



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

мр Милан П. Николић

**Синтеза и карактеризација  
нанокомпонитних честица са  
структуром језгро-омотач**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Ментор: Проф. др Владимир В. Срдић

Нови Сад, 2014

**УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ**

**КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА**

Редни број: РБР	
Идентификациони број: ИБР	
Тип документације: ТД	Монографска документација
Тип записа: ТЗ	Текстуални штампани материјал
Врста рада (дипл., маг., докт.): ВР	Докторска дисертација
Име и презиме аутора: АУ	Милан П. Николић
Ментор (титула, име, презиме, звање): МН	Проф. др Владимир Срдих, редовни професор Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду
Наслов рада: НР	Синтеза и карактеризација нанокмпозитних честица са структуром језгро-омотач
Језик публикације: ЈП	Српски, ћирилица
Језик извода: ЈИ	Српски / Енглески
Земља публикавања: ЗП	Република Србија
Уже географско подручје: УГП	Војводина
Година: ГО	2014
Издавач: ИЗ	ауторски репринт
Место и адреса: МА	Технолошки факултет, Булевар цара Лазара 1, 21000 Нови Сад

Физички опис рада: ФО	7 поглавља, 115 страница, 88 слика, 10 табела, 157 референци, 1 прилог
Научна област: НО	Технолошко инжењерство
Научна дисциплина: НД	Инжењерство материјала
Предметна одредница, кључне речи: ПО	Језгро-омотач честице, наноструктуре, мезопорозан, функционализација, депозиција, ферит, силика, магнетне особине
УДК	
Чува се: ЧУ	Библиотека Технолошког факултета у Новом Саду, Булевар цара Лазара 1, 21000 Нови Сад
Важна напомена: ВН	Нема
Извод: ИЗ	<p>У овој докторској дисертацији приказани су резултати синтеза и карактеризација нанокомпонитних честица са језгро-омотач структуром. Нанокомпонитне честице су синтетисане у течној фази, електростатичком депозицијом <i>in situ</i> синтетисаних <math>\text{SiO}_2</math>, <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math>, <math>\text{ZnFe}_2\text{O}_4</math> или <math>\text{NiFe}_2\text{O}_4</math> наночестица на површину монодисперзних и сферичних силика језгро честица (средњег пречника <math>\sim 0,4 \mu\text{m}</math>). Силика језгро честице су синтетисане хидролизом и кондезацијом TEOS-а у базној средини. Силика наночестице су добијене неутрализацијом јако базног воденог раствора натријум силиката, док су феритне наночестице синтетисане копреципитацијом из воденог раствора одговарајућих нитратних соли. Да би се омогућила електростатичка депозиција наночестица, силика језгра су функционализована са 3-аминопропилтриетоксисилан (APTES) или поли(диалилдиметиламонијум хлорид) (PDDA) чиме се повећава изоелектрична тачка силика честица. На овај начин су око силика језгро честица синтетисани једнослојни омотачи на бази <math>\text{SiO}_2</math>, <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math>, <math>\text{ZnFe}_2\text{O}_4</math> или <math>\text{NiFe}_2\text{O}_4</math>.</p> <p>Резултати су потврдили да се униформан силика слој може депоновати на функцијонизованим силика честицама. Формиран силика омотач је имао дебљину <math>\sim 30 \text{ nm}</math>, мезопорозну структуру са средњом величином пора од <math>\sim 8 \text{ nm}</math> и значајном укупном запремином пора. Због тога су тако добијене силика језгро-омотач наноструктуре погодне за имобилизацију ензима али и неких других активних материја. Такође је потврђено да је оптимална рН вредност за синтезу хомогеног <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> омотача на нефункцијонизованим силика</p>

