

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

БОРЂЕ Б. ТРПКОВ

**Хидротермална синтеза наночестичног
хематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), структурна,
морфолошка и магнетна својства**

докторска дисертација

Београд, 2019. године

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

DORĐE B. TRPKOV

**Hydrothermal synthesis of hematite (α -
 Fe_2O_3) nanoparticles, structure, morphology
and magnetic properties**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019.

Ментори:

1. **др Ивана Стојковић Симатовић**, ванредни професор,
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

2. **др Марин Тадић**, научни саветник,
Институт за нуклеарне науке Винча, Универзитет у Београду

Чланови комисије:

1. **др Никола Цвјетићанин**, редовни професор,
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

Датум одбране:

Захвалница

Експерименти у оквиру ове докторке дисертације су рађени у Лабораторији за атомску физику и Лабораторији за физику чврстог стања и кондензоване материје, ИНН Винча, као и у Институту Јожеф Штефан, Љубљана. Истраживање је финансирано преко пројеката Министарства просвете, науке и технолошког развоја ИИИ 45005 и ИИИ 45015.

Огромну захвалност дугујем свом ментору, др Марину Тадићу, из ИНН Винча, на идеји тезе, великом труду и раду, колегијалној и пријатељској подршци. Захваљујући др Марину Тадићу стекао сам комплетан увид у све вештине потребне једном истраживачу, као и у начин приступа истраживању. Имао сам привилегију у подршци ментора у свакој фази израде дисертације. У смислу експеримента, др Марин Тадић је снимио рендгенске дифрактограме узорака и FTIR спектре, уз асистенцију колеге из ИНН Винча, Милоша Огњановића, коме се такође захваљујем.

Веома сам захвалан др Ивани Стојковић, доценту на Факултету за физичку хемију у Београду, за посвећеност у читању тезе и значајним сугестијама, које су значајно допринеле квалитету рада. Ивани сам неизмерно захвалан због њене предусретљивости, бодрењу и професионалном приступу.

Веома сам захвалан др Златку Ракочевићу, руководиоцу пројекта ИИИ 45005, на разумевању и подршци у току израде дисертације.

Велику захвалност дугујем др Матјажу Пањану, из Института Јожеф Штефан, који је, веома посвећено, извршио највећи део карактеризације синтетисаних узорака: електронску микроскопију (SEM и TEM), магнетна мерења (VSM) и раманску спектрометрију.

Захваљујем се др Лазару Копањи, са Технолошко-Металуршког факултета у Београду, на квантитативној анализи TEM слика, применом дескриптора облика.

Захваљујем се др Николи Цвјетићанину, редовном професору на Факултету за физичку хемију у Београду, на веома корисним сугестијама при изради дисертације и пажљивом читању тезе. Професору, као и др Миодрагу Митрићу, ИНН Винча, се захваљујем јер су ми уступили аутоклаве, врло важне за експеримент.

Од срца се захваљујем свим колегама и пријатељима, који су ми својом искреном подршком помогли да истрајем: Александри Бонцић, Зорани Рогич Миладиновић, Милошу Момчиловићу, Ани Мраковић, Ани Грце, Слободану Милутиновићу...

*Мом сину Кости,
највећој инспирацији.*

Наслов: Хидротермална синтеза наночестичног хематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), структурна, морфолошка и магнетна својства

РЕЗИМЕ

У овој докторској дисертацији описана је хидротермална синтеза наночестичног хематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), као и карактеризација материјала, у сврху његове потенцијалне примене у различитим областима. Синтетисани узорци су карактерисани ренгеноструктурном анализом (XRDP), електронском микроскопијом (SEM и TEM), магнетометријом са вибрирајућим узорком (VSM) и вибрационом спектроскопијом (FTIR и Raman). Извршена је и математичка анализа морфологија честица, применом дескриптора облика на одабране TEM слике узорака.

Промене параметара хидротермалне реакције: температуре, концентрације фери прекурсора и сурфактанта, времена реакције и врсте сурфактанта дале су значајне разлике у морфологији микрочестица и наночестица. Прва серија узорака је добијена коришћењем само воденог раствора фери прекурсора. Добијене су разноврсне морфологије хематита: неправилне наночестице, елипсоидне суперструктуре, суперструктуре облика печурке и неправилне кубне суперструктуре. Неправилне наночестице су имале величину око 50 nm. Суперструктуре су микрочестице дужине око 3-5 μm , састављене из наночестица величине око 50-100 nm, као суб-честица.

Коришћење глицина у хидротермалној синтези резултовало је другом серијом узорака: суперструктурама хематита циркуларнијег облика: облим кубним суперструктурама и сферним суперструктурама, величине око 3 μm . Ове суперструктуре су се састојале из наночестица величине од 35-45 nm.

Заједничко дејство два сурфактанта, глицина и урее, довело је до настанка наноплоча хематита, дебљине око 10 nm и дијаметра око 60 nm.

Утицај сурфактанта је био видљив и у смањењу величине микрочестица, које су у случају примене глицина довеле до двоструког смањења дијаметра микрочестица, у односу на узорке синтетисане само из раствора фери прекурсора.

За све узорке, синтетисане у оквиру ове докторске дисертације, уочене су магнетне особине које одговарају слабом феромагнетизму. Различите

морфологије честица довеле су до широког опсега коерцитивности, од 73 Oe за неправилне наночестице до 3724 Oe за сферне суперструктуре. Све добијене суперструктуре, осим оне облика печурке, одликује коерцитивност већа у односу на балк форму хематита.

Ова докторска дисертација показује да се незнатним променама експерименталних услова могу добити значајне разлике у морфологији микрочестица и наночестица. Већина синтетисаних честица је показала самоорганизацију у виду суперструктура. Промена морфологије наночестица довела је до значајне промене у магнетним особинама, пре свега коерцитивности. То значи да се подешавањем услова синтезе, у циљу добијања жељене морфологије, може утицати и на магнетне особине честица.

Кључне речи:

хидротермална синтеза, гвожђе оксид, хематит (α -Fe₂O₃), магнетне особине, самоорганизација, анализа ТЕМ слике.

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија материјала

УДК број:

Title: Hydrothermal synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles, structure, morphology and magnetic properties

ABSTRACT

This doctoral dissertation presented hydrothermal synthesis and characterization of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles, towards potential applications in different fields. Synthesized samples were characterized with X-ray powder diffraction method (XRPD), electron microscopy (SEM and TEM), vibrating sample magnetometry (VSM) and vibrational spectroscopy methods (FTIR and Raman). Mathematical analysis of nanoparticle morphology was also conducted, applying shape descriptors on segmented TEM sample images.

Tuning of hydrothermal reaction parameters, such as temperature, ferri-precursor concentration, reaction time and surfactant type and concentration induced significant changes of microparticle and nanoparticle morphology.

First group of samples was synthesized using surfactant-free approach, with only ferri-precursor solution. Various hematite morphologies were produced: irregular nanoparticles, ellipsoid superstructures, mushroom-like superstructures and irregular cubic superstructures. Irregular particles had approximately 50 nm in diameter. Superstructures were microparticles with 3-5 μ m in length, self-assembled from nanoparticles (50-100 nm) as building blocks.

Glycine assisted hydrothermal synthesis resulted in second group of samples - hematite superstructures which exhibit more circular morphology: rounded cubic superstructures and spheric superstructures, with sizes around 3 μ m. These superstructures consisted of nanoparticles with diameter around 35-45 nm.

Simultaneous use of two surfactants, glycine and urea, induced growth of hematite nanoplates, with thickness of 10 nm and diameter of 60 nm.

Generally, surfactants also had effect on particle sizes, because samples synthesized with glycine-assisted approach consisted of microparticles with diameters about two times smaller than those obtained by surfactant-free method.

All synthesized samples exhibited magnetic properties corresponding to weak ferromagnetism. Various particle morphologies resulted in broad range of coercivity

values, from 73 Oe, for irregular nanoparticles, to 3724 Oe for spheric superstructures. All superstructures, except those with mushroom-like morphology, exhibited coercivity greater than in bulk hematite.

Results within this doctoral dissertation suggest that slight changes of experimental conditions may lead to significant differences in morphologies of microparticles and nanoparticles. Majority of produced particles exhibited self-assembly in form of superstructures. Morphology variations resulted in significant changes of magnetic properties, particularly in coercivity. Thus, it was shown that simple tuning of synthesis conditions also means tuning of magnetic nanoparticle properties.

Keywords:

hydrothermal synthesis, iron oxide, hematite (α -Fe₂O₃), magnetic properties, self-assembly,

TEM image analysis.

Scientific field: Physical chemistry

Field of research: Physical chemistry of materials

UDC number:

Садржај

1. Увод	1
1.1 Наночестични материјали	1
1.2 Хематит	3
1.3 Хидротермална синтеза	6
1.3.1 Класификација хидротермалних реакција	7
1.3.2 Особине растварача (воде)	7
1.3.3 Природни хидротермални системи	9
1.3.4 Хидротермална синтеза наночестичног хематита	10
1.4 Механизам нуклеације и раста наночестица у раствору	12
1.4.1 Класична нуклеација	12
1.4.2 Класични раст наночестица	15
1.4.3 Настанак расподеле величине честица	18
1.4.4 Теорије нуклеације и раста	19
1.4.4 Механизам нуклеације и раста наночестица хематита у раствору	23
1.5 Магнетизам наночестица	24
1.5.1 Појам магнетизма. Историјски осврт	24
1.5.2 Основе наномагнетизма. Класе магнетних материјала	25
1.5.3 Магнетне интеракције. Измена	26
1.5.4 Феромагнетизам. Магнетни домени. Хистерезис	29
2. Циљ рада	34
3. Експерименталне методе	35
3.1 Синтеза	35
3.1.1 Синтеза наночестица хематита у присуству прекурсора	35
3.1.2 Синтеза суперструктура хематита у присуству глицина	36
3.1.3 Синтеза хематита у присуству глицина и урее	37
3.2 Методе карактеризације узорака	37
3.2.1 Рендгеноструктурна анализа	37
3.2.2 Трансмисиони електронски микроскоп (ТЕМ)	39

3.2.3 Скенирајући електронски микроскоп (SEM)	41
3.2.4 Магнетна карактеризација наноматеријала - магнетометар са вибрирајућим узорком (VSM)	42
3.2.5 Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR)	44
3.2.6 Раманска спектроскопија	45
3.2.7 Математичка анализа ТЕМ снимака - дескриптори облика	47
4. Резултати и дискусија	50
4.1 Рендгеноструктурна анализа	50
4.1.1 Рендгеноструктурна анализа узорака хематита, синтетисаних у присуству фери прекурсора	50
4.1.2 Рендгеноструктурна анализа узорака хематита синтетисаних у присуству сурфактанта – глицина.....	51
4.1.3 Рендгеноструктурна анализа узорака хематита, синтетисаних у присуству сурфактаната – глицина и урее	52
4.2. Вибрациона спектроскопија (FTIR и раманска спектроскопија).....	53
4.3. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM).....	57
4.3.1 Скенирајућа електронска микроскопија НЧ узорка хематита	57
4.3.2 Скенирајућа електронска микроскопија ЕС узорка хематита	58
4.3.3 Скенирајућа електронска микроскопија ПС узорка хематита.....	59
4.3.4 Скенирајућа електронска микроскопија НКС узорка хематита	60
4.3.5 Скенирајућа електронска микроскопија ОКС узорка хематита	61
4.3.6 Скенирајућа електронска микроскопија СС узорка хематита.....	62
4.3.7 Скенирајућа електронска микроскопија НП узорка.....	63
4.4 Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ)	64
4.4.1 Трансмисиона електронска микроскопија НЧ узорка	64
4.4.2 Трансмисиона електронска микроскопија ЕС узорка	65
4.4.3 Трансмисиона електронска микроскопија ПС узорка хематита.....	66
4.4.4 Трансмисиона електронска микроскопија НКС узорка хематита.....	67
4.4.5 Трансмисиона електронска микроскопија ОКС узорка хематита.....	68
4.4.6 Трансмисиона електронска микроскопија СС узорка хематита	69
4.4.7 Трансмисиона електронска микроскопија НП узорка хематита	70
4.5 Математичка анализа ТЕМ снимака - дескриптори облика	71

4.5.1 Математичка анализа ТЕМ снимака НЧ узорка.....	71
4.5.2 Математичка анализа ТЕМ слика ЕС узорка.....	73
4.5.3 Математичка анализа ТЕМ слика ПС, НКС, ОКС и СС узорка	75
4.5.4 Математичка анализа ТЕМ слика НП узорка.....	76
4.6 Магнетна карактеризација (VSM).....	77
4.6.1 Магнетна карактеризација (VSM) НЧ узорка	78
4.6.2 Магнетна карактеризација (VSM) ЕС узорка	79
4.6.3 Магнетна карактеризација (VSM) ПС узорка.....	80
4.6.4 Магнетна карактеризација (VSM) НКС узорка	81
4.6.5 Магнетна карактеризација (VSM) ОКС узорка.....	81
4.6.6 Магнетна карактеризација (VSM) СС узорка	82
4.6.7 Магнетна карактеризација (VSM) НП узорка	83
4.7. Упоредни приказ морфолошких и магнетних особина свих синтетисаних узорака и података из литературе	84
5. Закључак.....	88
6. Литература	90

1. Увод

1.1 Наночестични материјали

Наноматеријал можемо дефинисати као материјал димензија од 1-100 nm. Доња граница опсега димензија (1 nm) одговара кластерима молекула величине од 1 nm и мањим и представља минималну величину при којој постоји стабилан нанокристал. Максимална величина од 100 nm одговара наночестици, састављеној из више зрна-нанокристала. У зависности од димензије која највише утиче на промену особина на нано нивоу, наноматеријали се могу класификовати као: нултодимензионални (нпр. сферне наночестице дијаметра од приближно 5 nm), једнодимензионални (кватне жице), дводимензионални (танки филмови) или тродимензионални (наноструктурни материјали састављени из наночестица, као градивних јединица) [1].

Понашање материјала на наноскали је потпуно другачије у односу на масивне узорке (балк, енгл. bulk). Наноматеријали често поседују јединствене физичке и хемијске особине. Тако нпр. електричне, оптичке и хемијске особине се могу знатно разликовати од особина балк материјала. Повећање односа површина/запремина значајно утиче на промене особина наночестица и њихове интеракције са окружењем. Наночестицу можемо описати квантно-механички и посматрати је као вештачки атом, са дискретним електронским нивоима. Електрон вештачког атома се може описати квантном таласном функцијом. Ако се спустимо на ниво нанокристала, величина честице значајно модификује особине кристала. Електронска структура је измењена, од континуалних електронских трака до нових, дискретних или квантираних електронских нивоа. Последица ово појаве је да континуални оптички прелази између електронских трака постају дискретни и особине наноматеријала постају зависне од величине честице. Због тога оптичке, термодинамичке и електричне особине честица постају зависне од величине, али и облика честица [2].

Магнетне особине наноматеријала такође показују значајну разлику у односу на магнетне особине балк материјала истог хемијског састава. Када материјал "исечемо" на мање димензије, број магнетних домена у материјалу се смањује, уз повећање коерцитивности. Када величина честице достигне критичну вредност, материјал може једино да подржи јединствен магнетни домен (single domain - SD) [3].

Гвожђе, као најзаступљенији прелазни метал у Земљиној кори, је важна база у развоју наноматеријала. Међутим, оксиди гвожђа су делимично занемарени у односу на прелазне метале (кобалт, никл) и племените метале (платину, злато). Постоји око 16 идентификованих оксида гвожђа. Један од најраспрострањенијих облика у природи -гвожђе (III) оксид, се јавља у форми рђе. Оксиди гвожђа, као лако доступни и јефтини, су широко примењени и играју важну улогу у многим биолошким и геолошким процесима. Три најчешће природне форме оксида гвожђа су магнетит (Fe_3O_4), магхемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и хематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [4].

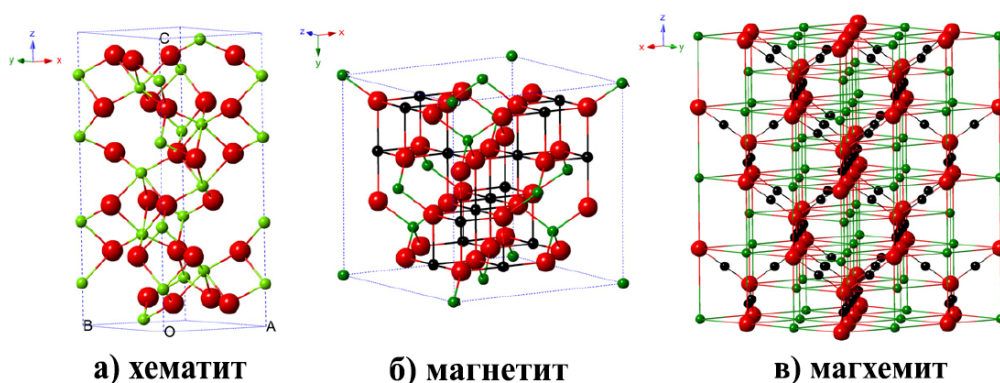
Хематит се издваја као јефтин оксид гвожђа, а одликују га и добра термодинамичка и хемијска стабилност, отпорност на корозију и нетоксичност [5]. Хематит се због тога користи у бројним практичним применама: катализи [6], заштити животне средине [7], гасним сензорима [8, 9], литијум јонским батеријама [10, 11] и електролизи воде [12–14]. Магнетна достава лекова [15], магнетна хипертермија [16] и контрастни агенси за магнетну резонанцу [17] су примери биомедицинске примене хематита.

Како су магнетне особине наночестица хематита у фокусу истраживања ове докторске дисертације, потребно је истаћи факторе који утичу на промене магнетизма. Магнетизам хематита зависи од морфологије, кристаличности, величине честице, субчестичне структуре, супституције катјона, дипол-дипол интеракција и интеракција измене [18-23]. Наночестични хематит показује интересантне магнетне феномене: суперпарамагнетизам, стање спинског стакла, ефекте магнетне меморије, високу коерцитивност, високу магнетизацију и опадање Моринове и Киријеве температуре са смањењем величине честице [18, 24-28].

1.2 Хематит

Хематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) је најстарији познати минерал оксида гвожђа и распрострањен је у стенама и земљишту. Црвене је боје (грч. хаима - крв), ако је fino уситњен, а црне или блештаво сиве, ако је грубље структуре. Веома је стабилан и често је на крају ланца трансформације осталих оксида гвожђа. Постоји велики број синонима за хематит: гвожђе (III) оксид, фери-оксид, гвожђе сесквиоксид, црвена руда, спекуларит, крокус мартис и мартит. Магнетит (Fe_3O_4) и магхемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) су такође распрострањени у Земљиној кори. Магнетит показује најјачи магнетизам од свих оксида прелазних метала. Магхемит се јавља у земљишту као производ атмосферског утицаја на магнетит или загревања других оксида гвожђа. Метастабилан је и прелази у хематит, док са магнетитом формира чврсте растворе [18].

Кристална структура хематита је ромбоедарска (хексагонална), где су јони кисеоника су у хексагоналном, густо пакованом распореду, док фери јони заузимају октаедарске интерстицијалне позиције (Слика 1.1 а). У случају магнетита и магхемита, јони кисеоника се налазе у кубном, густо пакованом распореду. Магнетит има структуру инверзног спинела, са фери јонима, насумично распоређеним између октаедарских и тетраедарских позиција, док су феро јони на октаедарским местима (Слика 1.1 б). Магхемит поседује спинелну структуру сличну магнетиту, али са ваканцијама у катјонској подрешетки (Слика 1.1 в) [18].



Слика 1.1. Кристална структура а) хематита, б) магнетита и в) магхемита (Fe^{2+} - црна куглица, Fe^{3+} - зелена куглица, O^{2-} - црвена куглица), прилагођено из [4].

Физичке и магнетне особине три главна оксида гвожђа су приказане у Табели 1.1.

Хематит је полупроводник n-типа, са енергијском баријером (bandgap) $E_g = 2.1 \text{ eV}$ [30]. Балк форма хематита је парамагнетна изнад Киријеве температуре $T_C \approx 956 \text{ K}$. Испод Киријеве температуре хематит је слаб феромагнетик, који на Мориновој температури $T_M \sim 260 \text{ K}$ прелази у антиферомагнетно стање [18].

Табела 1.1 Физичке и магнетне особине оксида гвожђа [29].

Особина	Оксид		
	Хематит	Магнетит	Магхемит
Молекулска формула	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Густина [g/cm^3]	5,26	5,18	4,87
Тачка топљења [$^\circ\text{C}$]	1350	1583-1597	-
Тврдоћа	6,5	5,5	5
Врста магнетизма	Слаб феромагнетик	Феромагнетик	Феримагнетик
Киријева температура [K]	956	850	820-986
M_s на 300 K	0,3	92-100	60-80
Стандардна слободна енергија формирања ΔG_f°	-742,7	-1012,6	-711,1
Кристалографски систем	Ромбоедарски, хексагонални	Кубни	Кубни или тетраедарски
Структурни тип	Корунд	Инверзни спинел	Дефектни спинел
Просторна група	$R\bar{3}c$ (хексагонални)	$Fd\bar{3}m$	$P4_32$ (кубна); $P4_12$ (тетрагонална)
Параметар решетке [nm]	$a=0,5034, c=1,375$ (хексагонална); $a_{Rh}=0,5427, \alpha=55,3^\circ$ (ромбоедарска)	$a=0,8396$	$a=0,83474$ (кубна); $a=0,8347, c=2,501$ (тетрагонална)

Методе припреме узорка имају кључни утицај на морфологију, расподелу величине честица, субчестичне структуре, површинске ефекте, као и физичке особине финалних продуката [18,31]. У новијој литератури су објављене различите методе синтезе наночестица хематита: метод хидролизе, хидротермални и солвотермални метод, преципитација, сагоревање, метод олакшаног растварања, сол-гел, метод микроемулзије итд. [18, 31-37]. Хидротермални метод се издваја као најчешће примењен, у класи јефтинијих метода синтезе наночестица различитих морфологија. Промена услова хидротермалне реакције подешавањем температуре, времена реакције, прекурсора и растварача може побољшати структурне, електричне, оптичке и магнетне особине добијених материјала [18, 38-46].

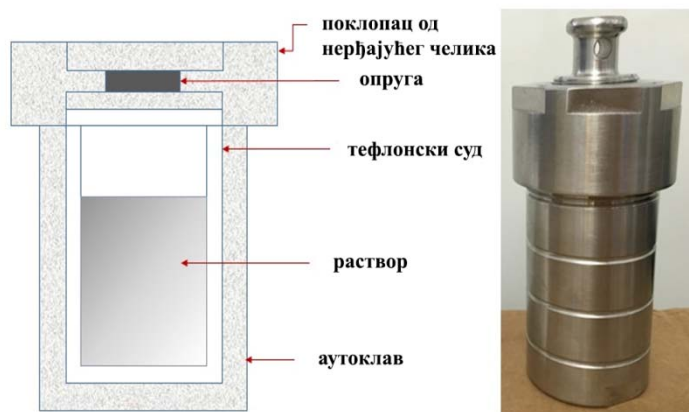
Добијене су бројне морфологије наночестица хематита: наножице, нанопахуљице, наношипке, наноцеви, нанодискови, честице неправилног облика, нановретена, наноплоче, облици слични морском јежу, звезде, дендрити, наностубови, наноплочице итд. (Табела 1.2). Табела 1.2 пружа увид и у магнетно понашање насталих наноструктура. Приметан је широк опсег коерцитивности, од приближно 30 Ое за наножице, преко 940 Ое за наноплочице и нанодискове, до 5300 Ое за морфологије морског јежа.

Табела 1.2 Зависност параметара хистерезиса од морфологије и величине честица хематита - литературни подаци.

Морфологија	M_s [emu/g]	M_r [emu/g]	H_c [Oe]	Референца
Наножице	13,18	0,06	32,27	[47]
Нанопахуљице	78,36	0,1027	13,887	[48]
Наношипке	0,343	0,085	483,29	[49]
Наноцеви	0,538	0,11	321,96	[49]
Дискови	-	0,0178	942,5	[23]
Честице неправилног облика	-	0,0209	448,6	[23]
Нановретена	-	0,0268	417	[23]
Наноплоче	-	0,1909	943,26	[40]
Морски јеж	0,72	0,17	5300	[43]
Звезда	-	0,569	156,08	[50]
Дендрити	-	0,05	224	[51]
Наностубови	10,32	2,15	550	[52]
Наноплочице	7,36	1,2	485	[52]

1.3 Хидротермална синтеза

У овом одељку ће бити приказани општи принципи хидротермалне синтезе, уз детаљан преглед хидротермалне синтезе наночестица хематита. Хидротермална метода је један од најчешће коришћених и најефикаснијих приступа синтези наноматеријала различитих морфологија. У хидротермалном процесу се водени раствор реактанта уноси у аутоклав и реакција се одвија у условима високе температуре и притиска. Тефлонски аутоклави (Слика 1.2) су најадекватнији за услове високе температуре и притиска. Ови аутоклави су такође отпорни на јаке базе и флуороводоничну киселину, што им даје предност у односу на кварцне и стаклене аутоклаве. Хидротермална синтеза даје могућност прецизне контроле величине и морфологије честица, што је кључни фактор при добијању разноврсних наноструктурних материјала. Хидротермална метода може да олакша и убрза реакцију, иницира хидролизу, након које следи раст кристала и коначно саморганизација наноматеријала у раствору. Треба истаћи да се особине, облик, величина и структура наноматеријала могу лако дизајнирати променом услова реакције: времена, температуре, растварача, притиска, рН вредности, концентрације реактанта и степена пуњења аутоклава. Хидротермална припрема наноматеријала даје знатно већу разноврсност морфологија, у поређењу са осталим приступима синтези [53].



Слика 1.2. Тефлонски аутоклав.

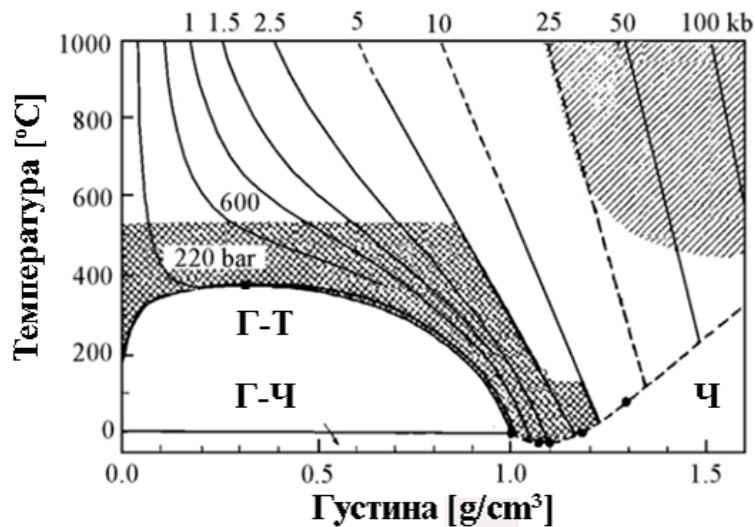
1.3.1 Класификација хидротермалних реакција

Према температури реакције, хидротермалне синтезе се могу поделити на субкритичне и суперкритичне реакције синтезе. Код субкритичних синтеза температура је у интервалу од 100-240 °C, што је применљиво у индустријским и лабораторијским процедурама. Хидротермална синтеза зеолиита је типична субкритична синтеза. Код суперкритичних синтеза, температура може да достигне 1000 °C, а притисак 0.3 GPa. Коришћењем карактеристика растварача (воде или органско растварача) и других реактаната, под суперкритичним условима, могу се извести разноврсне синтезе, које дају бројне кристалне материјале интересантних структура. Треба истаћи да се неки кристали не могу добити осталим, не-хидротермалним приступима. Хидротермална хемија је примењена у синтези комплексних неорганских материјала [54].

Тако је велики број функционалних материјала добијен на високој температури и високом притиску, под хидротермалним условима, као нпр. нелинеарни оптички материјал $\text{NaZrP}_3\text{O}_{12}$ and AlPO_4 , акусто-оптички кристал цинк литијум алуминат, мултифункционални ласерски кристали LiNbO_3 , and LiTaO_3 . Хидротермална синтеза је такође често примењивана за добијање ZnO_2 , ZrO_2 , GeO_2 и CrO_2 , фероелектричних, магнетоелектричних и фотоелектричних чврстих материјала: LaFeO_3 , $\text{LiH}_3(\text{SeO}_2)_2$, модерног вештачког драгог камења и обојеног кварца [54].

1.3.2 Особине растварача (воде)

Растварач је важан елемент сваког хидротермалног система, који испољава јединствене особине, нарочито при суперкритичним условима. Вода је супстанца безбедна по животну средину, као и јефтинија од осталих растварача и због тога се често користи у хидротермалној синтези. Утврђено је да се особине воде, као растварача, значајно мењају при високој температури и високом притиску хидротермалне реакције. Тако се, при хидротермалним условима, смањују густина (слика 1.3), површински напон и вискозност воде, док се напон паре и јонски производ воде повећавају [54].

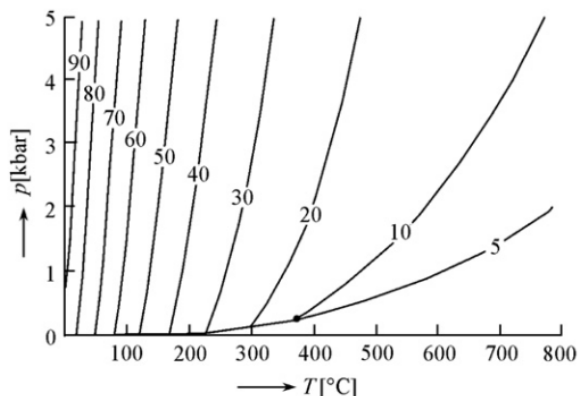


Слика 1.3. Зависност температуре воде од густине, са притиском као папраметром. Г - гасовито стање, Ч - чврсто стање, Т - течно стање прилагођено из [54].

На температури од 1000°C и притиску 1.0 GPa , негативни логаритам јонског производа воде $-\log K_w$ износи (7.85 ± 0.3), док је при екстремним рТ условима (1000°C и $15\text{-}20\text{ GPa}$) густина воде око $1.7\text{-}1.9\text{ g/cm}^3$. У овом стању вода је потпуно дисосована на хидронијум и хидроксилне јоне и понаша се као топљена со [54].

Вискозност воде се смањује са повећањем температуре. На температури од 500°C и притиску 0.1 GPa , вискозност воде има вредност која одговара 10% вредности у нормалним условима [55]. Стога је покретљивост молекула и јона у води, при хидротермалним условима, много већа у односу на нормалне услове. Диелектрична константа воде, као растварача је једна од веома важних особина. Као што је приказано на слици 1.4, диелектрична константа ће опадати са порастом температуре и расти са порастом притиска [56]. Познавање температурне зависности релативне диелектричне константе има велики значај за разумевање феномена хидратације/дехидратације и реактивности низа растворака у "суперкритичној" води. Према резултатима Франка, висока вредност диелектричне константе воде је ограничена на малу област ниских температура и високих притисака. Диелектрична константа воде је $10\text{-}30$ у суперкритичној области [57]. При нормалним условима, електролит ће потпуно дисосовати у

води. Међутим, дисосовани јони теже да се међусобно рекомбинују, са растом температуре, где се прелаз, за већину супстанци, дешава на температури од 200-500 °C [58].



Слика 1.4. Зависност диелектричне константе воде од притиска и температуре, прилагођено из [56].

Како би се боље проучила хидротермална синтеза, важно је размотрити корелацију притиска и температуре воде. Притисак хидротермалне реакције зависи од степена пуњења реакционог суда [59]. Код хидротермалног експеримента, степен пуњења је између 50 и 80%, а притисак је између 0.02 и 0.3 GPa. Укратко, у хидротермалном процесу, вода може бити растварач или чак реактант, може мењати хемијске и физичке особине реактаната и продуката, убрзати реакцију и преносити притисак [54].

1.3.3 Природни хидротермални системи

Почетак хидротермалног истраживања је повезан са геолошким проучавањем природних система. Геологе је интересовао настанак стена, минерала и наслага руде, па су спровели лабораторијске симулације услова који су постојали у Земљиној кори. [60]. Почев од најранијег експеримента Шафтхола 1845. године, са синтезом кварца, до краја 19. века је синтетисано преко 130 врста минерала. Експерименти су били повезани са различитим геолошким феноменима: од порекла наслага руде до порекла метеорита. Данас геолози често примењују хидротермалну хемију у решавању проблема у петрологији, геохемији, минералогiji, настанку руде и палеонтологији [60].

Обилне наслаге минерала у хидротермалним екосистемима указују да су ти минерали фосилни доказ (остатак) биолошког наслеђа. Често су у питању минерали као нпр. племенити метали: злато, сребро, бакар али и цинк. Термалне воде обично садрже високе концентрације растворених компоненти које се издвајају када термални извор ослобађа гасове, а температуре опадају, што доводи до депозиције углавном калцијум-карбоната, силицијум-диоксида, оксида мангана и гвожђа. [60].

1.3.4 Хидротермална синтеза наночестичног хематита

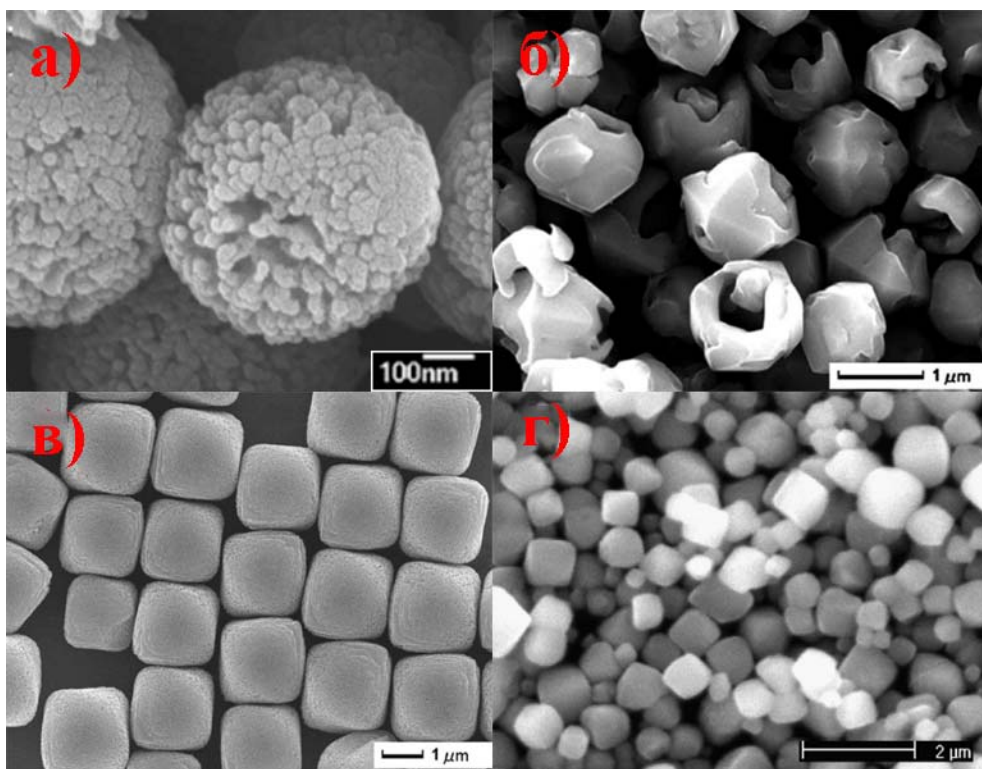
Као што је наведено у одељку 1.2, хидротермална синтеза је, због својих особина, често коришћена за добијање наночестица хематита. Хидротермални метод, поред релативно ниске цене, одликује висок принос, уска дистрибуција величине честица, могућност лаке контроле облика и величине честица, преко оптимизације параметара хидротермалне реакције.

