom radu su prikazali Ahmed *et al.* [40]. ZnO nanočestice prosječne veličine ispod 10 nm su prethodno sintetisane sol-gel metodom i potom injektovane u poroznu silikatnu strukturu. Ugrađivanje ZnO nanočestica je praćeno na različitim temperaturama (300-900°C) i eksperimentalni podaci pokazuju da je najjače izražen efekat ugrađivanja pri temperaturi od 900 °C pri čemu se javljaju razni oblici 3D-stukturalnih nanočestica [40].

Pored modifikacije organskim komponentama evidentiran je i izvjesni broj radova u kojima je modifikacija površine ZnO nanočestica odrađena upotrebom neorganskih jedinjenja. Yuan *et al.* [41], su u svom radu koristili Al₂O₃ kao modifikacioni agens. Nanočestice ZnO prosječne veličine 50-80 nm su premazane Al₂O₃ česticama i kalcinisane sat vremena na temperaturi od 400-600 °C. Dobijena je uniformna površina kod koje je debljina sloja iznosila oko 5 nm. Ovako modifikovanom ZnO prema Yuan *et al.*, poboljšanja je disperzija što je značajna osobina naročito za industriju gume [41].

Chang *et al.*, su modifikovali površinu ZnO upotrebom litijum kobalt oksida (LiCoO₂). Svojim radovom dokazali su da ovako modifikovan ZnO posjeduje povoljne elektrohemijske osobine i termičku stabilnost te se može koristiti kao katodni material za Li-jonske baterije.

Poboljšane senzorske osobine 3D- nanočestica cink oksida modifikovanih Fe₂O₃ nanočesticama prikazali su u svom radu Oleg *et al.* [42]. Senzorske osobine ovog materijala su praćene na ZnO mikrometarskih i nanometarskih veličina. Po prvi put sintetisane su 3D-nanočestice ZnO koje su modifikovane gvoždem na dva načina, dopingovanjem Fe jonima i premazivanjem površine tako dopingovanih ZnO čestica upotrebom Fe₂O₃. Rezultati su pokazali značajno poboljšanje senzorskih osobina, koje su prema ovim naučnicima prvenstveno pripisuju Fe česticama koji su apsorbovani na površini samog materijala [42].

Cink oksid se sve više koristi u solarnim ćelija, kao apsorber svjetlosti. Modifikacija površine perovskita solarne ćelije upotrebom cink oksida u cilju poboljšanja efekta apsorpcije

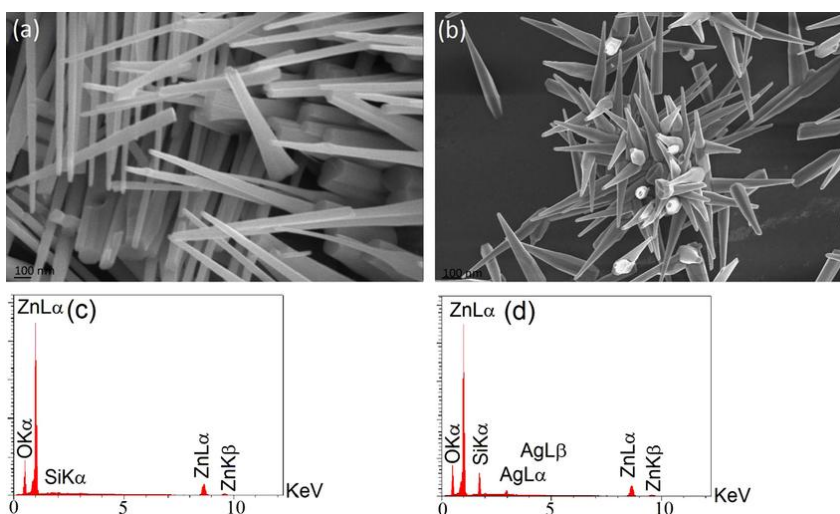
svjetlosti praćena je od strane Hana *et al.* [43]. Prema ovom radu ZnO nanoćestice se vrlo lako inkorporiraju u strukturu perovskita pri čemu se u strukturu ubacuju pokretljive hidroksilne grupe koje se pasiviziraju upotrebom HNO₃. Rezultati pokazuju efekat apsorpcije i prenosa energije od 50 % što je jako dobar rezultat gledano sa strane efikasnosti solarne ćelije [18, 43].

Pored modifikacije cink oksida organskim i neorganskim jedinjenjima moguća je modifikacija istog i samim jonima metala. Kang i Park [44] su u svom radu modifikovali površinu ZnO nanoćestica upotrebom jona srebra. ZnO NPs su sintetisane upotrebom ultrasonične aerosolne pirolize polazeći od koloidnog rastvora cink acetata i prema ovim naučnicima dobijene su nanoćestice veličine oko 12 nm. Nakon toga ZnO je dispergovan u rastvoru srebra nitrata u različitim omjerima. Kako je rastao odnos nanoćestica ZnO:Ag dolazilo je do promjene površine dobijenog materijala i veličine čestice. Kang i Park prikazuju da je na ovaj način dobijen ZnO-Ag kompozit sa prosječnom veličinom čestica od 120-250 nm i čija je površina veličine 3-6 m²/g [18, 44].

Sarma *et al.* [45], su u svom radu pratili fotokatalitičku aktivnost Ag dopingovanog ZnO koji je uzgajan na silikatnoj podlozi. Dobijeni kompozit je pokazao bolju fotokatalitičku aktivnost od čistog ZnO uzgajanog na istoj podlozi. Međutim, rezultati takođe pokazuju da sa porastom pokrivenosti površine ZnO nanoćestica srebrom fotokatalitička aktivnost opada. Dakle može se zaključiti da je modifikacija ZnO nanoćestica srebrom i određenu kritičnu vrijednost iznad koje ne dolazi do poboljšanja fotokatalitičkih moći ovog materijala [45].

Ag dopiran ZnO se koristi u biološkim i hemijskim sensorima, baktericidnim agensima, elektronici i foto-elektronskim uređajima no međutim glavno polje primjene ove vrste materijala je u medicinske svrhe budući da posjeduje izraženu bioaktivnost pa se koriste pri izadi medicinskih uređaja, zubnih kompozita, zavoja sa antibakterijskim djelovanjem i sl. Antibakterijske osobine nanoćestica srebra su poboljšane njegovim dopingovanjemna metalnim oksidima. Sharma *et al.*, pokazuju smanjenje veličine čestica sa povećanjem prisustva doping elementa što se može pripisati povećanju rastvorljivosti elementa u osnovnom materijalu. Dakle dodavanje srebra u ZnO može rezultovati različitom veličinom čestica a time se utiče i na njegovu antibakterijsku aktivnost. Važno je napomenuti da i ZnO i Ag posjeduju antibakterijsko

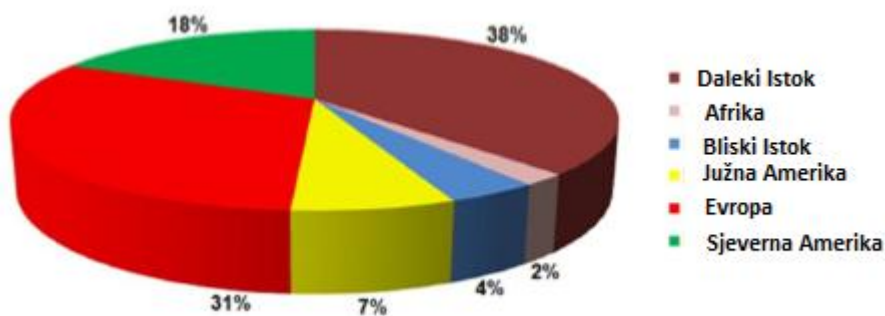
djelovanje no međutim skoro sva istraživanja pokazuju da je ovo svojstvo mnogo jače i efikasnije izraženo ukoliko se radi o Ag dopingovanom ZnO [46-50].



Slika 18. SEM slike i EDX rezultati a) nedopingovanih i b) dopingovanih ZnO nanočestica [116]

3.8 Primjena nanočestica cink oksida

Zahvaljujući njegovim različitim osobinama, kako hemijskim tako i fizičkim, cink oksid posjeduje zaista širok opseg primjene na raznim poljima industrije. Aplikacije su razne, počevši od velike potrošnje u industriji gume i keramike, preko farmacije do agrokulture pa do boja i hemikalija. Na Slici 20 prikazani su najveći svjetski potrošači cink oksida.



Slika 19. Najveći svjetski potrošači cink oksida [18]

Kao što se vidi na slici 19 jedan od najvećih potrošača ZnO je Evropa i to prvenstveno razvijene zemlje kao što su Njemačka, Velika Britanija te zemlje Skandinavije. Potrošnja potiče od raznih polja aplikacije cink od kojih su glavna:

- ❖ Industrija gume (fileri, aktivatori gumenih komponenti)
- ❖ Farmaceutska i kozmetička industrija (kreme, puderi, paste za zube, apsorberi UV zraka)
- ❖ Tekstilna industrija (apsorberi UV zraka)
- ❖ Elektronička i elektrotehnička industrija (fotoelektronički uređaji, emiteri polja, senzori, UV-laseri, solarne ćelije itd.)
- ❖ Fotokatalizatori
- ❖ Razno [18].

3.8.1 Industrija guma

Globalna, godišnja proizvodnja cink oksida iznosi oko 10^5 tona od čega najveći dio pripada industriji guma za proizvodnju različitio ukrštenih proizvoda [18]. Čista silikonska guma posjeduje veoma nisku termičku provodljivost koja se može poboljšati dodavanjem određenih punilaca koji posjeduju dobru toplotnu provodljivost kao što su metali, metalni oksidi ili neke neorganske čestice. U te svrhe obično se dodaju Al_2O_3 , MgO, Al_2N_3 , SiO_2 , ZnO i sl. Ovi metalni oksidi mogu da poboljšaju toplotnu provodljivost silikonske gume, zadržavajući visok električni otpor i time se dobija materijal koji je dobar kandidat za inženjerske materijale visokih performansi. Ono što je dobra strana ovih punilaca je što se dobra toplotna provodljivost može postići dodavanjem relativno male količine ovih nanomaterijala. ZnO se u ove svrhe dosta koristi, no međutim njegova negativna strana je efekat aglomeracije nanočestica što rezultuje formiranju nanočestica većih dimenzija u polimernoj matrici što dovodi do slabe interakcije površine nanočestice i polimera. Da bi se riješio ovaj problem primijenjene su različite tehnike površinske modifikacije nanočestica a sve u cilju poboljšanja interakcije nanočestice i polimera. U svom radu Iuan *et al.*, u cilju pripreme silikonske gume sa visokom provodljivošću prirodne i površinski modifikovane nanočestice ZnO koje posjeduju vinil silansku grupu se inkorporiraju u silikonsku gumu reakcijom hidrosilacije i to tokom sušenja materijala. U ovom radu Yuan *et al.*, [53] su prvo sintetisali sol-gel postupkom nanočestice ZnO veličine ispod 10 nm koje su potom

modifikovene dodavanjem sredstva za vezivanje silikona tzv. VTES agensa koji se uspješno inkorporirao na površini nanočestice. Ovako sintetisani nanokompoziti su pokazali bolje mehaničke osobine i veći toplotnu provodljivost od prirodnog ZnO usljed formiranja vaze sa matricom silikonske gume i samim tim bolje disperzije u toj matrici.

Cink oksid je efikasno i najčešće korišteno sredstvo za povezivanje karboksilatnih elastiomera. Može se koristiti za proizvodnju vulkanizata sa visokom zateznom čvrstoćom, otpornošću na habanje te visokom tvrdoćom i histerezisom. Međutim, postoje i nedostaci upotrebe nanočestica cink oksida u ove svhe a najveća je njegova zapaljivost, loša fleksibilnost i visok kopresivni pritisak. Da bi se spriječili ovi efekti karboksilirani nitrilni elastimeri se ukrštaju sa cink peroksidom ili cink peroksid/cink oksidnom smjesom pri čemu se vuklanizacijom ostvaruju jonske veze sa cink peroksidima a zbog dejstva peroksida između elastiomernih lanaca obarzuju se kovalentne veze. Iako se ovim postupkom poboljšavaju osobine elastiomera, sam process vulkanizacije duže traje te se iz tih razloga i dalje više koristi cink oksidne nego cink peroksidne nanočestice. Imajući u vidu činjenicu da tokom procesa ukrštavanja cink oksid reaguje sa karboksilnim grupama elastiomera, što dovodi do stvaranja karboksilnih soli, najvažniji parametric koji utiču na aktivnost cink oksida su njegova površina, veličina čestica i morfologija. Ovi faktori određuju veličinu međufaznog sloja između sredstva sa ukrštanje i elastiometrnog lanca [18].

Przibiszevska *et al.*, [54] su se u svom radu upravo bavili ispitivanjem uticaja površine, veličine čestica i morfologije (sferne i pahuljaste nanočestice) cink oksida koji se koristio za ukrštanje sa karboksiliranim nitrilnim elastiomerom. Prema njihovim rezultatima ukoliko se pri procesu vuklanizacije umjesto mikrometarskih nanočestica, koji se komercijalno koriste, koriste nanočestice cink oksida, dobija se elastiomer sa znatno boljim mehaničkih svojstvima te većom gustinom umrežanja. Ovako dobijeni proizvodi pokazuju četiri puta veću čvrstoću pri zatezanju od onih dobijenih komercijalnim putem. Na osnovu toga dolazi se do zaključka da se na ovaj način smanjuje i potrošnja cink oksida za 40 % što je veoma važno sa ekološke strane jer je cink oksid klasifikovan kao toksičan material za vodeni svijet i Evropska unija već zahtijeva smanjenje količine cink oksida u proizvodima od gume. Prema Przibiszevska *et al.*, morfologija čestica cink oksida najviše utiče na proces ukrštanja dok veličina čestica i površina nemaju znatan uticaj. Najveća aktivnost je zabilježena kod cink oksida sa površinom $24 \text{ m}^2/\text{g}$ i to kod

trodimenzionalnih čestica pahuljaste strukture. Prema njihovim rezultatima ove nanočestice posjeduju i najmanji afinitet prema aglomeraciji u elastiometru matrice te se samim tim omogućava lakše uspostavljanje interakcije cink oksida sa elastometrnom matricom [54].

Sve ovo može da rezultuje smanjenjam globalnog problema štetnog uticaja cink oksida na životnu sredinu. Predložena su tri osnovna metoda smanjenja sadržaja cink oksida u gumenim proizvodima a sastoje se u:

- ❖ zamjena najčešće korištenog cink oksida prečnika 0,1-0,9 mm i površine 4-10 m²/ g sa aktivnim ZnO nanočesticama površine do 40 m²/ g;
- ❖ modifikovanje površine ZnO karboksilnim kiselinama (kao što su stearinska kiselina, maleinska kiselina i dr.) što pokazuje odlične rezultate.
- ❖ upotrebom različitih aktivatora [55].

Budući da se najviše cink oksida upravo troši u industriji gume sva tri činioca već se uzimaju u obzir i polako primjenjuju u industrijama razvijenih zemalja.

3.8.2 Farmaceutska i kozmetička industrija

Cink oksid se dosta koristi u proizvodnji različitih vrsta farmaceutskih i kozmetičkih preparata. Ranije se koristio oralno, kao lijek za epilepsiju, a kasnije i za dijareju. Danas se obično koristi za lokalnu primjenu, u vidu masti i krema, rjeđe kao prah. ZnO posjeduje svojstvo ubrzavanja zarastanja rana te se iz tih razloga koristi u dermatološkim preparatima gdje pomaže i protiv upala i iritacije kože. U većim koncentracijama ima efekat pilinga. Takođe se koristi i u supozitorijama. Pored farmaceutske i kozmetičke upotrebe dosta se koristi i u stomatologiji, prije svega kao sastojak stomatoloških pasta, ali i za proizvodnju zubnih implanta. ZnO se takođe koristi u raznim vrstama prehrambenih proizvoda i dodataka ishrani, gde je izvor esencijalnog dijetetskog cinka. Pored navedenih polja primjene cink oksida u medicinske nemoguće je ne spomenuti možda glavnu primjenu ovog jedinjenja u kozmetičkim preparatima odnosno u kremama za sunčanje u kojima kao i TiO₂ ima ulogu zaštite UV_a i UV_b zračenja. Brojne studije su pokazale da su titanijum i cink oksid izuzetno dobri mediji u kremama za sunce budući da

apsorbuju UV zračenje, ne nadražuju kožu te se lako aprosbuju i razmazuju na površinskom sloju kože [18].

3.8.3 Tekstilna industrija

Pored gumene industrije, tekstilna industrija nudi ogroman potencijal za komercijalizaciju ZnO nanočestica. U tekstilnoj industriji velika je potreba za voodopornim materijalim i materijalima koji posjeduju mogućnost samočišćenja budući da su takvi materijali obećavajući prvenstveno za vojne potrebe, u kojima nedostaje vremena za klasično pranje odjeće, mada i za bilo koju drugu primjenu budući da je velika prednost tekstila sprečavanje pojave neželjenih mrlja na odjeći. Pored ove uloge u mnoge svrhe je potrebno koristiti odjeću koja ima svojstvo zaštite od UV zračenja. Mnogi naučnici širom svijeta se bave ispitivanjem samočišćenja, voodopornosti i UV-blokiranju tekstila [56-60]. Na osnovu mnogih istraživanja nanostrukturni cink oksid u ove svrhe daje mnogo bolje rezultate od komercijalnog cink oksida i to naročito kao UV blokatori. Iz tih razloga nanostrukturni ZnO je postao veoma poželjan UV-blokator i već se proizvode razni tekstili koji posjeduju presvlake koje se sastoje od ZnO nanočestica.

Ates *et al.* [61], su u svom radu ispitivali efekte samočišćenja, superhidrofobičnosti i blokiranja UV zraka nanostrukturnih ZnO presvlaka na pamučnoj tkanini. Nanočestice su prethodno sintetisane hidrotermalnim metodom a potom modifikovane sa stearinskom kiselinom kako bi se dobio kontaktni ugao vode od 150°, pri čemu se ispoljava superhidrofobna priroda nanočestica, za koju je utvrđeno da je stabilna do četiri pranja. Takođe je ispitano i svojstvo zaštite od UV zraka tretirane pamučne tkanine i primjećeno je značajno smanjenje prenosa UV zraka. Pored ovoga Ates *et al.*, su proučavali i efekat samočišćenja paćen degradacijom metilen plavog pod UV zračenjem. Rezultati pokazuju da nanocijevi ZnO mogu poslužiti kao idealni multifunkcionalni tekstilni premaz [18, 61].

3.8.4 Elektronička i elektrotehnička industrija

Cink oksid je poluprovodnički materijal koji ima niz aplikacija u elektronici i elektrotehnologiji [16-22]. Ovo svojstvo potiče zahvaljujući širokom energetsom procjepu (3,37 eV) i visokoj vrijednosti energije veze (60 meV) na sobnoj temepraturi. Iz tih razloga može da bude upotrijebljen u fotoelektronskim uređajima, elektonskoj opremi, u uređajuma koji emituju

površinske akustične talase, zatim u emiterma polja, u sensorima, UV-laserima, kao i u solarnim ćelijama. ZnO takođe pokazuje fenomen luminiscencije i to uglavnom fotoluminiscencije (emisija svjetlosti usljed izlaganja elektromagnetnom zračenju) te se iz tih razloga koristi u FED tehnologiji odnosno pri izradi televizora. Ovi uređaji su se pokazali bolji od kovencionalnih materijala sumpora i fosfora koji pokazuju svojstvo fosforencije, je su otporniji na UV zrake i imaju veću električnu provodljivost. Fotoluminescentna svojstva cink-oksida zavise od veličine kristala jedinjenja, defekata u kristalnoj strukturi, ali i temperature [18].

Iako je cink oksid poluprovodnički materijal, tanke folije izrađene od tog materijala pokazuju visoku provodljivost i odličnu permeabilnost vidljivog zračenja. Na osnovu te karakteristike ZnO se može koristiti za proizvodnju polupropustljivih svjetlostnih elektroda u solarnim baterijama. Cink oksid se takođe koristi i u gasnim sensorima. To je stabilan material čija se slaba selektivnost za određene gasove može poboljšati dodavanjem drugim elemenata. ZnO je postojan na relativno visokim temperaturama (400-500 °C), ali se ta osobina kod nanostrukturnog ZnO smanjuje na oko 300 °C. Osjetljivost ovakvih uređaja zavisi od poroznosti i veličine čestica materijala pri čemu osjetljivost raste pri smanjenju veličine čestica ZnO. ZnO u gasnim sensorima se najčešće koristi za detekciju CO i CO₂ i to naročito u rudnicima i raznim alarmima. Pored detekcije ovih gasova, osjetljiv je i na prisustvo H₂, SF₆, C₄H₁₀ i C₂H₅OH. Cink oksid koji se koristi u proizvodnji gasnih senzora dobija se raznim metodama (depozicija hemijskih para, aerosolna piroliza ili oksidacija metalnog cinka) pri čemu je važno kontrolisati temperaturu procesa, jer to određuje finalno svojstvo proizvoda. Jedna od najvažnijih primena cink-oksida u elektronici je u proizvodnji varistora. Variostori su vrsta otpornika koji zavise od napona na način da se njihov otpor se smanjuje kada se napon povećava. U slučaju prevelikog povećanja napona, njihov otpor dramatično opada. Iz tih razloga se koriste, između ostalog, pri zaštiti od udara groma ili za zaštitu visokonaponskih dalekovoda te razne električne opreme. Materijali koji se koriste u ove svrhe moraju da budu veoma kompaktni, jer samo takvi materijali garantuju stabilnost elemenata koje izgrađuju [62-64].