	<p>језгрима ~ 5,4. Добијени <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> омотач је суперпарамагнетан са температуром блокирања ~ 25 К. Уградња никла и цинка у феритну структуру омотача није било могуће на нижим рН вредностима. Међутим, показано је и да је на вишим рН вредностима велика брзина формирања феритних честица и њихова самоагрегација доминира над конкурентном реакцијом депозиције феритних честица на функционализована силика језгра. У циљу спречавања самоагрегације, депозиција <math>\text{ZnFe}_2\text{O}_4</math> и <math>\text{NiFe}_2\text{O}_4</math> наночестица на PDDA-функционализованим силика језгрима је обављена у присуству цитратне киселине на <math>\text{pH} &gt; 7</math>. Цитратна киселина пасивизира површину феритних наночестица и на тај начин инхибира самоагрегацију, омогућавајући депозицију ових честица на површину PDDA-функционализованих силика језгара.</p> <p>У овој тези су синтетисане честице са двослојним омотачем, који се састоје од унутрашњег <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> и спољашњег силика слоја. На PDDA-функционализованим <math>\text{SiO}_2</math>-језгро/<math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math>-омотач честицама, обављена је депозиција силика наночестица чиме је формиран спољни мезопорозни силика омотач. Добијене су композитне честице са два различита функционална слоја: унутрашњим који омогућава магнетну сепарацију честице из реакционог медијума и спољним који омогућава имобилизацију активних материја. Добијени резултати су указали да се ове наноконпозитне честице могу употребити у биоинжењерству и областима хертерогене катализе.</p>
Датум прихватања теме од стране НН већа: ДП	10. 02. 2012.
Датум одбране: ДО	
Чланови комисије: (име и презиме / титула / звање / назив организације / статус) КО	председник: Др Горан Бошковић, редовни професор, Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду члан: Др Мирослав Спасојевић, редовни професор, Агрономски факултет, Универзитет у Крагујевцу члан: Др Ленка Рибич Зеленовић, ванредни професор, Агрономски факултет, Универзитет у Крагујевцу члан, ментор: Др Владинир В. Срдич, редовни професор, Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду

**University of Novi Sad**  
**Faculty of Technology**

**KEY WORD DOCUMENTATION**

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	PhD Thesis
Author: AU	Milan P. Nikolić
Mentor: MN	Dr Vladimir V. Srdić, Full Professor Faculty of Technology, University of Novi Sad
Title: TI	Synthesis and characterization of nanocomposite particles with core-shell structure
Language of text: LT	Serbian
Language of abstract: LA	English / Serbian
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2014.
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	Faculty of Technology, Blvd. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad

Physical description: PD	7 chapters, 115 pages, 88 pictures, 10 tables, 157 references, 1 accessory
Scientific field SF	Technological engineering
Scientific discipline SD	Materials engineering
Subject, Key words SKW	Core-shell particles, nanostructures, mesoporous, functionalization, deposition, silica, ferrite, magnetic properties
UC	
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology, Blvd. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad
Note: N	
Abstract: AB	<p>This thesis presents the results of the synthesis and characterization of the nanocomposite particles with core-shell structure. Nanocomposite particles were synthesized by liquid-phase technique through electrostatic deposition of <i>in situ</i> synthesized SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> or NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on the surface of spherical and monodispersed silica core particles (average size ~ 0.4 μm). Silica core particles were prepared by hydrolysis and condensation of tetraethylorthosilicate in basic conditions. Silica nanoparticles were obtained by neutralization of highly basic sodium silicate solution while ferrite nanoparticles were obtained by coprecipitation from solutions of the corresponding nitrate salts. To improve electrostatic assembling of nanoparticles on the surface of silica core particles, the latter were functionalized with 3-amino-propyltriethoxysilane (APTES) or poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) which increases the isoelectric point of the silica core particles. In this way SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> or NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> shells were synthesized around the silica core particles, respectively.</p> <p>The results confirmed that uniform silica layer can be deposited at the functionalized silica core particles. The formed silica layer had thickness of ~ 30 nm, mesoporous structure with average pore size of ~ 8 nm and high total pore volume. This makes silica shell suitable for immobilization of enzymes. Optimal conditions for synthesis of homogenous and thin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> shell around non-functionalized silica core particles were found at pH ~ 5.4. Obtained Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> shell was superparamagnetic with blocking temperature at ~25 K. Incorporation of nickel and zinc into ferrite structure was impossible at lower pH values. However</p>