Параметри реакције, као и присуство сурфактанта, имају кључну улогу у хидротермалној синтези, односно, у формирању различитих структура и морфологија. У новијој литератури су наведене бројне морфологије нано-хематита, добијене првенствено применом сурфактанта.

Уреа је често коришћен сурфактант у хидротермалној реакцији, који је довео до разноврсних морфологија и величина финалних продуката - наночестица хематита. Наношипке и наноцеви, дијаметра од 30-50 nm и дужине од 0,5-1,1 μm , настале су дејством урее и поли-изобутилен бис-сукцинимиде [61]. Шупље "core-shell" хијерархијске наноструктуре добијене су из хидротермалном систему са уреом и етилен гликолом [62]. У случају 3,3 тиодипропионске киселине као сурфактанта, уочене су наношипке и нанокапсуле [63]. Додатак натријум сулфата и натријум хидрогенсулфата воденом раствору фери-хлорида је довео до издвајања читавог спектра наночестица хематита: наносфера, наноелипсоида и полиедарских честица величине од 50-1000 nm [52]. Нанокоцке, наношипке, наносфере и шупље микросфере су хидротермално добијене из система са калијум-ацетатом и 1-N-бутил, 3-метил имидалозијум хлоридом (наносфере на слици 1.5 а) [64]. Запажено је формирање шупљих полиедара хематита при коришћењу натријум-флуорида у хидротермалној реакцији (слика 1.5 б) [65], док

су кубне микрочестице добијене применом јонске течности $[(C_8H_{17})_2(CH_3)_2N]FeCl_4$ (слика 1.5 в) [66].

Хидротермална синтеза хематита, у присуству глицина као сурфактанта, описана је у неколико радова у последњој деценији, уз одсуство магнетне карактеризације материјала. Група Јина и Минакшија је добила кубне $\alpha-Fe_2O_3$ микрочестице (величина ивице коцке $a = 0.3-1.3\mu m$, слика 1.5 г) [67]. Група Чаударија и Кима је описала униформно дисперговане сферне наночестице хематита, просечне величине од 80-90nm [68]. Група Чена и Жаоа је синтетисала порозне $\alpha-Fe_2O_3$ наносфере (са великим мезопорама $d\sim 10nm$ у језгру и малим мезопорама ($d < 4nm$) у омотачу [69].



Слика 1.5. SEM слике честица хематита добијених хидротермалном синтезом у присуству а) 1-N-бутил, 3-метил имидалозијум хлорида [64], б) натријум-флуорида [65], в) јонске течности $[(C_8H_{17})_2(CH_3)_2N]FeCl_4$ [66] и г) глицина [67], прилагођено из наведених референци.

1.4 Механизам нуклеације и раста наночестица у раствору

Механизам нуклеације и раста наночестица у раствору је од кључног значаја за објашњење морфологије наночестица оксида гвожђа, добијених хидротермалном синтезом. Теоријско знање, уз навођење литературних података у контексту синтезе хематита у присуству сурфактаната, као и запажања из експеримента у оквиру овог рада, треба да пруже задовољавајући увид у конкретан механизам раста добијених наночестица у синтетисаним узорцима хематита.

1.4.1 Класична нуклеација

Нуклеација је у процес у којем нуклеуси (клице кристала) представљају скелет (темплат) та раст кристала. Примарна нуклеација не укључује присуство неке друге кристалне материје [70]. Примарном нуклеацијом се може објаснити нуклеација у многим хемијским синтезама [71, 72]. Међутим, настанак порозних чврстих једињења не прати увек класичну процедуру кристализације у раствору. Група Харбракена [73] је показала да комплекси асоцираних јона спајају класичне и не класичне теорије у нпр. биомиметичкој нуклеација калцијум фосфата. Хомогена нуклеација се дешава када се нуклеуси формирају униформно дуж "родитељске" фазе. Хетерогена нуклеација се, са друге стране, одиграва на структурним нехомогеностима (унутрашњим површинама реактора, нечистоћама, границама зрна, дислокацијама) [74].

Хетерогена нуклеација се дешава много лакше у течној фази, с обзиром да је површина нуклеације већ присутна. Процес настанка хомогених нуклеуса може да се термодинамички разматра [70, 75]. Таквим приступом се укупна Гибсова слободна енергија наночестице дефинише сумом површинске слободне енергије и слободне енергије балка. За сферну честицу полупречника r , укупна слободна енергија ΔG (једначина (1.1)), дата је сумом површинске енергије γ и слободне енергије масивног кристала ΔG_v [74].

Слободна енергија кристала, ΔG_v , зависи од температуре T , Болцманове константе k_B , суперсатурације раствора S и моларне запремине v , па је ΔG_v дефинисана једначином (1.2) [74].

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (1.1)$$

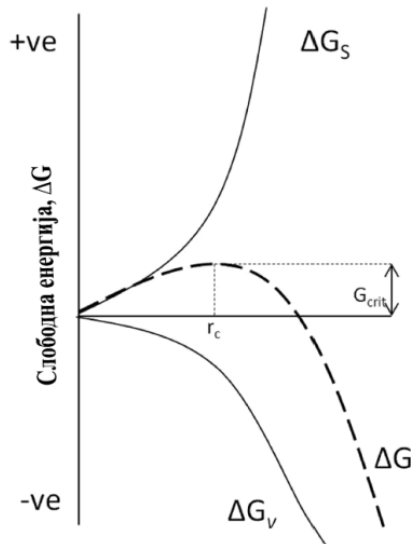
$$\Delta G_v = -\frac{k_B T \ln(S)}{v} \quad (1.2)$$

Како је површинска слободна енергија увек позитивна, а слободна енергија кристала увек негативна, могуће је да се нађе максимална слободна енергија, као енергија коју треба да надмаши нуклеус, како би прешао у стабилно стање. Максималну слободну енергију налазимо као први извод промене слободне енергије по полупречнику честице, односно након изједначавања извода са нулом. Добијена слободна енергија се назива критичном слободном енергијом (једначина (1.3)), док је критични радијус дат једначином (1.4) [74].

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3} \pi r_{crit}^2 \gamma = \Delta G_{crit}^{homo} \quad (1.3)$$

$$r_{crit} = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln(S)} \quad (1.4)$$

Критични радијус представља минималну величину честице, при којој она може да "преживи", односно да се не раствори. Ситуација је аналогна са слободном енергијом честице, где је критична слободна енергија, енергија која је потребна за издвајање стабилних честица у раствору (слика 1.6) [74].



Слика 1.6. Дијаграм слободне енергије за нуклеацију - објашњење "критичног нуклеуса", прилагођено из [74].

Брзина нуклеације N честица, током времена t , се може описати једначином Аренијусовог типа (једначина (1.6)), где је A пре-експоненцијални фактор [74].

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{k_B T}\right) \quad (1.5)$$

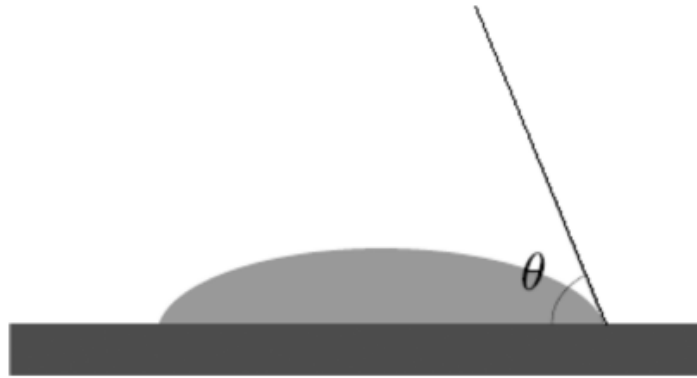
$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (1.6)$$

У једначини (1.6) се могу варирати следећи параметри: суперсатурација, температура и површинска слободна енергија. Квон и Хеон су добили дијаграме зависности брзине нуклеације од три наведена параметра. [75]. Суперсатурација има најјачи ефекат на брзину нуклеација, где промена од $S = 2$ до $S = 4$, изазива повећавање брзине нуклеације за око 10^{70} као промену површинске слободне енергије изазвану различитим сурфактантима. Често, посебно у индустријским условима, раствор може садржати нечистоће из друге фазе. У присуству активних центара (нечистоће, зидови реактора, мехурићи, капљице итд.) енергијска баријера за нуклеацију се углавном смањује. За разлику од хомогене нуклеације, нуклеуси се формирају на најближој површини страног тела. Клице које бујају на потпорној површини губе сферни облик (што је претпоставка класичне теорије нуклеације) и постају капице које формирају контактни угао θ са површином (слика 1.7). Ако је $\theta \leq \pi$, нуклеуси и активни центри имају висок афинитет. "Површински" члан израза за слободну енергију је изразито смањен (слика 1.9) [74]. Како би се узео у обзир овај феномен, уводи се корекциони члан у закон хомогене примарне нуклеације [76]. Тако је слободна енергија хетерогене нуклеације једнака производу хомогене нуклеације и функције контактнoг угла (једначина 1.7) [74]:

$$\Delta G_{crit}^{hetero} = \phi \Delta G_{crit}^{homo} \quad (1.7)$$

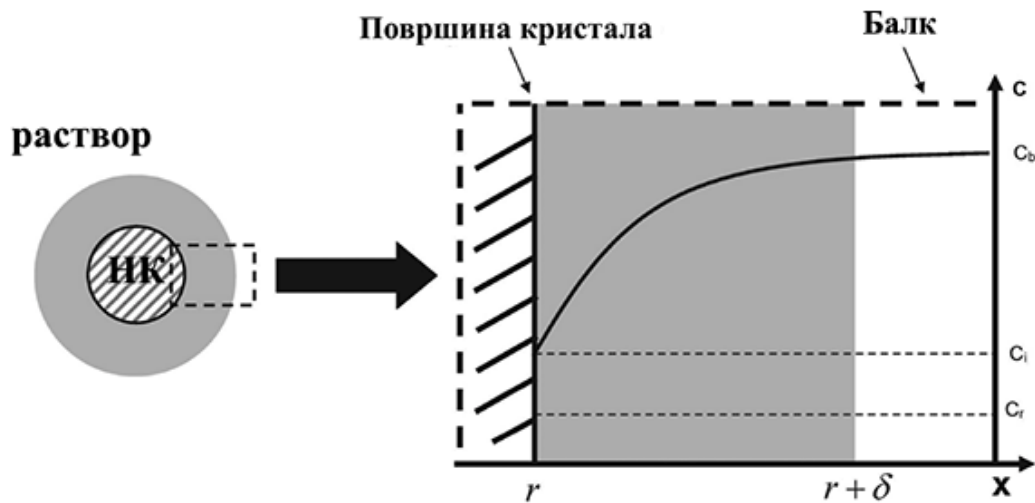
где је ϕ фактор који је зависан од контактнoг угла θ :

$$\phi = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (1.8)$$



Слика 1.7. Илустрација контактнoг угла θ код хетерогене нуклеације, прилагођено из [74].

1.4.2 Класични раст наночестица



Слика 1.8. Шема структуре дифузионог слоја близу површине нанокристала (лево) и дијаграм зависности концентрације мономера од растојања x . Осенчени део означава дифузиони слој. НК-нанокристал, прилагођено из [75].

Раст наночестица зависи од два механизма: површинске реакције и дифузије мономера ка површини [77]. Може се применити модел раста у складу са првим Фиковим законом дифузије (једначина (1.9)), где су r , J , D и C полупречник честице, укупан флуks мономера који пролазе кроз кружну равн

полупречника x , коефицијент дифузије и концентрација на растојању x (Слика 1.8).

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \quad (1.9)$$

Фиков први закон може да се преформулише (једначина (1.10) за случај наночестице у раствору, где је δ растојање од површине честице до мономера у балку, C_b је концентрација мономера у балку, C_i је концентрација мономера на граничној површини чврсто/течно и C_r је растворљивост честице.

$$J = \frac{4\pi D r (r + \delta)}{\delta} (C_b - C_i) \quad (1.10)$$

Како је J константа, независно од x , услед стабилног стања дифузије раствора, интеграција $C(x)$ од $(r + \delta)$ до r даје једначину (1.11).

$$J = 4\pi D r (C_b - C_i) \quad (1.11)$$

Може се написати слична једначина за брзину површинске реакције, константе k , (једначина (2.12)). За брзину површинске реакције се претпоставља да је независна од величине честице.

$$J = 4\pi r^2 k (C_i - C_r) \quad (1.12)$$

У једначинама (1.11) и (1.12) постоје два лимитирајућа фактора: или дифузија мономера ка површини или брзина реакције мономера на површини. Ако је дифузија лимитирајући фактор, онда је промена величине честице са временом дата једначином (1.13):

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D_v}{r} (C_b - C_r) \quad (1.13)$$

Слично, ако је површинска реакција лимитирајући фактор, онда се једначине (1.11) и (1.12) могу апроксимирати једначином (1.14).

$$\frac{dr}{dt} = k v (C_b - C_r) \quad (1.14)$$

Када раст честица није контролисан ни дифузијом ни површинском реакцијом, повећање полупречника честице са временом дато је једначином (1.15).

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D_v (C_b - C_r)}{r + D/k} \quad (1.15)$$

Растворљивост наночестица је независна од величине честице и према Гибс-Томсоновој једначини (једначина (1.16), сферна честица има додатни хемијски потенцијал $\Delta\mu = 2\gamma v/r$. Тада се C_r изражава као функција r , где је v моларна запремина кристала балка, а C_b концентрација раствора балка.

$$C_r = C_b \exp\left(\frac{2\gamma v}{rk_B T}\right) \quad (1.16)$$

Општи израз (1.13) се може добити комбиновањем једначина (1.15) и (1.17), [78, 79]:

$$\frac{dr^*}{d\tau} = \frac{S - \exp\left(\frac{1}{r_{cap}}\right)}{r_{cap} + K} \quad (1.17)$$

где су три бездимензионалне константе дате изразима:

$$r_{cap} = \frac{RT}{2\gamma v} r \quad (1.18)$$

$$r = \frac{k_B^2 T^2 D C_b}{4\gamma^2 v} t \quad (1.19)$$

$$K = \frac{k_B T D}{2\gamma v k} \quad (1.20)$$

У једначинама (1.19) и (1.20) величина $2\gamma v/k_B T$ представља капиларну дужину а K је Дамкелеров број. Дамкелеров број показује да ли је реакција дифузионо или брзински зависна. Ако је $D \ll 1$, онда дифузија доминира над површинском реакцијом [74].

1.4.3 Настанак расподеле величине честица

Честице настају и расту изнад критичног радијуса, док се испод критичног радијуса честице растварају. Ова чињеница ипак не објашњава разлике у величинама честица, током раста. Ефекат фокусирања величине је познат као Освалдово сазревање, које се може узети у обзир код дифузионо контролисаног раста. Тако се једначина (1.13) може преформулисати помоћу једначине (1.16), узимајући да је r^* радијус честице у равнотежи унутар раствора балка [74]:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_D}{r} \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \quad (1.21)$$

где је K_D дефинисана као:

$$K_D = \frac{2\gamma D v^2 C_b}{k_B T} \quad (1.22)$$

Ако је расподела величине уска, промена стандардне девијације Δr , за одређени равнотежни радијус честице, је дата једначином (1.23):

$$\frac{d(\Delta r)}{dt} = \frac{K_D}{\bar{r}^2} \Delta r \left(\frac{2}{\bar{r}} - \frac{1}{r^*} \right) \quad (1.23)$$

где је \bar{r} средњи радијус честице. За једначину (1.23) постоје два режима, у зависности од суперсатурације. Ако је суперсатурација висока, у тој мери да је $r/r^* \geq 2$, онда је $d(\Delta r)/dt \leq 0$ и раст система сужава расподелу честица. Међутим, ако је $r/r^* < 2$, онда важи $d(\Delta r)/dt > 0$ односно долази до ширења расподеле, чак и у случају дифузионо контролисаног раста [74].

За раст контролисан површинском реакцијом постоји низ једначина: једначина (1.24), где је K_R дефинисана једначином (1.25), а промена стандардне девијације радијуса са временом је дата у једначини (1.26) [74].

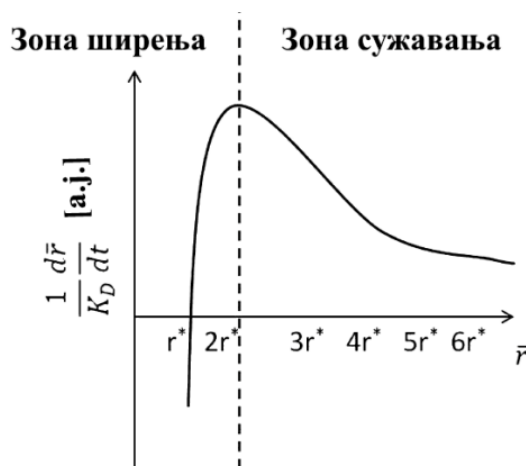
$$\frac{dr}{dt} = K_R \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \quad (1.24)$$

$$K_R = \frac{2\gamma k v^2 C_b}{RT} \quad (1.25)$$

$$\frac{d(\Delta r)}{dt} = \frac{K_R \Delta r}{\bar{r}^2} \quad (1.26)$$

Када доминира површинска реакција, расподела величине ће увек бити у режиму ширења, дакле за било коју вредност r , $d(\Delta r)/dt$ ће бити позитивно, због поменуте Гибс-Томсонове једначине (једначина (1.16)) [74].

Дијаграм расподеле, односно зависности величине $\frac{d\bar{r}}{dt} \frac{1}{K_D}$ од \bar{r} , за дифузионо контролисан раст у "бесконачном" дифузионом слоју, дат је на слици 1.9. Приметно је да се расподела сужава изнад радијуса $2r^*$. При знатно већим радијусима ефекат сужавања расподеле ипак постаје занемарљив [74].



Слика 1.9. Шема зависности величине $\frac{d\bar{r}}{dt} \frac{1}{K_D}$ од \bar{r} , прилагођено из [76].

1.4.4 Теорије нуклеације и раста

У овом одељку ће укратко бити приказане различите теорије нуклеације и раста наночестица, уз разјашњење феномена у конкретним процесима.

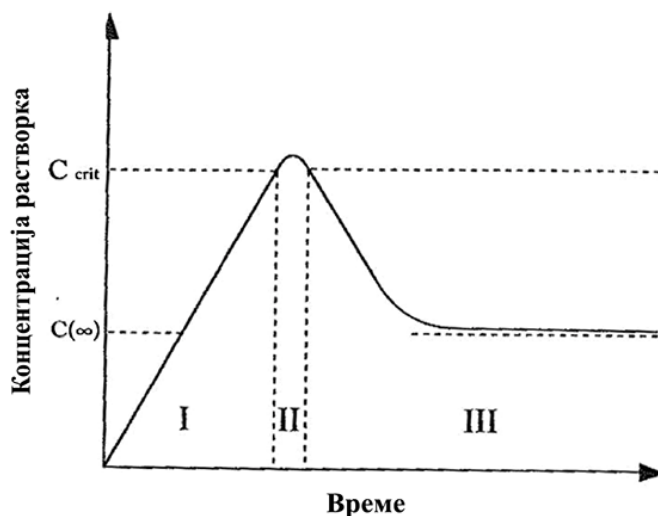
ЛаМеров механизам

Прво ће бити представљен најстарији, ЛаМеров механизам [80, 81] који садржи раздвајање нуклеације и раста у две посебне фазе. ЛаМер је проучавао

синтезу солова сумпора из разлагања натријум тиосулфата, која се састојала из две фазе: прве, у којој настаје сумпор из тиосулфата и друге, у којој настају солови сумпора у раствору. Процес нуклеације и раста, преко ЛаМер механизма се може поделити на три сегмента:

- брзо повећање концентрације слободних мономера у раствору
- мономер ступа у "прасак-нуклеацију", која значајно смањује концентрацију слободних мономера у раствору. Брзина ове нуклеације је описана као "ефективно бесконачна" и након ове фазе, нуклеација је једва приметна, због резултујуће ниске концентрације мономера
- након нуклеације се дешава раст под контролом дифузије мономера у раствору.

Три описане фазе су представљене на слици 1.10, где је концентрација мономера шематски цртана као функција времена. Као добар пример се моће навести раст халида сребра, који су детаљно проучавани и прате класичну нуклеацију и раст [82].



Слика 1.10. ЛаМеров дијаграм, прилагођено из [74].

Освалдово сазревање и дигестивно сазревање

Освалдово сазревање је први пут описано 1900. године [83]. Механизам раста је изазван променом растворљивости наночестица, у зависности од њихове величине, у складу са Гибс-Томсоновом једначином (једначина (1.16)). Због

високе растворљивости и површинске енергије малих честица у раствору, оне се поново растварају. Тако је омогућен раст већих честица. Математичка теорија Освалдовог сазревања у затвореном систему су описани Лифшиц и Сљозов [84], као и Вагнер [85].

Дигестивно сазревање је у суштини, инверзно Освалдово сазревање. Током овог процеса мање честице расту на рачун већих, што је описано изведеном формом Гибс-Томсонове једначине [86]. Процес дигестивног сазревања је такође контролисан површинском енергијом честице у раствору, где се већа честица раствара, а затим расту мање честице.

Финке-Вацки двофазни механизам

Финке-Вацки двофазни механизам је такав процес нуклеације и раста да се обе фазе дешавају истовремено [87]. Прва фаза је спора, континуална нуклеација (једначина (1.27)), а друга је аутокаталитички површински раст, који није дифузионо контролисан (једначина (1.28)).

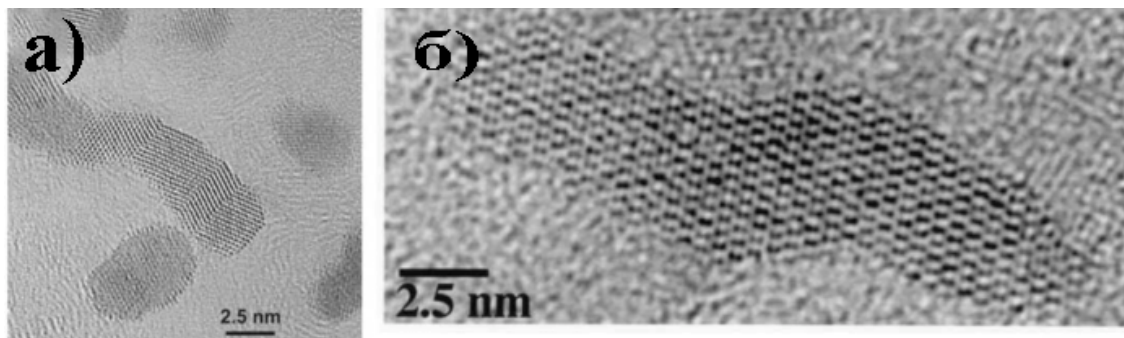


Овај процес је откривен преко редукције соли прелазних метала водоником, а проучаван по моделу редукције циклохексена. Тренутно се овај метод представља преко кинетичког фитовања редукције циклохексена и није експлицитно доказан. Метод је различит од модела класичне нуклеације, корак нуклеације и даље прати критичну величину, описану у оквиру механизма класичне нуклеације. Финке-Вацки механизам се показао погодним за системе као што су иридијум, платина, рутенијум и родијум [74].

Коалесценција и оријентисано везивање

Коалесценција и оријентисано везивање су веома слични. Међутим, разликују се у оријентацији кристалне решетке на граници клице кристала. Код коалесценције не постоји посебан приоритет при везивању [88], док код оријентисаног везивања постоји заједничко кристалографско усмерење, које омогућава континуалне кристалографске равни [89]. Слика 1.11 приказује наночестице које су биле

изложене: а) коалесценцији и б) оријентисаном везивању. На овим сликама високе резолуције је код коалесценције тешко приметити да ли су равни решетке произвољно оријентисане између домена. Код оријентисаног везивања са друге стране, постоји "идеално" уређење равни [74].



Слика 1.11. а) Коалесценција кристалита платине је довела до платинске наножице, б) настанак једног великог кристалита титанијума преко оријентисаног везивања четири мања кристалита, прилагођено из [74].

Један новији рад о оријентисаном везивању доноси пример гвожђе оксихидроксида, где је оријентисано везивање праћено у реалном времену, коришћењем течне хелије у оквиру трансмисионог електронског микроскопа високе резолуције (HRTEM) [90]. Откривено је да ће се честице ротирати и бити у међусобном контакту све док се не уклопе кристалографске оријентације два кристала. Током везивања простор између честица се попуњава у интервалу од 10 до 100 секунди. Утврђено је да током овог контакта честице померају у опсегу од 0.5-1 nm и претпоставка је да је овакво привалчење кулонске природе. Међутим, нису елиминисане ни Ван дер Валсове интеракције са анизотропском поларизабилношћу [74].

Међучестични раст

Међучестични раст је описао Пенг, као дифузију мономера на површини наноматеријала, која доводи до промене облика честице током времена [91, 92]. Овај случај се дешава под специфичним околностима, када је енергија мономера у раствору нижа од енергије кристалних равни наночестица. То значи да је површинска енергија честице скоро једнака енергији раствора балка и да нема

резултујуће дифузије тј. појачавања флукса мономера ка површини честице. Једина нестабилност у оквиру система је површинска енергија различитих кристалних равни саме честице. у овом случају равни високе енергије се растварају, док расту равни ниске енергије. Тако долази до очигледне међучестичне дифузије [74].

1.4.4 Механизам нуклеације и раста наночестица хематита у раствору

Примена теоријских принципа нуклеације и раста нанокристала на конкретан случај хидротермалне синтезе суперструктура хематита, је описана у раду Чаударијеве групе. Коришћењем четири различита растварача, у присуству кофеина као сурфактанта, добијене су грожђасте, кубне, "тег" и микросферне морфологије суперструктура хематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Морфологије хематита (SEM снимци) су приказане на слици 1.12 уз илустрацију механизма формирања суперструктура [93].



Слика 1.12. Механизам настанка морфологије $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ суперструктура, синтетисаних коришћењем различитих растварача. Прилагођено из [93].

На основу SEM слика и временски зависног процеса раста суперструктура хематита, предложено је да би настанак суперструктура могао да се одвија кроз три главна корака: 1) нуклеације, 2) оријентисане агрегације и 3) самоорганизоване кристализације (Слика 1.12). Интеракција између кофеина и Fe(III) јона се може остварити преко атома кисеоника и азота, из структуре кофеина. Познато је да кофеин везује гвожђе преко кисеоника на C₂ и C₆ атому. Формирање испитиваног микрочестичног хематита могло би се описати као поједностављен процес самоорганизације, са три поменуте етапе механизма. Прво настаје комплекс фери соли са кофеином, уз истовремену редукцију фери јона на релативно високој температури хидротермалне реакције (180 °C). Корак нуклеације одговара формирању примарних нанокристала и укључује раст нуклеуса. Оријентисана агрегација је главни процес при самоорганизацији Освалдовим сазревањем. Оријентисаном агрегацијом примарних честица настају најчешће мале неправилне наночестице и кристали. Самоорганизована рекристализација је последњи стадијум процеса, који резултује спајањем појединачних домена у мулти-домен, уз обликовање укупне морфологије. У одсуству кофеина су добијени агрегати хематита облика пахуљице. Повећање или смањење садржаја кофеина је довело до повећане неправилности облика микроструктура [93].

1.5 Магнетизам наночестица

1.5.1 Појам магнетизма. Историјски осврт.

Први записи о магнетизму датирају из периода Старе Грчке, где је магнетизам и добио своје име. Магнетизам је добио име по Магнезији, грчкој области у Малој Азији, тако да реч "магнет" значи "камен из Магнезије". "Древни" магнет је по саставу био магнетит, Fe₃O₄, и имао је способност да намагнетише комадиће гвожђа у директном контакту [94].

Снага скривена у магнетним материјалима, откривена је, много озбиљнијим напорима, много касније. У XVIII веку су мањи магнети спојени у веће магнетно тело, које је имало значајно већу моћ подизања. Ерстед је 1820. направио пробој открићем да електрична струја ствара магнетно поље. Стурџон је

добијено сазнање успешно искористио 1825. при конструкцији првог електромагнета [94].

Научници XX века имају највећу заслугу за прецизан опис магнетних материјала, чиме су дали темељ модерној технологији. Кири и Вајс су успели у разјашњењу феномена спонтане магнетизације и њене зависности од температуре. Вајс је постулирао постојање магнетних домена како би објаснио да материјал може бити намагнетисан, иако је укупна магнетизација једнака нули. Особине зидова магнетних домена су детаљно проучавали Блох, Ландау и Нил. [94].

Магнетни материјали су саставни део модерне технологије, као компоненте многих електромеханичких и електронских уређаја. Магнетни материјали се такође користе у широком спектру индустријске и медицинске опреме. Перманентни магнетни материјали су кључни у уређајима за складиштење енергије у статичком магнетном пољу. Примене магнетних материјала у информационој технологији показују континуиран раст [94].

У наставку ће бити наведене теоријске основе наномагнетизма и класе магнетних материјала.

1.5.2 Основе наномагнетизма. Класе магнетних материјала.

Основни извор магнетизма материјала су магнетни моменти електрона из електронског омотача атома, молекула и кристала. Правило је да ако је отворен електронски омотач, атом поседује магнетни момент различит од нуле. У молекулима и нарочито у чврстом стању, међуатомске интеракције имају снажан утицај на електронске и магнетне особине. Ако је очуван магнетизам појединачних атома, као нпр. код оксида гвожђа, интеракције између локализованих магнетних момената дају магнетно уређење. Код метала, попут Fe, Co, Ni и ZrZn₂, магнетни моменти делокализованих електрона могу бити узрок магнетног уређења. Уобичајено је да се магнетне особине чврстог стања анализирају наведеним моделима "локализованих електрона" и "итинернт електрона". Код реалних материјала, оба механизма су важна у већој или мањој мери. Постоји и приступ (познат као теорија флукуације спина) који покушава да створи укупну слику магнетизма [95].

Материјали се према магнетним особинама класификују као слаби магнетници (дијамагнетици и парамагнетици) и јаки магнетици (феромагнетици, феримагнетици, антиферомагнетици итд.). Магнетни моменти се најчешће приказују као магнетни диполи (стрелице на слици 1.13)



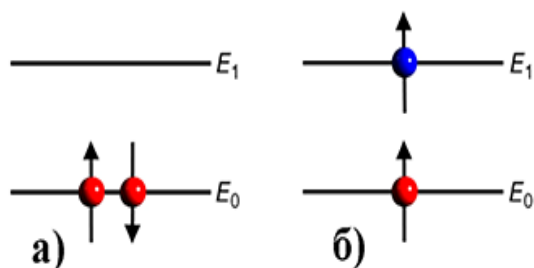
Слика 1.13. Илустрација уређења магнетних дипола за најчешће типове јаких магнетних материјала. Прилагођено из [95].

Магнетизација M представља диполни магнетни момент по јединици запремине. Дијамагнетни и парамагнетни материјали имају нулту магнетизацију на било којој температури, у одсуству спољашњег магнетног поља. Спонтана магнетизација (у нултом магнетном пољу) је присутна само у jakim магнетним материјалима испод Киријеве или Нилове температуре, услед дугодометног уређења магнетних дипола. Порекло овог уређења лежи у квантно-механичким силама измене. Феромагнетици имају само једну магнетну решетку, састављену од паралелних дипола, док се антиферомагнетици и феримагнетици могу сматрати суперпозицијом две супротно усмерене магнетне подрешетке (Слика 1.13). Како су подрешетке у антиферомагнетном кристалу идентичне, укупни магнетни момент нестаје, тј. једнак је нули. Као што се види на Слици 1.13, феромагнетни и феримагнетни узорци би требало да имају веома велики укупни магнетни момент, чак и у одсуству спољашњег магнетног поља. У реалности то није случај због тзв. доменске структуре феромагнета (одељак 1.5.4) [95].

1.5.3 Магнетне интеракције. Измена.

Измена је врста електрон-електрон интеракције, која изазива паралелну оријентацију спинова. Слика 1.14 показује да су такве спинске структуре

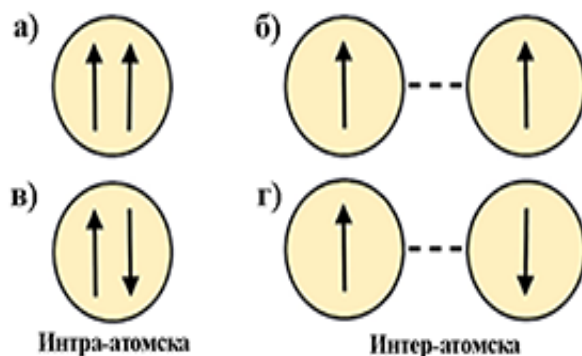
(графички приказана као $\uparrow\uparrow$) могуће на рачун увећане једноелектронске енергије (енергија промоције $E_1 - E_0$) тј. преласка електрона између две орбитале [96].



Слика 1.14. Кватно-механичко порекло магнетизма: а) једноелектронска слика б) ефекат електрон-електрон интеракције. Приказана разлика енергија се назива енергијом промоције [96].

С друге стране, два $\uparrow\downarrow$ електрона у датој орбитали дају енергијски неповољно стање, због јаког кулонског одбијања $v \sim e^2/|r - r'|$. Компетиција Кулонове енергије и енергије промоције електрона одређује спинску структуру и паралелна оријентација спинова је фаворизована за мале енергије промоције [96].

Постоје два типа измене: интра-атомска и интер-атомска измена (слика 1.15). Интра-атомска измена описује како се спинови електрона унутар датог атома комбинују, дајући атомски момент (слике 1.15а и 1.15в). Атомски моменти се обично покоравају Хундовом правилу. Прво Хундово правило наводи да је укупни спин максимизиран, сходно Паулијевом принципу, нпр. за Fe^{3+} укупан спин је $5\mu_B$ ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$), а за Fe^{2+} је $4\mu_B$ ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$) [96].



Слика 1.15. Интра-атомска (а и в) и интер-атомска измена (б и г), прилагођено из [96].

Интер-атомска измена описује интеракцију спинова суседних атома и одређује врсту магнетног уређења и критичну температуру (слике 1.15б и 1.15г). *Интра-атомска* измена је релативно јака, типично реда величине 1eV. Интер-атомска измена је обично много слабија од интра-атомске измене, 0.1 eV или мање. "Итинернт" измена у металима комбинује карактеристике интер- и интра-атомске измене [96].

Цепанье електронских парова, од значаја за интер-атомску измену, укључује прелаз електрона са атома на атом, описан интегралом прелаза T. Прелаз води раздвајању везивних и невезивних стања. Када нема електрон-електрон интеракције, електрони теже да заузму везивне $\uparrow\downarrow$ орбитале. Интеграл прелаза су углавном зависни од ангуларног момента, што је важно за магнетне оксиде. Измена је у оксидима најчешће антиферромагнетна, као нпр. код "слане стене" MnO, где суседни Mn^{2+} јони интерагују преко O^{2+} јона (суперизмена). Међутим, ако су интеграл прелаза једнаки нули, због симетрије, како код CrO₂, спрезање је ферромагнетно (Гуденаф - Канамори - Андерсонова правила) [96].

Двојна измена се дешава у оксидима са мешовитом валенцом, нпр. код магнетита Fe₃O₄, који садржи фери- (Fe^{3+}) и феро-јон (Fe^{2+}). Код магнетита, интра-атомска измена је између Fe^{3+} јона ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$) и додатног електрона \downarrow , који прелази са суседних атома гвожђа и тако ствара ферромагнетну измену преко "спинске меморије". Двојн измена је од нарочитог значаја у магнето-отпорним перовскитима [96].

Семи-феноменолошки модел интер-атомске измене је Хајзенбергов модел, са параметризованим константама измене J_{ij} :

$$H = -2 \sum_{i>j} J_{ij} s_i \cdot s_j - g \mu_0 \mu_B \sum_i H_i \cdot s_i \quad (1.29)$$

Овде се сумирање проширује на све атоме, а H_i је локално магнетно поље.