3.8.5 ZnO kao fotokatalizator

Fotokatalitička sposobnost ZnO je poslednjih godina intezivno istraživana kroz brojne naučne radove. Pri fotokatalizi se proizvode parovi elektron-šupljina usljed oksidacionih ili

redukcionih reakcija koje se odvijaju na površini katalizatora. U prisustvu fotokatalizatora, organski zagađivač se može direktno oksidovati usljed fotogenerisane šupljine ili pak indirektno putem reakcije sa reaktivnim kiseoničnim vrstama kao npr. sa hidroksilnim radikalom, nastalim u rastvoru. Najčešće korišteni fotokatalizatori su TiO_2 i ZnO . TiO_2 pokazuje fotokatalitičku aktivnost unutar UV dijela spektra. ZnO pokazuje slično kao i TiO_2 ali sa mnogo efikasnijom fotokatalitičkom moći no međutim, manje je stabilan i manje osjetljiv na fotokoroziju. Bolja stabilnost ZnO se postiže upotrebom nanočestica ZnO iz razloga što kao takav posjeduje bolju kristaličnost i manje strukturne defekte [65]. Fotokatalitička aktivnost ZnO se može i direktno poboljšati i proširiti i na vidljivi dio spektra dodavanjem drugih elemenata. Fotokatalitične osobine cink oksida i titanijum oksida u svom radu prikazali su Guo *et al.* [66]. ZnO je sintetisan metodom iz rastvora. Uzorak je prebačen u posudu i dodan mu je rastvor metiloranža (pH 6,7). Rastvor je potom izložen djelovanju Sunčeve svjetlosti a uzorcima je u različitim vremenskim intervalima mjerena apsorpcija upotrebom UV-Vis spektrofotometra. Eksperiment je pokazao da ZnO nanoštapići imaju sličnu i poboljšanu fotokatalitičku osobinu u poređenju sa nanočesticama TiO_2 . Međutim, premazivanje površine ZnO slojem TiO_2 uzrokuje pogoršanje fotokatalitičnog svojstva usljed defekta kristalne strukture [18, 66].

3.8.6 Ostala polja primjene ZnO nanočestica

Pored već navedenih cink oksid posjeduje širok diapazam mogućih aplikacija. Tako se recimo ZnO koristi pri proizvodnji betona kojem dodavanje cink oksida ubrzava vrijeme procesa nastanka te poboljšava otpornost betona na dejstvo vode. Takođe, dodavanje ZnO *Portland* cementu usporava očvrćavanje i kaljenje ali takođe poboljšava bjelinu i konačnu čvrstinu [18].

Cink oksid reaguje sa silikatima (npr., Na-silikatima) pri čemu nastaju cink silikati koji su vodootporni te se koriste kao veziva u bojama. ZnO je našao svoju primjenu i pri proizvodnji metanola gdje zajedno sa Cu i Al_2O_3 ima ulogu katalizatora. Cink oksid se takođe, koristi i u štamparskoj industriji za proizvodnju tipografskih mastila. Dodavanjem ZnO mastilima dobija se veća snaga prekrivenosti, čistija nijansa boja te visoka izdržljivost i otpornost zatamljen a. [18].

Dodaje se i mnogim prehrambenim proizvodima gdje se ZnO koristi kao izvor cinka, esencijalnog nutrijenta. Zahvaljujući posebnim hemijskim i antifungalnim osobinama, oksid cinka i njegovi derivati se takođe koriste u proizvodnji i pakiranju proizvoda od mesa (npr. mesa

i ribe) i proizvoda od povrća (npr. kukuruza šećerca i graška). Kao što je već rečeno, ZnO i njegovi derivati suzbijaju razvoj gljiva i plesni. Cink oksid se dodaje fungicidima kako bi se poboljšala njihova efikasnost [18]. Cink oksid se takođe koristi često kao aditiv za životinjsku hranu, jer poboljšava pravilan rast i razvoj životinja. Takođe se koristi i kao vještačko đubrivo [67].

U kriminologiji, cink oksid se koristi u mehaničkoj analizi otiska prsta. Pored toga on je takođe sastojak filtera cigareta, jer selektivno uklanja određene komponente iz duvanskog dima. Filteri su napravljeni od uglja impregniranog ZnO i Fe₂O₃, koji uklanjaju značajne količine HCN-a i H₂S-a iz duvanskog dima bez stvaranja mirisa. Takođe selektivno, uklanja sumpor i njegova jedinjenja iz različitih tečnosti i gasova, naročito iz industrijskih otpadnih gasova. ZnO i njegovi derivati se takođe koriste kao dodatak automobilskim mazivima, smanjujući potrošnju i koroziju kiseonikom.

Pošto je jedinjenje netoksično, jeftino i hemijski stabilno u vazduhu, ZnO nanočestice mogu se koristiti za stvaranje novih, ekološki prihvatljivih supstanci za označavanje ćelija [68]. Napreci u elektrohemijskom biosenzovanju zasnovani na širokom spektru različitih nanostrukturnih obilka ZnO privukli su veliko interesovanje za povećanju aplikaciju ovih biosenzora zbog njihovih značajnih osobina kao što su netoksičnost, bio-sigurnost, odlična biološka kompatibilnost, brzina prenosa elektrona, poboljšane analitičke performanse, povećana osetljivost, jednostavna proizvodnja i niski troškovi [68]. Osim toga, ZnO ima visokoelektričnu tačku (IEP) od oko 9,5, od koje se može očekivati da obezbijedi pozitivno naelektrisanu podlogu za imobilizaciju nisko-IEP proteina ili enzima kao što je urinaza (IEP ~ 4,6) pri fiziološkom pH od 7,4. ZnO je u osnovi jonsko jedinjenja (60%), te se polako rastvara pri biološkim pH vrednostima u organizmu. Pored pomenutih aplikacija značajno je pomenuti i antibakterijsko svojstvo nanočestica cinka koje je dosta puta istraženo i dokazano. U novije vrijeme radi poboljšanja antibakteriskog djelovanja česticama cink oksida se dodaju metali ili metalni oksidi. U te svrhe cink oksidni nanoprah se obično dopinguje nanočesticama srebra, zlata ili bakra [46-50].

4 EKSPERIMENTALNI DIO

4.1 Materijal i metode

Metode sinteze su sprovedene u Laboratoriji Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Banjoj Luci. Da bi se sintetisali uzorci nedopingovanih i dopingovanih nanočestica cink oksida korištene su sljedeće metode sinteze:

❖ *Solvent free*

❖ Sol-gel

Za sintezu nanočestica cink oksida kroz obe metode upotrijebljene su sljedeće hemikalije:

❖ Cink nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$ Sygma Aldrich),

❖ Cink acetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$ Sygma Aldrich),

❖ Metanol (Merck).

❖ Glicerol (Merck).

❖ Etanol (Merck).

❖ Natrijum hidroksid ($\geq 97\%$ Sygma Aldrich)

Sintetisani uzorci su okarakterisani upotrebom sljedećih metoda karakterizacije:

1. FTIR spektroskopija (*Bruker Tensor FTIR spektrofotometar*, oblast snimanja 400-4000 cm^{-1})
2. UV –Vis spektroskopija (*Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS spektrofotometar*, oblast snimanja 200-700 nm)
3. DRS spektroskopija (*Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS spektrofotometar*, oblast snimanja 200-700 nm)

4. Difuziono-refleksiona strukturna analiza (XRD *Philips PW-1050 automatski difraktometar sa CuK α zracima*, $\lambda = 1.5148 \text{ \AA}$)
5. Skenirajuća elektronska mikroskopija + EDX (*SEM – JEOL JSM-6390 LV*)

4.1.1 Metode sinteze uzoraka

Prilikom ispitivanja svojstava nekog nanomaterijala istraživački rad se obično odvija prema šemi: sinteza \rightarrow karakterizacija \rightarrow primjena. Kroz teorijski dio rada već su predstavljene najčešće metode sinteze nanočestica cink oksida. U ovom master radu korištene su dvije metode sinteze:

1. *solvent free*
2. sol-gel

Prema literaturnim podacim, sol-gel metoda je najčešća hemijska metoda sinteze ZnO nanočestica koja daje odlične rezultate, naročito u pogledu sinteze nanočestica koje posjeduju dobre optičke osobine. Pored toga, sol-gel je sigurna metoda sinteze nanočestica budući da se njome dobijaju uzorci velike homogenosti i uniformnosti. Sa druge strane, *solvent free* je novija metoda sinteze. Prednost ove metode u odnosu na ostale je njena jednostavnost, brza sinteza, mala potrošnja hemikalija, izbjegavanje upotrebe štetnih organskih rastvarača te samim tim metoda je ekološki prihvatljivija i ekonomičnija u odnosu na ostale. Cilj ovog rada je da se uporede ove dvije metode kroz sintezu ZnO i srebro dopingovanih ZnO nanočestica. Postupci sinteze biće objašnjeni u nastavku.

4.1.1.1 Sinteza ZnO nanočestica *solvent free* metodom

Sinteza cink oksid i srebro dopingovanih cink oksid nanočestica *solvent free* metodom rađena je uz upotrebu minimalne količine glicerola kao disperznog sredstva. Da bi se utvrdila optimalna količina glicerola koja je potrebna za sintezu nanočestica napravljena je serija od 5 uzoraka koji su se međusobno razlikovali prema količini dodanog glicerola (Tabela 1).

Tabela 1. Uzorci za sintezu nedopingovanih ZnO nanočestica

Uzorak	m (Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O) /g	V(Glycerol)/mL
1	6.50	0.033
2	6.50	0.066
3	6.50	0.099
4	6.50	0.132
5	6.50	0.165

6.50 g cink nitrata se miješa u avanu uz dodatak glicerola (35, 70, 100, 130 i 150 µL) pola sata i nakon toga se kalciniše 3 h na temperaturi od 300 °C. Početna temperatura kalcinacije od 50 °C je postepeno podizana (oko 3°C po minuti) do 300 °C kako bi se spriječili eventualni gubici uzorka. Postupak sinteze se može predstaviti kroz sljedeće reakcije:



Kao što se vidi na osnovu navedenih reakcija, na nižim temperaturama cink nitrat se prvo transformiše u cink peroksid koji se dalje na višim temperaturama prevodi u cink oksid.

Glicerol pri ovoj sintezi ima dvostruku ulogu, prva je disperznija uzorka a duga sprečavanje efekta aglomeracije uzorka. Kao proizvod reakcije dobijeni su nanoprahovi cink oksida koji su se međusobno razlikovali po boji (Slika 15). Boja se mijenjala od žute kod uzorka sa minimalnom zapreminom dodanog glicerola (35 µL), do bijele kod (150 i 165 µL glicerola)

Dopingovanje ZnO nanočestica srebrom

Dobijeni nanoprah se potom disperguje u 10 mL dejonizovane vode i miješa na magnetnoj mješalici 2 h. Zatim se rastvoru doda 0.014g AgNO₃ i rastvor miješa naredna 4 sata. Ovim postupkom je odrađeno dopingovanje nanopraha srebrom. Uzorak se potom suši 5h na 70 °C,

potom ponovo kalciniše na 300 °C 3h. Dobijeni smeđi prahovi (Slika 16) se dalje karakterišu različitim metodama.

4.1.1.2 Sinteza ZnO i Ag/ZnO nanočestica sol-gel metodom

Pored *solvent free* metode uzorci su sintetisani i kroz dva različita postupka sol-gel metode (Sol-gel-M i Sol-gel-E). S tim da su sol-gel-M postupkom sintetisane prvo nanočestice cink oksida koje su potom dopingovane dok su sol-gel-E metodom direktno sintetisane srebro dopingovane ZnO nanočestice.

Sinteza ZnO nanočestica sol-gel-M metodom

Kao prekursori za sintezu nanočestica cink oksida korišteni su cink-acetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$ Sygma Aldrich), i metanol (Merck).

Uzorci su pripremljeni rastvaranjem 4.00 g cink acetata u 48 mL metanola. Rastvor je miješan 10 minuta na magnetnoj mješalici (1000 ob/min) i nakon toga geliran na 80 °C, sat vremena uz konstantno miješanje nakon čega je formiran bijeli prah koji je sušen 5 h na 70 °C a potom kalcinisan 3 h na 300 °C uz postepeno povećanje temperature (3°C po minuti). Dobijeni proizvod, koji predstavlja nedopingovan ZnO je potom usitnjen u avanu do finog praha i nakon toga dopingovan srebrom.

Dopingovanje ZnO nanočestica srebrom

Dobijeni uzorak ZnO nanočestica se potom dopinguje srebrom prema istoj proceduri kao kod *solvent free* metode.

Sinteza ZnO nanočestica sol-gel-E metodom

Prekursori za sintezu ZnO nanočestica prema drugom sol-gel postupku bili su cink-acetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$ Sygma Aldrich), etanol (Merck), natrijum-hidroksid (Sygma Aldrich) i dejonizovana voda.

Za pipremu sola 2.00 g cink acetata se rastvori u 15 mL dejonizovane vode (rastvor A). Rastvor B predstavlja 8.00 g NaOH rastvorenih u 10 mL dejonizovane vode. Rastvor B se dodaje

kap po kap u rastvor A 5 minuta usljed čega dolazi prvo do prelaza sola u gel (pri malo zapremini dodanog NaOH) a nakon toga ponovo postaje bistar rastvor. Nakon toga rastvoru se kap po kap dodaje 100 mL etanola usljed čega se izdvaja talog cink oksida (rastvor C). Nakon dodanog etanola rastvoru C se dodaje 0.014 g AgNO_3 i rastvor se snažno miješa 2 h na magnetnoj mješalici (1500ob/min). Rastvor postepeno mijenja boju iz bijele ka srebrno sivoj usljed ugradjivanja srebra u strukturu cink oksida (Slika 17 b.). Svi dobijeni uzorci su dalje karakterisani kroz pet različitih metoda karakterizacije koje će takođe biti opisane u nastavku.

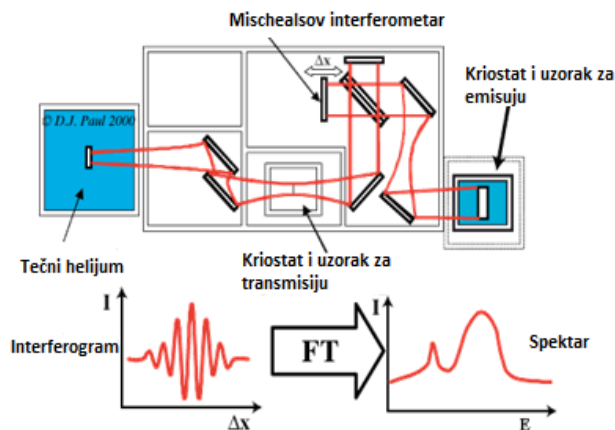
4.1.2 Metode karakterizacije uzoraka

Prilikom laboratorijske sinteze kompozita ili nekog nanomaterijala veoma je važno tačno definisati njegovu strukturu. U te svrhe mora se pristupiti pogodnoj metodi karakterizacije. Metoda karakterizacije ima veoma mnogo i najčešće izbor metode zavisi prije svega od prirode samoga materijala. Metode karakterizacije mogu da budu kvalitativne, gdje se najčešće slikovito prikazuje struktura površine materijala, ili kvantitativne koje nam pružaju mogućnost određivanja relativne koncentracije atoma koji sačinjavaju dati materijal. Osjetljivost kvantitativnih metoda je do te mjere uznapredovala da je danas moguće mjeriti koncentraciju nečistoća u uzorku u ppm-ovima [72].

Metode karakterizacije koje su korištene u ovom radu su: difrakciona (XRD), površinska (SEM), te sepkroskopske metode (FTIR, UV-Vis i UV-Vis difrakciona spektrofotometrija).

4.1.2.1 Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR)

Infracrvena spektroskopija se primenjuje za analizu funkcionalnih grupa i struktura različitih materijala u elektromagnetnom spektru koji obuhvata talasne brojeve između 4000 i 400 cm^{-1} . Zasniva se na apsorpciji specifičnih frekvencija karakterističnih za svaki molekul, odnosno njegovu strukturu, koja se registruje u vidu vibracionih traka koji čine infracrveni spektar nekog jedinjenja. Obično se posmatra apsorpcija u zavisnosti o talasnoj dužini. Vrijednosti talasnih brojeva dobijenih pikova



Slika 20. Šematski prikaz FTIR-a [30]

odgovaraju određenim funkcionalnim grupama koje se identifikuju na osnovu tabličnih podataka [75]. Kod "Fouriertransform" spektrometara, sve frekvencije se mjere istovremeno i dobijeni interferogram se računarski obrađuje da bi se dobilo traženo frekventno područje. U FTIR-u se uz pomoć električnog računara sjedinjuju dvije veoma stare i poznate metode: Interferometrija (Michaelesov interferometar), Fourier-ova transformacija (Fourierova matematička operacija)

Michaelesov interferometar ima fatički istu ulogu kao i klasični IR instrumenti koji mjere talasnu dužinu monohromatske svjetlosti. Kao što se vidi na slici, zrak iz svjetlosnog izvora stiže do specijalnog ogledala koje propušta 50 % zračenja u pravcu nepokretnog ogledala a ostatak reflektuje ka pokretnom ogledalu. Oba zraka se po reflektovanju od ogledala sjedinjuju i istoj tački gdje dolazi do njihove interferencije. Interferisana svjetlost prolazi kroz uzorak, zatim stiže do detektora. Dužina putanje zraka reflektovanog od ogledala je konstantna (a). Istovremeno pošto ogledalo i neprekidno osciluje između dva granična položaja ($a + d$ i $a - d/2$) to se dužina zraka refletovanog od njega mijenja između $a+d$ i $a-d$. U slučaju monohromatske svjetlosti frekvencije γ , postojala bi jednostavna konusna zavisnost između inteziteta interferisanog zračenja i promjenljive veličine x , koja predstavlja razliku putanja ova dva zraka ($x = \pm d$)

$$I(x) = I_{\gamma} \cos 2\pi x \quad (13)$$

$I(x)$ - intezitet interferisanog zraka

$I(\gamma)$ - intezitet zraka frekvencije γ , koji emituje izvor

Fouier-ova transformacija interferograma (pomoću računara) direktno daje intezitet zračenja (propuštenog kroz uzorak) u zavisnosti od frekvencije. Prednost FT instrumenta nad klasičnim su:

- ❖ Brže snimanje spektra (od svega par sekundi pa do nekoliko minuta).
- ❖ Veća osjetljivost (osjetljivost je reda veličine 10^{-9} , snimanje u tragovima uzorka, uzorci malih dimenzija reda veličine do nekoliko desetina μm u prečniku).
- ❖ Mogućnost ponavljanja interferograma.
- ❖ Veća preciznost frekvencija i znatno bolje razlaganje.
- ❖ Naknadna popravka spektra.
- ❖ Mogućnost poređenja spektara sa spektrima iz biblioteke računara [76].

Infracrvena spektroskopija se koristi u kvalitativnoj analizi za identifikaciju funkcionalnih grupa supstance, za strukturalna određivanja, a rjeđe u kvantitativnoj analizi. Neorganska jedinjenja imaju relativno siromašan FTIR spektar, njihova indentifikacija se vrši na osnovu poređenja eksperimentalnog spektra nepoznatog jedinjenja sa spektrima poznatih jedinjenja iste klase ili na osnovu korelacionih tabela. Infracrvena spektroskopija ne spada u osjetljive kvantitativne analize. Ona omogućava određivanje sadržaja primjese iznad 1%. Kvantitativna FTIR analiza se svodi na merenju intenziteta odabranog apsorpcionog maksimuma jedinjenja tj. njegove visine, mada se tačniji rezultati dobijaju merenjem površine. Pored toga što služi za identifikaciju glavnih funkcionalnih grupa u uzorku, FT-IR analiza se često koristi za detekciju tragova nečestića [75-76].

4.1.2.2 UV-Vis spektroskopija

UV/Vis je spektroskopija obuhvata proučavanje apsorpcije elektromagnetnog zračenja u oblasti između 200-800 nm. Kako veliki broj jedinjenja ne apsorbuje u ovom dijelu spektra, ima daleko manju primjenu za strukturalna određivanja i mahom se koristi kao komplementarna

metoda za identifikaciju dijelova molekula koji apsorbuju u navedenoj oblasti – takozvanih hromofora. To je metoda karakterizacije materijala koja se zasniva na svojstvu uzorka nekog materija da apsorbuje ili propušta svjetlost određene talasne dužine [76]. Uređaji koji mjere te promjene nazivaju se UV/VIS spektrofotometri. Intezitet apsorpcije zračenja definisan je Lambert- Beerovim zakonom:

$$A = \varepsilon \times c \times d \quad (14)$$

gdje je A ($\log I_0/I$)- apsorbanca, tačnije optička gustina; ε - molarna apsorptivnost; c - koncentracija uzorka; d - dužina putanje zraka kroz uzorak (cm);

Spektrofotometrijski se mogu pratiti efekti aglomeracije nanočestica, snimanjem spektara u različitim vremenskim intervalima. Isto tako, spektrofotometrijski se može ispitati fotokatalitička moć nekog materijala, praćenjem raspada npr. bromfenol plavog nakon dodatka nanočestica, u različitim vremenskim intervalima.