	<p>at higher pH the formation rate of Ni- and Zn-ferrite particles becomes very fast and the self-aggregation dominates the competing formation of the ferrite shell around functionalized silica cores. Because of that the self-aggregation was prevented by surface modification of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with citric acid before their deposition on the PDDA-functionalized silica core and homogenous and continuous shells were finally obtained at pH &gt; 7.</p> <p>In addition, bilayered shell composed of internal Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> layer and external SiO<sub>2</sub> layer, were also prepared. Silica nanoparticles were deposited on the surface of PDDA-functionalized SiO<sub>2</sub>-core/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-shell particles which induced formation of external mesoporous silica shell. Obtained composite particles had two different functional layers: internal which would allow its magnetic separation from reaction mixture and external which could allow immobilization of various molecules and nanoparticles such as enzymes inside its pores. Based on these results, obtained nanoparticles could be used in bioengineering and heterogenous catalysis.</p>
Accepted on Scientific Board on: AS	10. 02. 2012.
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB	<p>president: Dr Goran Bošković, Full Professor, Faculty of Technology, University of Novi Sad</p> <p>member: Dr Miroslav Spasojević, Full Professor, Faculty of Agronomy, University of Kragujevac</p> <p>member: Dr Lenka Ribić Zelenović, Assoc. Professor, Faculty of Agronomy, University of Kragujevac</p> <p>member/mentor: Dr Vladimir V. Srdić, Full Professor Faculty of Technology, University of Novi Sad</p>

*Докторска дисертација „Синтеза и карактеризација нанокмпозитних честица са структуром језгро-омотач“ урађена је на Технолошком Факултету, Универзитета у Новом Саду*

*Захваљујем се свом ментору професору Владимиру Срдиху на пруженој подршци, мотивацији и помоћи коју ми је пружио током израде и писања ове докторске дисертације.*

*Истраживања у овој докторској дисертацији су захтевала коришћење савремене опреме, при чему неке уређаје нисмо имали на располагању у нашим лабораторијама. Овом приликом се захваљујам колегама из других лабораторија у земљи и иностранству на сарадњи и њиховој несебичној помоћи: Милош Бокоров (Природно математички факултет Универзитет у Новом Саду), dr Kostas Gianakopoulos, (National Centre for Scientific Research “Demokritos”, Атина, Грчка), dr Evagelia G. Moshopoulou (National Centre for Scientific Research “Demokritos”, Атина, Грчка) prof. Markus Winterer (University Duisburg Essen, Дуизбург, Немачка).*

*Такође се захваљујем својој породици на подршци и стрепљењу.*



# САДРЖАЈ

<b>1. УВОД</b>	1
<b>2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО</b>	4
<b>2.1 Типови језгро-омотач честица</b>	4
<b>2.2 Примена језгро-омотач честица</b>	6
2.2.1 Језгро-омотач честице са карактеристикама које су садржане у језгру и омотачу	6
2.2.2 Честице чија је примена заснована на специфичној грађи и геометрији језгро-омотач структуре	8
2.2.3 Језгро-омотач честице са карактеристикама које не поседују ни језгро ни омотач	10
<b>2.3 Синтеза језгро-омотач честица</b>	10
2.3.1 Методе синтеза у гасовитој фази	11
2.3.1.1 <i>Синтеза језгро-омотач честица површинском                 оксидацијом честица</i>	11
2.3.1.2 <i>Синтеза језгро-омотач честица                 у пламеним реакторима</i>	11
2.3.1.3 <i>Синтезе језгро-омотач честица кроз реакције                 гасова у проточним реакторима</i>	12
2.3.1.4 <i>Синтеза језгро-омотач честица                 процесом спреј пиролизе</i>	13
2.3.2 Методе синтезе у чврстој фази	14
2.3.3 Методе синтезе у течној фази	16
2.3.3.1 <i>Метода хемијске депозиције на језгра</i>	16
2.3.3.2 <i>Хемијска депозиција на функционализована језгра                 Функционализација са органосиланима</i>	18
<i>Хемијска депозиција на честице функционализоване                 слојем полелектролита</i>	20
<i>Функционализација језгара са површински                 активним супстанцама</i>	22
2.3.3.3 <i>Електростатичко везивање претходно образованих                 наночестица на нефункционализована језгра</i>	24
2.3.3.4 <i>Електростатичко везивање претходно образованих                 наночестица на функционализована језгра                 Формирање омотача електростатичким интеракцијама                 Везивање хемијском координацијом</i>	25
2.3.3.5 <i>Микроемулзиона метода</i>	27
<b>3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО</b>	29
<b>3.1 Синтеза силика честица</b>	29
3.1.1 Синтеза силика честица из тетраетил-ортосиликата	29
3.1.2 Функционализација силика честица	30