Величина g је Ландеов фактор: код чистог спинског магнетизма $g=2$, а када узмемо у обзир орбитални момент, важи да је $g \neq 2$ [96].

У неким случајевима постоје експлицитни изрази за константе измене, као $J = u/T^2$, за изолаторе са приближно полупопуњеним тракама. Посебан тип измене је Рудерман-Кителова измена (RKKY) [96].

1.5.4 Феромагнетизам. Магнетни домени. Хистерезис.

Слика 1.16 илуструје масивне феромагнетне узорке који се састоје из великог броја малих региона, где је сваки спонтано намагнетисан до сатурације. Поменути региони се називају *доменима*. Границе између домена су доменски зидови. Доменски зидови су зоне прелаза коначне дебљине, где се магнетизација постепено мења, од одређеног правца на једној страни зида до другог правца на другој страни зида [95].

Доменска структура може бити енергијски повољна ако смањење магнетостатичке енергије, која потиче од магнетног поља око узорка, превазилази повећање енергије измене повезане са настанком доменских зидова. У одсуству примењеног магнетног поља, демагнетизовано стање је стабилно стање у великим феромагнетним кристалима. У демагнетизованом узорку правци магнетизације појединачних домена су произвољно оријентисани, тако да линије магнетног флукса леже скоро потпуно унутар узорка (слика 1.16). Енергија атомских кристала зависи од оријентације магнетних момената у односу на кристалографске осе. Правци за које енергија има минимум (максимум) се називају осамлаке (тешке) магнетизације. Тако сатурациона магнетизација M_s у масивним феромагнетима као нпр. у Fe, Co, Ni није једноставан скалар, већ зависи од оријентације кристалографских оса у спољашњем магнетном пољу. Приказана је поједностављена слика, где сваком кристалиту одговара појединачни домен [95].

Када се узорак изложи дејству све јачих поља, прво остаје у правцу осе лаке магнетизације, али домени оријентисани паралелније пољу расту на рачун оних који су оријентисани у знатно другачијем правцу у односу на поље (померање доменских зидова). Коначно, попуњени су само правци лаке магнетизације блиски пољу. Даље појачавање поља ротира магнетизацију ка правцу поља и може да се достигне сатурациона магнетизација. На екстремно високим примењеним пољима, магнетизација се приближава вредности M_s . Након тога следи смањивање јачина поља, али магнетизација најчешће не прати почетну криву магнетизације, насталу при расту поља [95].

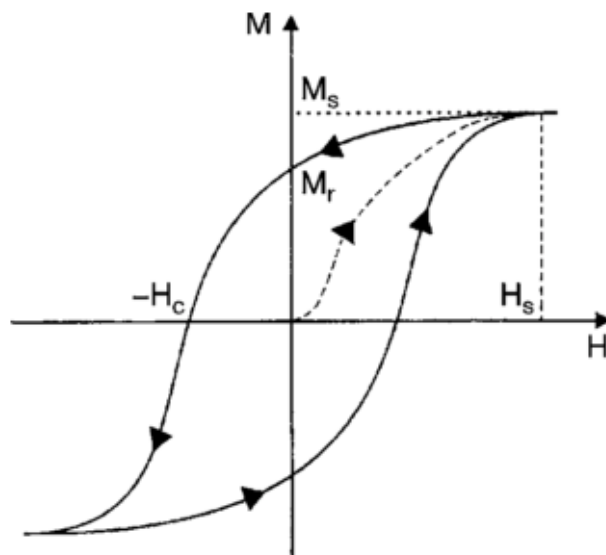


Слика 1.16. Скица уређења домена за нулти укупни магнетни момент у а) монокристалу и б) поликристалу. Прилагођено из [95].

Када се искључи поље, најчешће остаје ременанентна магнетизација M_r . Следи примена поља супротног смера, магнетизација постаје једнака нули при јачини поља $-H_c$, где је H_c *коерцитивна сила (коерцитивност)*. Даље повећање негативног поља поново доводи до сатурације. Иреверзибилно понашање магнетизације под дејством спољашњег магнетног поља се назива *хистерезис* [95].

На слици 1.17 је дат пример хистерзисне криве. Снимљени хистерезис је генерално равнотежни феномен (у термодинамичком смислу) компликован утицајем реалне структуре феромагнета (нпр. дефектима у монокристалу, морфологијом поликристала и композита итд.) Настанак специфичних домена суштински зависи од магнетне историје узорка. Због нечистоћа (дефеката) који играју улогу центара пиновања на температурама знатно испод Киријевој температуре T_c , доменски зидови расту веома споро и равнотежна расподела домена се може достићи само након веома дугог периода. Динамика доменских зидова природно расте са приближавањем Киријевој температури [95].

Коерцитивност је најосетљивија особина феромагнетних материјала која је подложна контроли и представља један од најважнијих критеријума при избору феромагнетних материјала за практичне примене. Суштинска разлика између материјала за перманентне магнете и трансформаторе лежи у коерцитивности, која се може кретати у опсегу од 0.01Oe за NiFe до 10^4Oe за NdFeB и SmCo. Коерцитивност малих феромагнетних честица расте са смањењем величине честице, до достизања екстремно мале, критичне величине честице [95]. Повећање коерцитивности са смањењем величине честице се сматра кључним доказом постојања једнодоменских честица. Ако се не формирају домени, магнетизација у узорку се мења само преко ротације спина [95].



Слика 1.17. Типична хистерезисна крива феромагнетика. M_s је сатурациона магнетизација, H_s је јачина сатурационог поља, M_r је реманентна магнетизација и H_c је коерцитивност. Прилагођено из [95].

Ротација спина је супротстављена силама анизотропије, које су најчешће веће од локалних сила које блокирају померање граница домена. Са смањењем величине честице се зато може очекивати повећање коерцитивности. Међутим, код честица величине испод неке карактеристичне вредности D_{SD} , може се запазити смањење коерцитивности на температури већој од тзв. температуре блокирања T_B [95].

У одсуству спољашњег магнетног поља, усмереност спонтане магнетизације једнодоменске феромагнетне честице је одређен **магнетном анизотропијом**. Енергија која условљава фиксираност вектора магнетизације дуж осе лаке магнетизације, представља енергију анизотропије. Постоји неколико различитих доприноса енергији магнетне анизотропије, који се класификују према њиховом физичком пореклу. Код наночестица се најчешће јављају *магнетокристална анизотропија, анизотропија облика и површинска анизотропија* [97].

Као што је поменуто, кристал поседује осе лаке и тешке магнетизације. Код нпр. Со, енергија *магнетокристалне анизотропије* се може изразити у облику:

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (1.30)$$

где су K_1 и K_2 константе анизотропије и θ угао између вектора магнетизације и правца осе лаке магнетизације. Како су поменуте константе позитивне, енергија ће бити минимална када се вектор магнетизације поклапа са осом лаке магнетизације. Величине E , K_1 и K_2 представљају густине енергије (јединице $[J/m^3]$). Константе анизотропије су изразито зависне од температуре. Магнетокристална анизотропија потиче из спин-орбиталне интеракције и делимичног "замрзавања" угаоног момента. Енергије анизотропије су обично реда величине 10^2 - $10^7 J/m^3$, што одговара енергији по атому од 10^{-8} - $10^{-3} eV$. Енергија анизотропије је већа у магнетној решетки ниже симетрије и мања у решетки више симетрије [97].

Једначина (1.30) је адекватна за униаксијалну анизотропију, где енергија зависи од угла у односу на једну осу. У кубном систему одговарајући израз за анизотропију гласи:

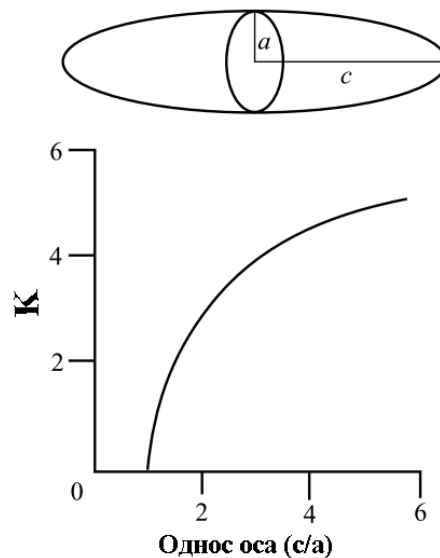
$$E = K_1 (m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_x^2 m_z^2) + K_2 m_x^2 m_y^2 m_z^2 + \dots, \quad (1.31)$$

где је $m = (m_x, m_y, m_z) = M/|M|$.

Ако Декартове координате из једначине (1.31) заменимо сферним, добија се израз (1.32) [97]:

$$E = K_1 \left(\frac{1}{4} \sin^2 \theta \sin^2(2\phi) + \cos^2 \theta \right) \sin^2 \theta + \frac{K_2}{16} \sin^2(2\phi) \sin^2(2\theta) \sin^2 \theta + \dots \quad (1.32)$$

Већина материјала показује магнетокристалну анизотропију. Међутим, код поликристалног узорка без доминантне оријентације зрна не постоји укупна магнетокристална анизотропија. У ствари, ако би узорак био идеално сферан, поље би га намагнетисало у истој мери у сваком правцу. Ако узорак није сферан, онда може да се лакше намагнетише дуж дуже осе. Описани феномен је познат као *анизотропија облика*. Слика 1.18. приказује зависност константе анизотропије од односа c/a оса елипсоида поликристалног Co . Приметан је пораст константе анизотропије са повећањем односа c/a . Константа анизотропије облика је најчешће истог реда величине (око 10^6 ergs/cm^3) као и магнетокристална анизотропија [98].



Слика 1.18. Константа анизотропије облика елипсоида Co . Прилагођено из [98].

2. Циљ рада

Циљ рада ове докторске дисертације је да се варирањем услова хидротермалне реакције (температура, време, концентрација прекурсора и сурфактанта, моларни однос прекурсор/сурфактант, врста сурфактанта) оствари контрола облика и величине честица $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (хематита). Променом величине и морфологије честица хематита мења се и анизотропија честица, а самим тим и магнетне особине. Биће испитивана коерцитивност и могућности њеног повећања, преко модификације услова хидротермалне синтезе. Како у литератури има мало података који налазе везу између морфологије и величине честица хематита са њиховим магнетним карактеристикама, циљ ове докторске тезе је да објасни ту везу и да допринесе бољем разумевању а самим тим и бољој контроли магнетних својстава. У оквиру ове докторске дисертације биће примењена хидротермална метода на синтезу хематита, уз варијацију различитих параметара реакције. Тако ће бити коришћена:

- хидротермална синтеза хематита реакцијом из воденог раствора прекурсора - фери соли
- хидротермална синтеза хематита из воденог раствора, смеше прекурсора и сурфактанта - глицина
- хидротермална синтеза хематита из воденог раствора, смеше прекурсора и сурфактаната - глицина и урее.

Синтетисани узорци биће детаљно карактерисани методама структурне, хемијске, морфолошке и магнетне анализе са циљем да установи:

- корелација морфологије и величине честица узорака са њиховим магнетним особинама.

3. Експерименталне методе

3.1 Синтеза

Сви узорци су синтетисани хидротермалном методом, уз варијацију више параметара реакције, као што су температура, концентрације прекурсора и сурфактаната итд.

3.1.1 Синтеза наночестица хематита у присуству прекурсора

Хидротермална синтеза из воденог раствора фери прекурсора оптимизована је променом експерименталних услова: концентрације фери прекурсора, температуре и времена реакције. Експериментални детаљи синтезе ове групе узорака приказани су у Табели 3.1. Узорци су означени скраћеницама на основу њихове морфологије, чија ће анализа бити описана у поглављима 4.3 и 4.4.

Табела 3.1. Експериментални услови синтезе хематита у присуству прекурсора. (NaAc - натријум ацетат, NH₄OH - амонијум хидроксид, DI H₂O - дејонизована вода, EtOH - етанол.)

Узорак	Реактанти	Температура [°C]	Време [h]
Неправилне честице (НЧ)	2 mmol Fe ³⁺ , 40 mmol NaAc, 15ml EtOH/DI H ₂ O (v/v 3:1)	180	12
Елипсоидне суперструктуре (ЕС)	20 mmol Fe ³⁺ , 9,5 ml DI H ₂ O, 0,5ml NH ₄ OH (25%)	180	12
"Печурка" суперструктуре (ПС)	20 mmol Fe ³⁺ , 15 ml DI H ₂ O, 1ml NH ₄ OH (25%)	140	45
Неправилне кубне суперструктуре (НКС)	6 mmol Fe ³⁺ , 15 ml DI H ₂ O, 1ml NH ₄ OH (25%)	140	90

Реактанти (приказани у табели 3.1 су прво растворени у стакленој чаши и затим је раствор хомогенизован на магнетној мешалици, током око једног сата, на собној температури. Након завршеног мешања, измерена је рН вредност раствора, која је за све узорке била у интервалу од 3-4. готови прекурсорски раствори су пребачени у тефлонске судове аутоклава од нерђајућег челика, запремине око 33 ml. Аутоклави су чврсто затворени и стављени у сушницу, подешену на одговарајућу температуру и време реакције, у складу са Табелом 3.1. Након реакције, аутоклави су остављени да се хладе на собној температури. Добијени вискозни узорци су пребачени у пластичне кивете запремине 10 ml и центригуирани. Добијени талози су по четири пута испрани етанолом и дејонизованом водом. Финални узорци, у виду финих црвених прахова, су добијени сушењем талога на 60 °С, током 24 сата. Узорци су уситњени у авану и затим карактерисани.

3.1.2 Синтеза суперструктура хематита у присуству глицина

Друга група узорака хематита је добијена модификовањем хидротермалног процеса, додатком сурфактанта-глицина. Експериментални услови ове синтезе су дати у табели 3.2.

Табела 3.2. Експериментални услови синтезе хематита у присуству глицина.

Узорак	Реактанти	Температура [°C]	Време [h]
Обле кубне суперструктуре (ОКС)	6 mmol Fe ³⁺ , 6 mmol глицина, 15 ml DI H ₂ O, 1ml NH ₄ OH (25%)	140	90
Сферне суперструктуре (СС)	20 mmol Fe ³⁺ , 20 mmol глицина, 15 ml DI H ₂ O, 1ml NH ₄ OH (25%)	140	45

Процедура добијања финалних узорака, црвених прахова, је била, за ову групу узорака, потпуно идентична поступку приказаном у 3.1.1.

3.1.3 Синтеза хематита у присуству глицина и урее

Истовременом применом два сурфактанта, глицина и урее, у хидротермалном процесу, добијене је НП узорак хематита. Експериментална поставка синтезе овог узорка приказана је у Табели 3.3.

Табела 3.3. Експериментални услови синтезе хематита у присуству глицина и урее.

Узорак	Реактанти	Температура [°C]	Време [h]
Наноплочице (НП)	3.7 mmol Fe ³⁺ , 26.7 mmol глицина, 15 mmol урее, 20 ml DI H ₂ O	160	10

Овде је такође добијен карактеристичан црвени прах, након процедуре описане у одељку 3.1.1.

3.2 Методе карактеризације узорака

Кристална структура синтетисаних узорака је карактерисана рендгеноструктурном анализом (XRDP), док је хемијска структура испитивана методама вибрационе спектроскопије (FTIR и раманска спектроскопија). Морфолошка карактеризација се састојала из метода скенирајуће и трансмисионе електронске микроскопије (SEM и TEM), а добијене TEM слике су квантитативно анализирани дескрипторима облика. Магнетна карактеризација је вршена магнетометријом са вибрирајућим узорком (VSM).

3.2.1 Рендгеноструктурна анализа

Експеримент рендгенске дифракције на праху (XRPD) је први корак у карактеризацији кристалних материјала. Рендгеноструктурна анализа је

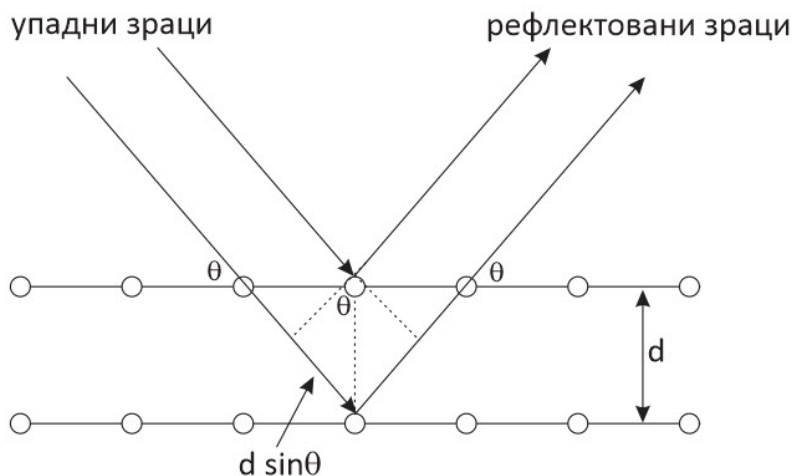
деценијама успешно коришћена, како би обезбедила прецизну информацију о кристалној структури материјала. Како знамо да се многи материјали могу добити само у поликристалној форми, XRDP метода је једина реалистична опција за поуздано одређивање кристалне структуре таквих материјала [99].

Рендгенско зрачење је открио Рендген 1895. године, приликом проучавања катодног зрачења и назвао га X-зрацима. Лауе је експериментално проучавао интеракцију X-зрака са кристалима соли. Резултат ове интеракције је била дифракциона слика, која је указивала на таласну природу рендгенског зрачења. Таласне дужине рендгенског зрачења и међуатомска растојања у чврстим телима су истог реда величине (ангстрем Å). Дифракцију рендгенских зрака на кристалима описујемо преко два еквивалентна закона: Браговог и Лауеовог [100]. Дефинисаћемо само Брагов закон.

Ако таласи (рендгенски, електронски, неутронски) таласне дужине λ падају на кристал под углом θ , мерено у односу на раван кристала, онда ће таласи, рефлектовани са скупа паралелних равни да се конструктивно сабирају (Слика 3.1), само ако је задовољен услов (једначина(3.1)) [100]:

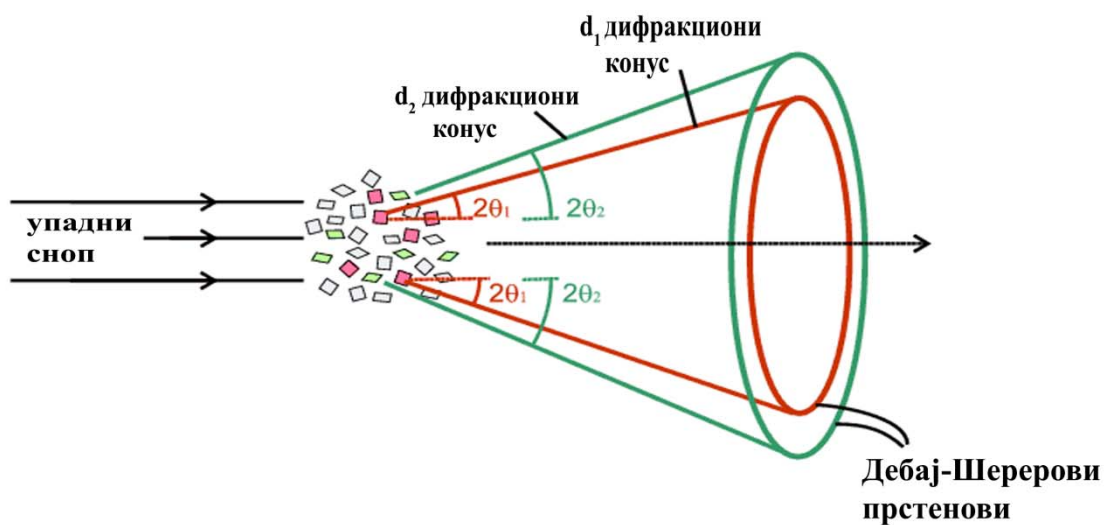
$$2d\sin\theta = n\lambda, n = 1,2,3, \dots \quad (3.1)$$

У једначини (3.1) d представља растојање између паралелних кристалографских равни. Само за одређене упадне углове θ , рефлектовани зраци са свих паралелних равни ће се сабирати у фази и дати снажан сноп рефлектованих зрака [100].



Слика 3.1. Илустрација Браговог закона.

Из Браговог закона следи да постоје три међусобно зависне величине λ , d и θ , које одређују дифракционе ефекте. Из њиховог међусобног односа може се извести важна метода рендгенске дифракције: *Дебај-Шерерова метода* или метода кристалног праха. Дифракција рендгенског зрачења се посматра у Дебај-Шереровој камери, слика 3.2. Када монохроматско X-зрачење погоди узорак, дифракциони зраци ће формирати велики број конуса са различитим углом. ако око узорка поставимо цилиндрични детектор, дифрактовани зраци ће на њему оставити трагове у облику прстена [100].



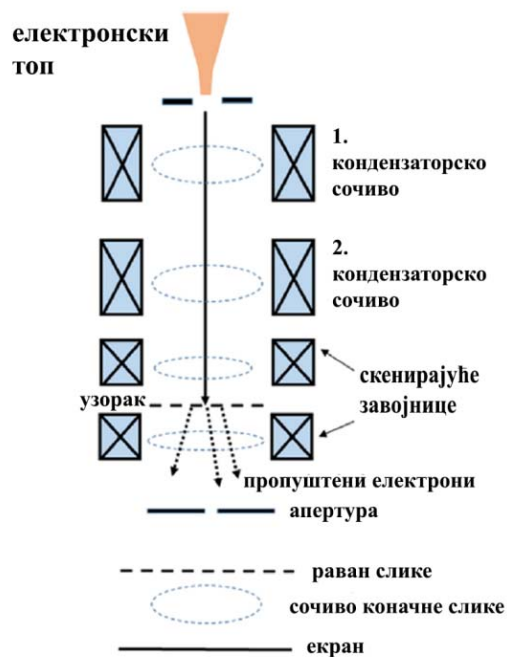
Слика 3.2. Принцип Дебај-Шерерове камере, за поликристал са међураванским растојањима d_1 и d_2 и угловима расејања $2\theta_1$ и $2\theta_2$, прилагођено из [101].

Сви узорци, који су синтетисани у оквиру ове докторске дисертације су прво карактерисани RigakuRINT-TTRIII рендгенским дифрактометром, са $\text{CuK}\alpha$ извором. Мерења су вршена у опсегу $2\theta=10\text{--}80^\circ$.

3.2.2 Трансмисиони електронски микроскоп (ТЕМ)

Електронска микроскопија је веома важна техника за испитивање морфологије наноструктура. У микроскопији наноструктура највећи значај имају трансмисиони електронски микроскоп (ТЕМ) и скенирајући електронски микроскоп (SEM).

Трансмисиони електронски микроскоп (ТЕМ) је принципијелно сличан оптичком микроскопу, с тим да је извор зрачења код ТЕМ-а сноп електрона, уместо светлости. Извор електрона је загрејана катода од лантан хексаборида. Електрони се убрзавају електричним пољем јачине од 100-400 kV, у електронском топу. Нужно је обезбедити вакуум унутар микроскопа, како би се избегла појава расејања електрона на честицама нечистоћа. Притисак у ТЕМ уређају је реда величине 10^{-4} Pa [100].



Слика 3.3. Шема ТЕМ инструмента, прилагођено из [102].

На слици 3.3 је представљена шема ТЕМ-а. Низ кондензаторских сочива фокусира електронски сноп на узорак. Обично се првим сочивом добија неувеличана слика извора електрона, док се другим сочивом контролише величина осветљеног дела узорка. Отвором последњег кондензаторског сочива одређује се ширина снопа у равни узорка. Узорак је постављен у магнетно поље објектива, које има велику "оптичку моћ". Комбинацијом објективних и пројективних сочива могу се постићи увећања од 10^6 пута. Узорак је у облику диска оречника неколико милиметара и дебљине од неколико микрометара. Мала дебљина узорка условљена је малом продорном моћи електронског снопа [100].

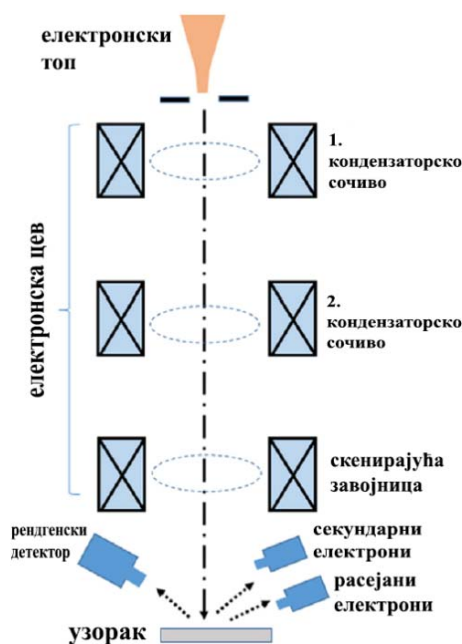
Слика коју даје електронски микроскоп настаје захваљујући расејању електрона приликом проласка кроз узорак и представља дводимензионалну

пројекцију унутрашње структуре материјала. електрони се расајевају на електронима и језгрима атома узорка. Један део електрона пролази кроз узорак без расејања. Степен расејања електрона зависи од дебљине, густине и атомске масе узорка. Расејани електрони падају на луминисцентни екран и тако настаје слика која верно одржава испитивану структуру [100].

Синтетисани прахови хематита су адекватно припремљени и анализирани на JEOL JEM-2100 TEM микроскопу уз коришћење дифракционог SAED мода (електронска дифракција у изабраној области).

3.2.3 Скенирајући електронски микроскоп (SEM)

Најважнија разлика између SEM и TEM инструмента лежи у детектованим електронима: SEM детектује рефлектоване и/или секундарне електроне, док TEM детектује пропуштене електроне. TEM даје дводимензионалну слику, а SEM тродимензионалну слику. Тако SEM даје више информација о површини, брзе резултате, а такође је припрема узорка далеко једноставнија у односу на TEM. Међутим, TEM са својом већом резолуцијом нуди податке о кристаличности честице и структури кристалне решетке. Због тога је SEM метода избора при снимању узорка, за које је потребна само површинска карактеризација [103].



Слика 3.4. Шема SEM инструмента, прилагођено из [102].

Шема SEM инструмента приказана је на слици 3.4. Слика у SEM-у настаје скенирањем површине узорка фокусираним снопом високоенергијских електрона. Резолуција SEM-а зависи од особина упадних електрона, као и од интеракције тих електрона са узорком. Интеракција електрона и узорка је одређена убрзањем упадних електрона, који поседују значајне износе кинетичке енергије. Интеракција електронског снопа са узорком производи секундарне електроне енергије мање од 50 eV. Емисија секундарних електрона зависи од геометрије и хемијског карактеристика површине, као и хемијског састава масивног узорка [103].

Могућност високе резолуције, коју пружа SEM, га чини подесним за анализу наноматеријала са структурним особинама на наноскали, важним за укупне особине и функционалности материјала [103].

Електрони интерагују са атомима узорка и производе различите сигнале који могу да дају податке о текстури, хемијском саставу и кристалној решетки узорка. Додатне могућности SEM технике се огледају у анализи површинских фрактура, претрази површинских загађења. Могу да се открију и просторне варијације у хемијском саставу и идентификују кристалне структуре [103].

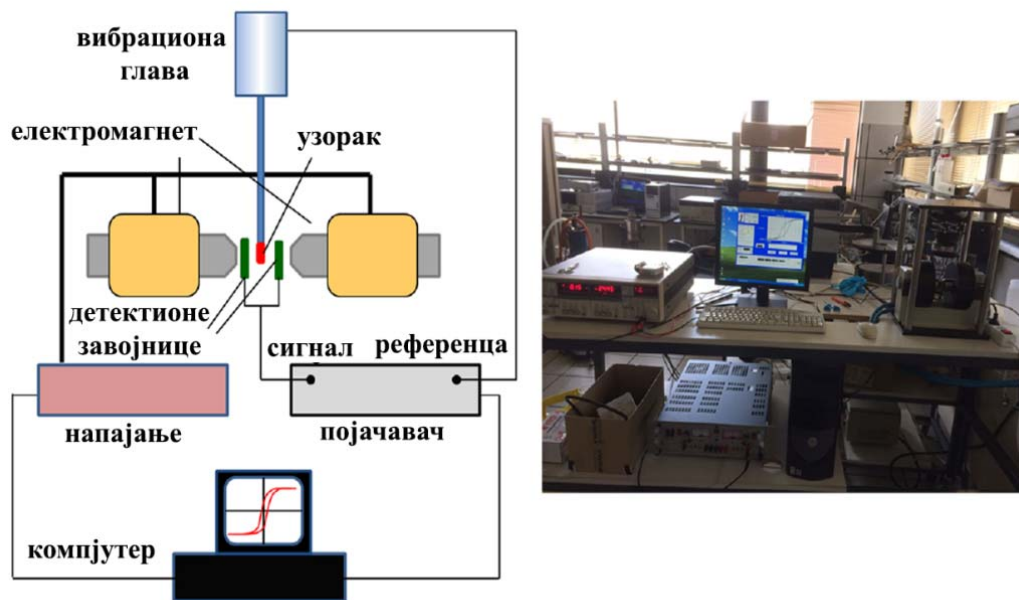
Најчешћа процедура снимања је таква да се површина узорка скенира, како би се добили пшодаци тј. слика. Конвенционални SEM може да снима области узорка ширине од 1-5 μ m, са увећањем од 20-30000, са резолуцијом од 50–100 nm. Тачкасте локације узорка се такође могу анализирати SEM-ом. Овакав приступ је нарочито користан у квантитативном или семи-квантитативном одређивању хемијског састава, коришћењем EDS методе (енергијски-дисперзивне рендгенске спектроскопије) [103].

Морфологија свих синтетисаних прахова хематита је испитивана SEM микроскопом JEOL JSM-7600F.

3.2.4 Магнетна карактеризација наноматеријала - магнетометар са вибрирајућим узорком (VSM)

Магнетометар са вибрирајућим узорком мери магнетизацију узорка након примене магнетног поља. Инструмент функционише на принципу осцилаторног

магнетног поља, које настаје вибрацијом магнетног узорка (слика 3.5).
Магнетизација узорка се индукује униформним магнетним пољем.



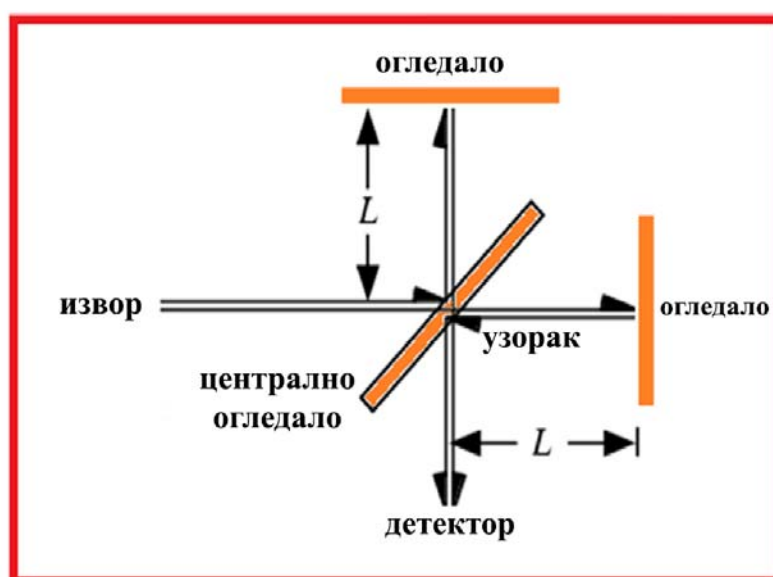
Слика 3.5 Шема и фотографија VSM инструмента, прилагођено из [104].

Настале промене магнетног поља се детектују испитном завојницом. Примењено магнетно поље је прилично јако, али се због своје константности не детектује испитном завојницом. Реално константност магнетног поља није задовољена, већ се мења тако да се може пратити индукована магнетизација узорка, при различитим пољима. Може се претпоставити да се слабо променљиво магнетно поље може сматрати константом у односу на вибрирајуће поље. Слика 3.5 приказује шему и фотографију типичног VSM уређаја. У најстандарднијој поставци се користи велики електромагнет поља од 0 до 2,5 Т, иако су могућа много јача поља. Полови електромагнета су такви да на узорак (прах или танак филм) делује велико, униформно магнетно поље. Прашкasti узорци се уносе у капилару причвршћену на специјални носач. Парамагнетни, дијамагнетни, феромагнетни и остали узорци се раврставају према дијаграму магнетизације у функцији јачине примењеног магнетног поља. Мерења се обично врше на собној температури, али је могуће додатно хлађење или загревање узорка током мерења. Тако је могуће проучавање магнетних фазних прелаза [105].

Синтетисани узорци хематита су магнетно окарактеристисани на собној температури, коришћењем VSM LakeShore7400 инструмента.

3.2.5 Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR)

Инфрацрвена спектроскопија (IR) је важна техника за откривање структуре материје на молекулском нивоу. Овом методом се добија хемијски састав и конкретне хемијске везе у узорку. Инфрацрвена спектроскопија омогућава одређивање компонената или група атома које апсорбују инфрацрвено зрачење на специфичним (вибрационим) фреквенцијама. Тако се долази до коначног резултата, идентификације молекулске структуре узорка. Техника није ограничена само на хемијску анализу, већ се могу измерити и тактичност, кристалиничност и молекулско напрезање. Вибрационо кретање хемијских група има фреквенцију која се налази у инфрацрвеној области. Тако упадно инфрацрвено зрачење уствари побуђује тачно одређене вибрационе модове, при резонанцији фреквенција, тј. дешава се размена енергије. У IR експерименту интензитет снопа инфрацрвеног зрачења се мери пре (I_0) и после (I) интеракције са узорком, као функција фреквенције зрачења. Инфрацрвени спектар је зависност величине I/I_0 од фреквенције. На слици 3.6 је приказана шема FTIR инструмента [102].



Слика 3.6. Шема FTIR инструмента, прилагођено из [102]

Принцип

Светлост из извора се дели централним огледалом на два снопа истог интензитета. Снопови падају на преостала два огледала, рекомбинују се и пролазе кроз узорак и детектор. Периферна огледала су таква да је једно фиксирано, а друго покретно:

а. када се помери друго огледало, два светлосна зрака прелазе различита растојања пре рекомбинације

б. дешава се конструктивна и деструктивна интерференција

в. померањем огледала се мења и сигнал [102]

Сви синтетисани узорци хематита су анализирани Nicolet FTIR IS 50 спектрометром, на собној температури, у интервалу таласних бројева од 4000–400 cm^{-1} , са резолуцијом 4 cm^{-1} .

3.2.6 Раманска спектроскопија

Раманска спектроскопија се користи у детекцији вибрација на молекулском нивоу, коришћењем Рамановог расејања. Раманска техника даје информацију о хемијској структури, корисну за идентификацију супстанце [102].

Раманска спектроскопија се користи за проучавање чврстих, течних и гасовитих узорака у облику честица или површинских слојева. Раманско расејање има ограничења попут оштећења узорка и флуоресценције, тако да се налази на другом месту, као метода вибрационе спектроскопије, иза инфрацрвене апсорпције. Проблеми раманске спектроскопије су суштински умањени у модерним модификацијама методе. Типом побољшана раманова спектроскопија и површински унапређено раманово расејање (SERS) се такође користе у хемијском имиџингу површина на нанометарском нивоу. Раманска спектроскопија је заснована на нееластичном расејању монохроматске светлости ласера у видљивој, блиској инфрацрвеној и блиској ултраљубичастој области спектра [102].