UV-Vis spektroskopija se može koristiti i za određivanje provodničkih moći nanomaterijala na osnovu praćenja vrijednosti maksimuma apsorpcije (λ_{\max}). Na osnovu maksimuma apsorpcije (λ_{\max}) moguće je direktno izračunati vrijednost energetskog procjepa ($E_{\text{band gap}}$) prema jednačini:

$$E = \frac{h \times c}{\lambda_{\max}} \text{ (eV)} \quad (15)$$

gdje su: h - Plankova konstanta, c - brzina svjetlosti. Literaturni podaci pokazuju dobre rezultate pri upotrebi ove jednačine za određivanje vijednosti energetskog procjepa. No međutim, tačniji rezultati se dobijaju upotrebom dufuziono-refleksione analize.

4.1.2.3 Difuziono-refleksiona spektroskopija

Difuziono-refleksiona spektroskopija (DRS) je alternativna metoda apsorpcionoj spektroskopiji za dobijanje spektara jedinjenja u čvrstom stanju, naročito prahova. Idealna je za snimanje uzoraka na talasnim dužinama približno IC spektru (NIR) i u IC spektru, naročito na talasnim dužinama u sredini spektra (mid-IR).

Prilikom interakcije elektromagnetnog zračenja sa nekom supstancom, pored apsorbovanog i propuštenog dijela upadnog zračenja, javlja se i reflektovani dio (I_R), koji u odnosu na upadni dio definiše reflektancu (R):

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (16)$$

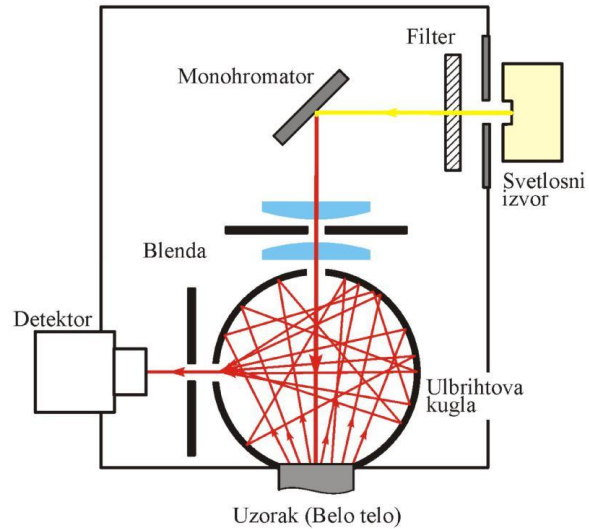
Svaka realna refleksija predstavlja kombinaciju dva ekstremna slučaja:

1. Ogledalska – regularna refleksija,
2. Difuziona refleksija.

Ogledalska – regularna refleksija nastaje na glatkoj površini i ugao refleksije je jedna upadnom uglu, te je data je izrazom:

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2 y^2}{(n+1)^2 + n^2 y^2} \quad (17)$$

Difuziona refleksija je proces koji se karakteriše izotropnom raspodjelom reflektovanog zračenja i javlja se u čistoj formi pri uslovu da je veličina djelića sredine uzorka reda talasne dužine upadnog zračenja. U ovom procesu izotropna raspodjela rezultuje iz višestrukog odbijanja i apsorpcije na gusto pakovanim česticama dovoljno debelog sloja [77].



Slika 21. Šema difuziono-refleksionog spektrofotometra [77]

Teorijski pristup i rješenje problema difuziono refleksione spektroskopije ne postoji, ali postoji funkcija pomoću koje se dolazi do najboljih rezultata koji povezuju osobine materijala sa dobijenim difuziono-refleksionim spektrima. To je Kubelka-Munk funkcija, na bazi čijih se pretpostavki dobija izraz koji povezuje reflektancu (R), apsorpcioni koeficijent (k) i koeficijent rasijanja (s) sredine:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (18)$$

Pretpostavke Kubelka-Munk funkcije su sljedeće:

- ❖ Dominacija difuzione refleksije nad regularnom, a to se postiže usitnjavanjem uzorka ili miješanjem sa bijelim tijelom,
- ❖ Odsustvo transparentije, što se postiže dovoljno velikom debljinom sloja, koja bi trebalo u prosjeku da iznosi 1-2 mm,
- ❖ Ravna površina uzorka, ali bez sjaja.

Refleksioni spektri se određuju relativnom metodom, u odnosu sa supstance koje se smatraju standardima, kao što su MgO, BaSO₄, ili u novije vrijeme različite vrste teflona [78].

Metoda refleksione spektroskopije se koristi za određivanje poluprovodničkih osobina materijala, tako što se iz difuziono-refleksionih spektara može odrediti energija optičkog procjepa (E_g) između valente i provodne trake, iz sljedeće relacije:

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (19)$$

gdje je α linearni apsorpcioni koeficijent materijala, $h\nu$ energija fotona, a C_1 konstanta proporcionalnosti. Što je energetski procjep manji, materijal ima bolje poluprovodničke osobine [79]. Na osnovu svega već navedenog zaključujemo da UV/VIS spektroskopija daje podatke jedino o stabilnosti i postojanosti nanočestica no međutim ona ne može biti jedina metoda karakterizacije budući da daje samo okvirne podatke, dok u kombinaciji sa rendgenskom difrakcijom može skoro odlično da okarakteriše nanočestice.

4.1.2.4 Rendgenska strukturna analiza (XRD)

Rendgenska analiza je metoda za identifikaciju minerala i mineralošskog sastava materijala i ona može biti i kvalitativna i kvantitativna. Zasnovana je na Bregovom zakonu:

$$n\lambda=2d \sin \theta, \quad (20)$$

gdje je λ -talasna dužina upotrebljenih X-zraka, d -rastojanje između ravni kristala, θ -ugao difrakcije.

Pored toga, može se odrediti vrste kristalne rešetke, prisustvo pojedinih faza u sistemu, deformacija kristalne rešetke, veličine kristala, itd. Uzorci za rendgensku difrakcionu analizu većinom su praškasti polikristali, koji se sastoje od velikog broja sitnih kristala bez posebne međusobne orijentacije. Rendgenska analiza se zasniva na dvjema osobinama rendgenskih zraka: moći prodiranja kroz kristalnu rešetku i sposobnosti difrakcije od strukturnih jedinica kristala (atomi, joni, molekuli). Rendgenske zrake su po prirodi elektromagnetni talasi, talasnih dužina oko 10^{-10} nm. Ukoliko se neki uzorak kristalne supstance izloži dejstvu rendgenskih zraka dolazi do međusobne interakcije zraka sa elektronima. Pri tom dolazi do sudara talasa za elektronima, talas predaje energiju elektronima, elektroni prelaze u pobuđeno stanje (vibriraju), i pri tome elektroni postaju novi izvor elektromagnetnih talasa iste talasne dužine i frekvencije kao i upadni zraci. Odnosno, dolazi do rasijanja prvobitnih zraka. Broj rasijanih zraka zavisi od broja elektrona u atomima kristala. Treba napomenuti, da ovde ne govorimo o rasijanju jednog atoma već čitavog niza atoma koji su rapoređeni pravilno unutar kristalne strukture minerala.

Rendgenski difraktometri se sastoje od:

- ❖ rendgenske cijevi,
- ❖ nosioca uzorka
- ❖ rendgenskog detektora.

Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi. U njoj se elektroni sa katode ubrzavaju velikom razlikom potencijala (20-



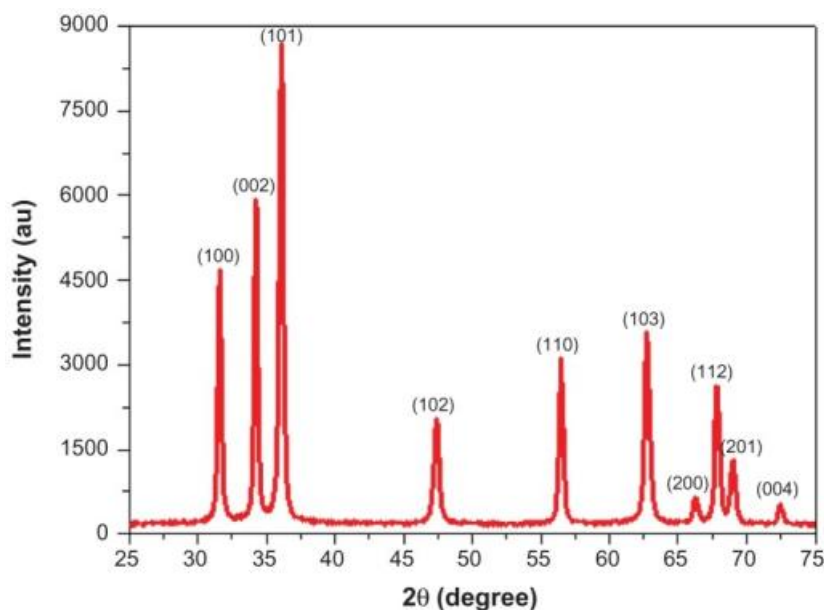
Slika 22. Priprema uzorka za XRD analizu [80]

60 kV) i udaraju u anodu ili protukatodu. Kako se najveći dio energije elektrona (99 %) prilikom udara u anodu gubi u toplotu, anodu je potrebno stalno hladiti vodom. Brzi elektroni prilikom sudara izbijaju elektrone iz atoma anode, koji povratkom u ravnotežno stanje oslobađaju višak energije u vidu rendgenskog zračenja. Tako nastaje diskontinuirani (linijski) spektar rendgenskog zračenja, a talasna dužina linija spektra zavisi od energije oslobođene skokom elektrona u ravnotežno stanje. Linije rendgenskog spektra označavaju se prema ljuskama u koje se elektroni vraćaju. Tako elektroni koji u K ljusku skaču iz L ljuske oslobađaju K_{α} zračenje, oni iz M ljuske K_{β} zračenje, itd. Kako L ljuska ima nekoliko različitih energetskih podnivoa, dolazi do cijepanja K_{α} linije u $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ liniju, male razlike talasnih dužina [80].

Linijski spektar karakterističan je za materijal od kojeg je izrađena anoda, tj. spektri različitih materijala međusobno se razlikuju. Kočenjem brzih elektrona u elektronskom omotaču atoma anode nastaje pak kontinuirani ("bijeli") rentgenski spektar. Intenzitet kontinuiranog spektra zavisi o materijalu anode, dok raspodjela talasnih dužina zavisi od razlike potencijala, tj. brzini elektrona. Što je atomski broj materijala anode veći, to je jači intenzitet kontinuiranog spektra. Stoga se za izradu anode koriste srednje teški metali, jer laki metali daju K_{α} zračenje prevelike talasne dužine, dok se kod teških metala K_{α} linija gubi u intenzitetu kontinuiranog spektra. Za kvalitetnu analizu većinom je potrebno monohromatsko rentgensko zračenje tačno određene talasne dužine, i obično se radi sa K_{α} zračenjem. Bakar je najčešći ciljani materijal za monokristalno difrakciju, sa CuK_{α} zračenjem = 1.5418Å. Ovi rendgenski zraci se kulumiraju i usmjeravaju na uzorak. Kako se uzorak i detektor rotiraju, snima se intenzitet reflektovanih rendgenskih zraka.

Polikristalični praškasti uzorci u današnje vrijeme se većinom analiziraju instrumentom difraktometrom. Uzorak se rotira goniometrom čime se mijenja upadni ugao zračenja, tj. difrakcioni ugao, θ . Intenzitet defraktovanog zračenja mjeri se detektorom, brojačem koji radi na principu jonizacijske komore. Dobijeni električni signal se pojačava i šalje na pisac odnosno računar, čime nastaje difraktogram, grafički prikaz zavisnosti intenziteta difrakcionog zračenja o uglu difrakcije (Slika 23) . Instrument bilježi ugao zakretanja brojača, koji je jednak 2θ . Svaki kristalični materijal ima svojstveni difraktogram: položaji difrakcijskih maksimuma zavise o geometriji kristalne ćelije, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj. Difrakcionom

analizom mogu se dobiti kvantitativni podaci poređenjem rezultata sa „bibliotekom rezultata“ kojih sada ima preko 20000, kao i kvalitativno određivanje primjesa i nečistoća u uzorku [80].



Slika 23. Difraktogram ZnO nanočestica [117]

Prednosti XRD-a

- ❖ Snažna i brza (<20 min) tehnika za identifikaciju nepoznatog mineralnog materijala
- ❖ Pouzdana metoda (u većini slučajeva, daje nedvosmislen rezultat)
- ❖ Brza i laka priprema uzorka za analizu
- ❖ Široko dostupna metoda
- ❖ Jednostavna interpretacija rezultata

Nedostaci XRD-a

- ❖ Metoda daje pouzdane rezultate jedino ako se radi o homogenom jednofaznom materijalu
- ❖ Za interpretaciju rezultata potrebno je imati pristup biblioteci podataka (d-razmaci, Millerovi indeksi)
- ❖ Za analizu je potreban minimum 1.00 g uzorka koji mora da bude u formi praha
- ❖ Za mješovite materijale granica detekcije je ~ 2% uzorka

- ❖ Pri određivanju parametara jedinične ćelije potsupak je komplikovan ukoliko se radi o neizomerijskom kristalnom sistemu
- ❖ Neki pikovi se mogu preklapati te samim tim pojedine supstance mogu biti neidentifikovane
- ❖ Interpretacija XRD spektra

Na Slici 23. prikazan je XRD spektar cink oksida. Spektar se obično sastoji od serije pikova koji se javljaju kao rezultat rasejanih zraka pri određenoj vijednosti ugla difrakcije (2θ) u funkciji od inteziteta zračenja. Nakon što se pri analizi dobije odgovarajući XRD spektar pristupa se dalje interpretaciji dobijenih rezultata. Na osnovu dobijenog difraktograma i upotrebom Bragovog zakona računa se rastojanje između pikova, pri poznatoj vrijednosti talasne dužine X-zraka. Kada se odrede sve vrijednosti d-razmaka, identifikacija uzorka se vrši rutinskim poređenjem već postojećih uzoraka sa nepoznatim koji je predmet ispitivanja. Ovo je moguće zahvaljujući činjenici da svaki mineral posjeduje jedinstvenu seriju d- razmaka koje odgovaraju pojedinačnim ćelijama kristala. Kao osnovni pik pri identifikaciji koristi se onaj sa najjačim intezitetom. Datoteke karakterističnih d-rastojanja za stotine hiljada neorganskih jedinjenja su dostupne od strane Međunarodnog centra za difrakcione podatke. Ova biblioteka podataka je obično dio softvera koji je prateći dio instrumenta, što dosta olakšava identifikaciju. Na osnovu definisanih rastojanja između ravni jediničnih ćelija dalje se određuju vrijednosti Millerovih indeksa (d_{hkl}). Na osnovu dobijenih vrijednosti Millerovih indeksa određuje se tip kristalne strukture ispitivanog materijala. Nakon toga, upotrebom Millerovih indeksa najinertivnijeg pika određuju se parametri kristalne rešetke a dalje na osnovu njih prosječna veličina kristalita. XRD analiza dakle, daje mogućnost kvalitativne i kvantitativne analize ispitivanog uzorka [80].

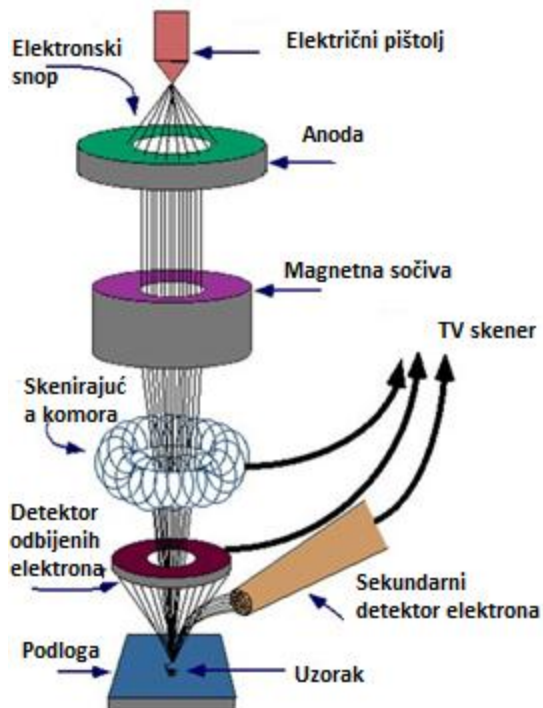
4.1.2.5 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

SEM je uređaj koji je zasnovan na sekundarnoj emisiji elektrona. Moderan SEM posjeduje rezoluciju slike između 1-10 nm dakle ne tako dobro kao TEM ali mnogo bolje od svjetlosnog mikroskopa. Važna karakteristika SEM mikroskopa je relativno izražena dubina fokusa slike. I kod SEM-a i TEM-a elektroni putuju veoma blizu optičkih osa što je uslov dobre rezolucije slike. Osnove rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se nalazi na nosaču u komori

mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u emisionoj komori. Elektroni se ubrzavaju na putu između katode i anode koje se nalaze pod visokim naponom. Elektroni se dalje fokusiraju i usmjeruju pomoću magnetnih sočiva na površinu uzorka [81].

Svaki SEM uređaj se sastoji od (Slika 24):

- ❖ Izvora elektrona (Volframova vlakna ili LaB₆)
- ❖ Kolone kroz koju elektroni putuju naniže
- ❖ Detektor elektrona
- ❖ Komora za uzorak
- ❖ Računar [82].



Slika 24. Šematski prikaz principa rada SEM-a [123]

Prilikom udarca elektrona o površinu uzorka, događaju se razni efekti koje koristimo za dobijanje slike i provođenje analize u SEM-u. Generisani zraci po tom padaju na detektor. Osnovni tipovi detektora Skenirajući elektronski mikroskop može koristiti tri osnovna tipa detektora:

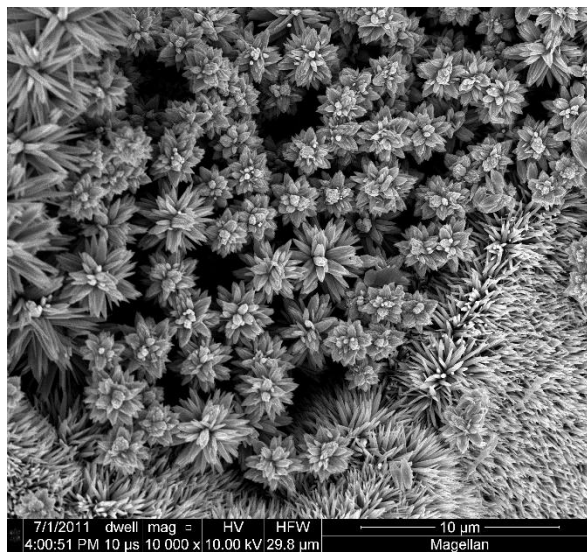
- ❖ SE (engl. *Scoundary Electron*) - detektor sekundarnih elektrona,
- ❖ BSE (engl. *Back Scatter Electron*) - detektor povratnog rasijanja,
- ❖ EDS (engl. *Energy Dispersive Spectrometer*) – energijsko-disperzivni spektrometar

Prilikom sudara sa atomskim jezgrom atoma koji grade uzorak, elektron iz elektronskog snopa mikroskopa se može odbiti natrag. Takve odbijene elektrone nazivamo elektroni povratnog rasijanja ili BSE (engl. *Back Scatter Electron*). Njih detektujemo pomoću BSE (engl. *Back Scatter Electron*) detektora povratnog rasijanja. BSE pokazuje uzorak u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim težinama atoma koji izgrađuju uzorak. BSE detektor koristi se za proučavanje razlika u hemijskom sastavu uzorka, a ujedno smanjuje efekte izazvane

nakupljanjem elektrona na površini uzorka (naelektrisanje), pa se uz njegovu upotrebu mogu snimati i uzorci koji nisu električno provodljivi. Drugi važan efekt koji nam se događa u trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka je izbijanje elektrona iz elektronskog omotača atoma iz uzorka. Ti izbijeni elektroni nazivaju se sekundarni elektroni ili SE (engl. *Secondary Electrons*). SE detektor prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji, pa je posebno pogodan za proučavanje morfologije [82].

Kod izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma ostaje prazno tzv. vakantno mjesto, koje se popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Prilikom tog skoka elektrona emituje se jedan kvant energije ili X-zraka. Energija ovako nastalog zračenja karakteristična je za svaki hemijski element. Ovu vrstu zračenja detektuje treća vrsta detektora, EDS detektor (engl. *Energy Dispersive Spectrometer*). Ovaj detektor služi za određivanje hemijskog sastava uzorka na temelju X-zraka koje emituje uzorak pod elektronskim snopom mikroskopa [81, 82].