<b>3.2 Синтеза честица типа језгро-омотач</b>	31
3.2.1 Синтеза силика омотача на силика честицама	31
3.2.2 Синтеза феритног омотача на силика честицама	32
3.2.2.1 Синтеза $Fe_3O_4$ омотача на силика честицама	32
3.2.2.2 Синтеза $ZnFe_2O_4$ омотача на силика честицама	33
3.2.2.3 Синтеза $NiFe_2O_4$ омотача на силика честицама	33
3.2.3 Синтеза честица са два омотача	34
<b>3.3 Методе карактеризације синтетисаних честица</b>	35
3.3.1 Динамичко расипање светлости	35
3.3.2 Скенинг електронска микроскопија	36
3.3.3 Трансмисиона електронска микроскопија	37
3.3.4 Нискотемпературна адсорпција азота	38
3.3.5 SQUID магнетометрија	39
3.3.6 Фуријеова трансформациона инфрацрвена спектроскопија	40
3.3.7 Дифракција X-зрака	41
3.3.8 Реолошка мерења	42
<b>4. РЕЗУЛТАТИ</b>	44
<b>4.1 Карактеризација силика честица</b>	44
4.1.1 Нефункционализоване силика честице	44
<b>4.2 Карактеризација функционализованих силика честица</b>	48
<b>4.3 Карактеризација честица <math>SiO_2</math>-језгро/<math>SiO_2</math>-омотач</b>	50
4.3.1 Утицај процесних параметара на формирање и агрегацију примарних силика наночестица	50
4.3.2 $SiO_2$ омотач око нефункционализованог $SiO_2$ језгра	52
4.3.3 $SiO_2$ омотач око APTES-функционализованог $SiO_2$ језгра	53
4.3.4 $SiO_2$ омотач око PDDA-функционализованог $SiO_2$ језгра	57
4.3.5 Порозност честица $SiO_2$ -језгро/ $SiO_2$ -омотач	58
<b>4.4 Карактеризација честица <math>SiO_2</math>-језгро/<math>Fe_3O_4</math>-омотач</b>	61
4.4.1 Утицај pH вредности на структуру $SiO_2$ - $Fe_3O_4$ честица	61
4.4.2 Утицај масеног односа силика/ферит на дебљину омотача	64
4.4.3 Кристаличност и порозност магнетит омотача	66
4.4.4 Магнетне особине силика језгро/ $Fe_3O_4$ омотач честица	68
<b>4.5 Карактеризација честица <math>SiO_2</math>-језгро/<math>ZnFe_2O_4</math>-омотач</b>	69
4.5.1 Депозиција $ZnFe_2O_4$ честица на нефункционализованим $SiO_2$ честицама	69
4.5.2 Депозиција $ZnFe_2O_4$ честица на функционализованим $SiO_2$ честицама	70
4.5.3 Модификација $ZnFe_2O_4$ честица цитратном киселином	72
<b>4.6 Карактеризација <math>SiO_2</math>-<math>NiFe_2O_4</math> честица</b>	77
4.6.1 Депозиција никл ферит честица на нефункционализованим силика честицама	77
4.6.2 Депозиција $NiFe_2O_4$ честица на функционализованим силика честицама	80
4.6.3 Модификација $NiFe_2O_4$ честица цитратном киселином	82
4.6.4 Магнетне особине силика језгро/ $NiFe_2O_4$ честица	85

<b>4.7 Карактеризација SiO<sub>2</sub>-језгро/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> омотач честица</b>	86
<b>5. ДИСКУСИЈА</b>	89
<b>5.1 Механизам формирања силика омотача</b>	89
<b>5.2 Механизам формирања феритних омотача</b>	92
<b>6. ЗАКЉУЧЦИ</b>	96
<b>7. ЛИТЕРАТУРА</b>	99
<b>ПРИЛОГ</b>	115

# 1. УВОД

Наноструктурни материјали су изграђени од структурних јединица чија је барем једна димензија на наноскали односно у интервалу 1 - 100 nm (Lin *et al.*, 2009). Димензије на наноскали могу дати јединствена физичка, механичка, хемијска и технолошка својства материјалима (Szabó & Vollath, 1999; Lines, 2008), па се примењују у разним областима као што су индустрија пластике, аероиндустрија, биомедицина, електроника и енергетика (Lines, 2008).