У раманској спектроскопији светлост интерагује са молекулима узорка и може бити расејана, апсорбована или може да прође кроз узорак. Ако молекули апсорбују фотоне, они прелазе из основног у побуђено стање, што апсорпциона спектроскопија детектује као губитак енергије упадне светлости. Расејана

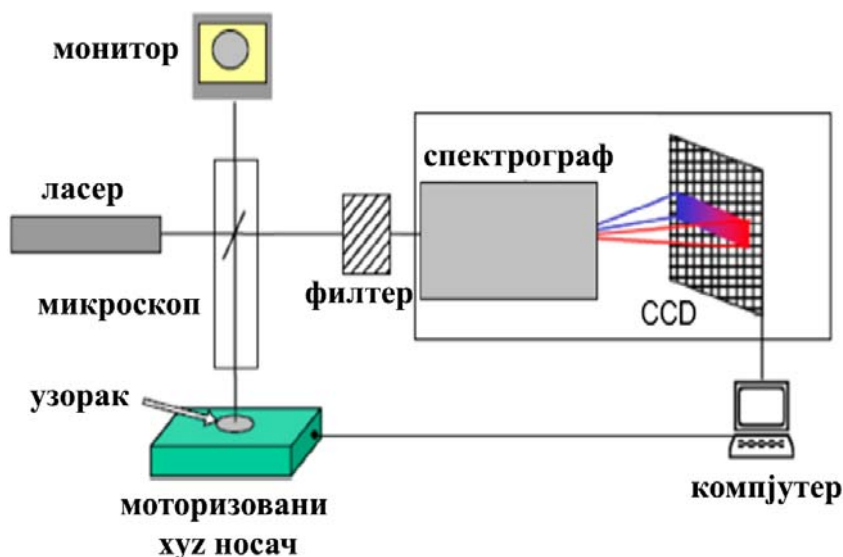
светлост се, после интеракције са молекулима узорка, детектује под одређеним углом у односу на упадни зрак [102].

Принцип рада рамановог спектрометра је приказан на слици 3.7. Зрачење се углавном карактерише на основу таласне дужине (λ). Код раманске технике се интеракција зрачења са различитим стањима молекула проучава праћењем енергије. Важи следећа релација између енергије и фреквенције (ν) или таласног броја ($\tilde{\nu}$) [102]:

$$\lambda = c/\nu \quad (3.2)$$

$$\nu = \Delta E/h \quad (3.3)$$

$$\tilde{\nu} = \nu/c \quad (3.4)$$



Слика 3.7. Шема раманског спектрометра, прилагођено из [102].

Код раманове спектроскопије се примењује јединствена фреквенција зрачења на узорак и детектује се енергија расејана са узорка. Раманово расејање се уопштено изражава као померај енергије упадног зрачења и изражава у јединицама cm^{-1} , које су директно пропорционалне енергији. следећа једначина повезује таласну дужину и таласни број помераја у рамановом спектру:

$$\tilde{\Delta\nu} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \quad (3.7)$$

где је $\Delta\tilde{\nu}$ раманов померај изражен као таласни број, λ_0 таласна дужина упадног зрачења, а λ таласна дужина расејаног зрачења [102].

Сви синтетисани узорци хематита испитивани су на Рамановом спектрометру Horiba Jobin Yvon LabRAM HR, He-Ne ласера, са ексцитационом линијом таласне дужине $\lambda = 632.81\text{nm}$.

3.2.7 Математичка анализа ТЕМ снимака - дескриптори облика

Облик честице значајно утиче на магнетне особине наночестичних материјала [46, 106-108]. Како би се упоредили облици честица, потребно им је приписати одговарајуће бројне вредности и због тога се за квантитативну анализу наночестица користе разни дескриптори облика. Тако је могуће измерити (проценити) величине као што су циркуларност, елонгација и конвексност (компактност). Мера циркуларности, као један од стандардних дескриптора облика, дефинише степен у ком облик одступа од идеалне сфере [109-112]. Вредности циркуларности су бројеви у интервалу (0, 1). Циркуларност достиже вредност једнаку 1 само у случају идеалног круга и прилази 0 када су облици изразито не-циркуларни, као што је нпр. линија. Циркуларност се обично узима као однос између површине честице и њеног обима, где је A површина а P обим облика. Стандардна мера циркуларности C_1 , позната у литератури [113, 114] има недостатке, па ћемо зато увести меру C_2 , базирану само на површини облика, притом избегавајући израчунавање обима [115]. Меру C_2 изражавамо преко следеће релације:

$$C_2(S) = \frac{\text{Површина } (S)^2}{2\pi \cdot \min_{\theta \in (0, 2\pi]} \iint_{S(\theta)} (x^2 + y^2) dx dy} \quad (3.8)$$

где $S(\theta)$ означава облик S ротиран око координатног почетка за угао θ , док Површина (S) означава површину разматраног облика S . Обе мере циркуларности C_1 и C_2 имају следеће пожељне особине:

- а) $C_{1,2}(S) \in (0, 1]$ за сваки облик S
- б) $C_{1,2}(S) = 1 \Leftrightarrow S$ је круг

в) $C_{1,2}(S)$ је инваријантна у односу на операције симетрије (транслација, ротација скалирање).

За све облике S , измерена елонгација $\varepsilon(S)$ је у интервалу $[1, \infty)$. Круг има минималну могућу измерену елонгацију тј. $\varepsilon(\text{круга}) = 1$. Уобичајен приступ рачунању елонгације потиче из стандардне дефиниције оријентације [112, 115]. Оријентација је линија која минимизира интеграл квадрата растојања између тачака облика и оса. Интеграл гласи:

$$I(S, \varphi, \rho) = \iint_S r^2(x, y, \varphi, \rho) dx dy \quad (3.9)$$

где је $r(x, y, \varphi, \rho)$ растојање од тачке (x, y) до линије дефинисане изразом $x \cos \varphi - y \sin \varphi = \rho$.

Претпоставимо да се центроид поклапа са координатним почетком, као и да линија, која минимизира интеграл $I(S, \varphi, \rho)$ пролази такође кроз координатни почетак тј. да може узети да важи $\rho = 0$. Због тога се проблем оријентације облика може преформулисати у налажење вредности φ , за коју $I(\varphi, S)$ дефинисан као $I(S, \varphi, \rho = 0) = \iint (x \sin \varphi - y \cos \varphi)^2 dx dy$, достиже минимум.

Централни геометријски моменти $\bar{m}_{p,q}(S)$ су у општем случају дефинисани као:

$$\bar{m}_{p,q}(S) = \iint_S (x - x_c(S))^p \cdot (y - y_c(S))^q dx dy. \quad (3.10)$$

Како је $(x_c(S), y_c(S)) = (0, 0)$ следи да је:

$$I(\varphi, S) = (\sin \varphi)^2 \cdot \bar{m}_{2,0}(S) - \sin 2\varphi \cdot \bar{m}_{1,1}(S) + (\cos \varphi)^2 \cdot \bar{m}_{0,2}(S) \quad (3.11)$$

Максимум и минимум величине $I(\varphi, S)$ се лако могу израчунати:

$$\max \{ I(S, \varphi) \mid \varphi \in [0, 2\pi] \} = \frac{1}{2} \left(\bar{m}_{2,0}(S) + \bar{m}_{0,2}(S) + \sqrt{4\bar{m}_{1,1}(S) + (\bar{m}_{2,0}(S) - \bar{m}_{0,2}(S))^2} \right) \quad (3.12)$$

$$\min \{ I(S, \varphi) \mid \varphi \in [0, 2\pi] \} = \frac{1}{2} \left(\bar{m}_{2,0}(S) + \bar{m}_{0,2}(S) - \sqrt{4\bar{m}_{1,1}(S) + (\bar{m}_{2,0}(S) - \bar{m}_{0,2}(S))^2} \right). \quad (3.13)$$

Сада се може дефинисати стандардна формула за израчунавање елонгације облика S :

$$\varepsilon(S) = \frac{\max \{ I(\delta, S) \mid \delta \in (0, 2\pi] \}}{\min \{ I(\delta, S) \mid \delta \in (0, 2\pi] \}}. \quad (3.14)$$

При раду са дигиталним објектима (ТЕМ сликама) је логична апроксимација $\bar{m}_{p,q}(S)$ централним дискретним моментом:

$$M_{p,q}(S) = \sum_{(i,j) \in S \cap Z^2} (i - x_{cd}(S))^p \cdot (j - y_{cd}(S))^q,$$

где је $(x_{cd}(S), y_{cd}(S)) = \left(\frac{\sum_{(x,y) \in S \cap Z^2} x}{\sum_{(x,y) \in S \cap Z^2} 1}, \frac{\sum_{(x,y) \in S \cap Z^2} y}{\sum_{(x,y) \in S \cap Z^2} 1} \right)$ центроид дискретног облика.

Ако разматрамо конвексност, за планарни облик S се каже да је конвексан ако има особину да ако тачке A and B припадају S , онда све тачке линије AB такође припадају S . Конвексност дефинише у коликом степену морфологија одступа од конвексног облика. Вредности конвексности су бројеви у интервалу $(0, 1)$.

Конвексност се најчешће узима као однос површине облика (Површина(S)) и површине конвексног дела (Површина ($CH(S)$)) тог облика [116]:

$$C(S) = \frac{\text{Површина}(S)}{\text{Површина}(CH(S))} \quad (3.15)$$

За конвексност су пожељне следеће особине:

- а) $C(S) \in (0, 1]$ за сваки облик S ,
- б) $C(S) = 1 \Leftrightarrow S$, онда је облик конвексан
- в) $C(S)$ је инваријанта у односу на операције симетрије (транслација, ротација и скалирање).

4. Резултати и дискусија

Ово поглавље је посвећено резултатима испитивања синтетисаних узорака у оквиру експерименталног дела ове докторске дисертације. У одељку 3.1 је детаљно описана синтеза узорака из воденог раствора фери прекурсора (НЧ, ПС, ЕС и НКС), из смеше фери прекурсора и глицина (ОКС и СС узорак), као и из смеше фери прекурсора, глицина и урее (НП узорак).

4.1 Рендгеноструктурна анализа

Кристална структура и фазни састав честица свих синтетисаних узорака хематита су утврђени рендгенском дифракцијом на праху (XRPD). Снимљени су дифрактограми, са пиковима који се подударају са одговарајућим, карактеристичним пиковима кристалне фазе хематита (JCPDS картица 33-0664), у случају свих узорака. Нису примећени дифракциони пикови који одговарају фазама осталих оксида гвожђа. Дакле, потврђена је чистоћа једнофазног узорка хематита.

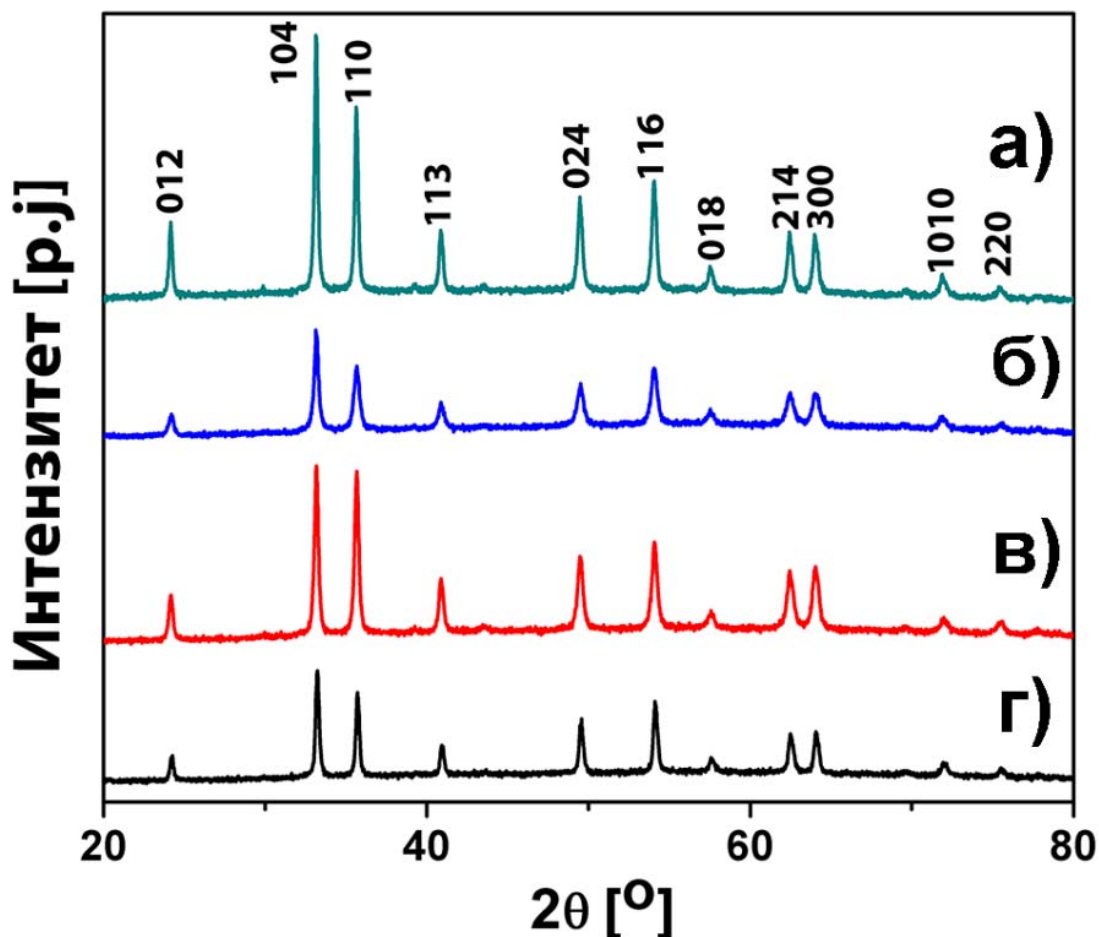
Величина кристалита (d_{XRPD}) је израчуната применом Шерерове једначине: $d_{\text{XRPD}} = K\lambda/\beta\cos\theta$, на (104) пик XRPD дифрактограма, где је $K=0,9$, $\lambda=1,5406\text{\AA}$, β је FWHM (ширина пика на половини висине максимума) (104) пика, θ је дифракциони угао који одговара дифракционом максимуму.

4.1.1 Рендгеноструктурна анализа узорака хематита, синтетисаних у присуству фери прекурсора

Хидротермална синтеза из раствора који је садржао само фери со (прекурсор), при параметрима реакција наведеним у одељку 3.1.1, дала је НКС, ПС, ЕС и НЧ узорак хематита.

Рендгенски дифрактограми НКС, ПС, ЕС и НЧ узорка су представљени на сликама 4.1а-г, респективно. Применом Шерерове формуле на (104) дифракцију

израчунате су следеће вредности величине кристалита: $d_{\text{XRPD}}(\text{HKC}) = 27,28$
 $d_{\text{XRPD}}(\text{ПС}) = 15,3 \text{ nm}$, $d_{\text{XRPD}}(\text{ЕС}) = 26,8 \text{ nm}$, $d_{\text{XRPD}}(\text{НЧ}) = 30,6 \text{ nm}$.



Слика 4.1. Рендгенски дифрактограм: а) НКС, б) ПС, в) ЕС и д) НЧ узорка хематита.

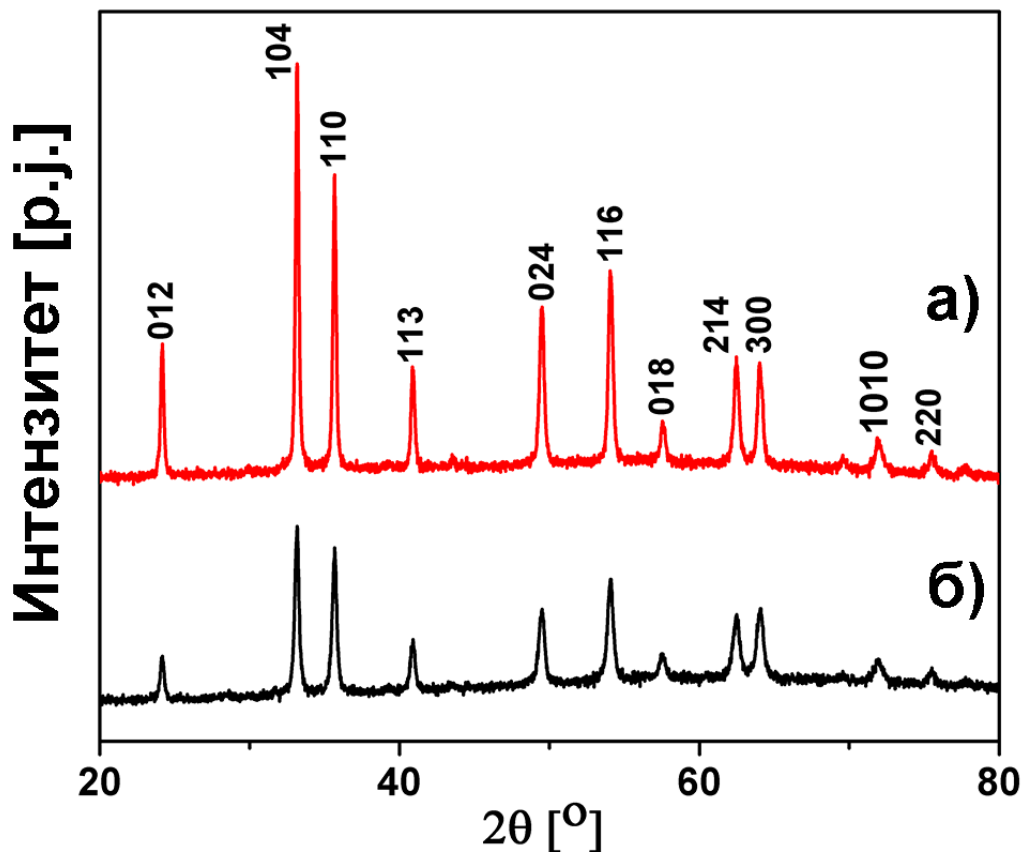
4.1.2 Рендгеноструктурна анализа узорка хематита синтетисаних у присуству сурфактанта – глицина

У одељку 3.1.2 је наведено да је додавање глицина, као сурфактанта, у хидротермални систем резултовало успешном синтезом ОКС и СС узорка.

Рендгеноструктурна анализа ОКС и СС узорка (слике 4.2а и 4.2б, респективно) је дала рендгенске дифрактограме, са карактеристичним пиковима хематита, који одговарају дифракцији са асигнираних равни кристала. Тако је

потврђена чистоћа ОКС и СС узорка, са кристалима хематита као једином кристалном фазом.

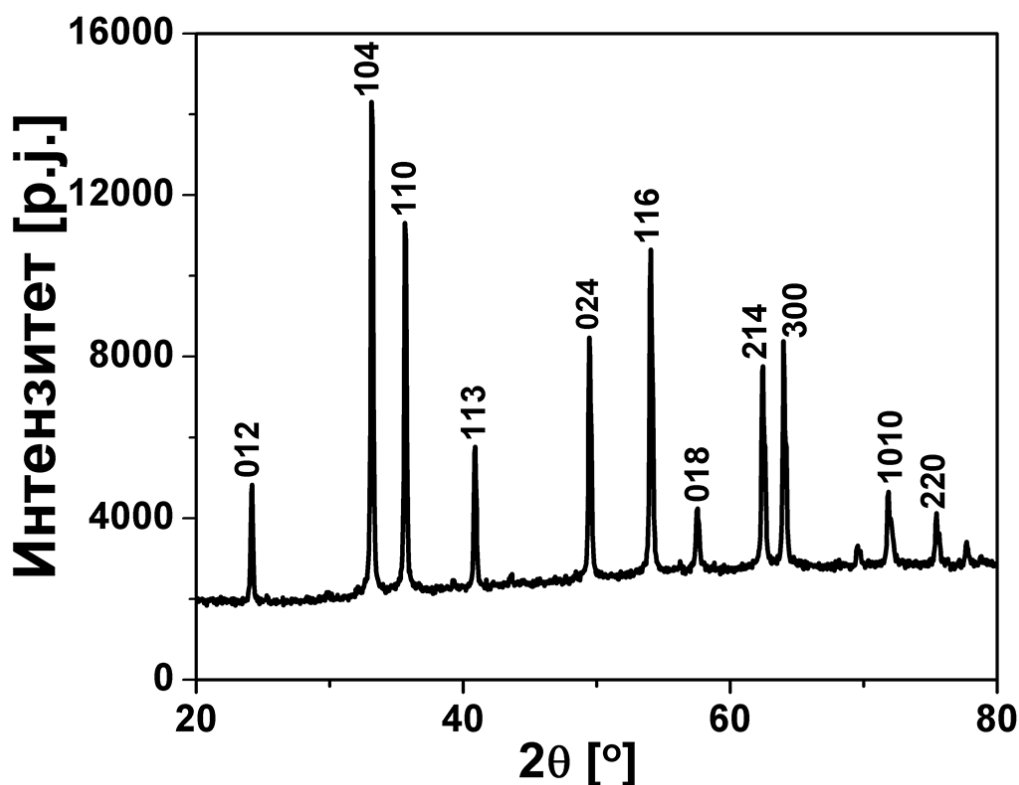
Израчунате су следеће величине кристалита: $d_{\text{XRPD}}(\text{ОКС}) = 24,98 \text{ nm}$ и $d_{\text{XRPD}}(\text{СС}) = 15,08 \text{ nm}$.



Слика 4.2. Рендгенски дифрактограм: а) ОКС и б) СС узорка хематита.

4.1.3 Рендгеноструктурна анализа узорка хематита, синтетисаних у присуству сурфактаната – глицина и урее

Кристална структура и фазни састав НП узорка хематита, синтетисаног симултаним дејством сурфактаната, глицина и урее, испитивана је рендгеноструктурном анализом (слика 4.3). Израчуната величина кристалита НП узорка, применом Шерерове формуле, износи: $d_{\text{XRPD}}(\text{НП}) = 41,9 \text{ nm}$.



Слика 4.3. Рендгенски дифрактограм НП узорка.

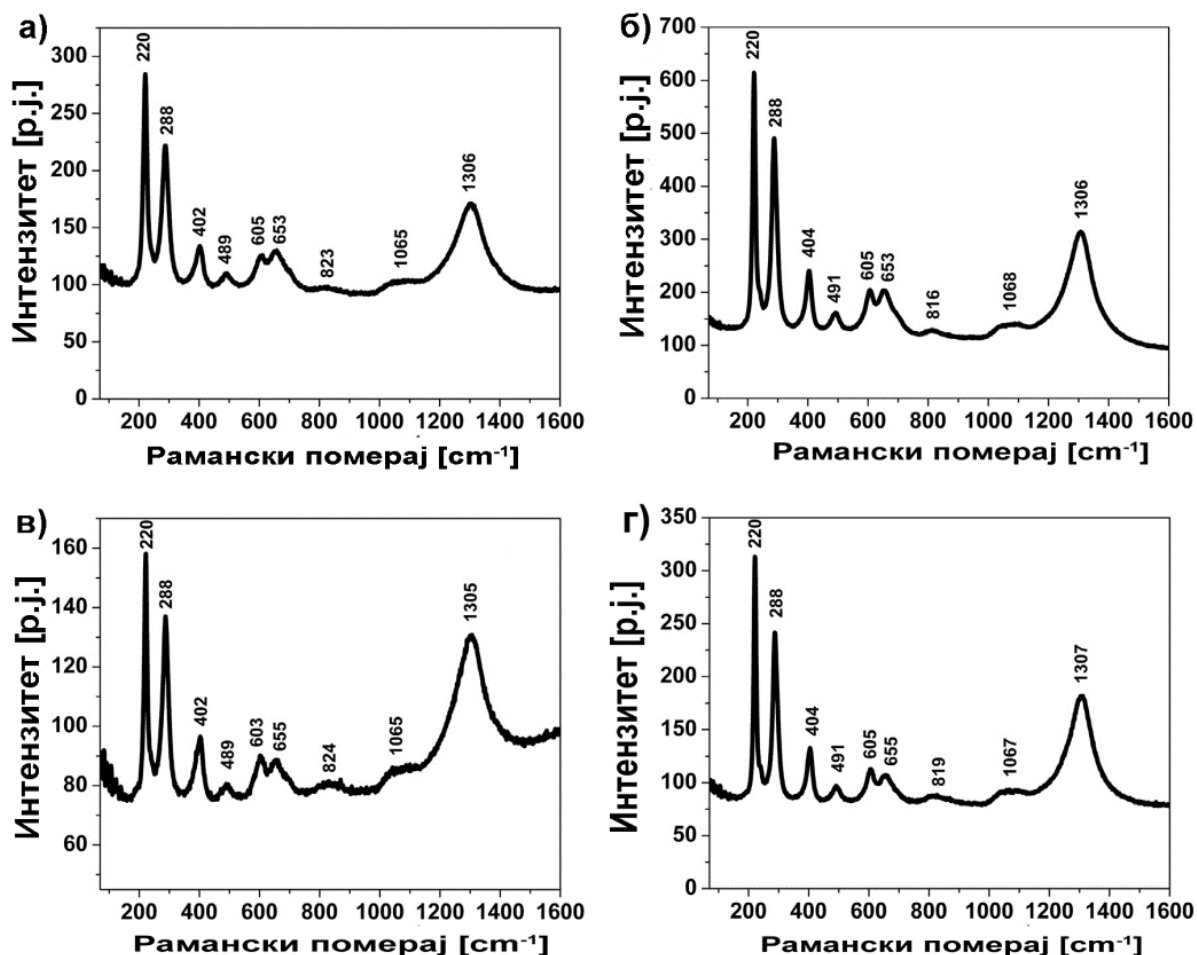
4.2. Вибрациона спектроскопија (FTIR и раманска спектроскопија)

Методe вибрационе спектроскопије, као што је написано у одељку 3.2.5, се користе за одређивање хемијске структуре узорка. У случају узорка синтетисаних у оквиру ове дисертације, коришћено је више адитива и сурфактанта, па је поред присуства хематита било важно доказати и одсуство поменутих агенаса, односно хемијску чистоћу узорка. Због тога су FTIR и раманска спектроскопија примењене у карактеризацији узорка хематита.

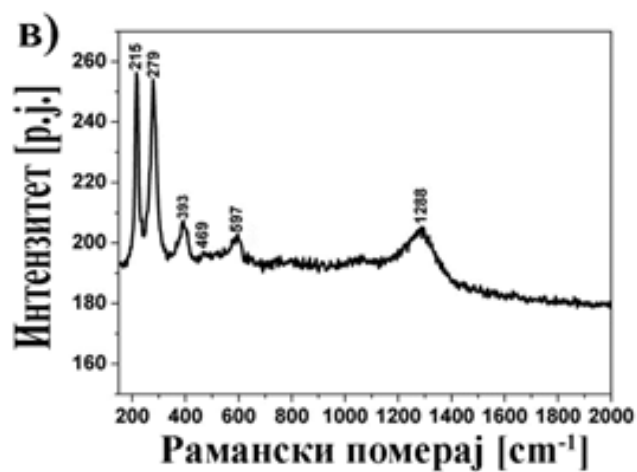
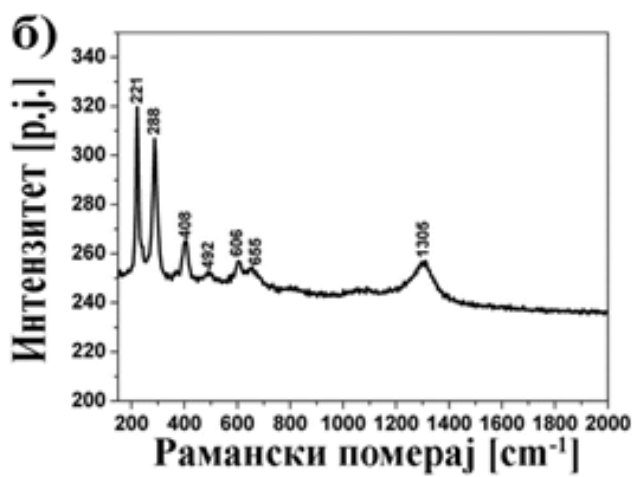
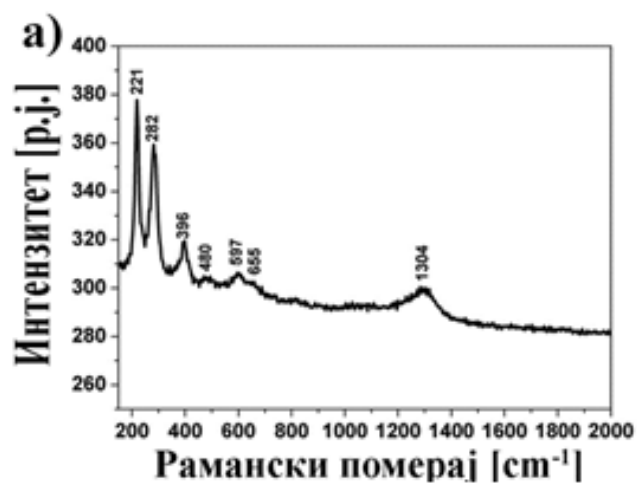
Снимљени су рамански спектри узорка ПС, НКС, ОКС и СС (слика 4.4) и НЧ, НП и ЕС узорка (слика 4.5). Сви рамански спектри су практично идентични, са тракама на таласним бројевима око 220, 285, 400, 490, 600, 655 и 1300 cm^{-1} . Ове траке одговарају литературним подацима за хематит [117-119]. Вибрационе траке на око 220 cm^{-1} и 490 cm^{-1} су приписани A_{1g} моду, док су пикови на око 285 cm^{-1} , 400 cm^{-1} и 600 cm^{-1} приписани E_g модовима [117-119]. Вибрациона трака на

таласном броју од 655 cm^{-1} је вероватно повезана са ефектима неуређености и/или присуства $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ нанокристала, док је трака на око 1300 cm^{-1} , асигнирана као расејање два магнона на хематиту.

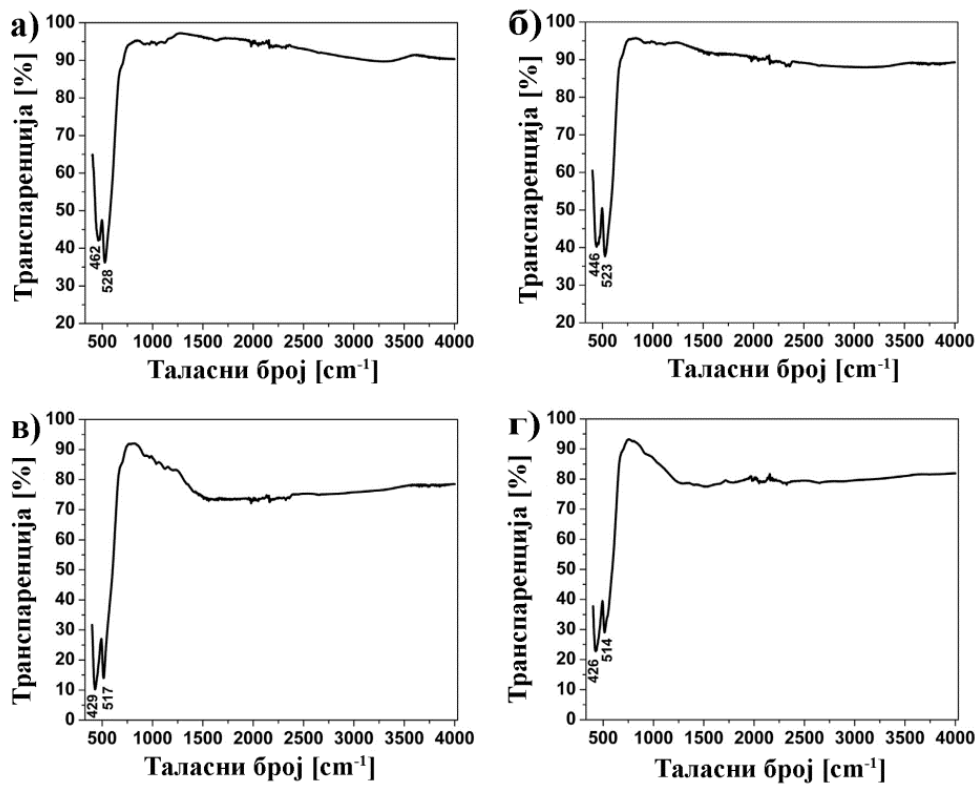
Снимљени су FTIR спектри ПС, НКС, ОКС и СС узорка (слика 4.6) као и НЧ, НП и ЕС узорка хематита (слика 4.7). Две апсорпционе траке на таласним бројевима око 515 и 430 cm^{-1} се могу приписати истежућим и савијајућим вибрационим модовима Fe-O везе у хематиту [119–121]. Нису уочене траке које одговарају било којој другог фази, органској или неорганској, што указује на присуство чисте фазе хематита.



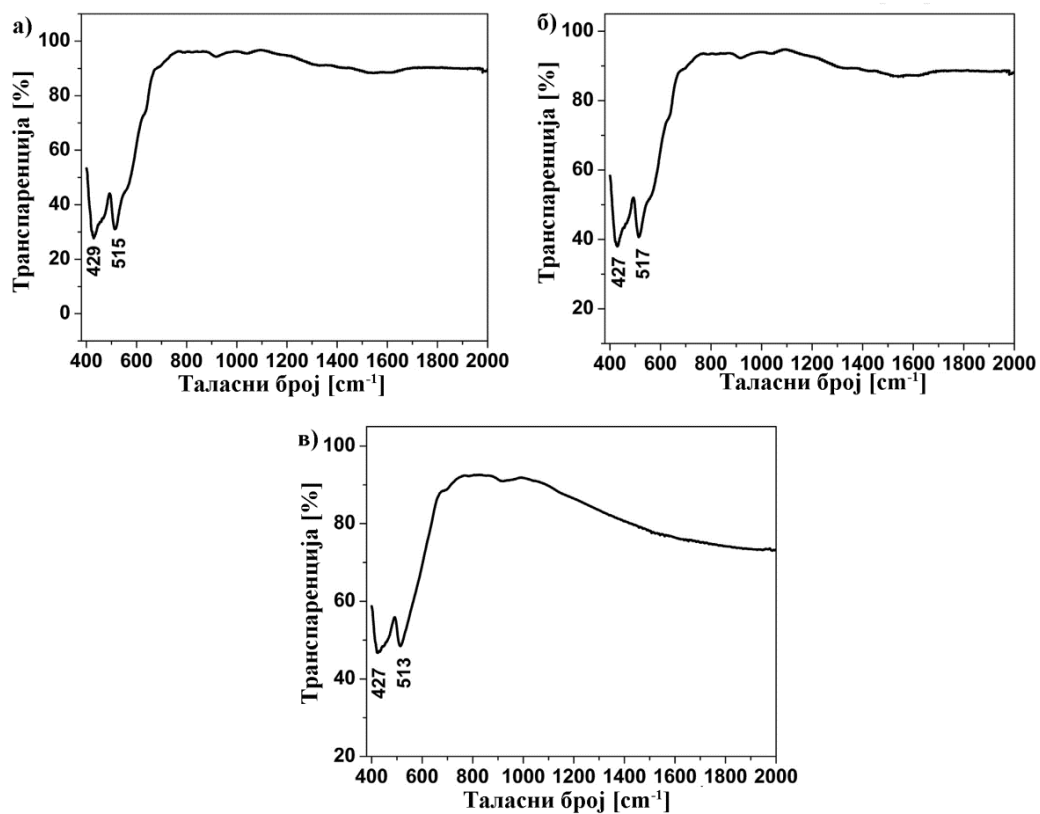
Слика 4.4. Рамански спектар: а) ПС, б) НКС, в) ОКС и г) СС узорка хематита.



Слика 4.5. Рамански спектар: а) НЧ, б) НП и в) ЕС узорка хематита.



Слика 4.6. FTIR спектар: а) ПС, б) НКС, в) ОКС и г) СС узорка хематита.