Uzorak koji se nalazi u komori, u kojoj je moguće analizirati uzorke veličine do 20x8 cm, je kuglični ležaj presjeka 5-6 cm. Uzorak je fiksiran na nosač ljepljivom bakrenom trakom bez prethodnih priprema i obrada, a budući da je materijal čelik koji je provodljiv, nije bilo potrebno prethodno neparivanje zlatom ili ugljenikom. SEM koristi snop elektrona koji dolazi do materijala, kreirajući identičnu repliku originala na monitoru [82]. Dakle, SEM daje življu 3D sliku, sa brazdama, a ne samo nacrt jednodimenzionalne ravni. Kada snop elektrona dođe do objekta, dolazi do interakcije sa površinom materijala, pomjerajući sekundarne elektrone sa površine materijala u jedinstvenim šablonima. Detektor sekundarnih elektrona privlači rasute elektrone i u

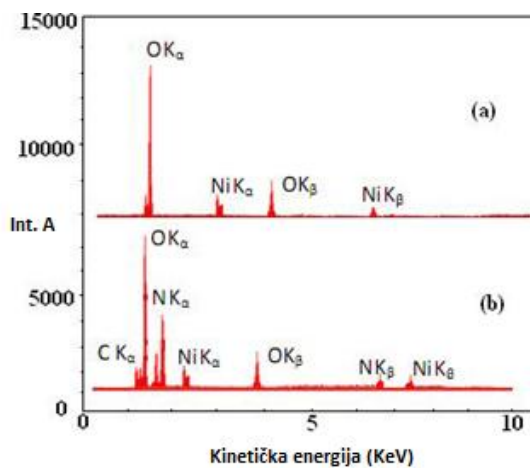


Slika 25. SEM slika ZnO nanočestica [124]

zavisnosti od njihovog broja koji dođu do detektora, registruje različite nivoe svjetlosti na monitoru. Dodatni senzori detektuju reflektovane elektrone sa površine materijala i X-zrake emitovane ispod površine materijala. Tačku po tačku, red po red, originalna slika površine materijala se skenira na monitoru. Naravno, cijeli ovaj proces ne bi bio moguć kada mikroskop ne bi mogao usmjeravati snop elektrona. SEM koristi komoru koja formira magnetno polje uz pomoć napona, te na taj način manipuliše snopom elektrona. Komore mogu pomjerati snop precizno, naprijed i nazad preko određenog dijela površine materijala. Povećanje slike se vrši veoma jednostavno, na način što se snop elektrona usmjerava na manju površinu materijala. SEM, za razliku od optičkih mikroskopa, radi u vakuumu, oslanjajući se na električno polje, te priprema uzorka može biti komplikovan proces. Početak pripreme je uklanjanje prašine. Nakon čišćenja, materijal je spreman za montiranje u SEM, naravno ako je materijal provodnik. Ukoliko je suprotno, može se premazati provodnim materijalom, kao što je zlato ili platina, procesom nazvanim „premaz pucketanjem.“ Ovaj proces štiti materijal od oštećenja uzrokovanim elektronskim snopom. Pošto uzorci smješteni u mikroskope su pored električnog polja izloženi vakuumu, ponekad moraju biti podvrgnuti dodatnoj pripremi da bi se obezbijedila njihova otpornost ovakvim ekstremnim uslovima. Biološki uzorci su dehidratirani prije njihovog smještanja u SEM. Suprotno, nizak atmosferski pritisak vakuuma bi u ovim uzorcima izazvao trenutnu evaporaciju, pri čemu bi došlo do oštećenja uzorka. Druge vrste se moraju zalediti prije ispitivanja, ali se, bez obzira na taj fizički proces, moraju hemijski tretirati, u cilju njihovog očuvanja [82].

4.1.2.6 Energetska disperziona-rendgenska spektroskopija (EDX)

Energetska disperziona-rendgenska spektroskopija (EDS, EDX ili EDXRF) je analitička tehnika koja se koristi za elementarnu analizu ili hemijsku karakterizaciju uzorka. Pripada XRF metodama strukturne analize. Kao vrsta spektroskopije, ova metoda se oslanja na karakterizaciji uzorka praćenjem interakcije



Slika 26. EDX spektar NiO [125]

elektromagnetnog zračenja i ispitivanog materijala, pri čemu se analiziraju emitovani rendgenski zraci nastali pogađanjem atoma elementa. Ono što ovoj metodi daje prednost kao metodi karakterizacije površine materijala jeste osnovni prinip da svaki element ima jedinstvenu atomsku strukturu koja koji vodi ka tome da će i rendgenski zraci odgovarati datoj strukturi elementa koji se identifikuje te samim tim moguće je međusobno razlikovati svaki element ponaosob. EDX je obično povezan sa SEM-om gdje daje mogućnost ispitivanja elementarnog sastava površine materijala. Zahvaljujući principu rada *finger print* moguća je kvalitativna i kvantitativna analiza površine materijala.

5 REZULTATI I DISKUSIJA

Istraživački dio master rada podijeljen je u dva dijela. U prvom dijelu odrađena je sinteza uzoraka upotrebom sol-gel i *solvent free* metode prema postupcima koji su već opisani u poglavlju Eksperimentalnog dijela. Drugi dio istraživačkog rada predstavlja karakterizaciju dobijenih uzoraka upotrebom pet različitih metoda (UV-Vis, UV- Vis-DRS, FTIR, XRD, SEM i EDX) .Uzorci su podijeljeni u dvije grupe:

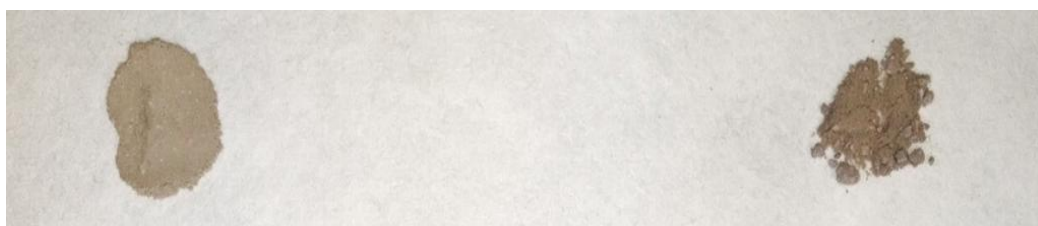
1. Nedopingovan ZnO sintetisan sol-gel i *solvent free* metodom
2. Srebrom dopingovan ZnO sintetisan sol-gel i *solvent free* metodom

Kao proizvodi sinteze dobijeni su uzorci (dopingovan i nedopingovan) ZnO nanopraha koji su se međusobno razlikovali po boji. Na Slici 27 prikazana je promjena boje cink oksida pri dodatku glicerola kao disperzionog sredstva (*solvent free* metoda). Boja se zavisno od količine dodanog glicerola mijenjala od svijetlo žute (35 μ L-Gly) do bijele (150 i 165 μ L-Gly).



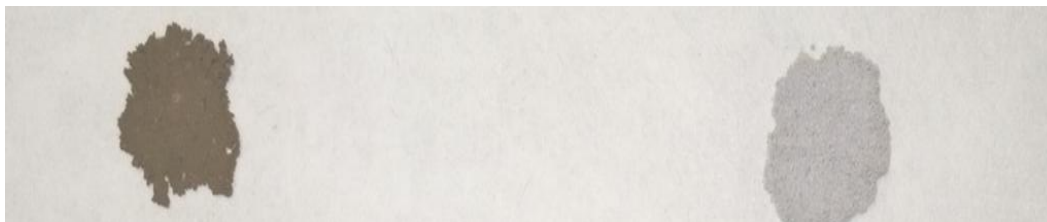
Slika 27. ZnO nanoprah dobijen *solvent free* metodom

Pri dopingovanju uzorka 3 (100 μ L-Gly) srebrom, došlo je do promjene bijele boje u svijetlo smeđu (Slika 28b) dok je kod uzorka 5 (165 μ L-Gly) boja bila nešto tamnija (Slika 28a). Promjena boje potiče od promjena u kristalnoj strukturi sintetisanog materijala i u ovom slučaju se povezuje sa dopingovanjem cink oksida Ag česticama.



Slika 28. Dopingovane ZnO čestice a)100 μ L-Gly; b) 165 μ L -Gly

Kod sol-gel metode kao proizvod sinteze odnosno finalne kalcinacije, dobijen je bijeli prah koji je nakon toga dopingovan srebrom usljed čega je takođe, bila evidentna promjena boja uzoraka. Tako je, nakon dopingovanja uzorka sintetisanog sol-gel-M metodom boja bila tamno smeđa (Slika 29a) dok je kod uzorka sintetisanog sol-gel-E metodom uzorak bio nešto svjetliji i poprimio je nijanse srebrno-sive boje (Slika 29b). Ovako dobijeni nanoprahovi su dalje karakterisani.



Slika 29. Ag/ZnO nanoprahovi a) sol-gel-M metoda b) sol-gel-E metoda

Da bi se utvrdilo prisustvo metalnog oksida korištena je FTIR spektroskopija. Za ispitivanje poluprovodničkih osobina dobijenih nanoprahova rađena je UV-Vis difuziono-refleksiona analiza. Čistoća uzorka, kristalna struktura te parametri kristalne rešetke određeni su rendgenskom strukturnom analizom (XRD) dok su morfologije površine uzoraka te veličina nanočestica određeni upotrebom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i EDX metode. Rezultati svih mjerenja biće predstavljeni i objašnjeni u nastavku.

5.1 FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) spektroskopija

Nakon završene sinteze svim uzorcima odrađena je karakterizacija upotrebom infracrvene spektroskopije (FTIR) u opsegu mjerenja od 400-4000 cm^{-1} .

5.1.1 FTIR spektri ZnO i Ag/ZnO nanočestica sintetisanih solvent free metodom

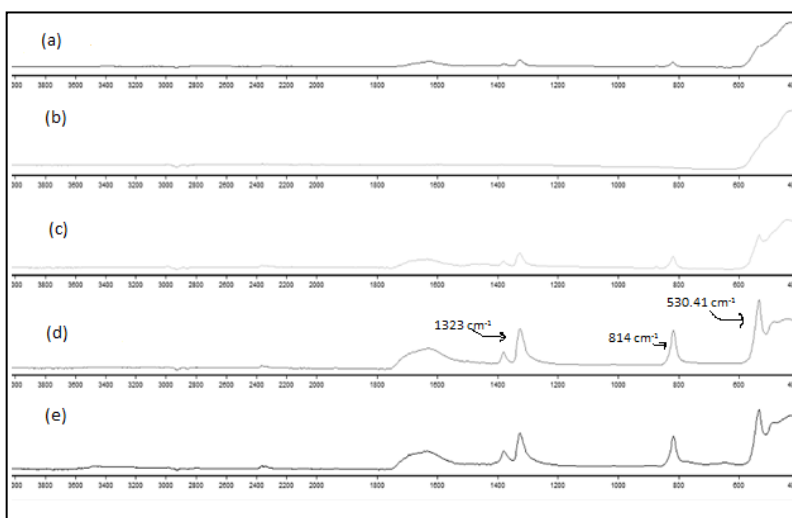
Na Slici 30, prikazan je FTIR spektar cink oksida sintetisanog solvent free metodom. Spektri su poredani prema sadržaju glicerola koji je korišten pri sintezi nanočestica. Spektar je sniman u srednjoj oblasti infracrvenog spektra, u opsegu od 400 do 4000 cm^{-1} . U ovoj oblasti se ispoljavaju uglavnom vibracione trake organskih grupa, dok se trake veza u cink oksidu ne mogu pobuditi, osim na samom početku opsega snimanja [83].

Prvi korak pri sintezi cink oksid (ZnO) i srebrom dopingovanog cink oksid (Ag/ZnO) nanopraha bio je pronalazak optimalne količine glicerola kao disperznog sredstva. Iz tih razloga snimljen je FTIR spektar svih uzoraka u kojima je upotrebljena količina glicerla iznosila od 35-165 μL .

Metalni oksidi generalno daju apsrpcione trake ispod 1000 cm^{-1} [84]. Na osnovu literalnih podataka nađeno je da se vibracone trake cink oksida javljaju u opsegu od $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ [85, 86]. Na slici 31 prikazani su spektri svih uzorka cink oksida (glicerol 35-165 μL). Na trakama 3,4 i 5 javlja se istežuća vibraciona traka na $530,41\text{ cm}^{-1}$ koja potiče od cink oksida. Vidljivo je odsustvo istih traka kod uzoraka 1 i 2 što dakle znači da pri toj količini glicerola nije došlo do sinteze cink oksid nanopraha.

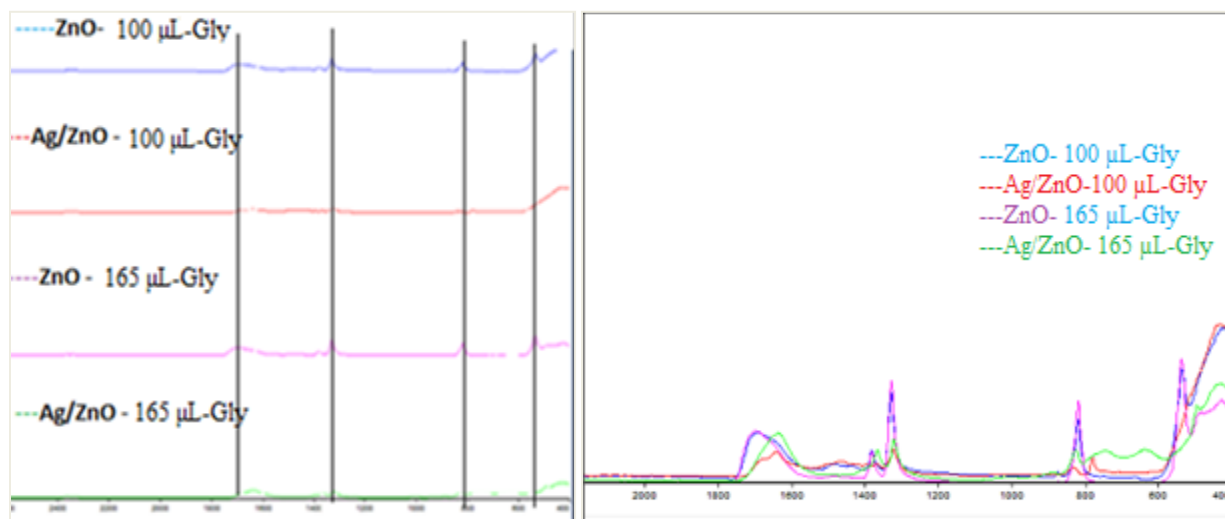
Pored ovih traka javljaju se još tri različite vibracione trake. Vibraciona traka koja se javlja na 814 cm^{-1} potiče od karbonata 1323 cm^{-1} je traka koja potiče od nitrata dok široka traka u opsegu od $1600\text{ do }1800\text{ cm}^{-1}$ potiče od savijajuće OH-grupe [87].

FTIR spektroskopijom dolazimo do zaključka da je sinteza cink oksid nanopraha upotrebom glicerola kao disperzionog sredstva moguća jedino ukoliko je količina glicerola minimalno $100\text{ }\mu\text{L}$. Najbolje rezultate, odnosno trake najjačeg inteziteta prikazuju uzorci br. 4 i 5 u kojem je količina dodanog glicerola 150 odnosno, $165\text{ }\mu\text{L}$. Iako je najintezivnija traka prisutna kod uzorka br. 4, razlika između njegovog FTIR spektra i spektra uzorka br. 5 je minimalna i iz tih tazloga da bi se dao što relevantniji dokaz o strukturi sintetisanog materijala za dalju karakterizaciju uzeti su uzorci br. 3 ($100\text{ }\mu\text{L-Gly}$) i 5 ($165\text{ }\mu\text{L-Gly}$).



Slika 30. Spektar ZnO nanočestica dobijenih upotrebom različite količine glicerola kao disperznog sredstva (35 $\mu\text{L-Gly}$ (a) – 165 $\mu\text{L-Gly}$ (e))

Nakon što je određena optimalna količina glicerola kao disperznog sredstva odabrani uzorci 3 i 5 dalje su dopingovani srebrom prema već opisanoj proceduri u podpoglavlju sinteze uzoraka. FTIR spektar cink oksid nanočestica sintetisanih solvent free metodom te potom dopingovanih srebrom prikazan je na Slici 31.



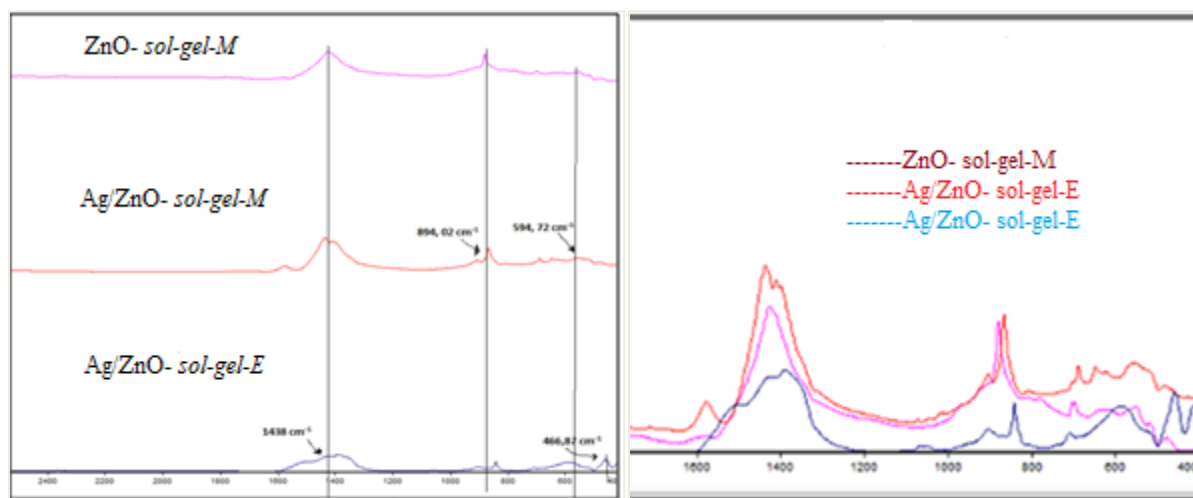
Slika 31. FTIR spektar dopingovanih i nedopingovanih ZnO nanočestica.

FTIR spektri srebrom dopingovanog ZnO nanopraha kao što se može vidjeti na Slici 31, posjeduju apsorpcijske trake čiji su maksimalni intenziteti gotovo pa identični sa čistim ZnO. No međutim, na Slici 31 (desno) vidi se da su spektri tj. maksimumi nedopingovanog ZnO uzoraka 3 i 5 na istim frekvencijama dok pri dopingovanju srebrom dolazi do pomijeranja maksimuma apsorpcije ka nižim vrijednostima koje je najintenzivnije upravo na traci koja odgovara metalnom oksidu gdje se maksimum apsorpcije sa vrijednosti od $530,41 \text{ cm}^{-1}$ pomijera na 498 cm^{-1} što je najvjerovatnije posljedica dopingovanja ovog metalnog oksida jonima srebra. Takođe, primijetno je da je dopingovanje ovog nanopraha srebrom izazvalo smanjenje intenziteta svih traka u poređenju sa čistim ZnO što se prema literaturnim podacima i dešava usljed prekrivanja površine nanočestica nekog materijala, drugim česticama ili pak onečišćenjima [69, 71].

5.1.2 FTIR spektri ZnO i Ag/ZnO nanočestica sintetisanih sol-gel metodom

FTIR spektar ZnO i Ag/ZnO nanočestica sintetisanih kroz dva različita sol-gel postupka pačen je u opsegu od $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Dobijeni spektar prikazan je Slici 32. Spektar pokazuje tri apsorpcijske trake kod uzoraka ZnO nanočestica (dopingovani i nedopingovanih) sintetisanih sol-

gel metodom upotrebom etanola kao organskog rastvarača a četiri trake kod srebrom dopingovanog cink oksida sintetisanog upotrebom metanola kao organskog rastvarača.



Slika 32. FTIR spektri dopingovanih i nedopingovanih (sol-gel-M) ZnO NPs sintetisanih sol-gel metodom

Sva tri uzorka daju apsorpcione trake na 1438 cm^{-1} , $894,02\text{ cm}^{-1}$ i $594,72\text{ cm}^{-1}$. Kod Ag/ZnO nanočestica sintetisanih sol-gel-M metodom pored navedenih, prisutna je i četvrta traka na $466,87\text{ cm}^{-1}$. Poređenjem sa literaturnim podacima [69-71] vibracione trake na $594,72\text{ cm}^{-1}$ i $466,87\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju Zn-O vezi. Prema Renu *et al.*, vibraciona traka na $894,02\text{ cm}^{-1}$ pripada vodoniku koji se vezuje na mjesto kiseonika unutar strukture cink oksida obrazujući pri tom Zn-OH vibracionu traku [69].

Trake kojima odgovaraju vibracije u opsegu od $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ potiču od O-C vibracija (kako simetričnih tako i asimetričnih) koje potiču od alkoholnog medija koji je korišten pri sintezi [69].

Na osnovu FTIR spektara uzoraka sintetisanih sol-gel metodom može se zaključiti da su se obe sol-gel metode pokazale kao uspješne metode sinteze nanočestica cink oksida. Ono što se na osnovu dobijenih rezultata ne može sa sigurnošću znati jeste efekat dopingovanja sintetisanih ZnO čestica srebrom. Prema Gyatari *et al.* [71], usljed dopingovanja cink oksida srebrom dolazi do pojačavanja inteziteta trake koja se javlja u opsegu od $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ jer se u tom opsegu javljaju i trake koje se pripisuju samim česticama srebra. Na ovaj način se dakle može objasniti prisustvo četvrte vibracione trake kod uzorka sintetisanog sol-gel-M metodom.