Наноматеријали се могу сврстати у четири групе: метални, керамички, полимерни и композитни наноматеријали (Hickman, 2002). Наноконтролани материјали су изграђени од две или више фаза где је димензија барем једне фазе на наноскали (Szabó & Vollath, 1999). У наноконтроланом материјалу могу бити обједињене карактеристике фаза од којих је изграђен. Међутим, у неким другим случајевима, композитни материјали могу имати особине које не постоје ни у једној фази (Zeng *et al.*, 2004). Ове особине се формирају кроз специфичне интеракције ових фаза. Наноконтролане честице носе назив и хибридне честице. Овај термин је у употреби од краја деведесетих година прошлог века (Zhou *et al.* 1999). Међутим, испитивање вишефазних честица је почело знатно раније. Још је крајем педесетих година прошлог века установљено да формирање танког антиферромагнетног слоја кобалт-оксида на ферромагнетним честицама кобалта (димензија 10-100 nm), узрокује померање хистерезисне криве у леву страну дуж осе јачине магнетног поља (Meiklejohn & Bean, 1957). Ово понашање је настало услед сложених интеракција електронских спинова на додирној површини између језгра и омотача. У овом случају, електронски спинови атома кобалта који се налазе у језгру, интерреагују са електронским спиновима јона кобалта дистрибуираним у оксидном омотачу.

Осамдесетих година прошлог века испитиване су композитне колоидне честице, тзв. „колоидне сендвич структуре“, као што су CdS-ZnS колоиди. Ове честице испољавале су боље особине у односу на појединачне наночестице од којих су изграђене (Sphanel *et al.* 1987; Youn *et al.* 1988; Henglein, 1989). Такође је извршена директна нуклеација и раст CdSe на ZnS наночестицама, и обрнуто, ZnS на CdSe наночестицама

(Kortan *et al.* 1990). Непосредно затим су синтетисане концентричне мултислојне полупроводне наночестице, од када почиње да се употребљава термин „језгро-омотач“ структура (Hoener *et al.* 1992; Honma *et al.* 1993; Zhou *et al.* 1994).

Због својих изузетних карактеристика, честице са структуром језгро-омотач се примењују у електроници (Oldfield *et al.* 2000), магнетизму (Wang *et al.* 2010, Yoon *et al.* 2011), медицини (Zhuo *et al.* 2009; Gai *et al.* 2010; Rosenholm *et al.* 2011; Hu *et al.* 2012), биоинжењерству, у одстрањивању токсичних материја (Deng *et al.* 2007; Fu *et al.* 2011; Qu *et al.* 2009; Tao *et al.* 2012), као антибактерицидна средства (Xu *et al.* 2009; Banerjee *et al.* 2011), фармацији, оптици, хетерогеној катализи (Kim *et al.* 2002; Okamoto *et al.* 2011; Xia *et al.* 2011; Jeong *et al.* 2011), соларним ћелијама (Li *et al.* 2011), конверзији и складиштењу енергије (Zhang *et al.* 2010), итд.

Наноструктурна силика представља значајну групу материјала са широком потенцијалном применом (Piao *et al.*, 2008). Силика се једноставно синтетише, нетоксична је и хемијски стабилна, а од стране Америчке администрације за храну и лекове (US Food and Drug Administration) означена је сигурном за људску употребу. Користе се две уобичајене методе за синтезу силике. Прва метода је заснована на преципитацији силике из раствора натријум силиката у који се континуирано додаје киселина (Alexander *et al.*, 1954; Schlomach & Kind, 2004). Овом методом се добијају вискозни колоидни раствори полидисперзних силика честица који могу прећи у компактан гел. Друга метода синтезе, тзв. Штоберов метод, се заснива на хидролизи и конdezацији силицијум алкоксида у раствору етанола, воде и амонијака (Stöber *et al.*, 1968). Штоберовом методом се добијају релативно невискозни колоидни раствори монодисперзних и сферичних силика честица. Димензије силика честица добијених Штоберовом методом се контролишу избором одговарајућих концентрација реактаната. На овај начин је могуће контролисати пречник силика честица у интервалу 50 nm - 2  $\mu$ m. Површина силика честица је прекривена силанол групама (Si-OH) које омогућавају модификацију ових честица са органским функционалним групама. Модификацијом се мења природа површине силика честица. На тај начин функционализоване силика честице могу постати хидрофобне или променити наелектисање у односу на нефункционализоване силика честице. Функционализација се може обавити хемијском конdezацијом силана на површини силика честица (Wu *et al.* 2006). Такође се она може обавити и преко електростатичке депозиције полиелектролита на површину супротно наелектрисаних силика честица (Caruso, 1999).