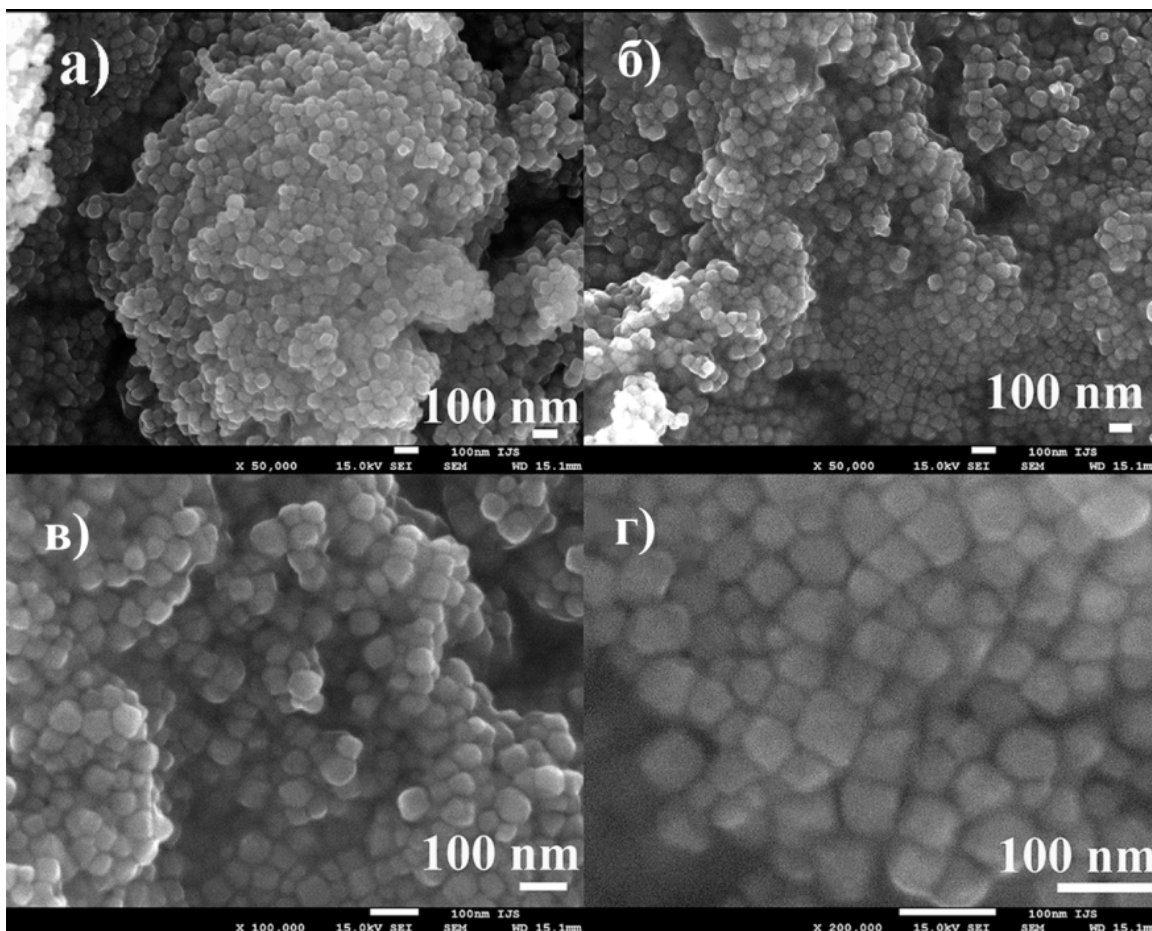
Слика 4.7. FTIR спектар а) НЧ, б) НП и в) ЕС узорка хематита.

4.3. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)

Електронској микроскопији је, у оквиру метода карактеризације, посвећена посебна пажња, како би се детаљно испитао утицај синтезе на морфологију и величину честица хематита. Морфологија и величине честица свих синтетисаних узорака су прво проучаване SEM методом.

4.3.1 Скенирајућа електронска микроскопија НЧ узорка хематита

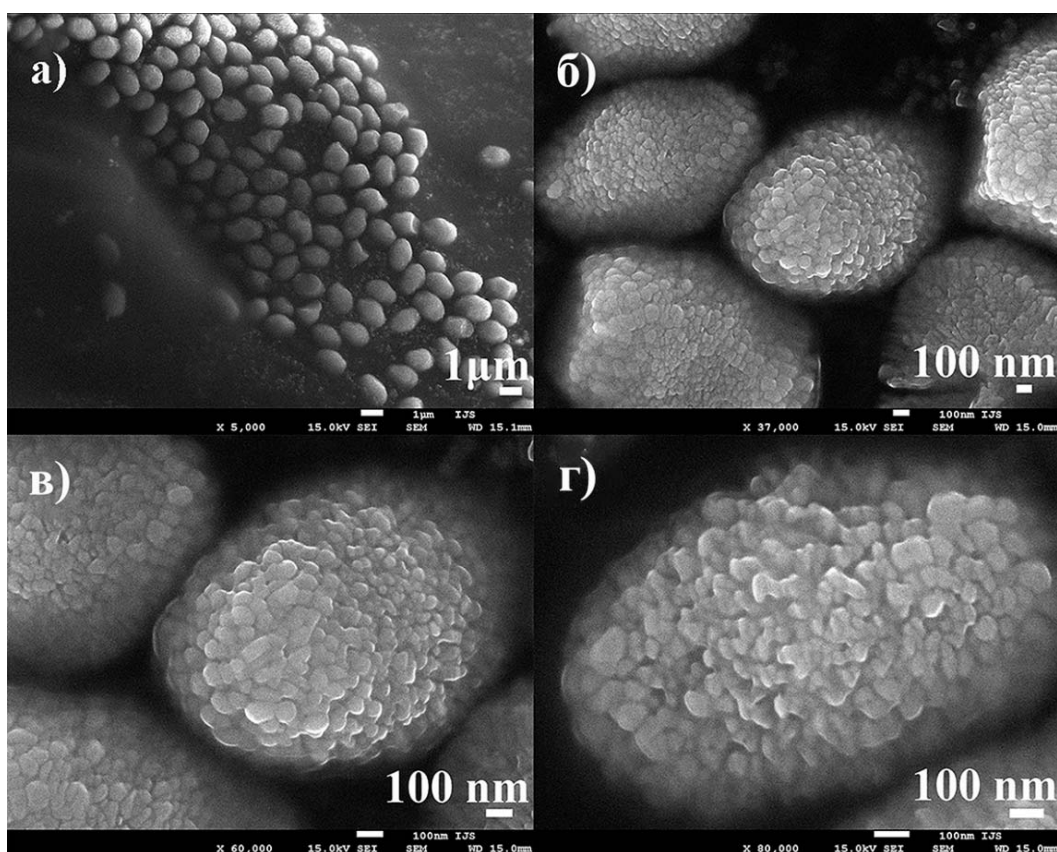
Скенирајућа електронска микроскопија НЧ узорка (слика 4.8) открива присуство наночестица хематита неправилног облика, величине око $D_{SEM} (НЧ) = 50 \text{ nm}$.



Слика 4.8. SEM слике НЧ узорка хематита, са увећањем а) $\times 50000$, први сегмент б) $\times 50000$, други сегмент в) $\times 100000$ и г) $\times 200000$

На SEM сликама НЧ узорка се могу уочити два сегмента: први, агломерисани сегмент (слика 4.8а) и други сегмент, састављен из наночестица хематита правилнијег облика (слика 4.8б). Слика 4.2в, добијена додатним увећањем слике 4.8а, потврђује неправилност морфологије и неправилну дистрибуцију величине наночестица у агломерату. Насупрот томе, слика 4.8г, добијена додатним увећањем слике 4.8б, даје увид у приближно кубну морфологију наночестица хематита другог сегмента. Слика 4.8г је омогућила и бољу процену величина наночестица НЧ узорка. Ипак, морфологија НЧ узорка се генерално може окарактерисати као неправилна. Тек при значајном увећању слике малог сегмента узорка (200000 пута) се могу уочити наночестице приближно кубне морфологије.

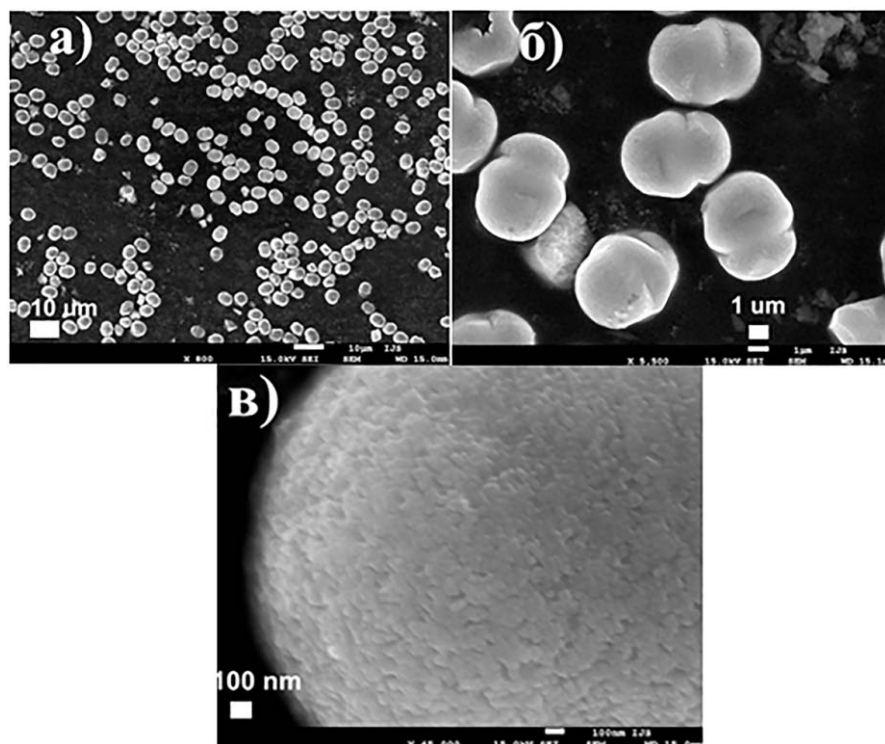
4.3.2 Скенирајућа електронска микроскопија ЕС узорка хематита



Слика 4.9. SEM слике ЕС узорка хематита, са увећањем: а) x 5000, б) x 37000, в) x 60000 и г) x 80000.

Слике снимљене SEM микроскопијом ЕС узорка (слика 4.9) приказују микрочестице хематита дијаметра око $D_{SEM} \sim (1.5 \pm 0.3) \mu m$ и дужине $L \sim (3.5 \pm 0.5) \mu m$, изграђене од наночестица величине око 50 nm. Може се запазити да ЕС узорак чине микрочестичне суперструктуре, са наночестицама, као градивним јединицама, односно суб-честицама. Оваква морфологија представља интересантан вид саморганације наночестица хематита. Слика 4.9 г представља јасан приказ појединачне микрочестице хематита, као хијерархијске структуре, састављене из наночестица хематита неуниформних величина и облика. Морфологија и величина честица ЕС узорка је веома слична честицама хематита које су хидротермално синтетисали Ан и сарадници ($D_{SEM} \sim 2 \mu m$, $L \sim 3 \mu m$) [122]. Ан-ова група је такође користила само раствор прекурсора, али са 10 пута мањом концентрацијом фери јона, док је температура реакције била незнатно виша (200 °C).

4.3.3 Скенирајућа електронска микроскопија ПС узорка хематита

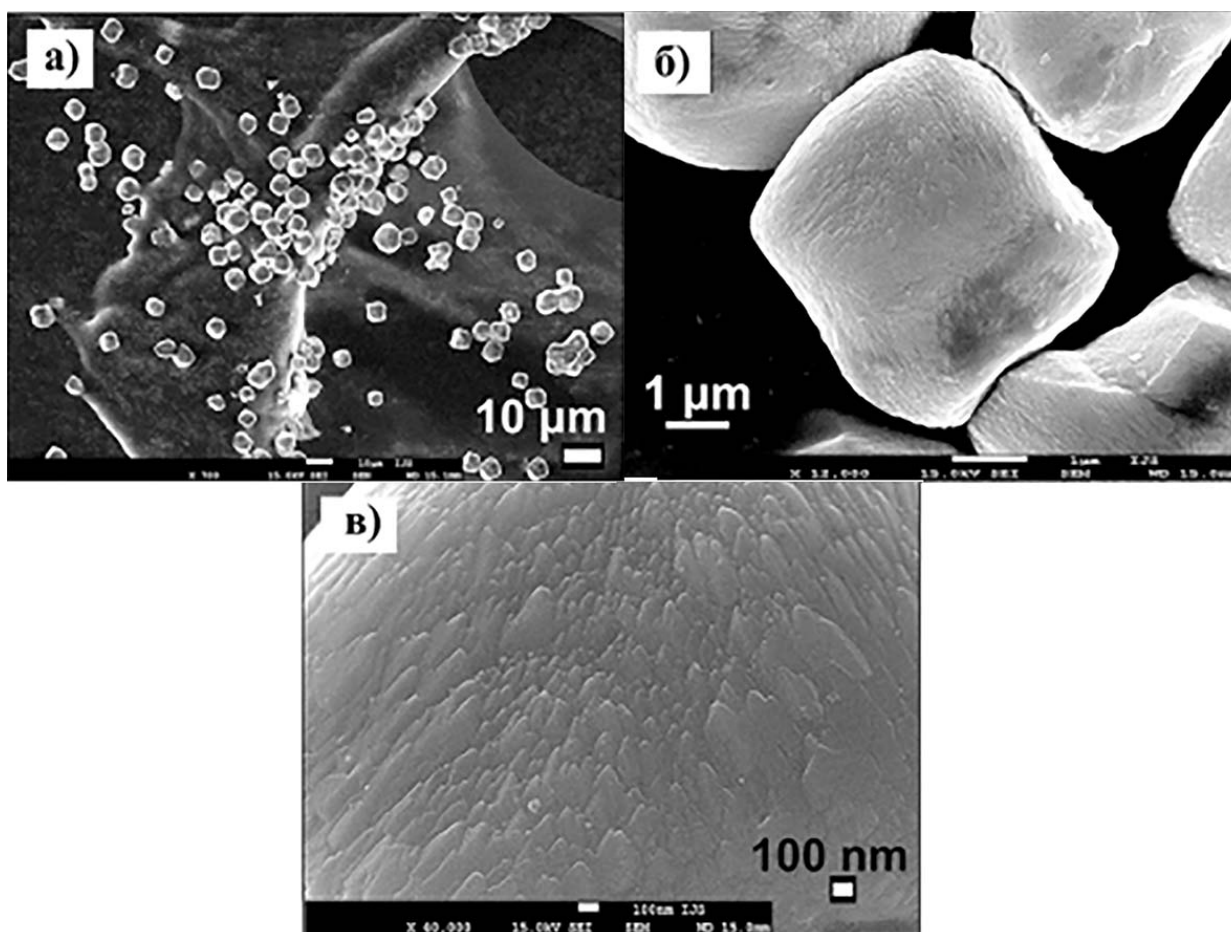


Слика 4.10. SEM слике ПС узорка хематита, са увећањем: а) x 800, б) x 5500 и в) x 45000.

Слика 4.10 представља резултат SEM анализе ПС узорка хематита. Видљиве су униформне тродимензионалне суперструктуре дијаметра $D_{SEM}(ПС) \sim 5 \mu m$, тј. микрочестице изграђене од самоорганизованих наночестица хематита (слика 4.10в).

4.3.4 Скенирајућа електронска микроскопија НКС узорка хематита

На SEM слици НКС узорка хематита (слика 4.11) се може уочити морфологија неправилне коцке. Овај узорак се састоји из микрочестичних суперструктура ($D_{SEM} (НКС) \sim 5 \mu m$), које су изграђене од самоорганизованих наночестица хематита.

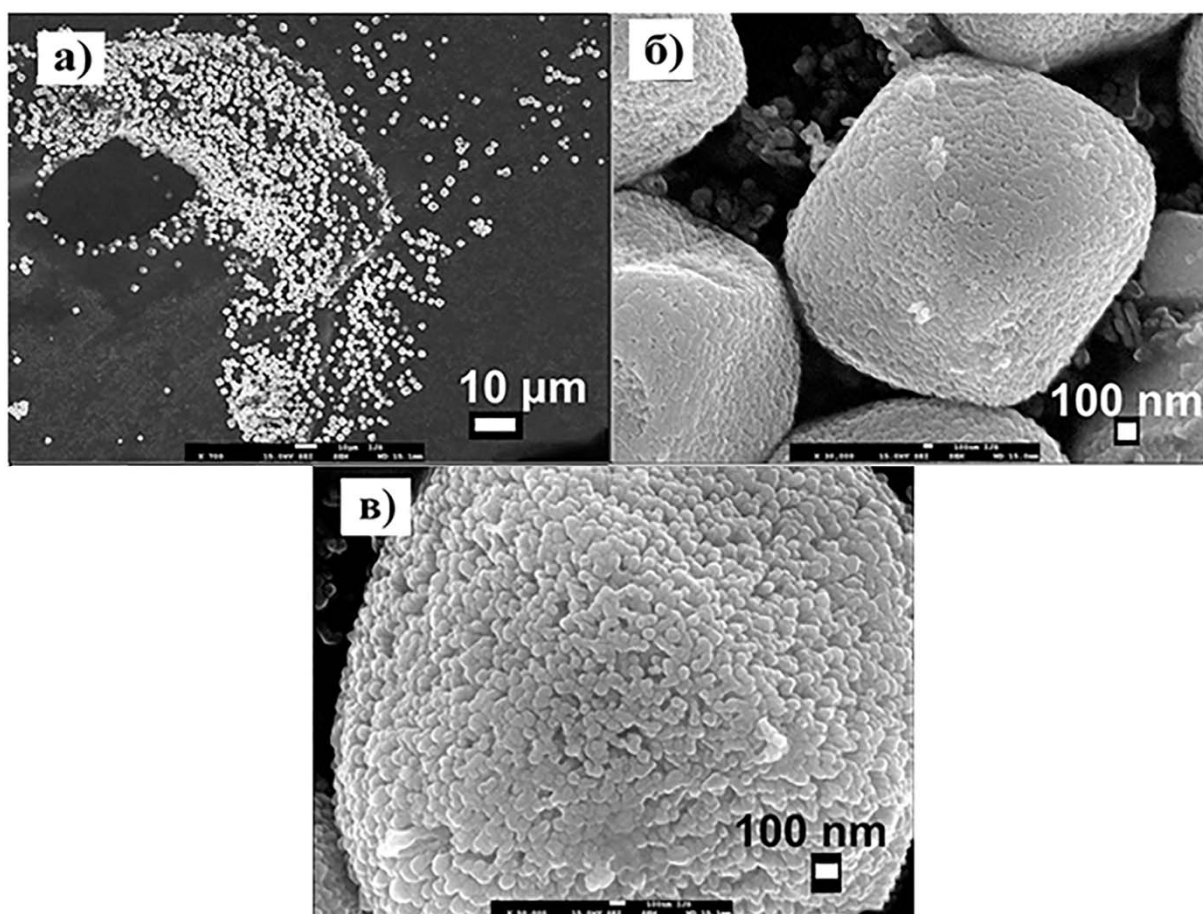


Слика 4.11. SEM слике неправилних кубних суперструктура хематита облика добијене увећањем а) x 700, б) x 12000 и в) x 40000.

Дакле, НКС и ПС узорак одликују честице идентичног просечног дијаметра, иако је концентрација фери јона код ПС узорка била око три пута већа, а време синтезе двоструко краће. Може се претпоставити да су параметри реакције утицали само на разлику у морфологијама микрочестица ПС и НКС узорка.

4.3.5 Скенирајућа електронска микроскопија ОКС узорка хематита

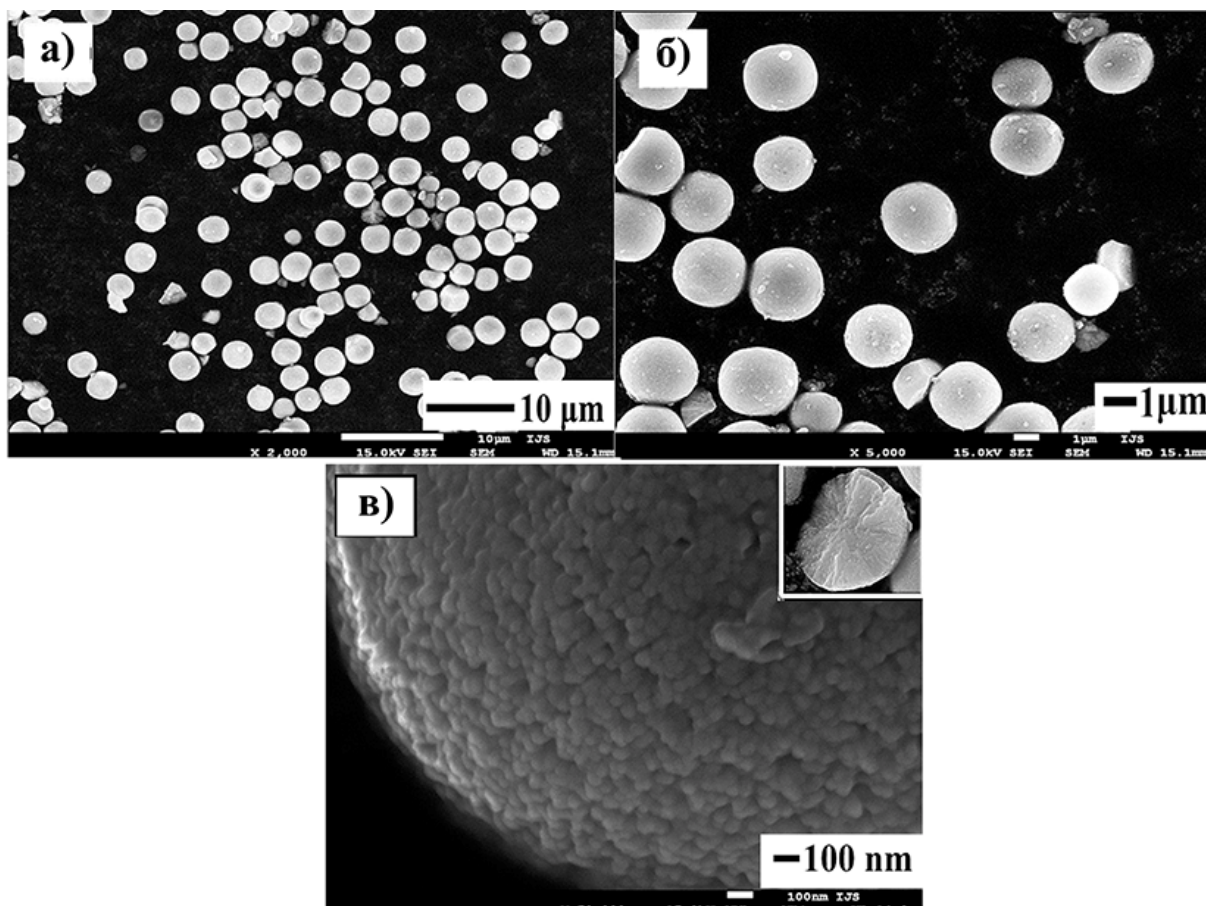
У случају ОКС узорка хематита (слика 4.12), су видљиве су обле кубне суперструктуре, које такође одликује наночестична самоорганизација. Просечна величина ОКС микрочестица је процењена на $D_{SEM}(ОКС) \sim 2.7\mu\text{m}$.



Слика 4.12. SEM слике ОКС узорка хематита добијене при увећању: а) $\times 700$, б) $\times 30000$ и в) $\times 50000$.

Микрочестице ОКС узорка су приближно двоструко мањег дијаметра у односу на микрочестице НКС узорка. Увођење сурфактанта - глицина у хидротермални систем у случају синтезе ОКС узорка, једини различит параметар реакције у односу на НКС узорак. Тако су потврђене сличне тенденције у литератури, о утицају сурфактанта на механизам раста нанокристала, односно величину честица [106, 107]. Можемо претпоставити да се сурфактанту - глицину може приписати и утицај на морфологију ОКС узорка, која је заобљенија у односу на НКС узорак.

4.3.6 Скенирајућа електронска микроскопија СС узорка хематита

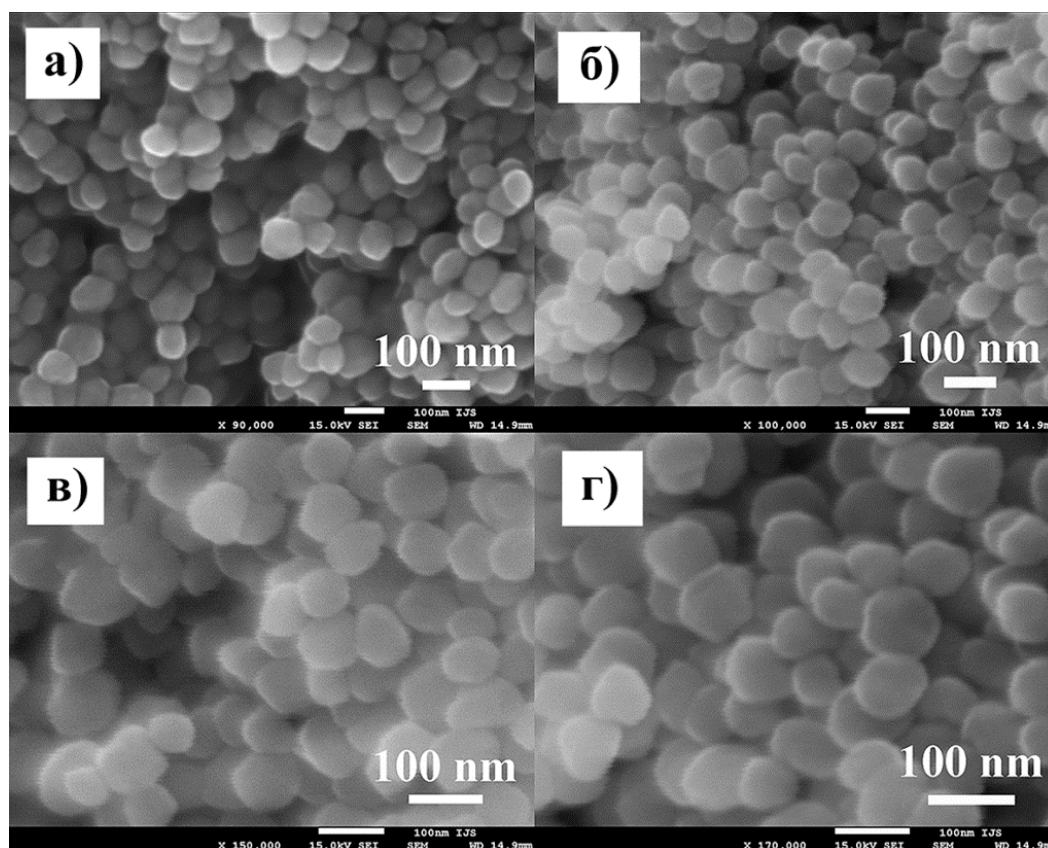


Слика 4.13. SEM слике СС узорка хематита добијене при увећању: а) $\times 2000$, б) $\times 5000$ и в) $\times 50000$ (уметак: "сломљена" микросфера).

Узорак СС, на основу SEM слике (слика 4.13), садржи сферне микрочестице ($D_{SEM} (CC) \sim 2,8 \mu m$), јасно видљиве наночестичне архитектуре. Просечни дијаметар микрочестица СС узорка приближно двоструко мањи у односу на ПС узорак. Тако се и овде може увести корелација величине честице са дејством сурфактанта - глицина, додатно потврђена практично идентичним дијаметрима ОКС и СС микрочестица. Код СС узорка се најбоље види утицај глицина на морфологију, где је тежња ка већој циркуларности довела до облика честице веома блиског сфери.

Уметак на слици 4.13в, односно честица облика "сломљене" микросфере, се може третирати као попречни пресек типичне лестице СС узорка и указује на релативно хомогену структуру, без пора.

4.3.7 Скенирајућа електронска микроскопија НП узорка



Слика 4.14. SEM слике НП узорка хематита добијене при увећању: а) x 90000, б) x 100000, в) x150000 и г) x 170000.

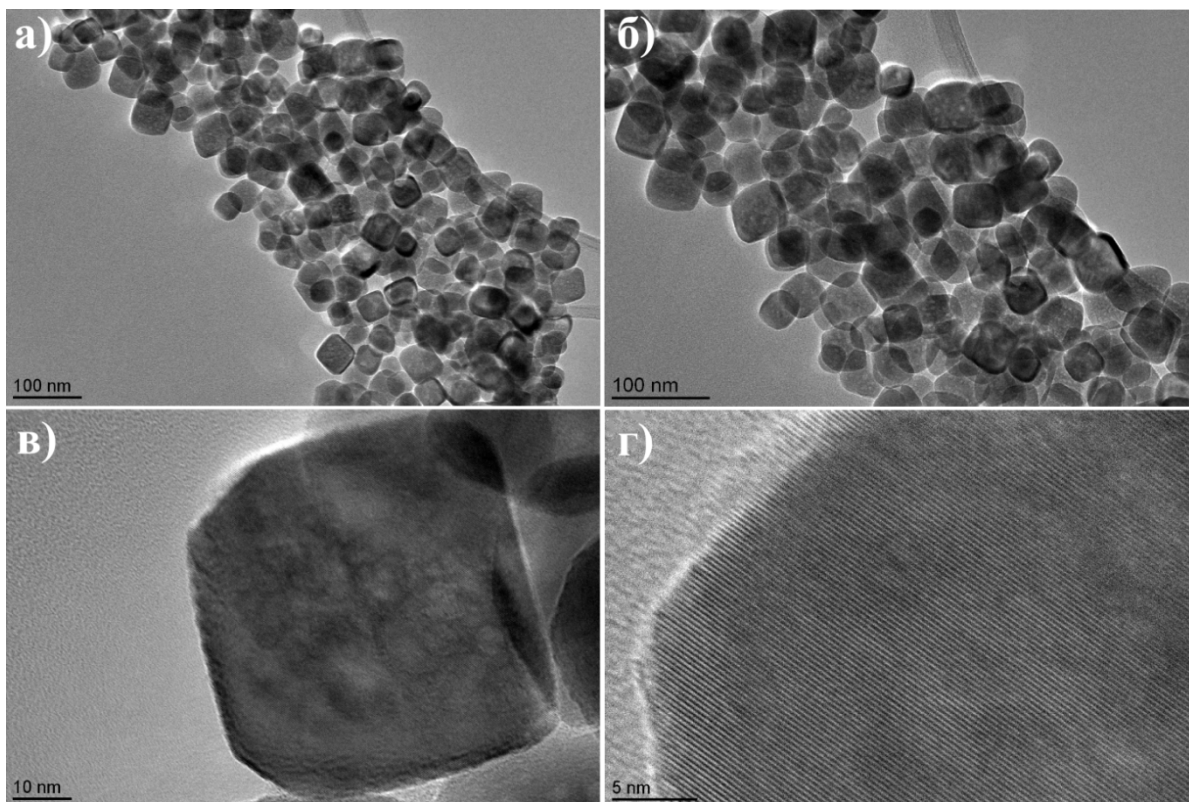
На слици 4.14 су приказане морфологије наночестица НП узорка. Могу се запазити наночестице облика плочице и дијаметра у опсегу од $D_{SEM} (НП) \sim 50 - 80 \text{ nm}$ и дебљине $t \sim 10 \text{ nm}$. Претпоставља се да су сурфактанти, глицин и уреа, својим заједничким растом довели до супресије раста кристала. Тако је остварен утицај на морфологију и величину честице. Детаљан преглед литературе није дао случај истовременог коришћења глицина и урее у хидротермалној синтези хематита, што НП узорак чини посебно интересантним.

4.4 Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ)

Трансмисиона електронска микроскопија, захваљујући свом принципу пропуштања електрона кроз танак слој узорка, може дати добар увид у "унутрашњу" морфологију узорка. С обзиром на присуство наночестица у субчестичној структури синтетисаних узорака хематита, ТЕМ је била метода избора при морфолошкој анализи. Поред морфологије наночестица, одређена је и њихова величина.

4.4.1 Трансмисиона електронска микроскопија НЧ узорка

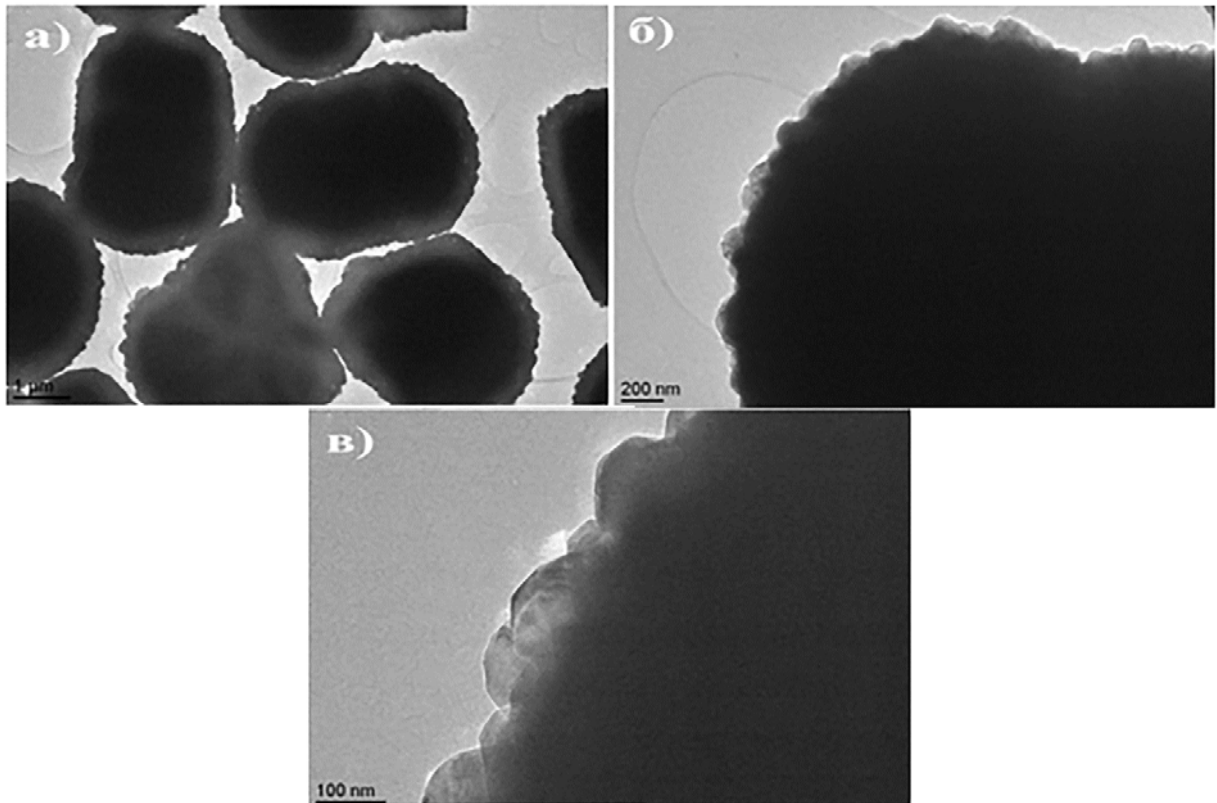
Трансмисиона електронска микроскопија дала је бољи увид у морфологију наночестица НЧ узорка. Сlike 4.15а и 4.15б показују очигледно присуство неправилних облика наночестица хематита. Међутим, дистрибуција величине честица, као и морфологија, изгледају знатно правилније у односу на SEM снимке. Изолована наночестица хематита је приказана на слици 4.15в. Наночестица поседује морфологију сличну кубној. Због тога се НЧ узорак може окарактерисати као узорак генерално неправилне морфологије и дистрибуције величине честица, са изолованим правилнијим, кубним сегментима. Боља резолуција HRTEM слике (слика 4.15г) не даје неке нове информације о морфологији и структури узорка.