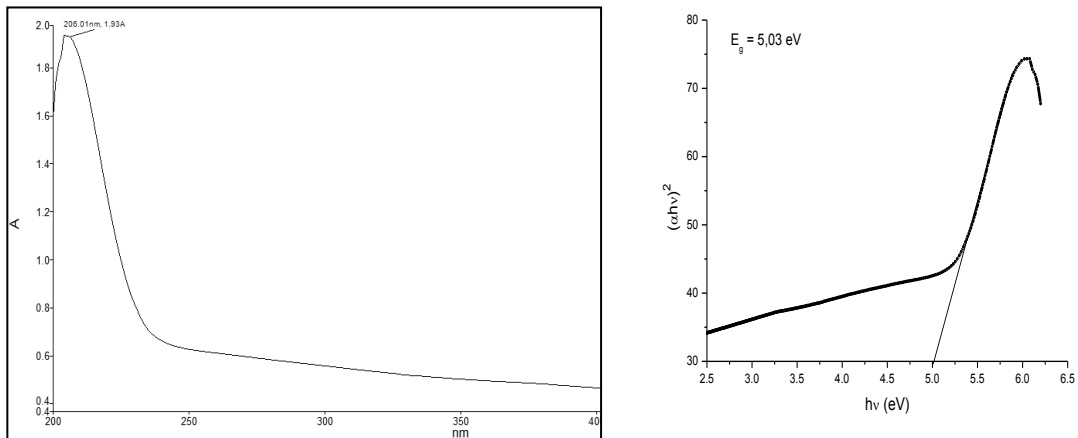
5.2 UV- Vis i difuziono refleksiona UV-Vis spektroskopija (DRS)

Nakon što je FTIR spektar kvalitativno dokazao prisustvo ZnO nanočestica a različiti literaturni podaci [69-71] pokazuju na vjerovatno prisustvo dopiranog srebra u uzorku, obe grupe uzoraka su dalje analizirane upotrebom UV-Vis i UV –Vis difuziono-refleksione spektrofotometrije radi ispitivanja poluprovodničkih osobina sintetisanih ZnO i Ag/ZnO nanočestica.

Poznato je da su niske vrijednosti energetskog procjepa (<2 eV) vezane za provodnike, a visoke (>5 eV) za izolatore. Cink oksid je poluprovodnički materijal koji posjeduje širok opseg energetskog procjepa ($\approx 3,4$ eV) . Energetski procjep cink oksida je direktno povezan sa njegovom poluprovodljivošću i može se direktno mijenjati dopingovanjem drugim metalima ili metalnim oksidima [10]. Energetski procjepi, a time i provodljivost dopingovanih i nedopingovanih nanočestica cink oksida praćeni su kod uzoraka sintetisanih solvent free i sol-gel metodom. Svi rezultati mjerenja biće predstavljeni u nastavku.

5.2.1 Određivanje energetskog procjepa uzoraka sintetisanih solvent free metodom

Radi utvrđivanja energetskog procjepa nedopingovanog uzorka cink oksida, sintetisanog solvent free metodom (165 μ L-Gly) rađena je UV-Vis spektrofotometrija gdje je na osnovu maksimuma apsorpcije određena vrijednost energetskog procjepa. U tu svrhu prethodno je odvagano 0.01 g ZnO nanopraha (165 μ L-Gly) i dispergovano u 10 mL 96%-tnog etanola. Dobijeni uzorak je potom sniman spektrofotometrijski u opsegu od 200-400 nm. Dobijeni spektar je predstavljen na Slici 33.



Slika 33. UV-Vis spektar ZnO-NPs sintetisanih *solvent free* metodom (lijevo) i njegov grafički određen energetska procjep (desno)

Na osnovu maksimuma apsorpcije (λ_{\max}) moguće je direktno izračunati vrijednost energetska procjepa ($E_{\text{band gap}}$) prema jednačini:

$$E = \frac{h \times c}{\lambda_{\max}} \text{ (eV)} \quad (21)$$

gdje su: h - Plankova konstanta, c - brzina svjetlosti.

Upotrebom ove jednačine izračunata vrijednost energetska procjepa koja iznosi 6.01 eV koja je mnogo visoka u poređenju sa literaturnim podacima. Iz tih razloga, vrijednost energetska procjepa je računata na osnovu Tauc plot funkcije. Tauc plot funkcija se najčešće koristi za računanje energetska procjepa poluprovodničkog cink oksida. Tauc plot funkcija se zasniva na jednačini:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (22)$$

Gdje je E_g - energetska procjep, $h\nu$ - energija fotona, A -konstanta, n -veličina koja zavisi od tipa tranzicije, za ZnO $n = \frac{1}{2}$ što odgovara direktnim, dozvoljenim tranzicijama elektrona; α - koeficijent apsorpcije koji se računa na osnovu relacije

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_{\max}} \quad (23)$$

Crtanjem grafa, $\alpha h\nu^2 = f(h\nu)$ moguće je odrediti vrijednost energetska procjepa ekstrapolacijom po x-osi. Na osnovu Tauc plot funkcije određena je vrijednost energetska

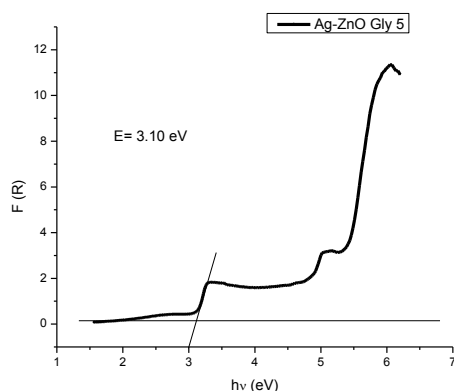
procjepa koja iznosi 5.30 eV (Slika 33-desno). U poređenju sa energetske procjepom čistog ZnO standarda ($E_{bulk} = 3.37$ eV) dobijena vrijednost je mnogo veća. Prema literaturnim podacima, do povećanja energetske procjepa dolazi usljed smanjenja veličine čestica nanomaterijala [88].

Metodom hiperboličnog opsega (HBM) određena je veličina čestica nedopingovanog ZnO nanopraha i to na osnovu jednačine:

$$R = \sqrt{\frac{2\pi^2\hbar^2 E_{bulk}}{m^e(E_{nano}^2 - E_{bulk}^2)}} \quad (24)$$

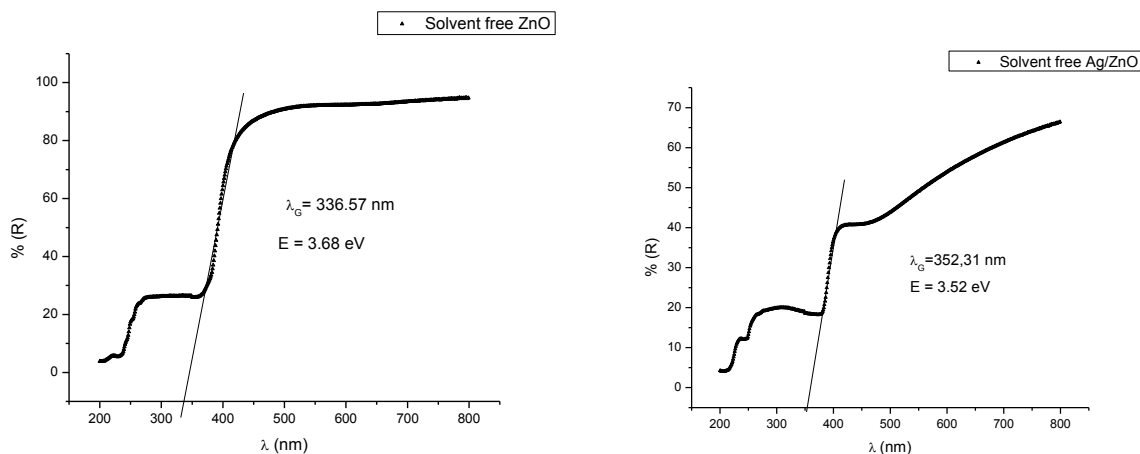
Gdje je m^e –masa elektrona, π -3.14, \hbar -Planckova konstanta, E_{bulk} -energetski procjep standarda ZnO, E_{nano} =vrijednost energetske procjepa uzorka, određena grafičkim putem

Na osnovu relacije 21 izračunata je veličina nanočestica cink oksida koja iznosi 2.06 nm. Uzorak je potom dopingovan srebrom nakon čega mu je ponovo određen energetski procjep upotrebom difuziono-refleksione UV-Vis spektrofotometrije. Kod difuziono-refleksione analize radi se sa čvrstim, praškastim supstancama i na taj način se izbjegava eventualna greška mjerenja koja se može javiti usljed loše disperzije uzorka. Pored toga, prednost ove metode je lakše i preciznije određivanje energetske procjepa a zasniva se na zavisnosti refleksije, koja se direktno preračunava na osnovu funkcije Kubelka-Munk-a, od energije zračenja. Energetski procjep Ag-dopingovanog ZnO nanopraha predstavljen je na Slici 34. Nakon dopingovanja srebrom vrijednost energetske procjepa se smanjila na 3.10 eV. Razlog toga je dvojak. Prema Jeongu *et al.*, zamjena jona cinka jonima srebra unutar kristalne strukture, dovodi do pomijeranja energetske procjepa ka nižim vrijednostima. Sa druge strane, i joni cinka i srebra su podložni aglomeraciji, te je usljed povećanja veličine kristalita došlo do smanjenja vrijednosti energetske procjepa što je rezultovalo boljom provodljivošću sintetisanog materijala [44].



Slika 34. Energetski procjep Ag/ZnO NPs sintetisanih *solvent free* metodom (165 μ L-Gly)

Energetski procjepi su određeni i kod ZnO i Ag/ZnO uzoraka sintetisanih *solvent free* metodom upotrebom 100 μ L glicerola kao disperznog sredstva i ti rezultati su prikazani na Slici 35. Kod nedopingovanog uzorka $E = 3.68$ eV dok je kod dopingovanog vrijednost energetskog procjepa nešto niža $E = 3.52$ eV. Na osnovu ovoga može se zaključiti da su bolje provodničke moći kod uzorka sa većim sadržajem glicerola kao disperznog sredstva ali da je kod uzorka sa manjim sadržajem glicerola manje izražen efekat aglomeracije tokom dopingovanja uzorka.



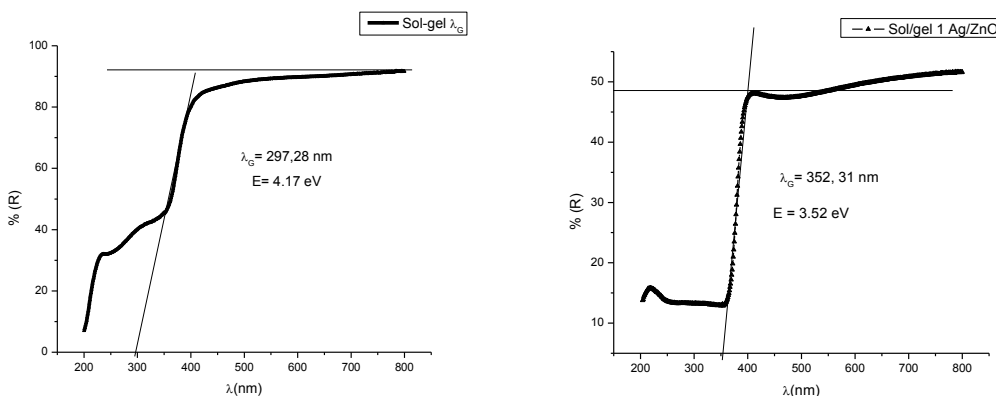
Slika 35. Energetski procjep ZnO NPs (lijevo) i Ag/ZnO NPs sintetisanih *solvent free* metodom (desno) (100 μ L-Gly)

5.2.2 Određivanje energetskog procjepa uzoraka sintetisanih sol-gel metodom

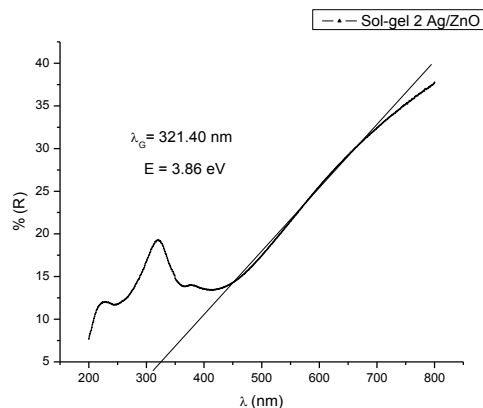
Energetski procjep praćen je kod uzoraka sintetisanih sol—gel metodom. Rezultati su prikazani na slikama 37 i 38. Vrijednost energetskog procjepa nedopingovanih ZnO čestica sintetisanih sol-gel-M metodom iznosi 4.17 eV dok je kod istih, dopingovanih $E = 3.52$ eV. Kod

uzorka sintetisanog sol-gel-E metodom određen je energetski procjep samo dopingovanih čestica i iznosi 3.86 eV. Na osnovu dobijenih vrijednosti može se zaključiti da su sintetisane ZnO nanočestice sol-gel-M metodom manje veličine te je usljed aglomeracije i dopingovanja srebrom energetski procjep pomjeren ka nižim vrijednostima.

Od svih sintetisanih uzoraka, najveća vrijednost energetskog procjepa je kod uzorka sintetisanog Sol-gel-E metodom (Slika 32) što je najvjerojatnije posljedica minimalnog dopingovanja jonima srebra. Sa druge strane, najniža vrijednost energetskog procjepa javlja se kod Ag/ZnO nanočestica sintetisanih *solvent free* metodom upotrebom 165 μ L glicerola kao disperznog sredstva što dovodi do zaključka da su se poluprovodničke osobine cink oksida najbolje izražene upravo pri ovoj modifikaciji ZnO nanočestica.



Slika 36. Energetski procjep ZnO Nps (lijevo) i Ag/ZnO NPs (desno) sintetisanih sol-gel-M metodom



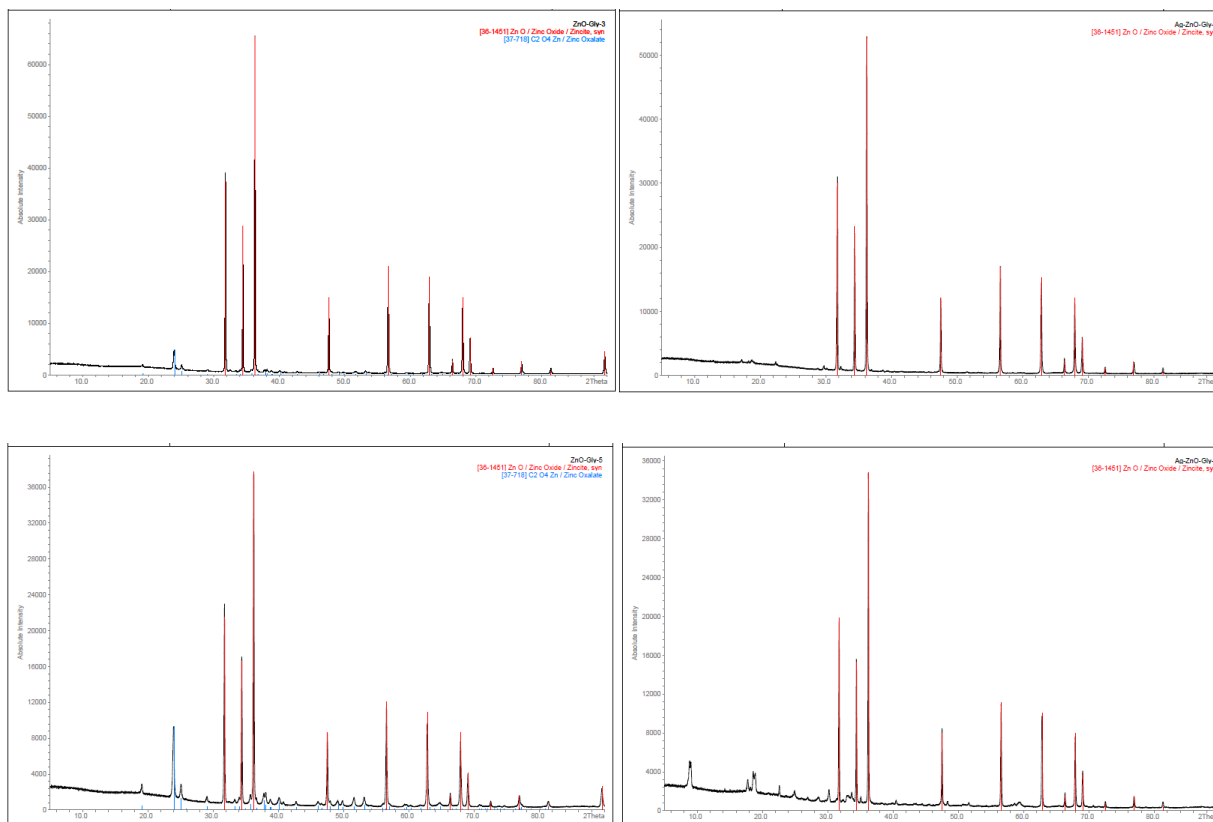
Slika 37. Energetski procjep Ag/ZnO NPs sintetisanih sol-gel-E metodom

5.3 Rendgenska strukturna analiza (XRD)

Da bi se ispitala kristalna struktura a time i čistoća sintetisanih nanočestica rađena je XRD strukturna analiza. Ispitivan je intezitet apsorpcije u zavisnosti od ugla difrakcije (2θ) u ospegu od $20-80^\circ$. Na osnovu dobijenih difraktograma određeni su parametri kristalne strukture sintetisanih nanočestica. Radi što lakše procjene čistoće i kristaličnosti sintetisanih uzoraka dobijeni difraktogram je direktno poređen sa standardom cink oksida (crvene linije). Pored toga, dobijene vrijednosti ugla difrakcije su poređene sa JCPDS karticama standarda (br. 36-1451, Tabela 2.) a sve u cilju ispitivanja kristalničnosti uzorka. Dobijeni difraktogrami biće detaljnije opisani u nastavku.

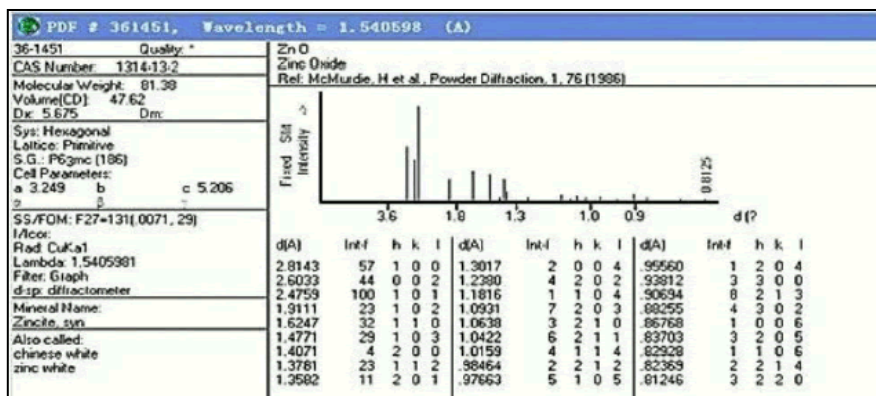
5.3.1 XRD uzoraka sintetisanih *solvent free* metodom

Nanoprahovi cink oksida (nedopingovan i dopingovan srebrom) dobijeni *solvent free* metodom nakon kalcinacije na 300°C su ispitani rendgenskom strukturnom analizom. Difraktogrami uzoraka nanočestica cink oksida (nedopingovanih i dopingovanih) sintetisanih *solvent free* metodom prikazani su na Slici 38.



Slika 38. Difraktogrami: a) ZnO NPs - (100 μL-Gly) i b) Ag/ZnO NPs- (100 μL-Gly) c) ZnO NPs - (165 μL-Gly) i d) Ag/ZnO NPs- (165 μL-Gly)

Dobijeni difraktogrami pokazuju definisane, jasne pikove koji su indeksirani Milerovim indeksima kao (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) i (004) ravni, i odgovaraju heksagonalnoj vurtitnoj strukturi cink oksida. Na osnovu dobijenih difraktograma (Slika 38a) može se odmah primijetiti izraženo slaganje pikova uzorka sa standardom cink-oksida i to naročito kod uzorka kod koga je upotrebljeno 100 μL glicerola kao disperznog sredstva. No međutim, ono što je takođe evidentno je da kod dopingovanih uzoraka (Slika 38b) u oba slučaja nema novih pikova osim onih koji odgovaraju cink oksidu. Razlog odsustva pikova srebra je posljedica njegove male količine u uzorku, budući da je prag detekcije XRD-a 5% komponente u uzorku. Kristalna struktura cink oksida ispitana je i poređenjem dobijenih uzoraka sa JCPD karticama [89] standarda cink oksida br. 36-1451 (Slika 34).



Slika 39. JCPDS kartica standarda cink oksida [89]

Poređenje vrijednosti ugla difracije uzoraka i standarda predstavljeno je u tabeli 2. Dobijeni rezultati pokazuju mala odstupanja u odnosu na standard ali i minimalno pomijeranje traka dopingovanih uzoraka ka višim ili nižim vrijednostima ugla difracije do kojih dolazi usljed narušavanja kristalne strukture zamjenom jona cinka jonima srebra [71].