Наведене особине силика честица које су добијене Штоберовом методом, омогућавају њихову примену у добијању комплексних наноструктура. У овом случају, силика честице би се употребиле као језгра на које би се везале одговарајуће функционалне наночестице. Овим би се на силика честицама образовао нано-омотач. Са становишта формирања нових наноструктура на површини силика честица, важна је функционализација силика честица. Одговарајуће наночестице могу имати јак афинитет према одређеним функционалним групама што омогућава олакшано везивање ових наночестица за површину функционализованих силика честица (Claesson & Philipse, 2005). Функционализација силика честица се обавља и уколико не постоји привлачно електростатичко привлачење између силика честица и наночестица које би требало везати на њиховој површини. У овом случају силика језгро честице постају супротно наелектрисане у односу на наночестице које би се депоновале на површину силике. На овај начин се остварује електростатичка депозиција наночестица на површини функционализованих силика честица, уз равномерну покривеност површине силика честица са депонованим наночестицама (Kah *et al.*, 2008; Caruso *et al.*, 2001).

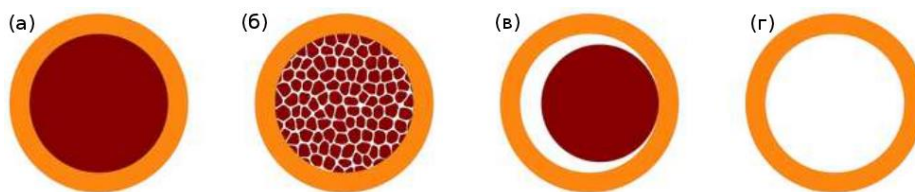
Циљ истраживања ове докторске дисертације је образовање мезопорозних силика омотача на монодисперзним и сферичним силика честицама које су синтетисане Штоберовом методом. Као извор силике употребљен је јако базни раствор натријум силиката. Порозност омотача се регулише без примене агенаса за формирање пора, већ контролисањем димензија наночестица које се формирају из пресићеног раствора натријум силиката и које се депонују на површини силика језгро честица.

Следећи циљ је образовање хомогених феритних омотача на површини силика честица кроз реакције копреципитације из нитратних раствора  $\text{Fe}^{3+}$  јона,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  јона, или  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  јона. Затим би се око  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  честица образовао спољни мезопорозни силика омотач, чиме би добијена композитна честица истовремено поседовала магнетна својства, услед магнетне природе феритног омотача, и апсорпциона својства, услед мезопорозне природе силика омотача.

## 2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

### 2.1 Типови језгро-омотач честица

Језгро-омотач честице су честичне структуре које се састоје од унутрашње фазе око које се налази друга фаза. Облик језгро-омотач наноструктура углавном зависи од облика језгра. Сферичне језгро-омотач честице представљају карактеристичну групу и састоје се од сферичног језгра које је обложено слојем другог материјала (слика 2.1а,б). Осим тога постоје и честице са покретним језгром које је обухваћено омотачем (слика 2.1в) које се синтетишу уклањањем унутрашњег слоја из језгро-омотач честица са двослојним омотачем. (Zhu *et al.* 2009; Deng *et al.* 2009). У случају да су језгра у потпуности одстрањена, добијају се шупље микросфере (Слика 2.1г). Метод за формирање шупљих микросфера састоји се у формирању неорганских омотача око полимерних или неорганских језгара. Полимерне сфере се одстрањују калцинацијом (Caruso *et al.* 1999; Wang *et al.* 2011; Mei *et al.* 2012) док се неорганска језгра одстрањују третирањем одговарајућим средствима која растварају језгро (Yoon *et al.* 2002).