Слика 4.15. TEM слике НЧ узорка хематита: а)-б) ниже резолуције, в) изоловане наночестице и г) HRTEM слика.

4.4.2 Трансмисиона електронска микроскопија ЕС узорка

Узорак ЕС хематита испитиван је TEM методом, у циљу још бољег увида у морфологију, односно самоорганизацију овог система. TEM слике су дате на слици 4.16 и дају бољу могућност процене величине честице у односу на SEM. Међутим, квалитет слика у овом случају ограничава увид у фину наночестичну структуру микрочестице.



Слика 4.16. TEM слике ЕС узорка хематита а) типичан приказ више честица, б) и в) увећане слике појединачних честица.

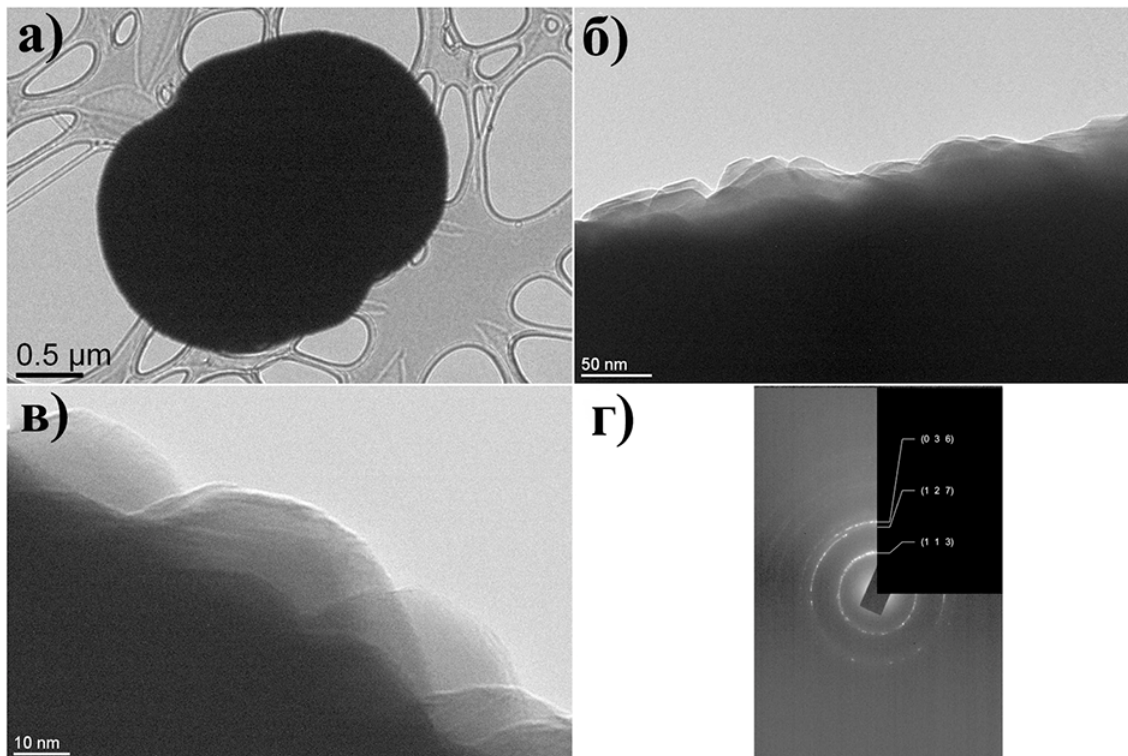
4.4.3 Трансмисиона електронска микроскопија ПС узорка хематита

Трансмисиона електронска микроскопија ПС узорка хематита (слика 4.17) је коришћена како би се утврдила морфологија и величина наночестица тј, субчестица, као градивних делова суперструктуре. Слике 4.17б-в показују густо паковање наночестица у микрочестичној суперструктури.

Расподела величине $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ субчестица ПС узорка је добијена мерењем око 80 наночестица у произвољном видном пољу. С обзиром да наночестице нису сферног облика израчунат је дијаметар честице еквивалентан површини на основу TEM слика, коришћењем DigitalMicrograph програма.

Због поменутог густог паковања наночестица ПС узорка, грубо је процењен дијаметар његових наночестица на $d_{\text{TEM}}(\text{ПС}) \sim 35 \text{ nm}$.

Узорак ПС карактерише SAED (електронска дифракција на изабраној површини) дифрактограм облика прстена, што је очекивано за честице са насумичном оријентацијом кристала.

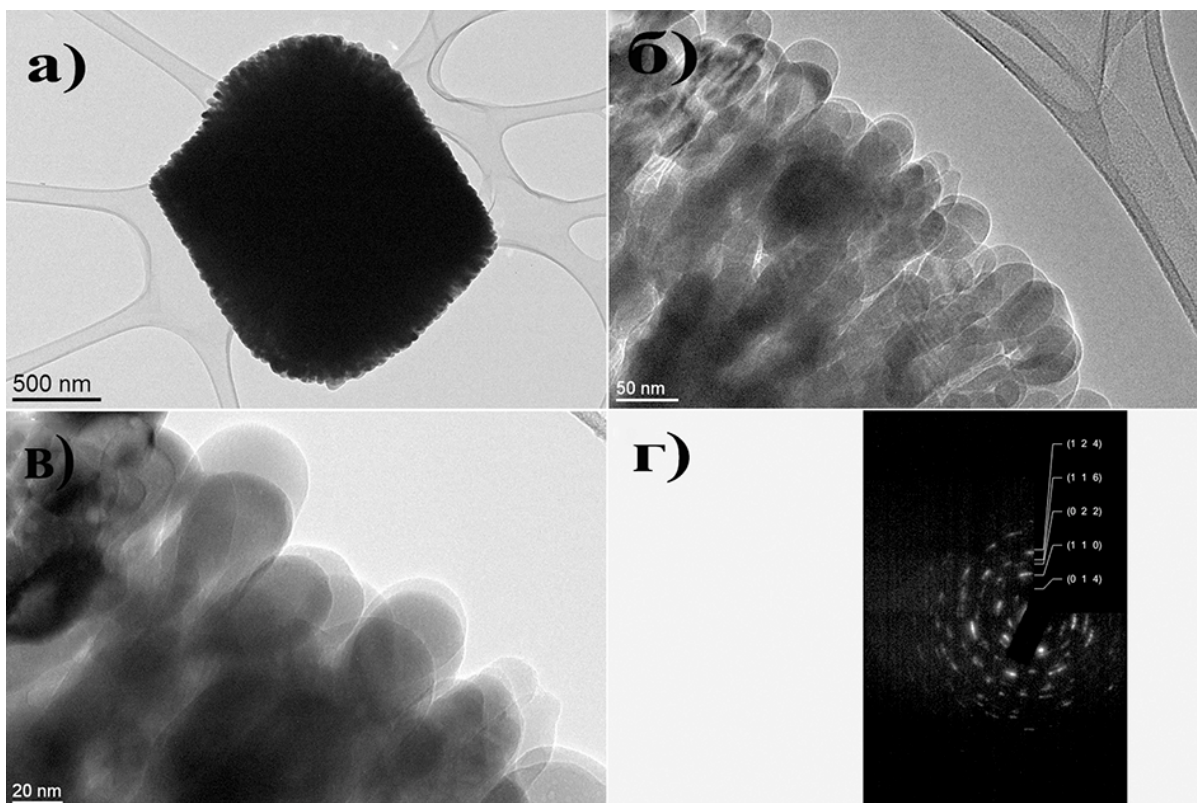


Слика 4.17. TEM слике ПС узорка хематита: а) изолована честица, б)-в) слике добијене увећањем слике а) и г) SAED дифрактограми.

4.4.4 Трансмисиона електронска микроскопија НКС узорка хематита

Слике НКС узорка хематита (слике 4.18б-в), снимљене TEM методом, приказују видно издужене наночестице (субчестице). Аналогно приказаном поступку за ПС узорак, процењена величина наночестице НКС узорка је $d_{\text{TEM}}(\text{НКС}) = (40 \pm 25) \text{ nm}$. Како је $d_{\text{TEM}}(\text{ПС}) \sim 35 \text{ nm}$, видимо да су и нано нивоу веома блиске величине честица ПС и НКС узорка.

Узорак НКС, на основу SAED дифрактограма (слика 4.18г), показује претежно светле тачке, са мање видљивим прстеновима. Овакав резултат је очекиван за поликристалне, као и веће наночестице. За наночестице НКС узорка, на основу поређења величина d_{XRPD} и d_{TEM} вредности, се може претпоставити да се састоје из неколико нанокристала.

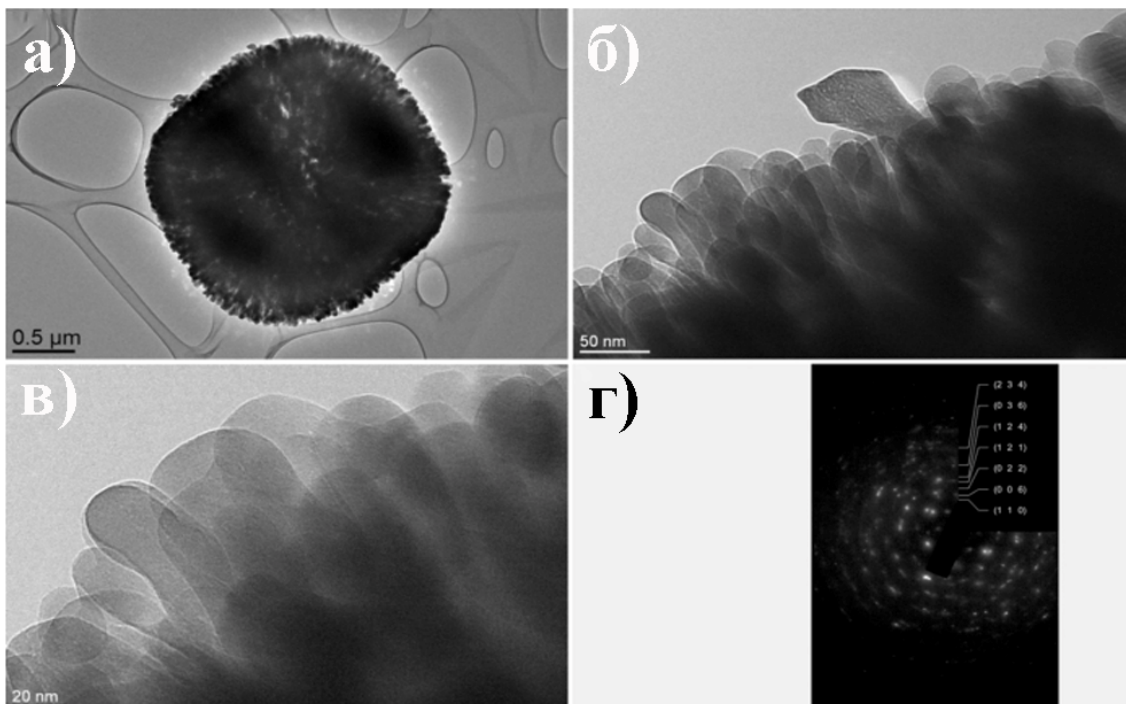


Слика 4.18. TEM слике НКС узорка хематита а) изолована честица, б)-в) слике добијене увећањем слике а) и г) SAED дифрактограм.

4.4.5 Трансмисиона електронска микроскопија ОКС узорка хематита

Трансмисиона електронска микроскопија ОКС узорка хематита (слика 4.19) потврђује присуство микрочестичних структура са наночестичним елементима. Расподела величине $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночестица (суб-честица) је добијена анализом TEM слика, идентичном оној приказаној у 4.4.3. Наночестице ОКС узорка су видно издужене, као код НКС узорка. Процењена величина наночестице ОКС узорка је $d_{\text{TEM}}(\text{ОКС})=(45 \pm 25) \text{ nm}$. Поређење d_{TEM} вредности за НКС и ОКС узорак не сугерише утицај глицина на величину наночестица.

За ОКС узорак, SAED дифрактограми (слика 4.19г) показују претежно светле тачке, са мање видљивим прстеновима. Овакав резултат је очекиван за поликристалне, као и веће наночестице.

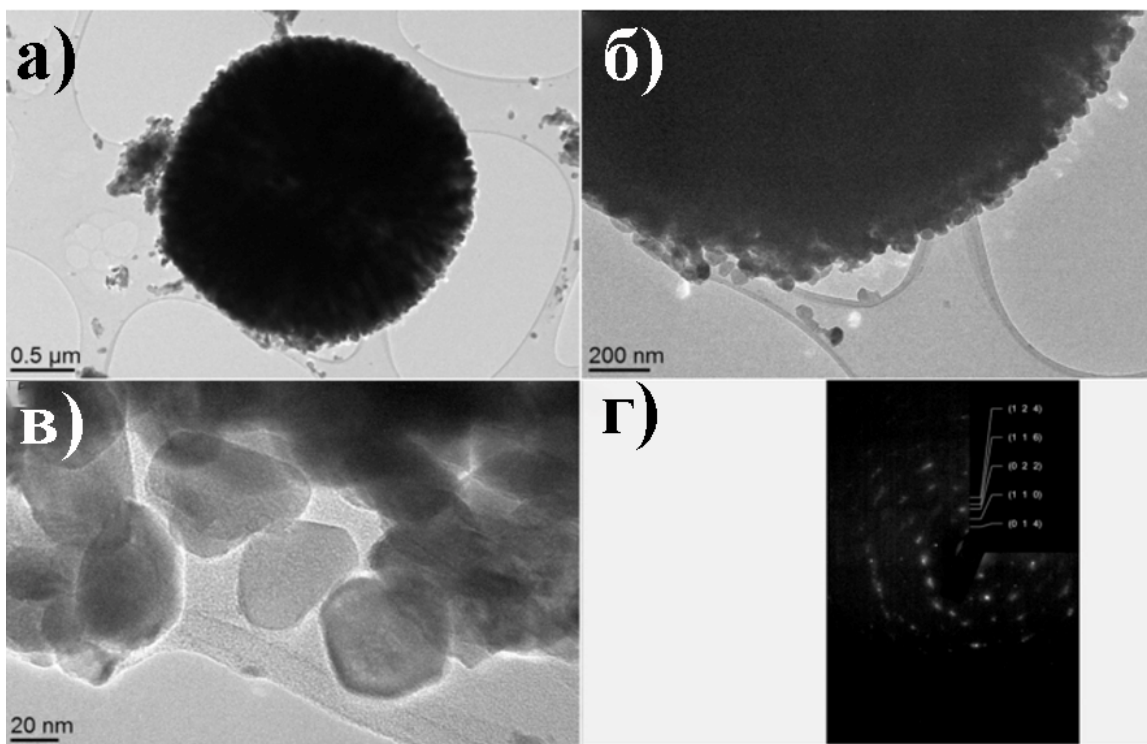


Слика 4.19. ТЕМ слике ОКС узорка хематита а) изолована микрочестица, б)-в) слике добијене увећањем слике а) и г) SAED дифрактограм.

4.4.6 Трансмисиона електронска микроскопија СС узорка хематита

Трансмисиона електронска микроскопија СС узорка хематита (слика 4.20) дала је увид у његову наночестичну суб-структуру. Наночестице СС узорка, као субчестице микроструктуре, су неправилног облика и широке расподеле величине. Процењена величина наночестице СС узорка је $d_{\text{ТЕМ}}(\text{СС}) = (45 \pm 25) \text{ nm}$.

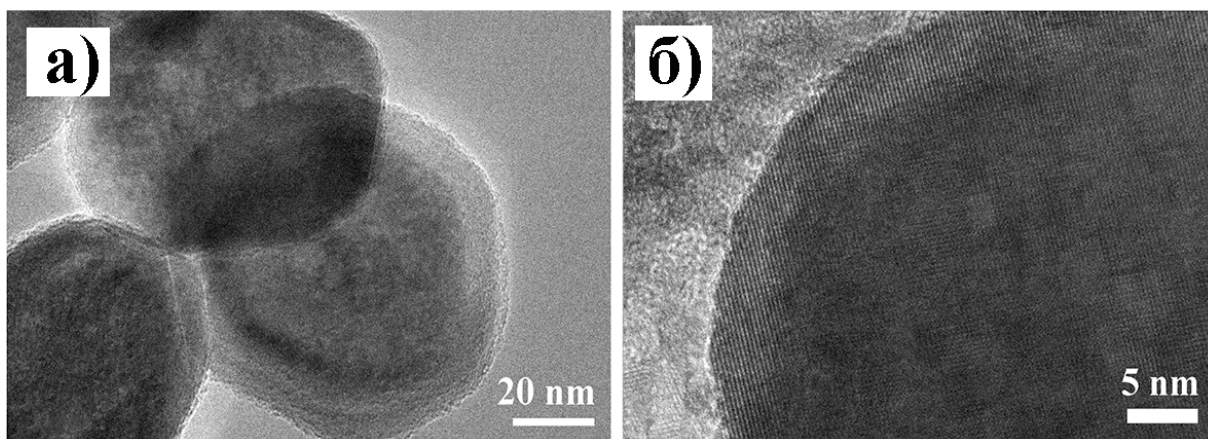
Дифракциони прстенови (SAED метода) су најмање видљиви код СС узорка (слика 4.20г), што указује на добро кристалисане честице (већег зрна) или могућност постојања оријентисаних суб-честица, у складу са литературом [123, 124]. Величина кристалита, одређена рендгеноструктурном анализом, је најчешће мања од величине честица уочених електронском микроскопијом. Ова запажања указују да су овом случају наночестице поликристалне.



Слика 4.20. ТЕМ слике СС узорка хематита а) изолована честица, б)-в) слике добијене увећањем слике а) и г) SAED дифрактограм.

4.4.7 Трансмисиона електронска микроскопија НП узорка хематита

Трансмисиона електронска микроскопија НП узорка хематита (слика 4.21) не даје нове, значајније информације о морфологији наночестица. Тако је само потврђено присуство наноплочица хематита, дијаметра око **50 nm**.

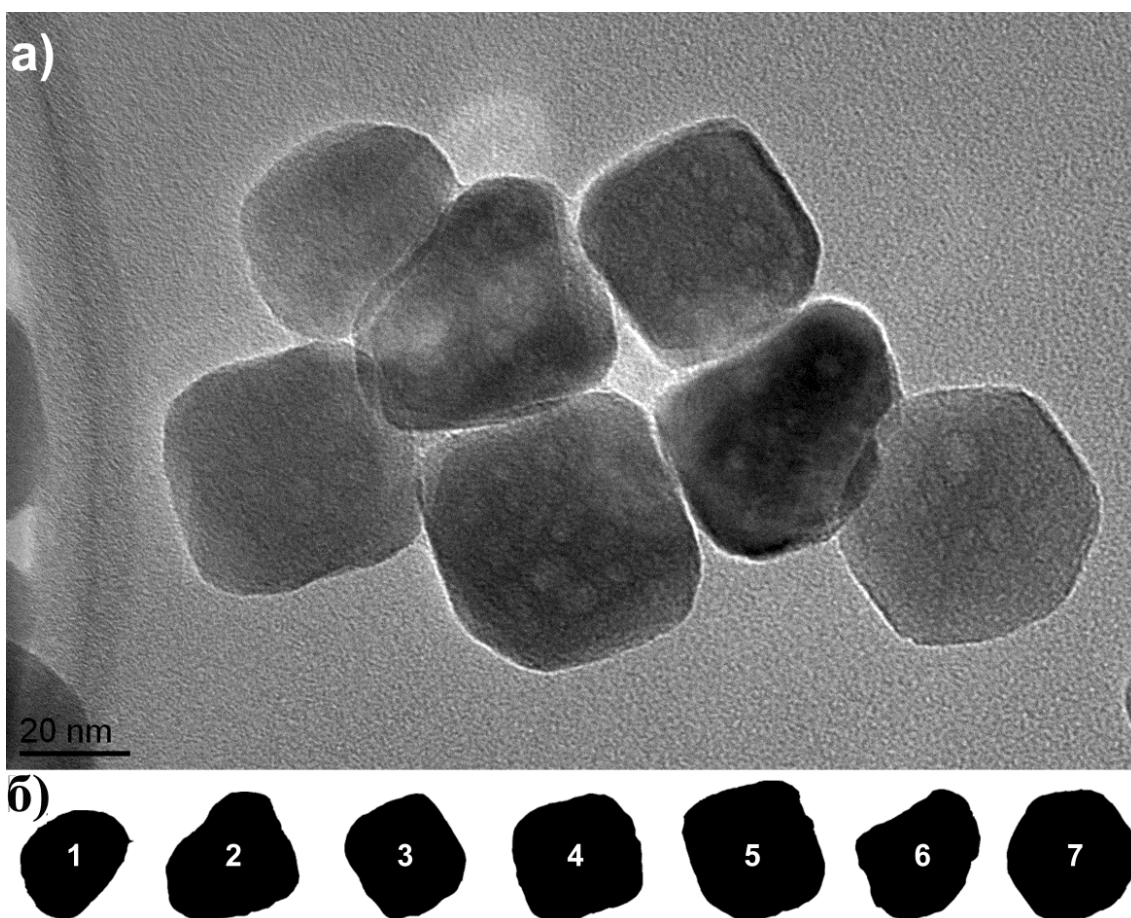


Слика 4.21. ТЕМ слике НП узорка: а) ниско увећање, б) високо увећање.

4.5 Математичка анализа ТЕМ снимака - дескриптори облика

Методе електронске микроскопије дају квалитативну слику морфологије честица узорка. Како би се одредила расподела облика честица, примењени су дескриптори облика на одабране, сегментиране ТЕМ слике.

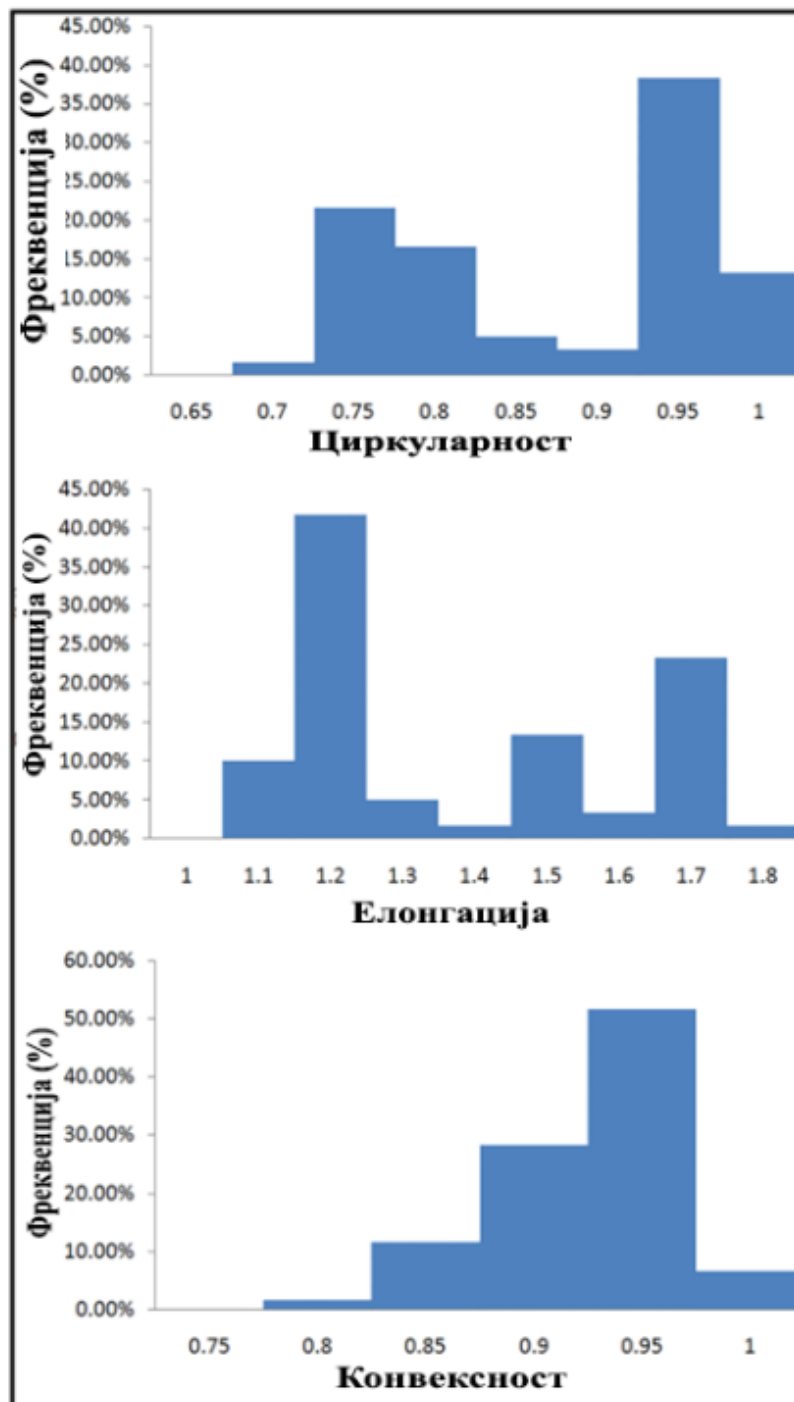
4.5.1 Математичка анализа ТЕМ снимака НЧ узорка



Слика 4.22. а) ТЕМ слика НЧ узорка хематита и б) изоловане честице добијене сегментирањем слике а).

Расподела облика честица НЧ узорка је добијена анализом ТЕМ слика. Вршено је рачунање циркуларности, елонгације и конвексности око 180 честица у произвољној области ТЕМ слике. Како би се квантификовали облици честица,

сегментиране су одговарајуће ТЕМ слике. Добијене су слике изолованих наночестица (слика 4.22) и израчунат је њихов облик, коришћењем дескриптора облика: циркуларности, елонгације и конвексности.



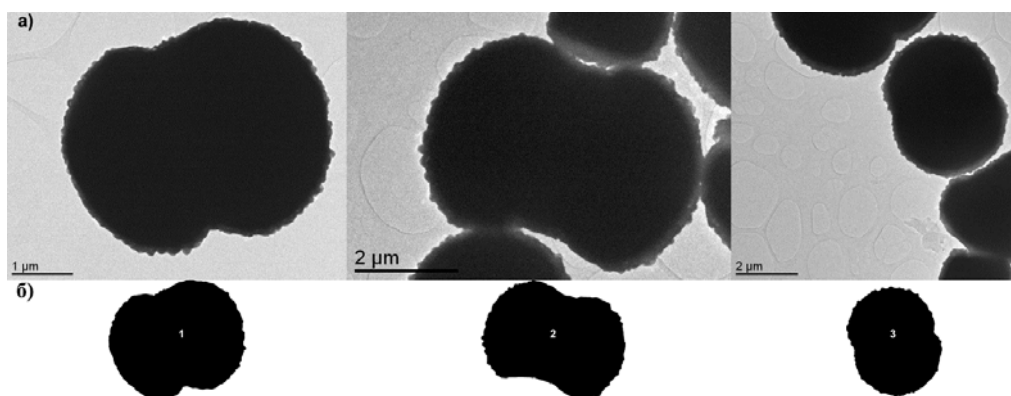
Слика 4.23. Хистограми расподеле облика честица НЧ узорка.

Хистограм циркуларности за честице НЧ узорка (слика 4.23) показује да је за око 40% наночестица израчуната циркуларност од 0,95. Релативно висока вредност циркуларности се може довести у везу са сегментираним честицама на слици 4.18. Наиме, седам приказаних сегментираних честица су, на дводимензионалном нивоу, облика блиског заобљеној кубној и сферној морфологији. Хистограм елонгације (слика 4.23) даје вредност елонгације од 1,2 за 40% честица. Релативно ниска вредност елонгације је очекивана, с обзиром на облик и величину наночестица овог узорка.

Хистограм конвексности (слика 4.23) честица показује израчунату вредност за конвексност од 0,95 за 50% честица. Конвексност, као и циркуларност, у доброј мери потврђује морфологију запажену на ТЕМ, али и на SEM сликама. Дакле, НЧ узорак се највероватније састоји из 2 сегмента: доминантног, нерегуларног и агломерисаног, и регуларнијег дела, са правилнијим морфологијама и расподелама облика.

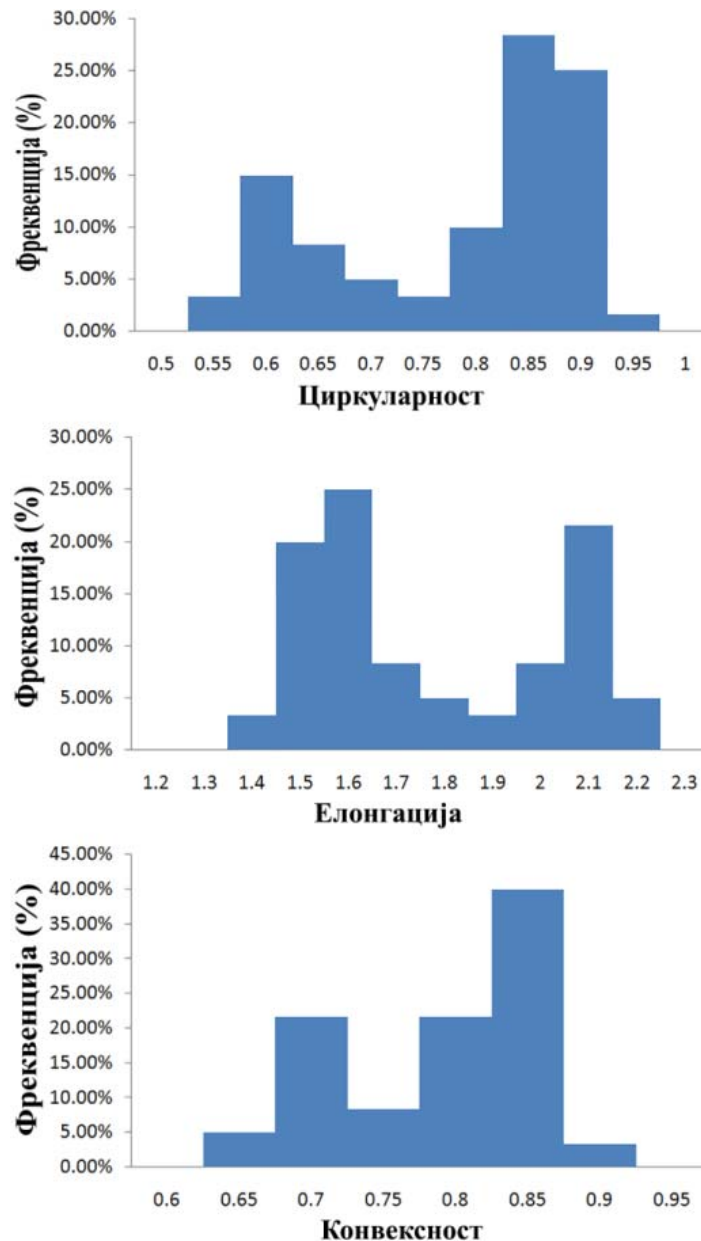
4.5.2 Математичка анализа ТЕМ слика ЕС узорка

Сегментирањем ТЕМ слика ЕС узорка хематита добијене су слике изолованих честица (слика 4.24) и израчунат је њихов облик, коришћењем дескриптора облика: циркуларности, елонгације и конвексности.



Слика 4.24. а) ТЕМ слика ЕС узорка хематита и б) изоловане честице добијене сегментирањем слике а).

Хистограм циркуларности за честице ЕС узорка (слика 4.25) показује да је за око 25% честица израчуната вредност циркуларности 0,9, а за других 25% честица добијена је вредност 0,85. Треба истаћи и 15% честица са ниском вредношћу циркуларности од 0,6. Хистограм циркуларности тако потврђује одступање елипсоидног облика суперструктура хематита од сферног облика, приметно на SEM и TEM снимцима.



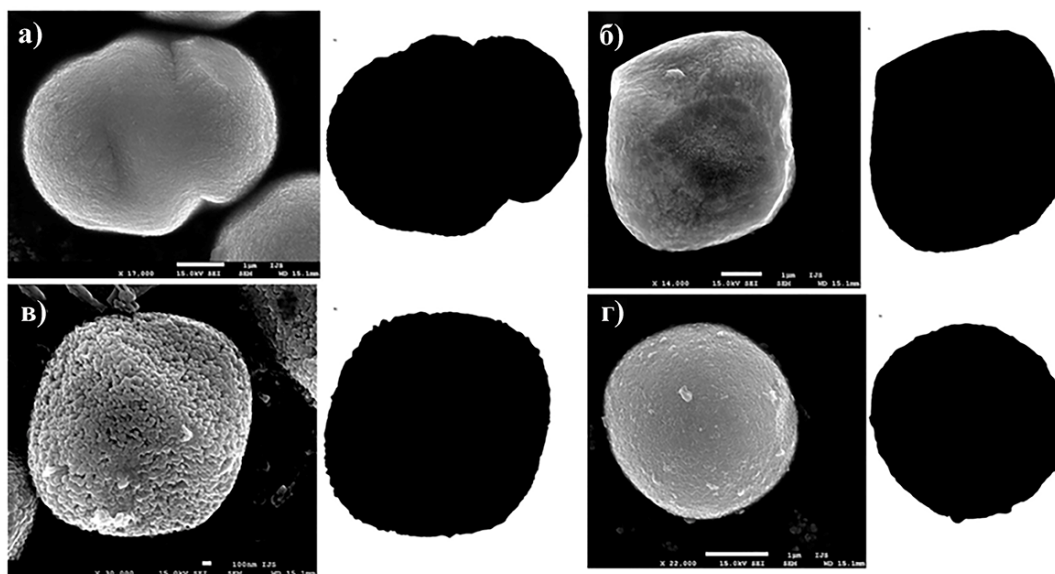
Слика 4.25. Хистограми расподеле облика честица ЕС узорка хематита.

Хистограм елонгације (слика 4.25) даје вредности елонгације 1,5, 1,6 и 2,2 за око 20%, 25% и 20% честица, респективно. Израчунате високе вредности елонгације

за честице ЕС узорка потврђују њихов издужен облик, у складу са односом дужине и дијаметра микрочестица око $L/D_{SEM} \sim 3.5/1.5$. Хистограм конвексности (компактности, (слика 4.25) честица показује израчунату вредност за конвексност од 0,85 за око 40% честица. Према томе, елипсоидне микрочестице хематита генерално не одликује значајна вредност конвексности.

4.5.3 Математичка анализа ТЕМ слика ПС, НКС, ОКС и СС узорка

Узорци суперструктура хематита, односно ПС, НКС, ОКС и СС узорак су анализирани само применом дескриптора циркуларности. Сегментирани слике су приказане паралелно са SEM снимцима (слика 4.26).



Слика 4.26. Појединачне микрочестице а) ПС, б) НКС, в) ОКС и СС узорка са црно-белим (бинарним) сликама, насталим сегментирањем.