Tabela 2. Poređenje vrijednosti 2θ sintetisanih uzoraka sa ZnO - JCPDS karticama br. br. 36-1451

hkl	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(200)	(112)	(201)	(004)
JCPD 36 1451	31,770	34,420	36,253	47,540	56,604	62,865	66,383	67,967	69,103	72,564
Sample 1,5%	31,775	34,430	36,260	47,540	56,600	62,870	66,380	67,955	69,080	72,575
DSF 1.5%	31,775	34,430	36,275	47,540	56,600	62,855	66,380	67,955	69,080	72,590
Sample 2,5%	31,760	34,430	36,230	47,525	56,600	62,840	66,350	67,925	69,080	72,560
DSF 2.5%	31,760	34,400	36,230	47,525	56,555	62,810	66,350	67,910	69,035	72,500
D SG	31,745	34,475	36,275	47,540	56,600	62,825	66,355	67,880	69,020	72,485

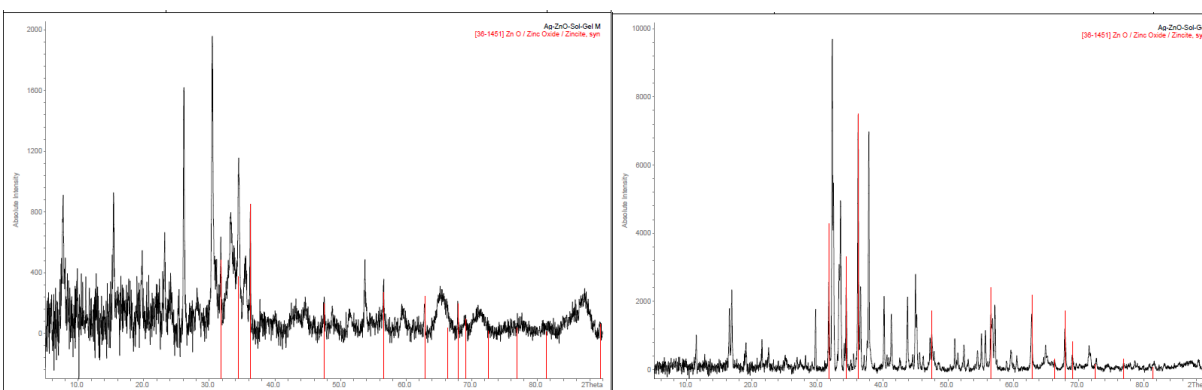
Kad svih uzoraka sintetisanih *solvent free* metodom pik najjačeg inteziteta odgovara 101 ravni kristala. Na osnovu vrijednosti ugla difracije određeni su parametri kristalne rešetke koji iznose $a = 3.3253 \text{ \AA}$ i $c = 5.204 \text{ \AA}$ (ZnO standard: $a = 3.25 \text{ \AA}$, $c = 5.2 \text{ \AA}$) što ukazuje da su ovom metodom sintetisane nanočestice cink oksida visokog kristaliniteta.

Kod uzorka sintetisanog *solvent free* metodom upotrebom 165 μL glicerola kao disperznog sredstva na difraktogramu nedopingovanih nanočestica se pojavljuju nove trake (plava linija) koju je sam uređaj prepoznato kao traku cink oksalata koja kao posljedica dodane količine glicerola. No međutim, evidentno je smanjenje inteziteta ovih traka kod dopingovanih uzoraka.

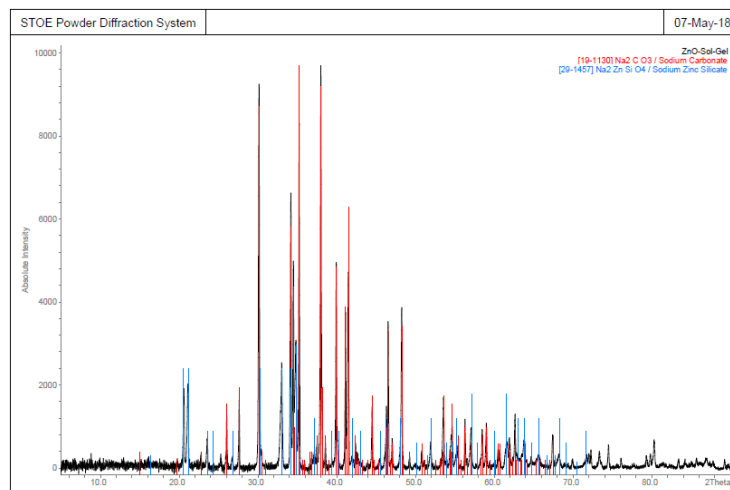
Iako kod svih uzoraka nema karakterističnih traka koje bi se pripisale srebrnim nanočesticama, blago pomijeranje traka ka višim i nižim vrijednostima (i to naročito onih najjačeg inteziteta tj. 100, 002 i 101), te smanjenje inteziteta traka cink-oksalata (165 μ L-Gly) sigurno potiču usljed narušavanja kristalne strukture ovih nanočestica stranim jonima. Iz tih razloga uzorcima je ispitana površinska morfologija upotrebom SEM i EDX metode.

5.3.2 XRD uzoraka sintetisanih sol-gel metodom

ZnO i Ag/ZnO nanoprah je sintetisan i sol-gel metodom kroz dva različita postupka sinteze. Sol gel metodom se dobijaju uzorci velike poroznosti ali ne i velike čistoće što rezultuje većim brojem karakterističnih traka na XRD difraktogramu. Poređenjem sa bibliotekom podataka XRD softvera pronađene se karakteristične trake koje se pripisuju cink oksidu za uzorak sintetisan sol-gel-M metodom. No međutim, trake su mnogo manjeg inteziteta u odnosu na iste dobijene *solvent free* metodom i poređenjem sa JCPDS karticom (Tabela 2) utvrđeno je veće odstupanje 2θ vrijednosti nego kod *solvent free* metode. Kod uzorka sintetisanog drugim, sol-gel-E, postupkom u poređenju sa bibliotekom podataka XRD difraktogram više odgovara natrijum karbonatu (crvene linije) i natrijum-cink silikatu (crvene linije) nego cink oksidu (Slika 40). Pri većoj koncentraciji, natrijum karbonat može da prekrije difrakcione trake cink oksida, no na osnovu XRD analize ovaj materijal ukazuje na veoma lošu kristaličnost i izražen efekat uticaja prekursora na sintezu nanočestica cink oksida. Kod sol-gel-M metode, kao što se vidi na Slici 41, najitezivnija traka odgovara 101 ravni i određeni parametri kristalne rešetke iznose $a = 2.999 \text{ \AA}$ i $c = 6.192 \text{ \AA}$. Parametri kristalne rešetke upućuju na strukturu manjeg kristaliniteta u odnosu na uzorke dobijene *solvent free* metodom.



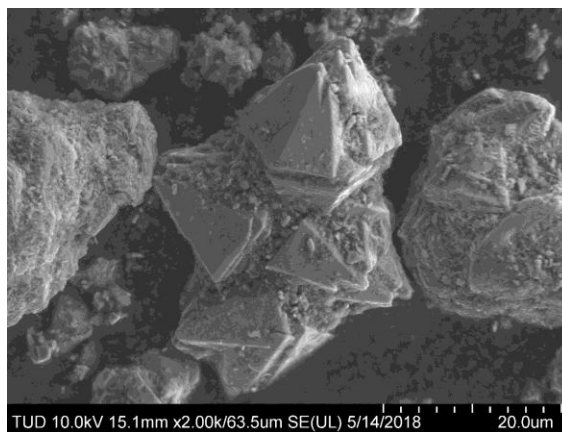
Slika 40. XRD difraktogram a) nedopingovanog ZnO ; b) srebro-dopingovanih (Ag/ZnO) nanočestica sintetisanih sol-gel-M metodom



Slika 41. XRD difraktogram Ag/ZnO nanočestica sintetisanih sol-gel-E metodom

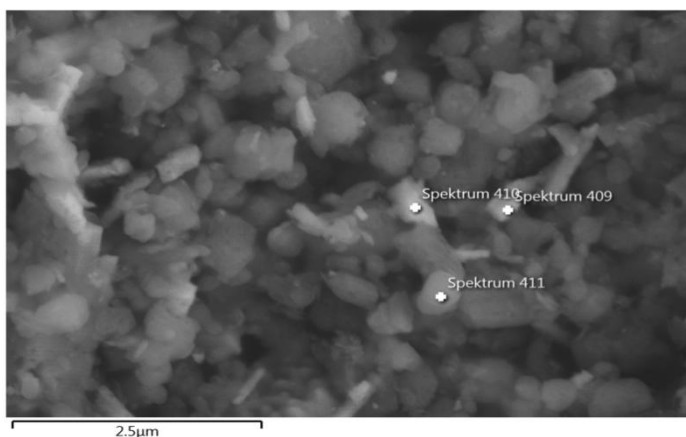
5.4 SEM I EDX

Na osnovu do sada predstavljenih rezultata ni jedna metoda nije pouzdano dala informaciju o efektu dopingovanja sintetisanih ZnO nanočestica srebrom. Iz tih razloga rađena je skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) koja je ispivala površinsku morfologiju uzorka, veličinu nanočestica na površini dok je EDX metodom ispitan sadržaj elemenata na površini materijala radi utvrđivanja prisustva jona srebra. Dobijeni rezultati pokazuju da su različite metode sinteze dale čestice različite veličine te različit efekat aglomeracije naročito kod čestica sintetisanih sol-gel metodom (Slike 46 i 47). ZnO nanočestice sintetisane *solvent free* metodom (100 μ L Gly) kristališu u formi klastera (Slika 42), sa prosječnom veličinom zrna oko 25 μ m, dok se veličina nanočestica kretala u opsegu od 450-900 nm (Slika 42).



Slika 42. SEM slike površine ZnO nanočestica sintetisanih upotrebom 100 μ L glicerola kao disperznog sredstva

EDX ovih Ag/ZnO nanočestica kvalitativno je dokazao prisustvo jona srebra na površini materijala (označne tačke). U Tabeli br. 3 prikazan je sadržaj elemenata na površini ovih uzoraka. Izražene vrijednosti su u atomskim %. Na osnovu SEM podataka preračunata je i prosječna veličina nanočestica srebra koja iznosi oko 150 nm.

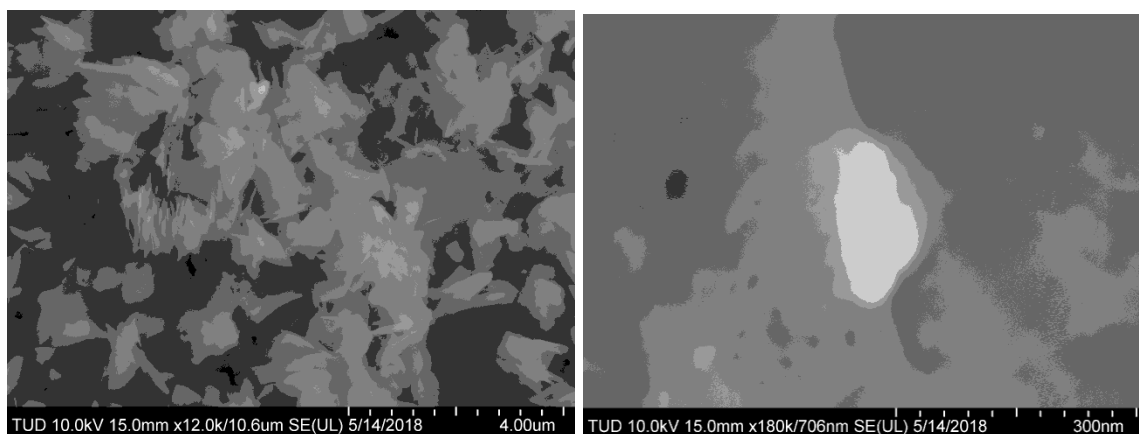


Slika 43. EDX Ag/ZnO nanočestica sintetisanih dodatkom 100 μL glicerola kao disperznog sredstva

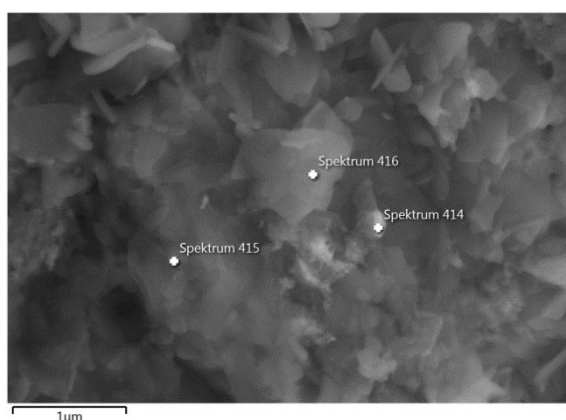
Tabela 3. Atomski % sadržaja elementa na označenoj površini Ag/ZnO nanočestica (100 μL Gly)

Element	Spektrum 409	Spektrum 410	Spektrum 411
O	50.86	51.59	44.02
Na	4.44	5.07	9.72
Si	0.30	0.27	0.65
Zn	13.83	13.53	43.99
Ag	30.56	29.54	1.61
Ukupno	100.00	100.00	100.00

Efekat dopingovanja jonima srebra ispitan je i na uzorcima sintetisanim *solvent free* metodom upotrebom 165 μL glicerola kao disperznog sredstva. Na osnovu SEM slika ovog uzorka primijetan je manji efekat aglomeracije nego kog uzorka u kome je upotrebljena manja zapremina glicerola. Dobijeni rezultati pokazuju prosječnu veličinu zrna oko 1 μm (Slika 45) dok je prosječna veličina nanočestica oko 500 nm. SEM mikroskopijom pačeno je takođe i prisustvo nanočestica srebra na površini sintetisanog uzorka. Rezultati pokazuju prisustvo srebrnih nanočestica sa prosječnom veličinom oko 120 nm.



Slika 44. SEM slike nedopingovanih ZnO nanočestica sintetisanih upotrebom 165 μ L glicerola kao disperznog sredstva

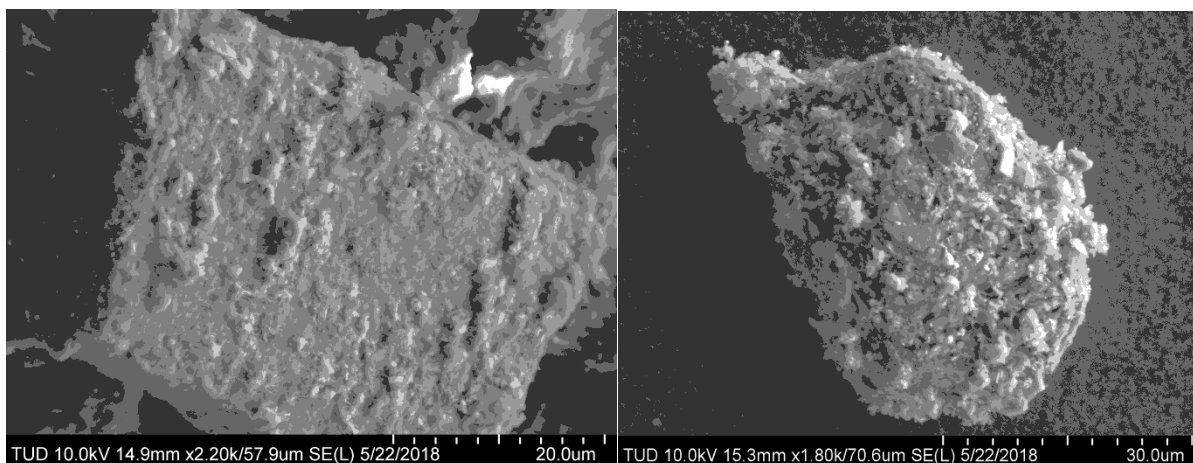


Slika 45. EDX slika Ag dopingovanih ZnO nanočestica sintetisanih upotrebom 165 μ L glicerola kao disperznog sredstva

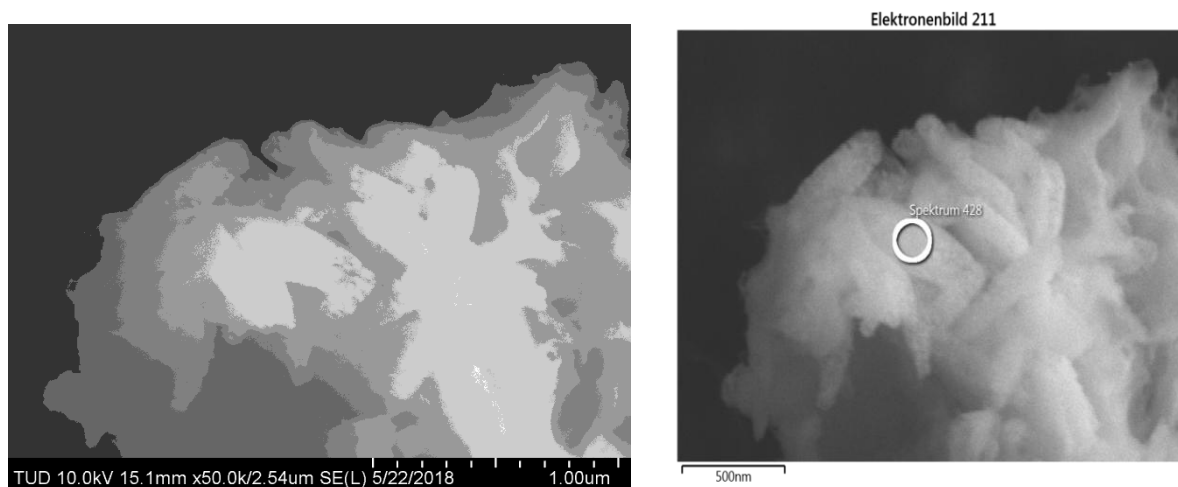
Tabela 4. Atomski % sadržaja elementa na označenoj površini Ag/ZnO nanočestica (165 μ L Gly)

Element	Spektrum 414	Spektrum 415	Spektrum 416
O	49.44	58.86	45.22
Na	3.66	7.73	7.48
Si	0.47		
Zn	26.06	29.07	46.73
Ag	20.37	4.34	0.57
Ukupno	100.00	100.00	100.00

SEM i EDX mjerenja su odrađena i na uzorcima sintetisanim sol gel metodama. Dobijeni rezultati pokazuju da veličinu čestica zrna od 45 μ m kod nedopingovanog cink oksida sintetisanog sol-gel-M metodom, dok je veličina nanočestica od 300-500 nm (Slika 47a) i da iste kristališu u vidu nanoštapića (Slika 48). Kod dopingovanih uzoraka na površini su prisutne i nanočestice srebra prosječne veličine oko 400 nm.



Slika 46. Slika SEM slika nedopirgovanog cink oksida sintetisanog a) sol-gel- M b) sol-gel-E metodom



Slika 47. a) SEM slika nanočestica cink oksida sintetisanih sol-gel- M metodom

Tabela 5. Atomski % sadržaja elementa na označenoj površini Ag/ZnO nanočestica (sol-gel-M)

Element	Spektrum 428
O	47.29
Na	14.49
Si	0.37
Zn	15.44
Pd	0.17
Ag	22.23
ukupno	100.00

Uzorak srebro dopingovanog cink oksida sintetisanog drugim sol-gel postupkom (Ag/ZnO sol-gel-E) takođe je ispitivan SEM mikroskopijom. Na osnovu SEM podataka kod ovog uzorka je utvrđena prosječna veličina zrna od 38 μm do su česice reda veličine od 500- 900 nm.

Na osnovu tabelarnih vrijednosti dobijenih EDX metodom kod svih uzoraka povišen sadržaj srebrnih nanočestica na površini praćen je smanjenjem cinkovih nanočestica.

EDX rezultati prikazuju da kod uzorka sintetisanog sol-gel-E metodom nije detektovano prisustvo nanočestica srebra na površini. Ukoliko ih i ima, njihova količina je zanemarljivo mala, te na osnovu toga možemo da zaključimo da pri ovom sol-gel postupku nije efekat dopingovanja cink oksida nanočesticama srebra nije ostvaren.