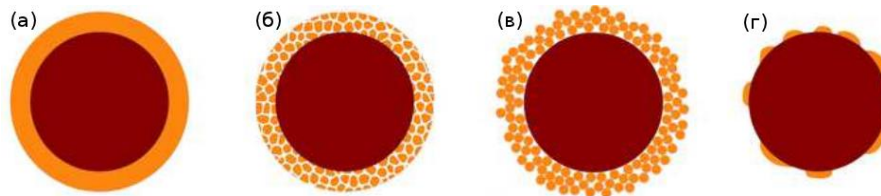


Слика 2.1 Шематска илустрација језгро-омотач честица са различитим типовима језгра (Srdić *et al.* 2013).

Поред сферичног облика, језгро-омотач честице могу имати шестоугаони облик (Min *et al.*, 2010), троугаони облик (Rai *et al.* 2007), кубни облик (Wang *et al.* 2010), облик наноцеви (Ghosh *et al.* 2008), облик влакна (Zhu *et al.* 2010), облик наножица (Liu *et al.* 2012), штапића (Hao *et al.* 2010), итд.

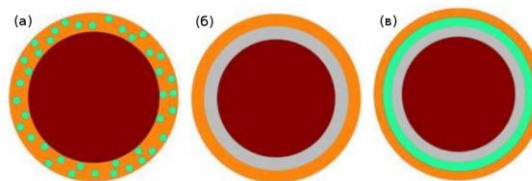
Језгро-омотач честице могу бити комбинација више врста материјала као што су неорганско језгро/неоргански омотач (Claesson & Philipse, 2005; Liz-Marzán *et al.* 1996;

Allouche *et al.* 2010; Jeong *et al.* 2011), неорганско језгро/органски омотач (Caruso *et al.* 2001, Izu *et al.* 2011), органско језгро/неоргански омотач (Zhang *et al.* 2003) и органско језгро/органски омотач (Caruso *et al.* 2001). Постоје и различити типови омотача: континуални и хомогени-густи омотачи (Слика 2.2а), континуални порозни/честични омотачи (Слика 2.2б,в) и дисконтинуални/честични омотачи (Слика 2.2г).



**Слика 2.2** Шематска илустрација језгро-омотач честица са различитим типовима омотача (Srdić *et al.* 2013).

Такође постоје честице са сложеном структуром омотача као што су: композитни омотачи (Kim *et al.* 2006) (Слика 2.3а), двослојни омотачи (Bardhan *et al.* 2010; Zhu *et al.* 2012) (Слика 2.3б), или вишеслојни омотачи (Wang *et al.* 2007) (Слика 2.3в).



**Слика 2.3** Језгро-омотач честице са сложеном структуром омотача: а) језгро-композитни омотач, б) језгро-двослојни омотач и в) језгро-вишеслојни омотач (Srdić *et al.* 2013).



## 2.2 Примена језгро-омотач честица

Језгро и омотач се налазе у међусобном дејству, услед чега језгро-омотач честице често поседују знатно боља физичка и хемијска својства у односу на своје градивне компоненте.

У примени језгро-омотач честица може се приступити са три аспекта:

1. Комбинација језгра и омотача омогућава да се у једној структури нађу две или више особина које потичу од појединачних градивних конституената;
2. У неким случајевима ове честице се употребљавају због свог специфичног дизајна и геометрије;
3. Комбинацијом специфичних особина језгра и омотача могу се добити сасвим нове особине које не поседују ни језгро ни омотач.

### 2.2.1 Језгро-омотач честице са карактеристикама које су садржане у језгру и омотачу

Постоји група језгро-омотач честица у којима су сконцентрисана својства оба градивна материјала, тј., језгра и омотача. На овај начин је остварена сублимација више особина у једној структури што омогућава вишенаменску примену ових честица. На пример, Au колоидне честице су биокомпатибилне према биомолекулима као што су антигени, антитела, ДНК итд., док Ag честице нису биокомпатибилне и нестабилне су под биолошким условима (Chandran *et al.* 2007; Banerjee *et al.* 2011). Међутим, коефицијент ексцитације површинског плазмон појаса Ag наночестица је четири пута већи него код Au наночестица истих димензија (Banerjee *et al.* 2011). Ag/Au језгро-омотач честице обједињују наведене особине и употребљавају се за детекцију биомолекула употребом Раманове спектроскопије (Cao *et al.* 2001; Cui *et al.* 2006). Антиген се имобилише на површини Ag-језгро/Au-омотач честица и добија се рецептор који се може спрегнути са антителом што се детектује карактеристичним Рамановим спектром (Cui *et al.* 2006).