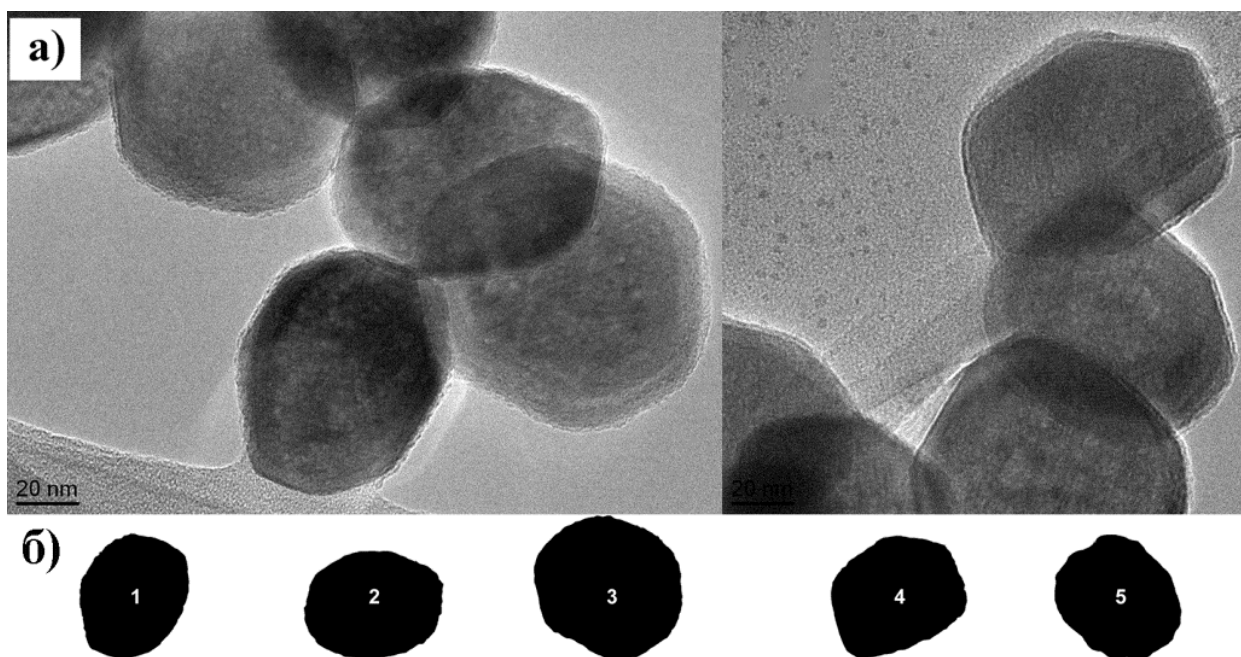
Израчунате су следеће вредности циркуларности $C^{n=15}$ (ПС) = 0,4988, $C^{n=15}$ (НКС) = 0,7534, $C^{n=15}$ (ОКС) = 0,899 и $C^{n=15} = 0,9675$. Минимална вредност циркуларности ПС честица, потврђује изражено одступање облика њиховог облика од "идеалне" сфере.

Циркуларност расте у случају НКС и ОКС узорка, да би достигла максимум код СС узорка. Може се закључити да СС честице имају морфологију најближу "идеалној" сфери.

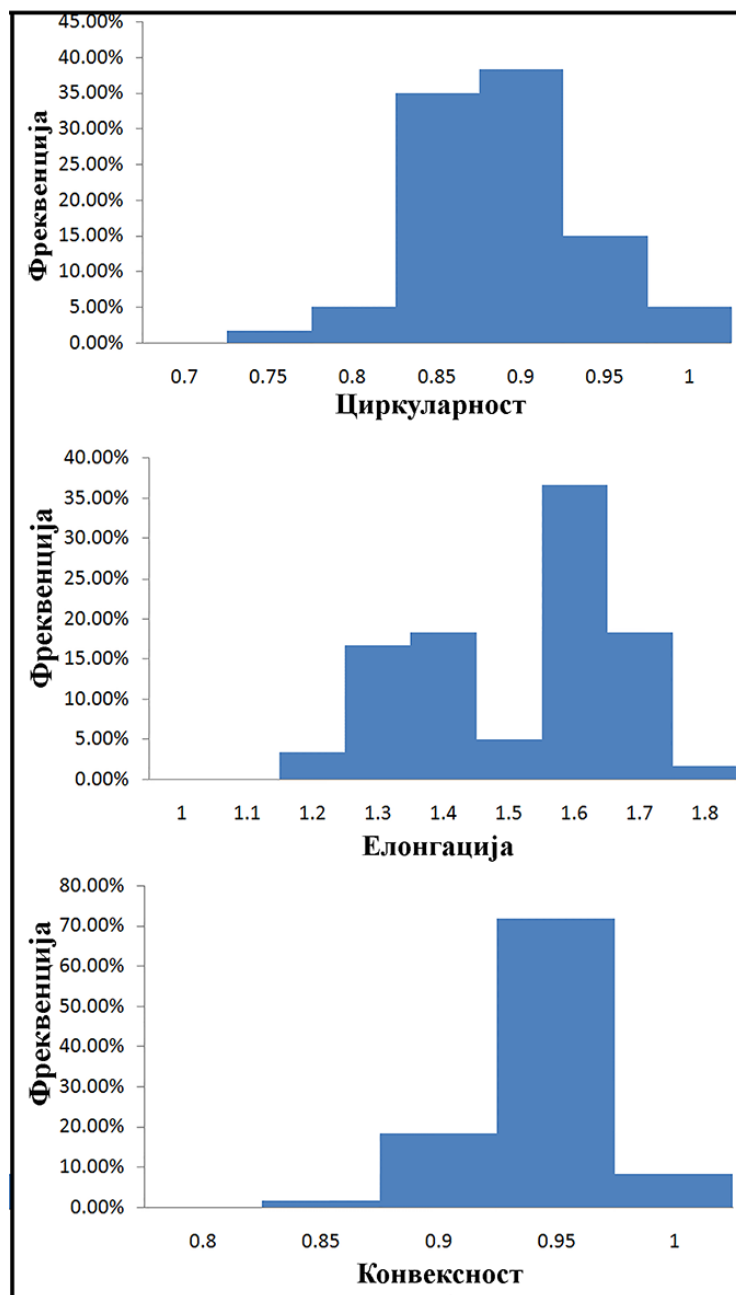
4.5.4 Математичка анализа ТЕМ слика НП узорка

Сегментиране ТЕМ слике (слика 4.276) нанопластица хематита су квантитативно анализирани применом дескриптора облика.

Нанопластице хематита се истичу својом конвексношћу, јер је за велики проценат честица (70%) израчуната конвексноности од 0.95 (хистограм на слици 4.28).



Слика 4.27. а) ТЕМ слике нанопластица хематита б) облици добијени сегментирањем честица на слици а)



Слика 4.28. Хистограм расподеле облика честица НП узорка на основу анализе ТЕМ слика, мерењем циркуларности, елонгације и конвексности.

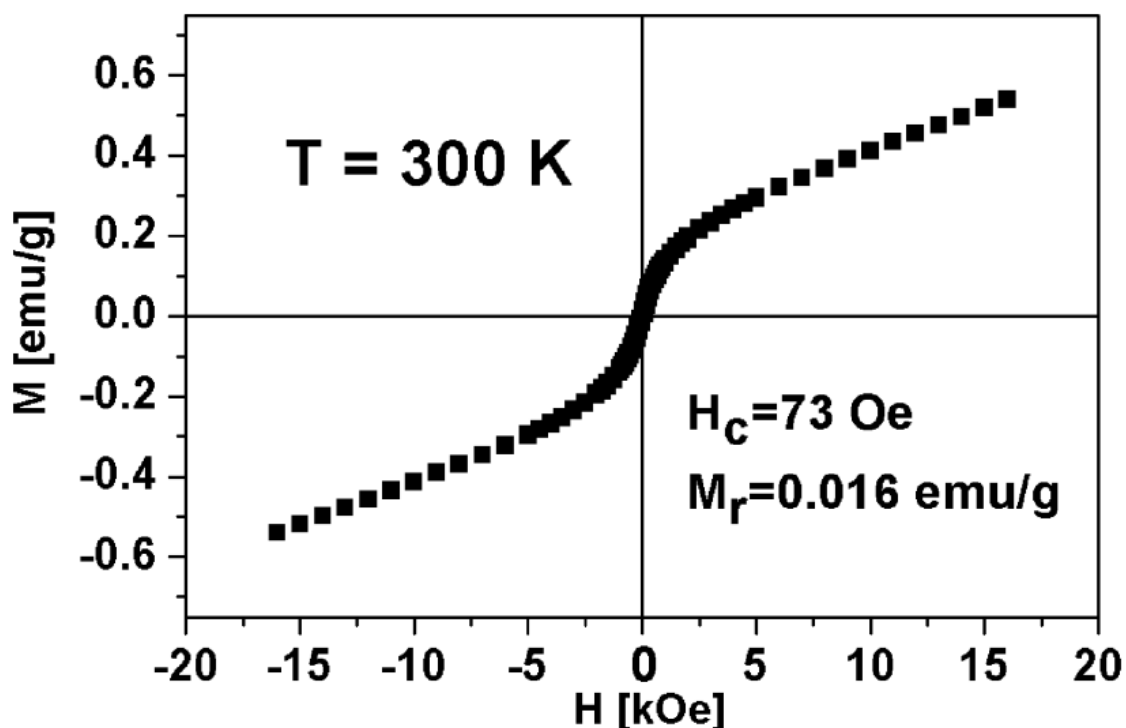
4.6 Магнетна карактеризација (VSM)

Магнетне особине синтетисаних узорака хематита су биле у фокусу експерименталног истраживања ове докторске дисертације. За сваки узорак је VSM методом, на собној температури, снимљена зависност магнетизације од јачине

примењеног магнетног поља. Резултујући хистерезиси показују општи тренд слабог феромагнетизма за све узорке. Посебно су праћене варијације коерцитивности, условљене променом морфологије честица, односно променом магнетне анизотропије.

4.6.1 Магнетна карактеризација (VSM) НЧ узорка

Снимљени хистерезис НЧ узорка (слика 4.29), одликују магнетни параметри (коерцитивност $H_C=73$ Ое, реланентна магнетизација $M_r=0.016$ ему/г и сатурациона магнетизација $M_s=0.54$ ему/г), који указују на слаб феромагнетизам, односно особине меких магнетних материјала.



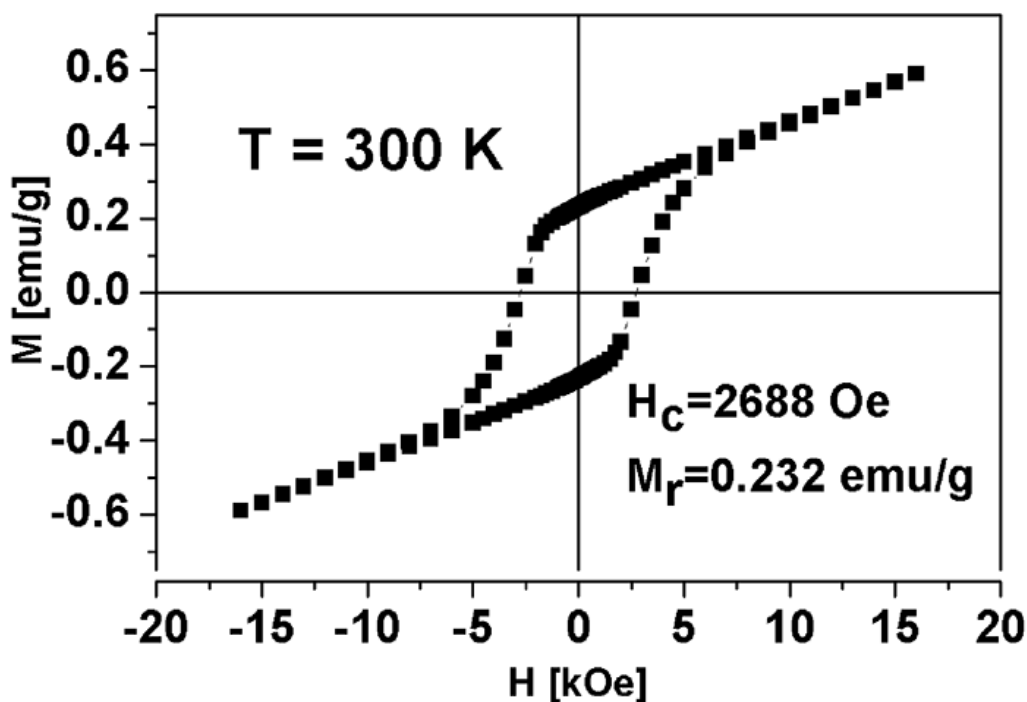
Слика 4.29. Зависност магнетизације НЧ узорка од јачине примењеног магнетног поља.

Уочена коерцитивност је веома блиска подацима за неправилне наночестице већег дијаметра ($H_C = 68$ Ое $D = (380 \pm 50)$ nm), које је саопштила Јингова група [125]. Ниска коерцитивност се може довести у везу са величином испитиваних честица ($D_{SEM}(\text{НЧ}) = (50 \pm 20)$ nm). Процењени критични пречник честице за хематит износи $D_s = 41$ nm, тј. одговара при којој честица постаје једнодоменска [126].

Смањењем дијаметра честице испод критичне вредности долази до наглог пада коерцитивности, што је вероватно објашњење магнетног понашања НЧ узорка.

4.6.2 Магнетна карактеризација (VSM) ЕС узорка

Снимљени магнетни параметри ЕС узорка ($H_C = 2688 \text{ Oe}$, $M_r = 0.232 \text{ emu/g}$ и $M_S = 0.587 \text{ emu/g}$) указују на слаб феромагнетизам (слика 4.30). Овај узорак одликује висока коерцитивност, око 1,5 пута већа од коерцитивности балк узорка хематита ($H_C(\text{bulk}) = 1670 \text{ Oe}$) [127]. Група Ан-а [122] је такође саопштила високу коерцитивност ($H_C = 3248 \text{ Oe}$) елипсоидних микрочестица хематита, добијених хидротермалном синтезом.



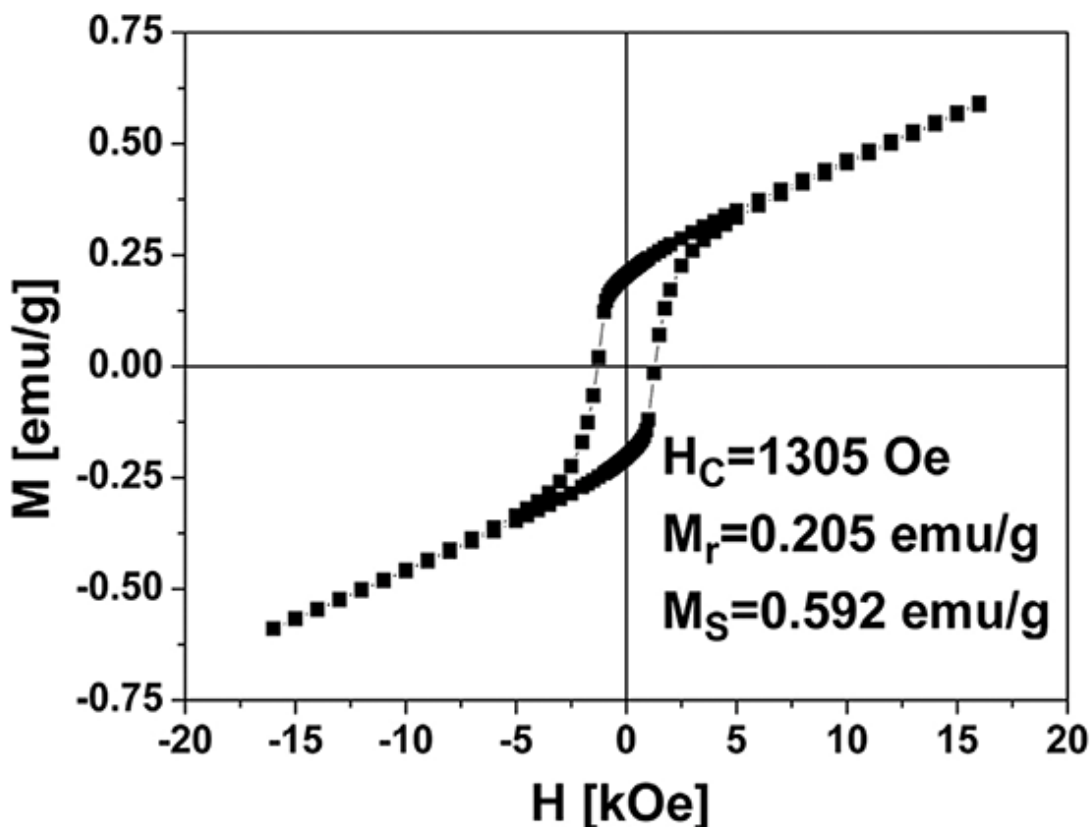
Слика 4.30. Зависност магнетизације ЕС узорка од јачине примењеног магнетног поља.

Овај узорак има максималну коерцитивност у групи узорка хематита, синтетисаних коришћењем раствора који садржи само фери прекурсор. Анизотропија облика вероватно доминира код елипсоидних суперструктура, због њихове издужености. Елипсоидне тродимензионалне суперструктуре су састављене из наночестица, од којих свака може да представља појединачни

домен, са сопственим спином. Спрезање магнетних домена у унутрашњости микроструктуре 3D хематита је вероватно додатни узрок високе коерцитивности ЕС узорка. Изменско спрезање наночестица може повећати ефективну анизотропију, тј. довести до тежег обртања осе магнетизације, а самим тим и повећања коерцитивности.

4.6.3 Магнетна карактеризација (VSM) ПС узорка

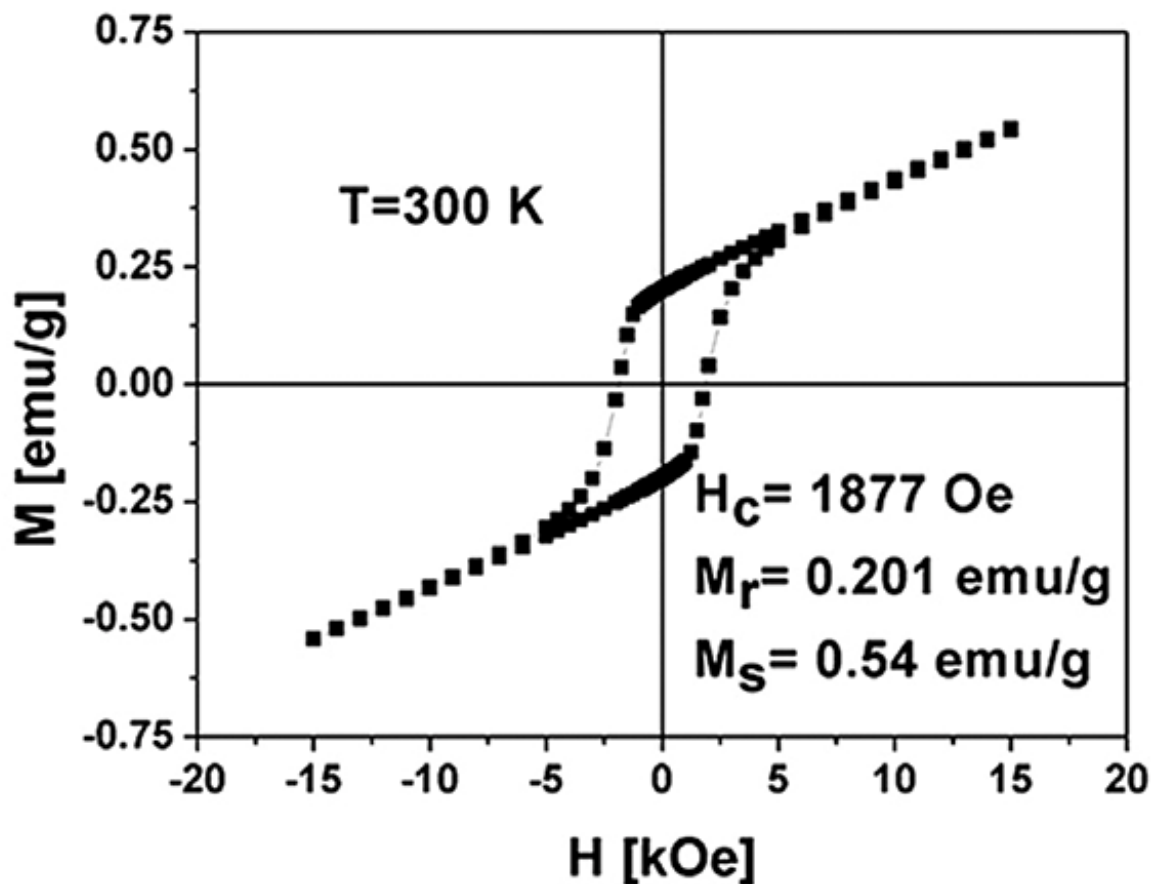
Хистерезис ПС узорка (Слика 4.31) показује магнетне параметре: $H_C = 1305 \text{ Oe}$, $M_r = 0.205 \text{ emu/g}$ и $M_S = 0.592 \text{ emu/g}$. Потврђен је слаб феромагнетизам, односно особина "меког" магнетног материјала. Коерцитивност ПС узорка је нешто нижа у односу на балк хематит. У овом случају анизотропија облика и магнетне интеракције у оквиру суперструктуре нису дошле до изражаја, односно нису оствариле утицај на коерцитивност.



Слика 4.31. Зависност магнетизације ПС узорка од јачине примењеног магнетног поља.

4.6.4 Магнетна карактеризација (VSM) НКС узорка

Хистерезис НКС узорка представљен је на слици 4.32. Овај узорак карактеришу магнетни параметри: $H_C = 1877$ Oe, $M_r = 0.201$ emu/g и $M_S = 0.54$ emu/g. Дакле, НКС узорак такође представља "мек" феромагнетни материјал, са коерцитивношћу нешто вишом у односу на масивни хематит.

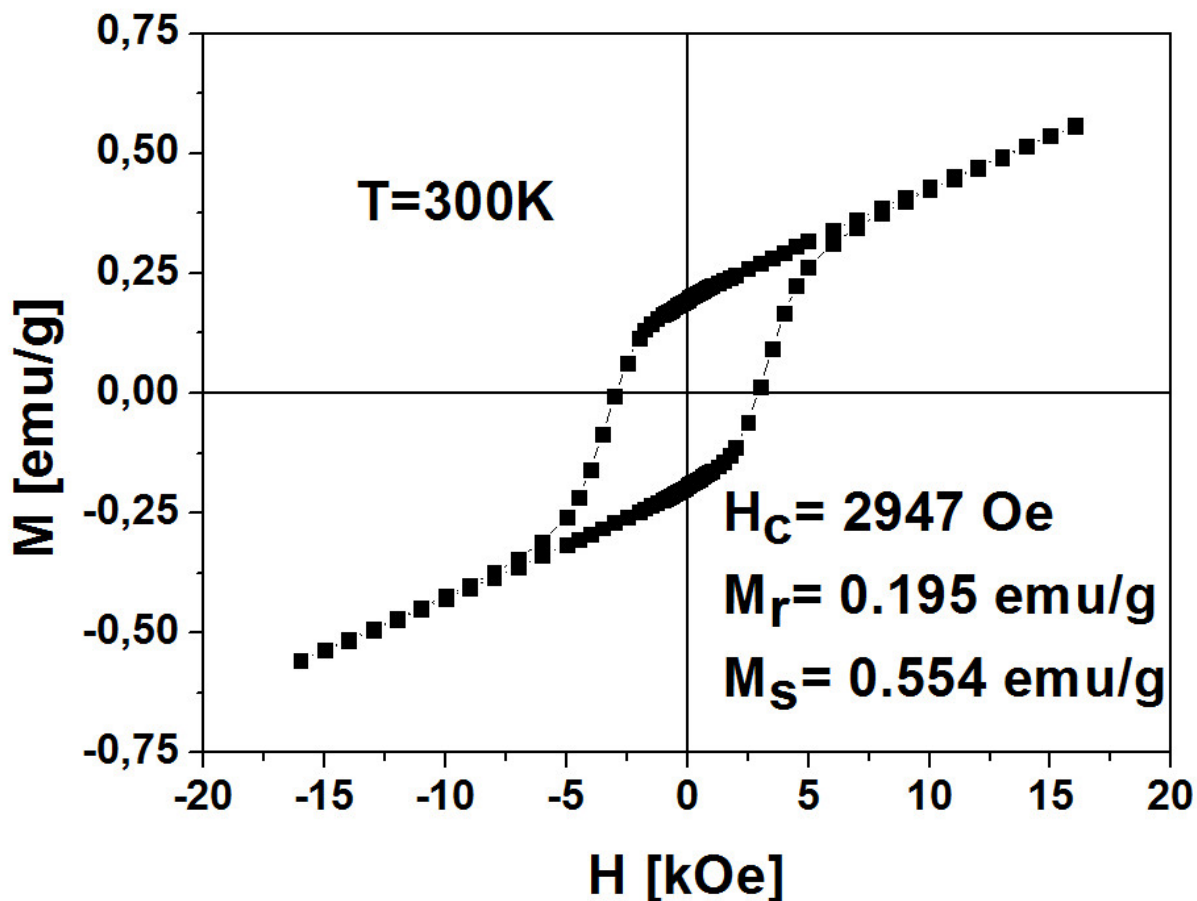


Слика 4.32. Зависност магнетизације НКС узорка од јачине примењеног магнетног поља.

4.6.5 Магнетна карактеризација (VSM) ОКС узорка

Снимљени магнетни параметри ОКС узорка ($H_C = 2944$ Oe, $M_r = 0.195$ emu/g и $M_S = 0.554$ emu/g) указују на слаб феромагнетизам (слика 4.33). Овај

узорак одликује висока коерцитивност, приближно двоструко већа од коерцитивности балк хематита. Микрочестице ОКС узорка, димензија (D_{SEM} (ОКС) $\sim 2,7 \mu\text{m}$), улазе у опсег величине зрна хематита ($0.1\text{-}3\mu\text{m}$), којима Ездемирова група приписује максимум коерцитивности [128].



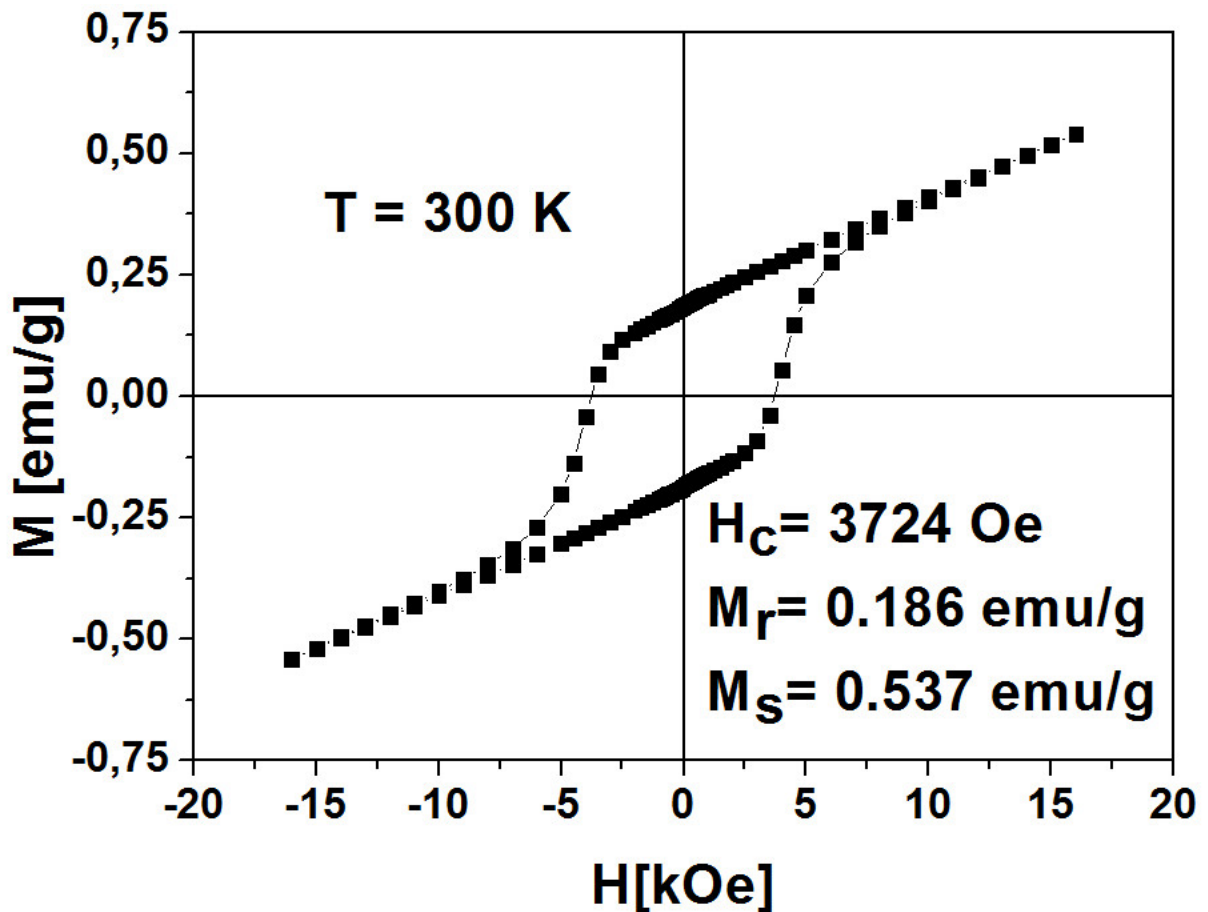
Слика 4.33 Зависност магнетизације ОКС узорка од јачине примењеног магнетног поља.

4.6.6 Магнетна карактеризација (VSM) СС узорка

Хистерезис СС узорка (Слика 4.34) одликују магнетни параметри: $H_C = 3724 \text{ Oe}$, $M_r = 0.186 \text{ emu/g}$ и $M_S = 0.537 \text{ emu/g}$. Узорак сферних суперструктура показује максималну коерцитивност у односу на све испитиване узорке.

С обзиром да сферни облик микрочестица СС узорка своди анизотропију на минимум, потребно је установити друге изворе веома високе коерцитивности.

Код СС микрочестица је кључна уређена (хијерархијска) суперструктура, са оријентисаним суб-честицама хематита на наноскали. Таква структура вероватно доводи до снажних интератомских и диполарних интеракција и високе коерцитивности. Аналогно ОКС узорку, дијаметар СС микрочестица се налази у опсегу очекиване високе коерцитивности.



Слика 4.34. Зависност магнетизације СС узорка од јачине примењеног магнетног поља.

4.6.7 Магнетна карактеризација (VSM) НП узорка

Наноплочике хематита (НП узорак) испољавају слаб феромагнетизам са магнетним параметрима: $H_C = 689$ Oe, $M_r = 0.01$ и $M_S = 0.372$ emu/g (слика 4.31). Ако узмемо у обзир димензије наночестица НП узорка, знатно мање дебљине (~ 10 nm) у односу на дијаметар ($d \sim 50-80$ nm), може се претпоставити да ефективна анизотропија углавном садржи допринос анизотропије облика. Група Сун-а [52], је хидротермалном синтезом без темплата добила наноплочике хематита

дијаметра $d \sim 100\text{--}140$ nm и дебљине $t \sim 40\text{--}70$ nm, са коерцитивношћу $H_c = 485$ Oe, нижом у односу на НП узорак.

4.7. Упоредни приказ морфолошких и магнетних особина свих синтетисаних узорака и података из литературе

Сумарне морфолошке и магнетне карактеристике свих узорака, испитиваних у оквиру ове докторске дисертације, представљене су у Табели 4.1.

Хидротермална синтеза из воденог раствора, који је садржао само фери со, дала је наночестице хематита неправилног облика (НЧ узорак), дијаметра $D_{SEM} \sim 50$ nm. Морфолошка анализа узорака ЕС, ПС, СС, НКС и ОКС показује присуство микрочестичних суперструктура у свим наведеним узорцима. У питању је врста самоорганизације, у којој $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночестице величине од 20-80 nm граде суперструктуру - микрочестицу. Из табеле 4.1 се види да је присуство сурфактанта-глицина, током синтезе ОКС и СС узорка, довело до двоструког смањења величине микрочестице, као и до добијања заобљенијих честица у односу на узорке синтетисане под истим условима, али без присуства глицина (ПС и НКС узорак). У погледу величине кристалита, видимо да НКС и ОКС узорак одликује практично идентична вредност $d_{XRPD} \sim 25$ nm, а за ПС и СС узорак величина кристалита износи $d_{XRPD} \sim 15$ nm. Може се закључити да у овом случају, глицин на нивоу није утицао на величину кристалита хематита.

У случају истовременог коришћења глицина и урее током синтезе (узорак НП) добијене су наноплочице хематита просечне величине 60 nm.

Како у литератури нема довољно података о вези морфологије $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ честица и њихових магнетних особина, извршена је детаљна магнетна карактеризација синтетисаних узорака VSM методом. Све узорке карактерише слаб феромагнетизам, односно хистерезис, са широким опсегом коерцитивности, од $H_c = 73$ Oe за честице хематита неправилног облика (НЧ узорак) до $H_c = 3724$ Oe, за сферне суперструктуре (СС узорак).

Измерена коерцитивност СС узорка ($H_c = 3724$ Oe), синтетисаног у присуству глицина, је око три пута већа од коерцитивности ПС узорка ($H_c = 1305$ Oe), синтетисаног из воденог раствора, који је садржао само фери со, при истом

времену реакције и температури. Високе вредности коерцитивности СС узорка се могу приписати хијерархијској суперструктури, оријентисаним суб-честицама хематита и изменским/диполним интеракцијама. Ефекат глицина на магнетне особине хематита је видљив и у случају ОКС узорка, чија је коерцитивност ($H_c = 2947$ Ое) око 1,5 пута већа од коерцитивности НКС узорка ($H_c = 1877$ Ое), синтетисаног без додатка глицина.

За елипсоидне суперструктуре (ЕС) измерена је релативно велика коерцитивност ($H_c = 2688$ Ое), за разлику од нанопластица (НП) хематита ($H_c = 689$ Ое). Претпоставља се да је анизотропија облика даје главни допринос укупној анизотропији код ЕС и НП узорка, односно коерцитивности. Код ЕС узорка, поменуте магнетне интеракције које потичу од суперструктуре такође утичу на коерцитивност.

Глицин је ретко коришћен у улози сурфактанта у хидротермалној синтези хематита. Може се навести само неколико примера из литературе, који нису увек допуњени магнетном карактеризацијом синтетисаног хематита. Истовремена примена глицина и урее у хидротермалној синтези хематита није пронађена у литератури.

Кубне микрочестице - суперструктуре ОКС и НКС узорка хематита, дијаметра око $3 \mu\text{m}$ и $5 \mu\text{m}$, су веће од кубних микрочестица ($0.3-1.3 \mu\text{m}$) које су хидротермално синтетисали Јин и сарадници [67], користећи глицин као сурфактант и фери-хлорид, као прекурсор.

Сферне суперструктуре хематита (СС узорак) дијаметра $D_{SEM} \sim 2,8 \mu\text{m}$ и високе коерцитивности на собној температури $H_c = 3724$ Ое асоцирају на резултате које је навела група Чаударија [93], са димензијама микросфера идентичним СС честицама и нижом коерцитивношћу $H_c = 2510$ Ое. Чаударијева група је користила кофеин као сурфактант и пропанол као растварач.

Ган и сарадници [45] су хидротермално синтетисали униформне сферне суперструктуре хематита, односно микрочестице величине око $2 \mu\text{m}$, састављене од наночестица величине око 30nm , са знатно нижом коерцитивношћу $H_c \sim 25$ Ое. Сферне суперструктуре у овој дисертацији имају веома сличну структуру наведеној у раду групе Гана, али са двоструко мањим дијаметром наночестица, док су микрочестице незнатно веће ($D_{SEM} \sim 2,8 \mu\text{m}$). За разлику од сферних

микрочестица у овој дисертацији, примена глицина у хидротермалној синтези хематита, према наводима групе Ванга [128] и Чена [69] резултовала је сферним наночестицама димензија око 10 - 100 nm.

Микрочестице ОКС и СС узорка су приближно двоструко мањег дијаметра у односу на микрочестице НКС и ПС узорка. Увођење сурфактанта - глицина у хидротермални систем у случају синтезе ОКС и СС узорка, је једини различит параметар реакције у односу на НКС и ПС узорак. Тако су потврђене сличне тенденције у литератури, о утицају сурфактанта на механизам раста нанокристала, односно величину честица [106, 107].