6 ZAKLJUČAK

- ❖ Kao rezultat sinteze nanočestica cink oksida upotrebom *solvent free* i sol gel metoda dobijeni su finalni uzorci u formi praha. Pri *solvent free* metodi boja nedopingovanih uzoraka se mijenjala od blijedo žute (35 $\mu\text{L-Gly}$) do bijele (150 i 165 $\mu\text{L-Gly}$). Usljed dopingovanja srebrom svi uzorci su poprimili tamnije nijanse s tim da je boja bila intezivnija kod uzorka sa većim sadržajem glicerola pri *solvent free* metodi. Kod uzoraka sintetisanih sol-gel metodom prije dopingovanja uzorci su bili bijele a nakon dopingovanja srebrom uzorak sintetisan sol-gel-M metodom je poprimio tamno smeđe nijanse za razliku od uzorka sintetisanog sol-gel-E metodom koji je bio srebrno sive boje.
- ❖ FTIR spektri uzoraka sintetisanih *solvent free* metodom su pokazali prisustvo vibracione trake na 530,41 cm^{-1} koja se pri dopingovanju srebrom pomijera ka 498 cm^{-1} . Takođe, dopingovanje ZnO nanočestica srebrom je izazvalo smanjenje inteziteta svih traka u poređenju sa čistim ZnO što se prema literaturnim podacima i dešava usljed prekrivanja površine nanočestica nekog materijala, drugim česticama ili pak onečišćenjima
- ❖ FTIR spektri uzoraka sintetisanih sol-gel metodama prikazuju tri apsorpcione trake na 1438 cm^{-1} , 894,02 cm^{-1} i 594, 72 cm^{-1} . Kod Ag/ZnO nanočestica sintetisanih Sol-gel-M metodom pored navedenih, prisutna je i četvrta traka na 466,87 cm^{-1} . Poređenjem sa literaturnim podacima vibracione trake na 594, 72 cm^{-1} i 466,87 cm^{-1} odgovaraju Zn-O vezi. Dopingovan uzorak Ag/ZnO NPs (sol-gel-M) pojačava traku na 466,87 cm^{-1} .
- ❖ Poluprovodničke osobine cink oksida su ispitane na osnovu UV-Vis i UV-Vis difuziono refleksione analize. ZnO posjeduje široku vrijednost energetske procjepa (3,4 eV) koji dopingovanjem može pomijerati ka nižim (raste provodljivost) ili višim vrijednostima (opada provodljivost). Energetski procjep je povezan sa veličinom čestica, što su čestice manje vrijednost je veća. Svi uzorci nakon dopingovanja su pokazali niže vrijednosti energetske procjepa u odnosu na nedopingovane uzorke.
- ❖ Kod *solvent free* metode (100 $\mu\text{L-Gly}$) kod nedopingovanog uzorka $E_{\text{band gap}} = 5.30 \text{ eV}$ nakon dopingovanja 3.10 eV dok je u slučaju uzoraka sintetisanih upotrebom 165 μL glicerola kod nedopingovanog uzorka $E_{\text{band gap}} = 3.68 \text{ eV}$ a dopingovanih $E_{\text{band gap}} = 3.52 \text{ eV}$.

- ❖ Kod sol-gel-M uzoraka kod nedopingovanog uzorka $E_{\text{band gap}} = 4.17$ eV dok je kod dopingovanih $E_{\text{band gap}} = 5.52$ eV. Ag/ZnO nanočestice sintetisane sol-gel-E metodom posjeduju $E_{\text{band gap}} = 3.68$ eV.
- ❖ XRD metodom ispitana je kristalna struktura dopingovanih i nedopingovanih uzoraka. Difraktogrami uzoraka sintetisanih *solvent free* metodom pokazuju jasno definisane pikove koji su indeksirani Milirovim indeksima kao (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) i (004) ravni, i odgovaraju heksagonalnoj vurcitnoj strukturu cink oksida. Kad svih uzoraka sintetisanih *solvent free* metodom pik najjačeg inteziteta odgovara 101 ravni kristala. Na osnovu vrijednosti ugla difrakcije određeni su parametri kristalne rešetke koji iznose $a = 3.3253$ Å i $c = 5.204$ Å.
- ❖ Sol gel metoda je kod oba uzorka dala veći broj nedefinisanih pikova za razliku od *solvent free* metode. Kod sol-gel-M metode, kao što se vidi na slici, najitezivnija traka odgovara 101 ravni i određeni parametri kristalne rešetke iznose $a = 2.999$ Å i $c = 6.192$ Å. Parametri kristalne rešetke upućuju na strukturu manjeg kristaliniteta u odnosu na uzorke dobijene *solvent free* metodom.
- ❖ Na osnovu uvida u JCPDS kartice cink oksida i srebra XRD analiza kod dopingovanih vrsta nije pronašla pikove koje odgovaraju srebrnim nanočesticama.
- ❖ Efekat dopingovanja i morfologija uzorka ispitani su SEM i EDX metodama karakterizacije nanočestica. Veličina čestica na površini kod dopingovanih uzoraka je mikrometarskih razmjera što ukazuje na povišen efekat aglomeracije. SEM slike pokazuju da nanočestice sintetisane *solvent free* metodama kristališu u formi klastera dok one sintetisane sol-gel metodom kristaluišu u formi nanoštapića
- ❖ Na osnovu SEM rezultata utvrđeno je da je kod svih uzoraka posječna veličina nanočestica cink oksida na površini u opsegu od 500-900 nm ali da su ipak najmanje kod uzorka sintetisanog sol-gel-M metodom. Efekat aglomeracije najmanje je izražen kod uzorka sintetisanog *solvent free* metodom uz upotrebu 165 µL glicerola kao disperznog sredstva. Kod ovog uzorka takođe su evidentne i najmanje nanočestice srebra na površini materijala (~ 120 nm).
- ❖ EDX metoda kvalitativno dokazuje prisustvo jona srebra na površini ZnO nanočestica i to najviše kod uzorka sintetisanog *solvent free* metodom upotrebom 100 µL glicerola kao

disperznog sredstva. EDX metoda nije pronašao jone srebra kod uzorka sintetisanog sol-gel-E metodom.

7 LITERATURA

[1] Una Bogdanić, *Sinteza, karakterizacija i primjena nanočestica bakra i zlata i njihovih kompozita sa polianilinom*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, (2016) pp. 3.

[2] Mohammed Muzibur Rahman „*Nanomaterials*“, InTech, Rijeka, Croatia, (2011).

[3] Shei Sia and Isaac Chang, *Review of Production Routes of Nanomaterials*, Springer, (2018) pp. 16.

[4] C. Brechignac, P. Houdi, M. Lahmani „*Nanomaterials and Nanochemistry*“, Springer, (2006).

[5] Amalija Vugrinčić, Lidija Levačić, *Nanostrukturirani sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmovi: priprava, karakterizacija i povećanje otpornosti na koroziju nehrđajućeg čelika*, Sveučilište u Zagrebu, (2013) pp. 10-25.

[6] Filetin, T.: *Primjena nanomaterijala u tehnici*, bilten br. Razreda za tehničke znanosti HAZU, (2003) pp. 29-52.

[7] Hayashi H, Hakuta Y, *Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water*, Materials 3, Vol. 7 (2010), pp. 3794

[8] Mi JL, Clausen C, Bremholm M *et al.*, *Rapid hydrothermal preparation of rutile TiO₂ nanoparticles by simultaneous transformation of prymay brookite and anatase: an in situ synchrotron PXRD study*. Cryst Growth Des, Vol.12 (2012): pp. 6092-6097.

[9] Adschiri T, Kanazawa K, Arai K, *Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water*. J Am Ceram Soc, Vol. 75-4 (1992) pp. 1019-1022.

[10] Danijela T. Luković Golić, *Solvotermalna sinteza cink oksida sa kontrolisanom veličinom čestica na mikro i nano skali*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, (2013), str 2-12.

[11] Patnaik P, „*Dean's Analytical Chemistry Handbook*” 2nd ed. McGraw-Hill (2004)

[12] Hiren M. Marvaniya, Kaumil N. Modi and Dhruvo Jyoti Sen, *Greener reactions under solvent free conditions*, Int J. Drug Dev. & Res., Vol. 3(2) (2011) pp. 34-43.

[13] Xiaohua Huang, Mostafa A. El-Sayed „*Gold nanoparticles: Optical properties and implementation in cancer diagnosis and photothermal therapy*“, Journal of Advanced Research **1**, 13–28, (2010).

[14] Toshihiko Fujimori, Fitri Khoerunnisa, Tomonori Ohba, Suzana Gotovac-Atlagić, Hideki Tanaka, Katsumi Kaneko „*Function of Conjugated π -Electronic Carbon Walled Nanospaces Tuned by Molecular Tiling*“, Springer Series in Material Science 209, DOI 10.1007/978-4-431-55206-2_16, (2015).

[15] Meulenkamp E, „*Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles*“, *Journal of Physical Chemistry B* Vol. 102 (1998) 5566–5572.

[16] Bacaksiz, E.; Parlak, M.; Tomakin, M.; Özcelik, A.; Karakiz, M.; Altunbas, M. *The effect of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films*. J. Alloy. Compd. Vol. 446 (2008) pp. 447–450.

[17] Wang, J.; Cao, J.; Fang, B.; Lu, P.; Deng, S.; Wang, H. *Synthesis and characterization of multipod, flower-like, and shuttle-like ZnO frameworks in ionic liquids*. Mater. Lett. Vol. 59 (2005) pp. 1405–1408.

[18] Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska, Teofil Jesionowski, —*Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review*||, Materials 2014, MDPI, Vol - 7(4) (2014) pp. 2833-2881.

[19] Luković Golić D, Branković G, Počuča Nešić M, Vojisavljević K, Rečnik A, Daneu N, Bernik S, Šćepanović M, Poleti D, Branković Z, „*Structural characterization of self- - assembled ZnO nanoparticles obtained by the sol-gel method from $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$* “, Nanotechnology 22 (2011) pp. 395-603.

[20] Fernando Lugo, *Sinthesis and characterization of silver doped zinc oxide thin films for optoelectronic devices*, Florida, (2010) pp. 18-24.

[21] Farzane Hoseyni Dowlatababd at al. *Nanomed Investigation of the antimicrobial effect of silver doped Zinc Oxide nanoparticles*, Nanomedicine Journal, Vol.4 (2017) 50-54.

[22] Tsuzuki, T.; McCormick, P.G. *Mechanochemical synthesis of nanoparticles*. J. Mater. Sci. Vol. 39 (2004) pp. 5143–5146.

[23] Ao, W.; Li, J.; Yang, H.; Zeng, X.; Ma, X. *Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline*. Powder Technol. Vol. 168 (2006) pp. 128–151.

[24] Tsuzuki, T.; McCormick, P.G. *ZnO nanoparticles synthesis by mechanochemical processing*. Scr. Mater. Vol. 44 (2001) pp. 1731–1734.

[25] Stanković, A.; Veselinović, L.J.; Skapin, S.D.; Marković, S.; Uskoković, D. *Controlled mechanochemically assisted synthesis of ZnO nanopowders in the presence of oxalic acid*. J. Mater. Sci. Vol. 46 (2011) pp. 3716–3724.

[26] Lanje, A.S.; Sharma, S.J.; Ningthoujam, R.S.; Ahn, J.S.; Pode, R.B. *Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method*. Adv. Powder Technol. Vol. 24 (2013) pp. 331–335.

[27] Jia, W.; Dang, S.; Liu, H.; Zhang, Z.; Yu, Ch.; Liu, X.; Xu, B. *Evidence of the formation mechanism of ZnO in aqueous solution*. Mater. Lett. Vol. 82 (2012) pp. 99–101.

[28] Wang, Y.; Ma, C.; Sun, X.; Li, H. *Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method*. Inorg. Chem. Commun. Vol. 5 (2002) pp. 751–755.

[29] Benhebal, H.; Chaib, M.; Salomon, T.; Geens, J.; Leonard, A.; Lambert, S.D.; Crine, M.; Heinrichs, B. *Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by sol-gel process*. Alex. Eng. J. Vol.52 (2013) pp. 517–523.

[30] A. Khorsand Zak, M. Ebrahimizadeh Abrishami, W.H. Abd. Majid, Ramin Yousefi, S.M. Hosseini *Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol–gel combustion method*, Ceramics International, Vol. 37- 1 (2017) pp. 393-398 .

[31] Eric A. Meulenkamp, *Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles*, The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 102- 29 (1998) pp. 5566-5572

[32] Majid Darroudi, Zahra Sabouri, Reza Kazemi Oskuee, Ali Khorsand Zak, Hadi Kargar, Mohamad Hasnul Naim Abd Hamid, *Sol-gel synthesis, characterization, and neurotoxicity effect of zinc oxide nanoparticles using gum tragacanth*, Ceramics International, Vol.39-8 (2017) pp. 9195-9199.

[33] Chen, D.; Cio, X.; Cheng, G. *Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies*. Solid State Commun. Vol. 113 (2000) pp. 363–366.

[34] Aneesh N. Pacheri Madathil, K. A. Vanaja, M. K. Jayaraj, "Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method", Nanophotonic Materials IV, (2007); doi: 10.1117/12.730364;

[35] Zhang, J.; Wang, J.; Zhou, S.; Duan, K.; Feng, B.; Weng, J.; Tang, H.; Wu, P. *Ionic liquid-controlled synthesis of ZnO microspheres*. J. Mater. Chem. Vol. 20 (2010) pp. 9798–9804.

[36] Cao, Z.; Zhang, Z.; Wang, F.; Wang, G. *Synthesis and UV shielding properties of zinc oxide ultrafine particles modified with silica and trimethyl siloxane*. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. Vol. 340 (2009) pp.161–167.

[37] Xia, H.L.; Tang, F.Q. *Surface synthesis of zinc oxide nanoparticles on silica spheres: Preparation and characterization*. J. Phys. Chem. B Vol. 107 (2003) pp.9175–9178.

[38] Hong, R.; Qian, J.; Miao, C.; Li, H; *Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles*. Spec. Petrochem. Vol. 2 (2005) pp. 1–4.

[39] Ahmed Barhoum, Guy Van Assche, Hubert Rahier, Manuel Fleisch, Sara Bals, Marie-Paule Delplanck, Frederic Leroux, Detlef Bahnemann, *Sol-gel hot injection synthesis of ZnO nanoparticles into a porous silica matrix and reaction mechanism*, Materials & Design, Vol. 119 (2017) pp. 270-276.

[40] Yuan, F.; Peng, H.; Yin, Y.; Chunlei, Y.; Ryu, H. *Preparation of zinc oxide nanoparticles coated with homogeneous Al₂O₃ layer*. Mater. Sci. Eng. B Vol.122 (2005) pp. 55–60.

[41] Oleg Lupan, Vasile Postica, Jorit Gröttrup, Abhishek K. Mishra, Nora H. de Leeuw, Rainer Adelung, *Enhanced UV and ethanol vapour sensing of a single 3-D ZnO tetrapod alloyed with Fe₂O₃ nanoparticles*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol.245 (2017) pp. 448-461.

[42] Gill Sang Han, Hyun-Woo Shim, Seongha Lee, Matthew L. Duff , Prof. Jung-Kun Lee, *Low-Temperature Modification of ZnO Nanoparticles Film for Electron-Transport Layers in Perovskite Solar Cells*, Chemchuschem, Vol. 10 (2017) pp. 2425-2430.

[43] Kang, Y.C.; Park, S.B. *Preparation of zinc oxide-dispersed silver particles by spray pyrolysis of colloidal solution*. Mater. Lett. Vol. 40 (1999) pp. 129–133.

[44] Bikash Sarma, Bimal K. Sarma, *Fabrication of Ag/ZnO heterostructure and the role of surface coverage of ZnO microrods by Ag nanoparticles on the photophysical and photocatalytic properties of the metal-semiconductor system*, Applied Surface Science, Vol. 410 (2017) pp. 557-565.

[45] Farzane Hoseyni Dowlatababd at al. *Nanomed Investigation of the antimicrobial effect of silver doped Zinc Oxide nanoparticles*, Nanomedicine Journal, Vol.4 (2017) pp. 50-54.

[46] H. S. Kang, B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, S.H. Lim, H.W. Chang, and S.Y. Lee, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 202108.

[47] N.Sharma at al., *Antibacterial study of silver doped zinc oxide nanoparticles against Staphylococcus aureus and Bacillus subtilis*, Drug Invention Today, Vol.5 (2013)pp. 50-54.

[48] Farzane Hoseyni Dowlatababd at al. *Nanomed Investigation of the antimicrobial effect of silver doped Zinc Oxide nanoparticles*, Nanomedicine Journal, Vol.5 (2017)pp. 50-54.

[49] H. S. Kang, B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, S.H. Lim, H.W. Chang, and S.Y. Lee, Appl. Phys. Lett. Vol. 88 (2006) 202108.

[50] N.Sharma et al., *Antibacterial study of silver doped zinc oxide nanoparticles against Staphylococcus aureus and Bacillus subtilis*, Drug Invention Today, Vol.5 (2013) pp. 50-54.

[51] H. Kumar, R.Rani, *Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route*, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, Vol. 14 (2013) pp. 26-36.

[52] Yuan, F.; Peng, H.; Yin, Y.; Chunlei, Y.; Ryu, H. *Preparation of zinc oxide nanoparticles coated with homogeneous Al₂O₃ layer*. Mater. Sci. Eng. B Vol. 122 (2005) pp. 55–60.

[53] Przybyszewska, M.; Zaborski, M. *The effect of zinc oxide nanoparticle morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer*. Express Polym. Lett. Vol. 3(2009) pp. 542–552.

[54] Thomas, S.P.; Mathew, E.J.; Marykutty, C.V. *Synthesis and effect of surface modified nano ZnO in natural rubber vulcanization*. J. Appl. Polym. Sci. Vol. 124 (2012) pp. 3099–3107.

[55] Uddin, M.J.; Cesano, F.; Scarano, D.; Bonino, F.; Agostini, G.; Spoto, G.; Bordiga, S.; Zecchina, A. *Tailoring the activity of Ti-based photocatalysts by playing with surface morphology and silver doping*. J. Photochem. Photobiol. Vol. 199 (2008) pp. 64–72.

[56] Gao, Q.; Zhu, Q.; Guo, Y. *Formation of highly hydrophobic surfaces on cotton and polyester fabrics using silica sol nanoparticles and nonfluorinated alkylsilane*. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 48 (2009) pp. 9797–9803.

[57] Atienzar, P.; Ishwara, T.; Illy, B.N.; Ryan, M.P.; O'Regan, B.C.; Durrant, J.R.; Nelson, J. *Control of photocurrent generation in polymer/ZnO nanorod solar cells by using a solution-processed TiO₂ overlayer*. Phys. Chem. Lett. Vol. 1 (2010) 708–713.

[58] Lim, Z.H.; Chia, Z.X.; Kevin, M.; Wong, A.S.W.; Ho, G.W. *A facile approach towards ZnO nanorods conductive textile for room temperature multifunctional sensors*. Sens. Actuators B Chem, Vol. 151 (2010) pp. 121–126.

[59] Gomez, J.L.; Tigli, O. *Zinc oxide nanostructures: From growth to application*. J. Mater. Sci, Vol. 48 (2013)pp. 612–624.

[60] Ates, E.S.; Unalan, H.E. *Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coatings for cotton fabrics*. Thin Solid Films, Vol. 520 (2012) pp. 4658–4661.

[61] Samarasekara, P.; Yapa, N.; Kumara, N.; Perera, M. *CO₂ gas sensitivity of sputtered zinc oxide thin films*. Bull. Mater. Sci, Vol. 30 (2007) pp. 113–116.

[62] Larbi, T.; Ouni, B.; Boukachem, A.; Boubaker, K.; Amlouk, M. *Electrical measurements of dielectric properties of molybdenum-doped zinc oxide thin films*. Mat. Sci. Semicon. Proc. Vol. 22 (2014) pp. 50–58.

[63] Tsonos, C.; Kanapitsas, A.; Triantis, D.; Anastasiadis, C.; Stavrakas, I.; Pissis, P.; Neagu, E. *Interface states and MWS polarization contributions to the dielectric response of low voltage ZnO varistor*. Ceram. Int. Vol.37 (2011) pp. 207–214.

[64] Xiao, Q.; Ouyang, L.L. *Photocatalytic photodegradation of xanthate over Zn_{1-x}MnxO under visible light irradiation*. J. Alloy. Compd, Vol. 479 (2009) L4–L7.

[65] Guo, M.Y.; Fung, M.K.; Fang, F.; Chen, X.Y.; Ng, A.M.C.; Djurišič, A.B.; Chan, W.K. *ZnO and TiO₂ 1D nanostructures for photocatalytic applications*. J. Alloy. Compd. Vol. 509 (2011) pp.1328–1332.

[66] Mentus, S., Jelić, D. & Grudić, *Lanthanum Nitrate Decomposition by both Temperature programmed Heating and Citrate Gel Combustion*, Journal of Thermal Analysis and Chalometry, Vol. 90-2 (2007) pp. 393-397.

[67] Moezzi, A.; McDonagh, A.M.; Cortie, M.B, *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications*, Chem. Eng. J., Vol. 1–22. (2012) pp. 185–186.

[68] Tang, X.; Choo, E.S.G.; Li, L.; Ding, J.; Xue, J, *One-pot synthesis of water-stable ZnO nanoparticles via a polyol hydrolysis route and their cell labeling applications*, Langmuir, Vol. 25 (2009) pp. 5271–5275.

[69] Renu Kumari, Anshuman Sahai, Navendu Goswami, *Effect of nitrogen doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles*, Progress in Natural Science: Materials International, Vol.25, Issue 4 (2015) pp. 300-309.

[70] Anshuman Sahai, Navendu Goswami, *Structural and vibrational properties of ZnO nanoparticles synthesized by the chemical precipitation method*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Vol. 58 (2014) pp. 130-137.

[71] Gayathri, Sethuraman & Ghosh, O. Sivaraman Nirmal & , S.Sathishkumar & Sudhakara, P & Jayaramudu, J & Sinha Ray, Suprakas & Viswanath, Kasi. *Investigation of physicochemical properties of Ag doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route*. Applied Science Letters. Vol. 1. 8. (2015).

[72] S. Đorđević, V. Dražić, Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, (2010).

[73] M. Kragulj, *Uticao ugljeničnih nanomaterijala na ponašanje odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja u akvatičnim sistemima*, Doktorska disertacija, Novi Sad, (2013).

[74] P. E. J. Flewitt, R. K. Wild, Physical Methods for Materials Characterization, Institute of Physics Publishing, Bristol, (2003).

[75] P.R. Griffiths, Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy, Wiley Interscience, New York (1975)

[76] S. Milosavljević, Strukturne instrumentalne metode, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, (2004);

[77] Yu B., Henry L.F., Ramanujam N, *Instrument independent diffuse reflectance spectroscopy*. Journal of Biomedical Optics, Vol. 16 (2011).

[78] Lopez R., Gomez R, *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study*, J Sol-Gel Sci Technol Vol. 61 (2012) pp. 1-7.

[79] Morales A.E., Mora E.S., Pal U, *Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanostructures*, Revista Mexicana de Fisica, Vol. 53 (2007) pp.18–22.

[80] S. Popović, Rentgenska difrakcija, Prirodoslovno matematički fakultet, Fizički odsjek, Zagreb

[81] A. Ziegler, H. Graafsma, X. Feng Zhang, J. W.M. Frenken, *In-situ Materials Characterization Across Spatial and Temporal Scales*, Springer Series in Materials Science, Volume 193, (2014).

[82] Reimer L (1998), *Scanning electron microscopy physics of image formation and microanalysis*, Springer, 527 p., (1998).

[83] D. T. Luković, *Solvotermalna sinteza cink-oksida sa kontrolisanom veličinom čestica na nano i mikroskali*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd 2013, 1–10.

[84] H. Kumar, R. Rani, *Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route*, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy ,Vol. 14 (2013) 26–36.

[85] Djaja, N. Febiana, D. A. Montja, and R. Saleh, *The effect of Co incorporation into ZnO nanoparticles*, Advances in Materials Physics and Chemistry, Vol. 3 (2013) 33–41.

[86] A. Hernández, L. Maya, E. Sánchez-Mora and E. M. Sánchez, *Sol-Gel Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Mixed Oxide ZnO-Fe₂O₃*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 42 (2007) 71–78.

[87] C. Pholnak, C. Sirisathitkul, S. Suwanboon, D. J. Harding, *Effects of precursor concentration and reaction time on sonochemically synthesized ZnO nanoparticles*, Materials research, Ibero-american Journal of Materials, Vol.17 (2013) 405–411.

[88] A. L. Botelho, Y. Shin, J. Liu, X. Lin, *Structure and Optical Bandgap Relationship of π -Conjugated Systems*, Plos One, Vol. 9 (2014).

[89] Chauhan J, Shrivastav N, Dugaya A, Pandey D (2017) *Synthesis and Characterization of Ni and Cu Doped ZnO*, J Nanomed Nanotechnol Vol. 8 (2017) pp. 429.

[90] S.H. Jeong, B.N. Park, S.B. Lee, J.-H. Boo, *Structural and optical properties of silver-doped zinc oxide sputtered films*, Surface and Coatings Technology, Vol. 193 (2005) pp. 340-344.

[91] Singanahally T. Aruna, Alexander S. Mukasyan , *Combustion synthesis and nanomaterials*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol.12 (2008) pp. 44-50.

[92] Dinka P, Mukasyan AS. *In situ preparation of oxide-based supported catalysts by solution combustion synthesis*. J Phys Chem B Vol. 109 (2005) :21627–33.

[93] A. Kopp Alves *et al.*, *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*, Engineering Materials, DOI: 10.1007/978-3-642-41275-2_2,c Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2013)

[94] A. Król, P. Pomastowski, K. Rafińska, V. Railean-Plugaru, B. Buszewski, *Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism*, Advances in Colloid and Interface Science, (2017), doi:10.1016/j.cis.2017.07.033.

[95] Liu B, Zhang Y, Zhang L. Characteristics of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}–La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-d} composite cathode for solid oxide fuel cell. J Power Sour 2008;175:189–95.

[96] Saha S, Ghanawat SJ, Purohit RD. Solution combustion synthesis of nanoparticle La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ powder by a unique oxidant-fuel combination and its characterization. J Mater Sci 2006;41:1939–43.

[97] Nair SR, Purohit RD, Tyagi AK, Sinha PK, Sharma BP. Role of glycine-to-nitrate ratio in influencing the powder characteristics of La(Ca)CrO₃. Mater Res Bull 2008;43:1572–82.

[98] Mohebbi H, Ebadzadeh T, Hesari FA. Synthesis of nano-crystalline (Ni/NiO)- YSZ by microwave-assisted combustion synthesis method: the influence of pH of precursor solution. J Power Sour 2008;178:64–8.

- [99] Lan A, Mukasyan AS. Perovskite-based catalysts for direct methanol fuel. *J Phys Chem C* 2007;111:9573–82.
- [100] Wang L and Muhammed M., *J. Mater. Chem.*, 1999; 9: 2871-2878.
- [101] Pourrahimi A M, Liu D, Pallon L K, Andersson R L, Abad A M, Lagarón J M, Olsson R T, *RSC Advances*, 2014; 4: 35568-35577.
- [102] Spanhel L and Anderson M A, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991; 113: 2826-2833.
- [103] Meulenkamp E A, *J. Phys. Chem. B*, 1998; 102: 5566-5572.
- [104] Vafae M and Ghamsari M, *Mater. Lett.*, 2007; 61: 3265-3268.
- [105] Yuvakkumar R, Suresh J, Nathanael A J, Sundrarajan M, Hong S I, *Mater. Sci. Eng. C*, 2014; 41: 17-27.
- [106] Hamed Mirzaei, Majid Darroudi, Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications, *Ceramics International*, Volume 43, Issue 1, Part B, 2017, Pages 907-914
- [107] N. Matinise, X.G. Fuku, K. Kaviyarasu, N. Mayedwa, M. Maaza, ZnO nanoparticles via *Moringa oleifera* green synthesis: Physical properties & mechanism of formation, *Applied Surface Science*, Vol. 406, 2017, Pages 339-347,
- [108] Yamamoto O, *Int. J. Inorg. Mater.*, 2001; 3: 643-646.
- [109] Zhang L, Jiang Y, Ding Y, Povey M, York D, *J. Nanopart. Res.*, 2007; 9: 479-489.
- [110] Buzea C, Pacheco I I, Robbie K, *Biointerphases*, 2007; 2:17-71.
- [111] Oh S D, Lee S, Choi S H, Lee I S, Lee Y M, Chun J H, Park H J, *Colloids Surf., A*, 2006; 275: 228-233.
- [112] Kasprowicz M J, Koziol M, Gorczyca A, *Can. J. Microbiol.*, 2010; 56: 247-253.

- [113] Vandebriel R J and De Jong W H, *Nanotechnol. Sci. Appl.*, 2012; 5: 61-71.
- [114] Brooking J, Davis S S, Illum L, *J. Drug Target.*, 2001; 9: 267-279.
- [115] Chanu, T. Inakhunbi, Muthukumar, Thangavelu, Manoharan, Periakaruppan T., *Fuel mediated solution combustion synthesis of ZnO supported gold clusters and nanoparticles and their catalytic activity and in vitro cytotoxicity*, *Physical Chemistry*, Vol. 16 (2014) pp. 23686- 23698
- [116] Gandomani, Sara & Yousefi, Ramin & Jamali Sheini, Farid & Ming, Huang. (2014). *Optical and electrical properties of p-type Ag-doped ZnO nanostructures*. *Ceramics International*. 40. 7957–7963. 10.1016/j.ceramint.2013.12.145.
- [117] Akhtar MJ, Ahamed M, Kumar S, Khan MM, Ahmad J, Alrokayan S, *Zinc oxide nanoparticles selectively induce apoptosis in human cancer cells through reactive oxygen species*. *Int J Nanomedicine* (2012)
- [118] <https://www.umt.edu>
- [119] <https://www.pharmainfo.com>
- [120] <https://www.zhongpolylab.yale.edu>
- [121] <http://student.fizika.org>
- [122] Michael, Robin Jude Vimal Sambandam, Balaji Muthukumar, Thangavelu Umopathy, Manickam J. Manoharan, Periakaruppan T., *Spectroscopic dimensions of silver nanoparticles and clusters in ZnO matrix and their role in bioinspired antifouling and photocatalysis*, *Phys. Chem. Phys.* Vol. 16 (2014) pp. 8541-8555
- [123] <http://www.purdue.edu/REM/rs/sem.htm>
- [124] <https://www.fortunatufaceminerals.com>
- [125] Bahari, Ali et al., *Thin film transistors with polyvinylpyrrolidone/nickel oxide sol-gel derived nanocomposite insulator*. Vol.2 (2012) pp. 313-316

BIOGRAFIJA AUTORA

Rođena u Banjoj Luci 27.01.1991. godine. Osnovnu školu završila u Staroj Dubravi a Medicinsku školu, smjer farmaceutski tehničar, u Banjoj Luci 2009. godine. Potom, 2010. godine upisuje Prirodno-matematičkom fakultetu na Univerzitetu u Banjoj Luci, studijski program hemije (opšti smjer). Diplomski rad iz oblasti biohemije pod nazivom “*Uticaj herbicida na antioksidativni metabolizam u listu i korijenu krastavca (Cucumis sativum L.)*” odbranila je u februaru 2015. godine sa ocjenom 10 i stekla pravo na akademsko zvanje, diplomirani hemičar. Od oktobra 2016. godine zaposlena na Prirodno-matematičkom fakultetu kao univerzitetski saradnik, asistent na katedri za Fizičku hemiju. Master studije upisuje 2016. godine na Prirodno-matematičkom fakultetu u Banjoj Luci na studijskom programu hemija.

Master rad, pod nazivom “Sinteza i karakterizacija ZnO nanočestica i ZnO nanočestica dopiranih srebrom” odbranila _____ sa ocjenom _____ i stekla zvanje _____.

IZJAVA O AUTORSTVU

Izjavljujem da je master rad

“Sinteza i karakterizacija ZnO nanočestica i ZnO nanočestica dopiranih srebrom”

“Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles and ZnO nanoparticles doped *via* silver”

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da master rad, u cjelini ili dijelovima nije bio predložen za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih

U Banjoj Luci, jul 2018.

Potpis kandidata:

**Izjava kojom se ovlašćuje Prirodno-matematički fakultet
Univerziteta u Banjoj Luci da master rad učini javno dostupnim**

Ovlašćujem Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Banjoj Luci da moj master rad, pod naslovom

“Sinteza i karakterizacija ZnO nanočestica i ZnO nanočestica dopiranih srebrom”

koji je moje autorsko djelo, učini javno dostupnim.

Master rad sa svim priložima predala sam u elektronskom formatu, pogodnom za trajno arhiviranje.

Moj master rad pohranjen u digitalni repozitorijum Univerziteta u Banjoj Luci, mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (*Creative Commons*), za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo - nekomercijalno – dijeliti pod istim uslovima
5. Autorstvo- bez prerade
6. Autorstvo- dijeliti pod istim uslovim

U Banjoj Luci, jul 2018.

Potpis kandidata:

Izjava o identičnosti štampane i elektronske verzije master rada

Ime i prezime autora: Savka Janković

Naslov rada:

“Sinteza i karakterizacija ZnO nanočestica i ZnO nanočestica dopiranih srebrom”

Mentor: dr sci. Dijana Jelić, vanr. profesor

Izjavljujem da je štampana verzija mog master rada identična elektronskoj verziji koju sam predala za digitalni repozitorijum Univerziteta u Banjoj Luci.

U Banjoj Luci, jul 2018.

Potpis kandidata:

КОМИСИЈА ЗА ПРЕГЛЕД, ОЦЈЕНУ И ОДБРАНУ ЗАВРШНОГ/МАСТЕР РАДА НА II ЦИКЛУСУ СТУДИЈА

др Саша Зељковић, ванредни професор, Природно-математички факултет
Универзитета у Бањој Луци, ужа научна област: Неорганска и нуклеарна
хемија, предсједник;

др Дијана Јелић, ванредни професор, Медицински факултет Универзитета у
Бањој Луци, ужа научна област: Физичка хемија, наука о полимерима,
електрохемија (суве ћелије, батерије, гориве ћелије, корозија метала,
електролиза), ментор;

др Рада Петровић, ванредни професор, Технолошку факултет Универзитета у
Бањој Луци, ужа научна област: Физичка хемија, наука о полимерима,
електрохемија (суве ћелије, батерије, гориве ћелије, корозија метала,
електролиза), члан.

Одлуком Наставно-научног вијећа Природно-математичког факултета
Универзитета у Бањој Луци број 19/3.1602/18. од 20.06.2018. године именовани
смо у Комисију за преглед, оцјену и одбрану завршног/мастер рада кандидата
дипл. хемичара Савке Јанковић под насловом: „Синтеза и карактеризација
ZnO наночестица и ZnO наночестица допираних сребром“. Након прегледа
предатог завршног/мастер рада подносимо сљедећи

ИЗВЈЕШТАЈ

О ОЦЈЕНИ УРАЂЕНОГ ЗАВРШНОГ/МАСТЕР РАДА „СИНТЕЗА И
КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ZnO НАНОЧЕСТИЦА И ZnO НАНОЧЕСТИЦА
ДОПИРАНИХ СРЕБРОМ“, КАНДИДАТА САВКЕ ЈАНКОВИЋ

ВИЈЕЋУ СТУДИЈСКОГ ПРОГРАМА ХЕМИЈА

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВИЈЕЋУ
ПРИРОДНО МАТЕМАТИЧКОГ ФАКУЛТЕТА
УНИВЕРЗИТЕТА У БАЊОЈ ЛУЦИ

Мастер рад кандидата Савке Јанковић је урађен у оквиру II циклуса студија на Студијском програму *Хемија* под менторством проф. др сц. Дијане Јелић. Рад је написан на 100 страница и садржи 47 слика и 5 табела. Рад је укоричен у тврди повез А4 формата, принтан у боји, једнострано.

Рад садржи: Сажетак на српком и енглеском језику, Увод, Циљ истраживања, Теоријски дио, Експериментални дио, Резултате, Дискусију, Закључак, Литературу и Прилог.

Приказ анализе мастер рада по поглављима

УВОД

Увод садржи теоријске основе о хемији материјала, њеном открићу, развићу и примјени. Стављен је акценат на синтезу и примјену наноматеријала, са детаљнијим освртом на зинк оксид. Истакнуте су основне физичко-хемијске карактеристике зинк оксида, начини синтезе и његов огроман технолошки значај.

ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА

У поглављу Циљ истраживања јасно су дефинисани циљеви истраживања завршног/мастер рада, који се односе на примјељене различите методе хемијске синтезе (сол-гел и *solvent free*) и пет различитих метода карактеризације (FTIR, UV/VIS, SEM, XRD и EXD) које су кориштене кроз Експериментални дио мастер рада. У подпоглављу овог поглавља представљена је структура мастер рада.

ТЕОРИЈСКИ ДИО

У Теоријском дијелу мастер рада увидом у бројну савремену литературу дефинисан је појам наноматеријала, начини синтезе те особине и примјена истих. При опису начина синтезе детаљније су описане методе које су

кориштене у експерименталном дијелу мастер рада. Поред тога, описане су и основне физичко-хемијске карактеристике цинк оксида а у подпоглављу Литературни преглед радова, увидом у најновију литературу, описане су најчешће методе синтезе, начини модификације и примјена овог наноматеријала.

ЕСКПЕРИМЕНТАЛНИ ДИО

Експериментални дио мастер рада представља опис материјала и метода кориштених у самом мастер раду. У уводном дијелу овог поглавља описане се кориштене хемикалије за синтезу допингованих и недопингованих наночестица цинк оксида, као и методе карактеризације синтетисаних наночестица. У наставку су прецизније описани поступци синтезе наночестица цинк оксида употребом различитих метода синтезе (сол-гел и solvent free метода) али и различити услови синтезе, унутар самих метода. Поред тога, прецизирано је објашњен и начин допинговања наночестица цинк оксида сребром. У другом дијелу овог поглавља теоријски су објашњене методе карактеризације наночестица које су кориштене у овом мастер раду. На основу литературних података описани су процеси припреме узорака за анализу, принципи рада инструмената те обрада добијених резултата мјерења.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Резултати и дискусија представљају једно поглавље у структури мастер рада. Резултати су обрађени код свих пет метода карактеризације узорака (FTIR, UV-Vis (DSC), XRD, SEM, EDX). FTIR спектроскопијом испитан је ефекат синтезе наночестица цинк оксида. Код свих узорака овом методом карактеризације потврђено је присуство карактеристичне вибрационе траке у опсегу од $400-700\text{ cm}^{-1}$ која се приписује цинк оксиду. Добијеним узорцима су потом испитане полупроводничке особине које су праћене прије и послије допинговања сребром. Сви узорци су показали пораст полупроводничких особина након допинговања. Структура и чистоћа узорака су испитани XRD методом која је показала да су бољи резултати забиљежени код наночестица цинк оксида синтетисаних solvent free методом. Површинска морфологија узорака, величина наночестица те ефекат допинговања сребром, испитани су употребом SEM и EDX методе. За сваку анализу детаљно су обрађени резултати мјерења који су поређењем са различитим литературним

подацима јасно разјашњени. Сви узорци су поред основног поређења са литературом, поређени и међусобно у циљу истраживања подобности и ефикасности методе синтезе као и ефекта допинговања синтетисаних узорака сребром. Добијени резултати првенствено доказују велику ефикасност solvent free методе за синтезу наночестица цинк оксида. Будући да је ова метода релативно новија, економичнија и еколошки прихватљивија у односу на остале овим радом приказује се олакшан начин синтезе једног од најважнијих комерцијалних наноматеријала, цинк оксида. Поред тога модификација цинк оксида сребром показала је побољшање полупроводничких особина наноматеријала које се на основу SEM слика првенствено очекују код наночестица цинк оксида синтетисаних сол-гел методом будући да подаци приказују синтезу истих у виду наноштапића за које се зна да су најбољи проводнички материјали.

ЗАКЉУЧАК

У поглављу Закључак су изнесене основне констатације везане за реализацију синтезе и карактеризације наночестица цинк оксида и сребро допингованих наночестица цинк оксида. Констатације су изведене на основу врло детаљних анализа.

Поглавље Литература садржи 125 нумерисаних референци, написаних на 11 страна.

ОЦЈЕНА НАУЧНЕ ВАЛИДНОСТИ РАДА

Рад преставља оригиналне научне резултате кандидата којима су основа подаци добијени хемијским методама синтезе узорака, те детаљну анализудобијених података. У раду је примјењена уобичајена и литературно утемељена методика, резултати су на правилан начин анализирани и дискутовани. Код дискусије резултата је консултована одговарајућа савремена литература.

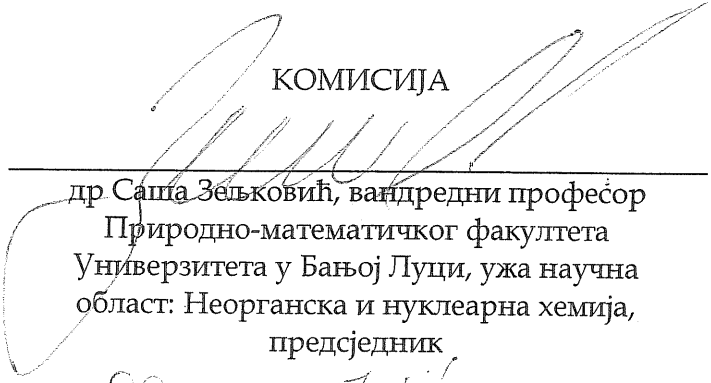
Закључак и приједлог

На основу оцјене завршног/мастер рада под називом : „Синтеза и карактеризација ZnO наночестица и ZnO наночестица допираних сребром“, кандидата дипл.хемичара Савке Јанковић Комисија закључује да дати завршни/мастер рад представља значајан допринос проучавању метода синтезе и модификације цинк оксидних наночестица. Рад има фундаменталан

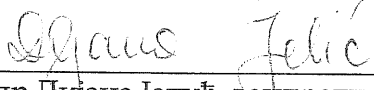
и практички значај будући да су детаљно описане карактеристике синтетисаних наночестица цинк оксида те модификације истог допинговањем јонима сребра. У овом мастер раду новија метода синтезе, solvent free, се показала као боља од већ устаљене, сол-гел методе што може значајно да допринесе олакшаном начину синтезе ZnO наночестица. Неки од експерименталних резултата су већ објављени на научним конференцијама што говори о озбиљности и научној зрелости кандидата. На основу свега наведеног Комисија са задовољством предлаже: Наставно-научном вијећу Природно-математичког факултета Универзитета у Бањој Луци да усвоји извјештај и позитивну оцјену завршног/мастер рада и да према предвиђеној процедури закаже јавну одбрану рада будући да су се стекли сви потребни научни и законски услови за то.

У Бањој Луци, 29.06.2018. године

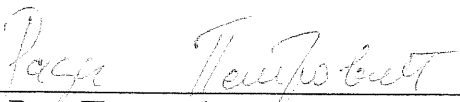
КОМИСИЈА



др Саша Зељковић, ванредни професор
Природно-математичког факултета
Универзитета у Бањој Луци, ужа научна
област: Неорганска и нуклеарна хемија,
предсједник



др Дијана Јелић, ванредни професор
Медицинског факултета Универзитета у Бањој
Луци, ужа научна област: Физичка хемија,
наука о полимерима, електрохемија (суве
ћелије, батерије, гориве ћелије, корозија метала,
електролиза), ментор;



др Рада Петровић, ванредни професор
Технолошког факултета Универзитета у Бањој
Луци, ужа научна област: Физичка хемија,
наука о полимерима, електрохемија (суве
ћелије, батерије, гориве ћелије, корозија метала,
електролиза), члан.