Коерцитивност елипсоидних микрочестица ЕС узорка $H_c = 2688$ Ое се може довести у корелацију са радом Анове групе [122], у коме је саопштена виша коерцитивност $H_c = 3248$ Ое, такође за елипсоидне микрочестице хематита, добијене хидротермалном синтезом.

У овој дисертацији се већина узорака може назвати микрочестичним суперструктурама (ПС, ЕС, НКС, ОКС и СС), где честице свих узорака, осим ПС, имају знатно већу коерцитивност у односу на балк форму хематита [127].

Наноплочице хематита, синтетисане у експерименталном делу ове тезе, дијаметра $d \sim 60$ nm и дебљине $t \sim 10$ nm, су показале $H_c = 689$ Ое. Група Sun-a [52], је хидротермалном синтезом без темплата добила наноплочице хематита дијаметра $d \sim 100-140$ nm и дебљине $t \sim 40-70$ nm, док је измерена коерцитивност $H_c = 485$ Ое, односно нижу вредност у односу на сличне узорке у оквиру ове тезе.

У литератури је интензивно је разматран утицај величине честице, облика нанокристала, морфологије, диполних и изменских интеракција, дефеката и микроструктуре честица хематита на коерцитивност. Ездемир и Данлоп су објавили детаљно истраживање особина магнетног хистерезиса (коерцитивности) природних и синтетичких хематита, у широком опсегу величина зрна. Претпоставили су да висока коерцитивност углавном потиче из магнетоеластичне анизотропије. Магнетоеластична анизотропија у финим честицама настаје због унутрашњих напрезања, док код великих кристала узрок анизотропије лежи у дефектима [129].

Раст нанокристала у суперструктури може бити потиснут и изазвати снажна унутрашња напрезања. Такође је дискутована зависност коерцитивности

од величине зрна и закључено је да коерцитивност достиже максимум између 0.1-3 μm [129]. Група Естрофа је открила мозаичку анизотропију мезоструктурних материјала високе коерцитивности. Уређење ових материјала је између "идеалног" уређења монокристала и насумичног уређења поликристала [130]. Показано је да кристалографско поравнање зрна и граница зрна између њих доприноси високој коерцитивности. С једне стране, појединачне честице независно обрћу магнетизације, без утицаја на суседне честице, док је утицај поравнања и изменских интеракција суперструктурних честица на коерцитивност евидентан [129]. Литература указује да самоорганизација малих и оријентисаних суб-честица у суперструктуру доводи до преласка једнодоменске структуре у мултидоменску. Тако настају висока реманентна магнетизација и коерцитивност [64, 131, 132].

Табела 4.1. Морфологија, величина честице и магнетне карактеристике свих испитиваних узорака.

Узорак	Морфологија	d_{XRPD} [nm]	D_{SEM}	H_c [Oe]	M_r [emu/g]	M_s [emu/g]
НЧ	неправилна	30,6	50 nm	73	0,016	0,54
ЕС	елиптична суперструктура	26,8	l~3,5 μm d~1,5 μm	2688	0,232	0,587
ПС	печуркаста суперструктура	15,3	5,36 μm	1305	0,205	0,592
НКС	неправилна кубна суперструктура	27,28	5,2 μm	1877	0,201	0,54
ОКС	обла кубна суперструктура	24,98	2,7 μm	2947	0,195	0,554
СС	сферна суперструктура	15,08	2,8 μm	3724	0,186	0,537
НП	наноплочице	41,9	t~10 nm d~60 nm	689	0,1	0,372

5. Закључак

У овој докторској дисертацији је коришћена хидротермална метода за синтезу хематита ради могућности контролисања морфологије честица варирањем услова синтезе као што су време, температура, концентрација прекурсора и сурфактанта и врсте сурфактанта. На тај начин је синтетисано седам узорака и сваки од њих је XRD методом идентификован као чиста $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ нанокристална фаза. Морфологија свих узорака је испитивана SEM и TEM методом. Квантитативна анализа TEM слика вршена је применом дескриптора облика: циркуларности, елонгације и конвексности, који су дали хистограме расподеле облика.

Хидротермална синтеза из воденог раствора, који је садржао само фери со, дала је микрочестице хематита различитих морфологија: неправилне кубне суперструктуре, елипсоидне суперструктуре, суперструктуре облика печурке и наночестице хематита неправилног облика, дијаметра око 50 nm. Код суперструктура (просечног дијаметра у опсегу од 3-5 μm) је присутна самоорганизација, са $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночестицама величине од 20-80 nm, као суб-честицама.

Примена сурфактанта - глицина током хидротермалне синтезе је резултовала узорцима облик кубних и сферних суперструктура, практично идентичних величина честица (дијаметра око 3 μm). Примећено је двоструко смањење величине микрочестице, као и настанак заобљенијих честица у односу на узорке синтетисане под истим условима, али без присуства глицина. У случају истовременог коришћења глицина и урее током синтезе добијене су наноплочице хематита просечне величине 60 nm.

Како у литератури нема довољно података о вези морфологије $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ честица (синтетисаних у присуству глицина и урее) и њихових магнетних особина, извршена је детаљна магнетна карактеризација синтетисаних узорака VSM методом. Све узорке карактерише слаб феромагнетизам, односно хистерезис, са широким опсегом коерцитивности, од $H_c = 73$ Oe за честице

хематита неправилног облика до $H_c = 3724$ Ое, за сферне суперструктуре. Измерена коерцитивност сферних суперструктура, синтетисаних у присуству глицина, је око три пута већа од коерцитивности суперструктура облика печурке синтетисаних из воденог раствора, који је садржао само фери со, при истом времену реакције и температури. Велике вредности коерцитивности сферних суперструктура се могу приписати хијерархијској суперструктури, оријентисаним субчестицама хематита и изменским/диполним интеракцијама. Ефекат глицина на магнетне особине хематита је видљив и у случају облих кубних суперструктура, чија је коерцитивност ($H_c = 2947$ Ое) већа од коерцитивности неправилних кубних суперструктура ($H_c = 1877$ Ое), синтетисаног без додатка глицина. За елипсоидне суперструктуре измерена је релативно велика коерцитивност ($H_c = 2688$ Ое), за разлику од нанопластица хематита ($H_c = 689$ Ое). Претпоставља се да је анизотропија облика даје главни допринос укупној анизотропији код елипсоидних суперструктура и нанопластица хематита, односно коерцитивности. Код елипсоидних суперструктура, магнетне интеракције које потичу од суперструктуре такође утичу на коерцитивност.

Ова докторска дисертација је показала могућност контроле морфологије и величине честица хематита једноставном варијацијом услова хидротермалне синтезе. Истакнут је значај сурфактаната, глицина и урее, за синтезу нових микрочестичних суперструктура. С обзиром да је магнетизам веома зависан од морфологије и величине честице, показано је да се синтезом могу контролисати магнетне особине. Треба истаћи велике вредности коерцитивности, измерене за већину узорака у овој тези.

6. Литература

- [1] K. P. Jayadevan, T. Y. Tseng, Oxide Nanoparticles, у књизи: H. S. Nalwa. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 8: 333–376, (2004) American Scientific Publishers.
- [2] C. Altavilla, E. Ciliberto, Inorganic nanoparticles, Synthesis, Applications and Perspectives, (2018) CRC Press.
- [3] Y. Hou, D. J. Sellmyer, Magnetic Nanomaterials: Fundamentals, Synthesis and Applications, (2017) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany.
- [4] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, W.-S. Kim, Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications, Sci. Technol. Adv. Mater. 16 (2015) 023501.
- [5] A.K. Patra, S.K. Kundu, A. Bhaumik, D. Kim, Morphology evolution of single-crystalline hematite nanocrystals: magnetically recoverable nanocatalysts for enhanced facet-driven photoredox activity, Nanoscale 8 (2016) 365–377.
- [6] X. Mou, X. Wei, Y. Li, W. Shen, Tuning crystal-phase and shape of Fe₂O₃ nanoparticles for catalytic applications, CrystEngComm 14 (2012) 5107–5120.
- [7] Z.-H. Ruan, J.-H. Wu, J.-F. Huang, Z.-T. Lin, Y.-F. Li, Y.-L. Liu, P.-Y. Cao, Y.-P. Fang, J. Xie, G.-B. Jiang, Facile preparation of rosin-based biochar coated bentonite for supporting [small alpha]-Fe₂O₃ nanoparticles and its application for Cr(vi) adsorption, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 4595–4603.
- [8] L. Sun, X. Han, K. Liu, S. Yin, Q. Chen, Q. Kuang, X. Han, Z. Xie, C. Wang, Template-free construction of hollow [small alpha]-Fe₂O₃ hexagonal nanocolumn particles with an exposed special surface for advanced gas sensing properties, Nanoscale 7 (2015) 9416–9420.
- [9] C. Hua, Y. Shang, Y. Wang, J. Xu, Y. Zhang, X. Li, A. Cao, A flexible gas sensor based on single-walled carbon nanotube-Fe₂O₃ composite film, Appl. Surf. Sci. 405 (2017) 405–411.

- [10] J.S. Cho, Y.J. Hong, J.-H. Lee, Y.C. Kang, Design and synthesis of micron-sized spherical aggregates composed of hollow Fe₂O₃ nanospheres for use in lithium-ion batteries, *Nanoscale* 7 (2015) 8361–8367.
- [11] B. Tian, J. Światowska, V. Maurice, S. Zanna, A. Seyeux, P. Marcus, Binary iron-chromium oxide as negative electrode for lithium-ion micro-batteries – spectroscopic and microscopic characterization, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 1170–1178.
- [12] X. Qi, G. She, X. Huang, T. Zhang, H. Wang, L. Mu, W. Shi, High-performance n-Si/[small alpha]-Fe₂O₃ core/shell nanowire array photoanode towards photoelectrochemical water splitting, *Nanoscale* 6 (2014) 3182–3189.
- [13] M. Wang, M. Pyeon, Y. Gonullu, A. Kaouk, S. Shen, L. Guo, S. Mathur, Constructing Fe₂O₃/TiO₂ core-shell photoelectrodes for efficient photoelectrochemical water splitting, *Nanoscale* 7 (2015) 10094–10100.
- [14] A. Subramanian, E. Gracia-Espino, A. Annamalai, H.H. Lee, S.Y. Lee, S.H. Choi, J.S. Jang, Effect of tetravalent dopants on hematite nanostructure for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 1203–1212.
- [15] R. Mejías, S. Pérez-Yagüe, L. Gutiérrez, L.I. Cabrera, R. Spada, P. Acedo, C.J. Serna, F.J. Lázaro, Á. Villanueva, M.D.P. Morales, Dimercaptosuccinic acid-coated magnetite nanoparticles for magnetically guided in vivo delivery of interferon gamma for cancer immunotherapy, D.F. Barber, *Biomaterials* 32 (2011) 2938–2952.
- [17] K. Maier-Hauff, F. Ulrich, D. Nestler, H. Niehoff, P. Wust, B. Thiesen, H. Orawa, V. Budach, A. Jordan, Efficacy and safety of intratumoral thermotherapy using magnetic iron-oxide nanoparticles combined with external beam radiotherapy on patients with recurrent glioblastoma multiforme, *J. Neuro-Oncol.* 103 (2011) 317–324.
- [17] T.-H. Shin, Y. Choi, S. Kim, J. Cheon, Recent advances in magnetic nanoparticle-based multi-modal imaging, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4501–4516.
- [18] A.S. Teja, P.-Y. Koh, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Prog. Cryst. Growth Ch.* 55 (2009) 22-45.
- [19] M. Ristić, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Musić, Synthesis and properties of 1D manganese-doped hematite particles, *J. Alloy. Compd.* 767 (2018) 504-511.
- [20] H.W. Shin, J.Y. Son, Ferromagnetic Fe₂O₃ nanopatterns prepared using dip-pen lithography, *Solid State Commun.* 282 (2018) 1-4.

- [21] S. Shahidi, F. Mazaheri, B. Moazzenchi, H. Hoseini, Studying the magnetic, antibacterial, and catalytic activity properties of DBD/iron oxide nanoparticle-treated cotton fabric *J. Nat. Fibers* 15 (2018) 731-739.
- [22] K. Bindu, K.M. Ajith, H.S. Nagaraja, Electrical, dielectric and magnetic properties of Sn-doped hematite (α -Sn_xFe_{2-x}O₃) nanoplates synthesized by microwave-assisted method, *J. Alloy. Compd.* 735 (2018) 847-854.
- [23] G. Xu, L. Li, Z. Shen, Z. Tao, Y. Zhang, H. Tian, X. Wei, G. Shen, G. Han, Magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and hematite α -Fe₂O₃ uniform oblique hexagonal microdisks, drum-like particles and spindles and their magnetic properties *J. Alloy. Compd.* 629 (2015) 36-42.
- [24] Y.-Y. Xu, L. Wang, T. Wu, R.-M. Wang, Magnetic properties of α -Fe₂O₃ nanoplates, *Rare met.* 38 (2017) 14-19.
- [25] C. Karunakaran, P. Vinayagamorthy, Superparamagnetic core/shell Fe₂O₃/ZnO nanosheets as photocatalyst cum bactericide, *Catal. Today* 284 (2017) 114-120.
- [26] D.P. Li, Y. Zhang, P.F. Wang, J.C. Xu, Y.B. Han, H.X. Jin, D.F. Jin, X.L. Peng, B. Hong, J. Li, Y.T. Yang, J. Gong, H.L. Ge, X.Q. Wang, Relationship of magnetic behavior and surface spin coupling in Hematite nanowires bundles, *J. Magn. Mater.* 411 (2016) 128-132.
- [27] C. Bin, Q. Hongwei, L. Liang, X. Jihao, Z. Guangjun, C. Lubin, H. Jifan, Electric-field control of magnetic properties for α -Fe₂O₃/Al₂O₃ films, *J. Phys. D Appl. Phys.* 51 (2018) 235002.
- [28] M. Ahmadzadeh, C. Romero, J. McCloy, Magnetic analysis of commercial hematite, magnetite, and their mixtures, *AIP Adv.* 8 (2017) 056807.
- [29] R. M. S. U. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, And Uses*, Wiley VCH, Germany (2003).
- [30] N.M. Abdul Rashid, C. Haw, W. Chiu, N.H. Khanis, A. Rohaizad, P. Khiew, S. Abdul Rahman, Structural- and Optical- Properties Analysis of Single Crystalline Hematite (α -Fe₂O₃) Nanocubes Prepared by One-Pot Hydrothermal Approach, *CrystEngComm* 18 (2016) 4720-4732.

- [31] K. Supattarasakda, K. Petcharoen, T. Permpool, A. Sirivat, W. Lerdwijitjarud, Control of hematite nanoparticle size and shape by the chemical precipitation method, *Powder Technol.* 249 (2013) 353-359.
- [32] S. Musić, S. Krehula, S. Popović, Ž. Skoko, Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl₃ solutions, *Mater. Lett.* 57 (2003) 1096-1102.
- [33] Y.C. Zhang, J.Y. Tang, X.Y. Hu, Controllable synthesis and magnetic properties of pure hematite and maghemite nanocrystals from a molecular precursor, *J. Alloy. Compd.* 462 (2008) 24-28.
- [34] H. Liu, Y. Wei, Y. Sun, The Formation of hematite from ferrihydrite using Fe(II) as a catalyst, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 226 (2005) 135-140.
- [35] J. Lu, D. Chen, X. Jiao, Fabrication, characterization, and formation mechanism of hollow spindle-like hematite via a solvothermal process, *J. Colloid Interf. Sci.* 303 (2006) 437-443.
- [36] C.-y. Min, Y.-d. Huang, High-yield synthesis and magnetic property of hematite nanorhombos through a facile solution route, L. Liu, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4756-4758.
- [37] A. Bumajdad, J. Eastoe, M.I. Zaki, R.K. Heenan, L. Pasupulety, Generation of metal oxide nanoparticles in optimised microemulsions, *J. Colloid Interf. Sci.* 312 (2007) 68-75.
- [38] H. Bazrafshan, Z.A. Tesieh, S. Dabimia, R.S. Touba, H. Manghabati, B. Nasernejad, Synthesis of novel alpha-Fe₂O₃ nanorods without surfactant and its electrochemical performance *Powder Technol.* 308 (2017) 266-272.
- [39] Chan, J.Y., et al., Heterogeneous photo-Fenton reaction on hematite (α -Fe₂O₃){104}, {113} and {001} surface facets., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 25333-41.
- [40] Hao, H., et al., Hematite nanoplates: Controllable synthesis, gas sensing, photocatalytic and magnetic properties, *J. Colloid Interf. Sci.* 462 (2016) 315-324.
- [41] Zhu, M., et al., Hydrothermal Synthesis of Hematite Nanoparticles and Their Electrochemical Properties, *J Phys. Chem. C* 116 (2012) 16276-16285.
- [42] W. Zhu, X. Cui, L. Wang, T. Liu, Q. Zhang, Monodisperse porous pod-like hematite: Hydrothermal formation, optical absorbance, and magnetic properties, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1003-1006.

- [43] Cui, B., et al., Mesoporous urchin-like α -Fe₂O₃ superstructures with high coercivity and excellent gas sensing properties, *Mater. Res. Express* 2 (2015) 045011.
- [44] N.V. Long, Y. Yang, C.M. Thi, L.H. Phuc, M. Nogami, Controlled Synthesis and Magnetic Properties of Uniform Hierarchical Polyhedral α -Fe₂O₃ Particles, *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 3301- 3308.
- [45] Z. Gan, A. Zhao, Q. Gao, M. Zhang, D. Wang, H. Guo, W. Tao, D. Li, E. Liu, R. Mao, Uniform mesoporous 3D hematite superstructures: phase transition and their magnetic properties *RSC Adv.* 2 (2012) 8681-8688.
- [46] J. Lee, S.-Y. Kwak, Tubular Superstructures Composed of α -Fe₂O₃ Nanoparticles from Pyrolysis of Metal–Organic Frameworks in a Confined Space: Effect on Morphology, Particle Size, and Magnetic Properties *Crys. Growth Des.* 17 (2017) 4496-4500.
- [47] N. Yahya, S. Qureshi, Z.u. Rehman, B. Alqasem, C. Fai Kait, Green urea synthesis catalyzed by hematite nanowires in magnetic field, *J. Magn. Mater.* 428 (2017) 469–480.
- [48] B. Alqasem, N. Yahya, S. Qureshi, M. Irfan, Z. Ur Rehman, H. Soleimani, The enhancement of the magnetic properties of α -Fe₂O₃ nanocatalyst using an external magnetic field for the production of green ammonia, *Mater. Sci. Eng., B* 217 (2017) 49–62.
- [49] J. Jayashainy, P. Sagayaraj, Investigation on the shape evolution of 1D mesoporous hematite nanoparticles prepared via anion-assisted hydrothermal approach, *J. Alloy. Compd.* 626 (2015) 323–329.
- [50] F. Song, J. Guan, X. Fan, G. Yan, Single-crystal star-like arrayed particles of hematite: Synthesis, formation mechanism and magnetic properties, *J. Alloy. Compd.* 485 (2009) 753–758.
- [51] F. Beshkar, H. Jahangiri, M. Mouasavi-Kamazani, Dendritic α -Fe₂O₃ nanostructures: facile hydrothermal synthesis, characterization and microwave absorption, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 27 (2016) 12869–12875.
- [52] Q.-J. Sun, X.-G. Lu, G.-Y. Liang, Controlled template-free hydrothermal synthesis of hematite nanoplatelets, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2006–2008.
- [53] B. G. Rao, *Nanostructures for Novel Therapy*, Elsevier (2017) 1-36.

- [54] R. Xu, W. Pang, Q. Huo, *Modern inorganic synthetic chemistry*, (2011) Elsevier, Netherlands.
- [55] E.U. Franck, *Properties of water*, *Int. Corros. Conf. Ser.* 109 (1973) 45.
- [56] T. M. Seward, *Metal complex formation in aqueous solutions at elevated temperatures and pressures*, *Chem. Earth* 13/14 (1981) 113-132.
- [57] E.U. Franck, *Survey of selected non-thermodynamic properties and chemical phenomena of fluids and fluid mixtures*, *Phys. Chem. Earth* 13/14 (1981) 65.
- [58] H.P. Eugster, *Metamorphic solutions and reactions*, *Phys. Chem. Earth* 13/14 (1981) 461-507.
- [59] A. Rabenau, H. Rau, *Crystal growth and chemical synthesis under hydrothermal conditions*, *Philips Tech. Rundsch.* 30 (1969/70) 53.
- [60] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications USA (2001).
- [61] L. Liu, H. Z. Kou, W. Mo, H. Liu, Y. Wang, *Surfactant-Assisted Synthesis of α -Fe₂O₃ Nanotubes and Nanorods with Shape-Dependent Magnetic Properties*, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 15218-15223.
- [62] S. W. Cao, Y. J. Zhu, G. F. Cheng, Y. H. Huang, *Preparation and photocatalytic property of α -Fe₂O₃ hollow core/shell hierarchical nanostructures*, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 1680-1683.
- [63] P. Guo, Z. Wei, B. Wang, Y. Ding, H. Li, G. Zhang, X.S. Zhao, *Controlled synthesis, magnetic and sensing properties of hematite nanorods and microcapsules*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 380 (2011) 234-240.
- [64] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng, *Hematite (α -Fe₂O₃) with Various Morphologies: Ionic Liquid-Assisted Synthesis, Formation Mechanism, and Properties*, *ACS Nano.* 3 (2009) 3749-3761.
- [65] H.-J. Song, X.-H. Jiab, X-Q. Zhang, *Controllable fabrication, growth mechanism, and gas sensing properties of hollow hematite polyhedra*, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 22699–22705.
- [66] L. Xu, J. Xia, L. Wang, J. Qian, H. Li, K. Wang, K. Sun, M. He, *α -Fe₂O₃ Cubes with High Visible-Light-Activated Photoelectrochemical Activity towards Glucose: Hydrothermal Synthesis Assisted by a Hydrophobic Ionic Liquid*, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 2244–2253.

- [67] C.-Y. Yin, M. Minakshi, D. E. Ralph, Z.-T. Jiang, Z. Xie, H. Guo, Hydrothermal synthesis of cubic α -Fe₂O₃ microparticles using glycine: Surface characterization, reaction mechanism and electrochemical activity, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 9821–9825.
- [68] N .K. Chaudhari, M.-S. Kim, T.-S. Bae, J.-S. Yu, Hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles on vulcan carbon as an ultrahigh capacity anode material in lithium ion battery, *Electrochim. Acta* 114 (2013) 60–67.
- [69] H. Chen, Y. Zhao, M. Yang, J. He, P.K. Chu, J. Zhang, S. Wu, Glycine-assisted hydrothermal synthesis of peculiar porous α -Fe₂O₃ nanospheres with excellent gas-sensing properties, *Anal. Chim. Acta* 659 (2010) 266–273.
- [70] J. W Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Boston (1997).
- [71] V. F Puentes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, A. P. Alivisatos, Synthesis of hcp-Co Nanodisks *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 12874-12880.
- [72] I. Robinson, S. Zacchini, L. D. Tung, S. Maenosono, N. T. K. Thanh, Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoalloys from Bimetallic Carbonyl Clusters, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3021-3026.
- [73] W. J. E Habraken et al., Ion-association complexes unite classical and non-classical theories for the biomimetic nucleation of calcium phosphate, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1507.
- [74] N. T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution, *Chem.Rev.* 114 (2014) 7610–7630
- [75] S. G. Kwon, T. Hyeon, T., Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods, *Small.* 7 (2011) 2685-2702.
- [76] M. Volmer, A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Zeitschrift für physikalische Chemie* 119 (1926) 277.
- [77] T. Sugimoto, *Monodispersed Particles*, Elsevier, Amsterdam, (2001).
- [78] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, M., H. Weller, Evolution of an Ensemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: □ Theoretical Study, *J. Phys.Chem. B* 105 (2001) 12278.
- [79] A. Rogach, D. Talapin, E. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, Organization of Matter on Different Size Scales: Monodisperse Nanocrystals and Their Superstructures, *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002) 653-664.

- [80] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 4847-4854.
- [81] V. K. LaMer, Nucleation in Phase Transitions, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 1270-1277.
- [82] T. Sugimoto, F. Shiba, T. Sekiguchi, H. Itoh, Spontaneous nucleation of monodisperse silver halide particles from homogeneous gelatin solution I: silver chloride, *Colloids Surf. A* 164 (2000) 183-203.
- [83] W. Z. Ostwald, Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 34 (1900) 495.
- [84] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids*. 19 (1961) 35-50.
- [85] C. Wagner, Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlosen (Ostwald-Reifung), *Zeitschrift für Elektrochemie* 65 (1961) 581-590.
- [86] W.-r Lee et al., Redox– transmetalation process as a generalized synthetic strategy for core– shell magnetic nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16090-16097.
- [87] M. A. Watzky, R. G. Finke, Nanocluster Size-Control and “Magic Number” Investigations. Experimental Tests of the “Living-Metal Polymer” Concept and of Mechanism-Based Size-Control Predictions Leading to the Syntheses of Iridium(0) Nanoclusters Centering about Four Sequential Magic Numbers, *Chem. Mater.* 9 (1997) 3083-3095.
- [88] H. Zheng, R. K. Smith, Y.-w Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen, A. P. Alivisatos, Observation of Single Colloidal Platinum Nanocrystal Growth Trajectories, *Science* 324 (2009) 1309-1312
- [89] M. Niederberger, H. Colfen, Oriented attachment and mesocrystals: non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 3271-3287.
- [90] D. Li, M. H. Nielsen, J. R. I. Lee, C. Frandsen, J. F. Banfield, J. J. De Yoreo, Direction-Specific Interactions Control Crystal Growth by Oriented Attachment, *Science* 336 (2012) 1014-1018.

- [91] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, Shape control of CdSe nanocrystals, *Nature* 404 (2000) 59-61.
- [92] Z. A. Peng, X. Peng, Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 183-184.
- [93] N. K. Chaudhari, H. C. Kim, C. S. Kim, J. Park, J.-S. Yu, Solvent controlled synthesis of new hematite superstructures with large coercive values, *CrystEngComm* 14 (2012) 2024-2031.
- [94] K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, *Physics of Magnetism*, Kluwer Academic Publishers
New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2004).
- [95] S. P. Gubin, *Magnetic nanoparticles*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009).
- [96] Y. Hou, D. J. Sellmyer, *Magnetic Nanomaterials: Fundamentals, Synthesis and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany (2017).
- [97] S. Blundell, *Magnetism in condensed matter*, Oxford University Press, New York (2001).
- [98] N. Spaldin, *Magnetic materials: Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, UK (2011).
- [99] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* 2nd edition, Springer Science+Business Media (2009), 168–179.
- [100] Ж. Пржуљ, Увод у нанонауке и нанотехнологије, Електротехнички факултет Источно Сарајево, Графомарк, Лакташи (2013).
- [101] <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff2/kinemat2.htm>.
- [102] P. H. Salame, V.B. Pawade, B.A. Bhanvase, *Characterization Tools and Techniques for Nanomaterials*, у књизи: B.A. Bhanvase, V.B. Pawade, S.J. Dhoble, S.H. Sonawane, M. Ashokkumar, *Nanomaterials for Green Energy*, Elsevier (2018) 83-111.
- [103] A. Mayeen, *Morphological characterization of nanomaterials*, у књизи: *Characterization of Nanomaterials*, Elsevier (2018) 335-364.
- [104] V. Lopez-Dominguez, A. Quesada, J.C. Guzmán-Mínguez, L. Moreno, M. Lere, J. Spottorno, F. Giacomone, J.F. Fernández, A. Hernando, M.A. García, A simple

vibrating sample magnetometer for macroscopic samples, *Rev. Sci. Instrum.* 89 (2018) 034707.

[105] S. K. Kulkarni, *Nanotechnology: Principles and Practices*, Springer, Capital Publishing Company (2015).

[106] C.S. Biju, D. H. Raja, D. P. Padiyan, Glycine assisted hydrothermal synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles and its size dependent properties, *Chem. Phys. Lett.* 610 (2014) 103-107.

[107] H. Cao, G. Wang, J. H. Warner, A.A.R. Watt, Amino-acid-assisted synthesis and size-dependent magnetic behaviors of hematite nanocubes, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), 013110.

[108] D. Cardillo, M. Tehei, M.S. Hossain, M.M. Islam, K. Bogusz, D. Shi, D. Mitchell, M. Lerch, A. Rosenfeld, S. Corde, K. Konstantinov, Synthesis-Dependent Surface Defects and Morphology of Hematite Nanoparticles and Their Effect on Cytotoxicity in Vitro, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 5867-5876.

[109] J. Žunić, K. Hirota, Measuring Shape Circularity, *CIARP* (2008) 94-101.

[110] J. Žunić, K. Hirota, P. L. Rosin, Note on the shape circularity measure method based on radial moments, *J. Electron. Imaging*, 23 (2014) 029701.

[111] L. Kopanja, S. Kralj, D. Zunic, B. Loncar, M. Tadic, Core-shell superparamagnetic iron oxide nanoparticle (SPION) clusters: TEM micrograph analysis, particle design and shape analysis, *Ceram. Int.* 42 (2016), 10976-10984.

[112] L. Kopanja, M. Tadić, S. Kralj, J. Žunić, Shape and aspect ratio analysis of anisotropic magnetic nanochains based on TEM micrographs, *Ceram. Int.* 44 (2018), 12340-12351.

[113] K. Hirota, P. L. Rosin, A Hu moment invariant as a shape circularity measure, *Patt. Rec.* 43(2010) 47-57.

[114] N. Ritter, J. Cooper, New Resolution Independent Measures of Circularity, *J. Math. Imaging Vis.* 35 (2009) 117-127.

[115] L. Kopanja, D. Žunić, B. Lončar, S. Gyergyek, M. Tadić, Quantifying shapes of nanoparticles using modified circularity and ellipticity measures, *Measurement* 92 (2016) 252-263.

[116] J. Žunić, P. L. Rosin, A new convexity measure for polygons, *IEEE T. Pattern Anal.* 26 (2004) 923-934.

- [117] Y.-S. Hu, A. Kleiman-Shwarsctein, A. J. Forman, D. Hazen, J.-N. Park, E.W. McFarland, Pt-Doped α -Fe₂O₃ Thin Films Active for Photoelectrochemical Water Splitting, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3803–3805.
- [118] A. M. Jubb, H. C. Allen, Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition, *ACS Appl. Mater. Interf.* 2 (2010) 2804–2812.
- [119] Y. Yan, H. Tang, J. Li, F. Wu, T. Wu, R. Wang, D. Liu, M. Pan, Z. Xie, D. Qu, Self-assembly synthesis of a unique stable cocoon-like hematite @C nanoparticle and its application in lithium ion batteries, *J. Colloid Interf. Sci.* 495 (2017) 157–167.
- [120] E. Darezereshki, One-step synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite, *Mater. Lett.* 65 (2011) 642–645.
- [121] E. M. El Afifi, M. F. Attallah, E. H. Borai, Utilization of natural hematite as reactive barrier for immobilization of radionuclides from radioactive liquid waste, *J. Environ. Radioact.* 151 (2016) 156–165.
- [122] Z. An, J. Zhang, S. Pan, F. Yu, Facile Template-Free Synthesis and Characterization of Elliptic α -Fe₂O₃ Superstructures, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 8092–8096.
- [123] S. Anila, A. John, J.K. Thomas, S. Solomon, Structural and optical characterization of Y₂Ti₂O₇ and Y₂Ti_{1.5}Hf_{0.5}O₇ nanomaterials, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 28 (2017) 18497–18507.
- [124] P. Li, X. Yan, J. Ji, Y. Wu, J. Hu, Y. Wang, H. Jiang, W. Zhang, Monocrystalline hematite nanostructures: three-dimensionally oriented aggregation synthesis and their comparative visible-light photocatalytic activities, *CrystEngComm* 19(2017) 1926–1932.
- [125] Z. Jing, D. Han, S. Wu, Morphological evolution of hematite nanoparticles with and without surfactant by hydrothermal method, *Mater. Lett.* 59 (2005) 804-807.
- [126] C. M. Sorensen, у књиџи: K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, WileyInterscience, New York, (2001).
- [127] A.H. Hill, F. Jiao, P.G. Bruce, A. Harrison, W. Kockelmann, C. Ritter, Neutron Diffraction Study of Mesoporous and Bulk Hematite, α -Fe₂O₃, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4891-4899.

- [128] X. Wang, J. Wang, Z. Cui, S. Wang, M. Cao, Facet effect of α -Fe₂O₃ crystals on photocatalytic performance in the photo-Fenton reaction, *RSC Adv.* 4 (2014) 34387-34394.
- [129] Ö. Özdemir, D.J. Dunlop, Hysteresis and coercivity of hematite, *J. Geophys. Res.-Sol. Ea.* 119 (2014) 2582-2594.
- [130] A.R. Goldman, E. Asenath-Smith, L.A. Estroff, Mosaic anisotropy model for magnetic interactions in mesostructured crystals, *APL Materials* 5 (2017) 104901.
- [131] J. Ma, J. Lian, X. Duan, X. Liu, W. Zheng, α -Fe₂O₃: Hydrothermal Synthesis, Magnetic and Electrochemical Properties, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10671-10676.
- [132] L.-P. Zhu, H.-M. Xiao, S.-Y. Fu, Template-Free Synthesis of Monodispersed and Single-Crystalline Cantaloupe-like Fe₂O₃ Superstructures, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 177-182.

Биографија

Ђорђе Трпков је рођен 6. септембра 1981. године у Зрењанину, Република Србија. Основну школу и гимназију је завршио у Београду.

Факултет за физичку хемију, Универзитета у Београду, уписао је 2000./2001. године. Дипломирао је 2007. године са просечном оценом 8,19. Дипломски рад под насловом: "Синтеза и карактеризација комплекса полианилин/скроб" одбранио је са оценом 10. Мастер академске студије на Факултету за физичку хемију, које је похађао током 2008. године завршио је са просечном оценом 9,20. Докторске студије на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду, уписао је 2008/2009. године. Био је запослен у Лабораторији за физичку хемију, Института за нуклеарне науке "Винча", од јуна 2009. године до јануара 2018. године. Тренутно је запослен у Лабораторији за атомску физику, Института за нуклеарне науке "Винча" и ангажован на пројекту број ИИИ 45005 под називом: "Функционални, функционализовани и унапређени наноматеријали". До сада има укупно седам публикованих радова, од тога четири из области материјала.

Објављени научни радови из области докторске дисертације

Радови објављени у врхунским међународним часописима (M2Ia):

1. **D. Trpkov**, M. Panjan, L. Kopanja, M. Tadić, *Hydrothermal synthesis, morphology, magnetic properties and self-assembly of hierarchical α -Fe₂O₃ (hematite) mushroom-, cube- and sphere-like superstructures*, Applied Surface Science, 457 (2018) 427-438. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.224>

2. M. Tadic, **D. Trpkov**, L. Kopanja, S. Vojnovic, M. Panjan, *Hydrothermal synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticle forms: Synthesis conditions, structure, particle shape analysis, cytotoxicity and magnetic properties*, Journal of Alloys and Compounds, 792 (2019) 599-609. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.414>

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Ђорђе Трпков _____

број индекса _____ 2015/310 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Хидротермална синтеза наночестичног хематита (α -Fe₂O₃), структурна, морфолошка и магнетна својства

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора Ђорђе Трпков

Број индекса 2015/310

Студијски програм докторске студије физичке хемије

Наслов рада **Хидротермална синтеза наночестичног хематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), структурна, морфолошка и магнетна својства**

Ментор др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор Факултета за физичку хемију

др Марин Тадић, научни саветник ИНН Винча

Потписани/а _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Хидротермална синтеза наночестичног хематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), структурна, морфолошка и магнетна својства

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.