Концепт језгро-омотач наноструктура у коме су обједињена својства оба градивна конституента, употребљен је за стабилизацију ултрафиних честица метала и оксида гвожђа. Ултрафине честице метала су од великог значаја пошто имају јединствене електричне и оптичке особине (Schärtl, 2000). Међутим, недостатак ових честица је њихова агрегација, коалесценција и слаба отпорност на негативно дејство спољне околине, као што је оксидација. С друге стране, наночестице оксида гвожђа су

монодоменске структуре и поседују одлична магнетна својства. Међутим, агрегацијом магнетних честица долази до губитака ових својстава. Осим тога, услед смањења димензија, наночестице оксида гвожђа постају реактивније па подлежу биодеградацији када се налазе у биолошким системима. Формирање пасивних омотача од инертног и оптички транспарентног материјала (нпр. силика) око наночестица метала (Schärftl, 2000; Liz-Marzán *et al.* 1996) и оксида гвожђа (Lu *et al.* 2002; Cheng *et al.* 2006) спречава агрегацију ових честица, побољшава им хемијску стабилност и омогућава употребу у биолошким системима (Schärftl, 2000). Силика омотач представља најпоузданији стабилизатор честица јер је хемијски стабилан, не мења оптичке и електричне особине наночестица метала, и површина силика омотача може бити обложена одговарајућим функционалним слојем који омогућава дисперговање наночестица метала у одговарајуће хидрофилну или хидрофобну средину (Schärftl, 2000). Такође се функционализацијом силика омотача са одговарајућим функционалним слојем омогућава да се на површини функционализоване силике образује слој друге наноструктуре (Yang *et al.* 2009).

Стабилизација флуоресцентних честица такође се обавља применом језгро-омотач концепта (Cai *et al.* 2008). Флуоресцентне материје могу бити органски молекули, протеини или полупроводни нанокристали (тзв. квантне тачке). Због интеракција ових честица са молекулима растварача, реактивним групама и молекулима као што је кисеоник или поједини јони у раствору, или кад су ове честице депоноване на граници фаза, долази до обезбојавања или губитка емитовања светлости (Burns *et al.* 2006). Стога се интегрисањем ових честица у језгро-омотач структуру, повећава њихова стабилност и флуоресценција (Burns *et al.* 2006). Око хидрофобних квантних тачака неопходно је образовати хидрофилан омотач органског или неорганског порекла, чиме се омогућава њихово дисперговање у воденим растворима биолошких система. С друге стране, око полупроводних квантних наночестица у чији састав улазе токсични јони тешких метала ( $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ ), неопходно је формирати омотач као превенцију тровања и загађења животне средине.

Инертни омотачи се такође употребљавају у спречавању деструктивног дејства реактивних честица на медијум у којем су дисперговане. На пример,  $TiO_2$  честице уграђене у полимерну мрежу интензивно се употребљавају у изради UV филтера и у козметици (Nussbaumer *et al.* 2003). Међутим,  $TiO_2$  је каталитички активан када је изложен UV зрачењу и изазива деградацију полимерних матрикса и ћелија коже на коју је нанет са одговарајућим козметичким средством. Да би се спречила ова деградација,

површина  $\text{TiO}_2$  честица се пасивира тако што се на њих наносе слојеви материјала као што је алумина (Picatonotto *et al.* 2002) или силика (El-Toni *et al.* 2006).

Језгро-омотач концепт је употребљен у синтези честица са суперпарамагнетним језгром и порозним омотачем. Суперпарамагнетно језгро омогућава да се под дејством спољнег магнетног поља ове честице могу одстранити из реакционог медијума, након чега би се поново употребљавале. Унутар порозног омотача могу се имобилизовати катализатори, где би се унутар пора катализовале одговарајуће хемијске реакције. Осим тога, порозни омотач има изражену апсорпциону моћ па се честице са магнетним језгром и порозним омотачем употребљавају у сепарацији контаминирајућих материја (Fu *et al.* 2011; Qu *et al.* 2009), биосепарацијама (Sen *et al.* 2009), итд.

Језгро-омотач честице које се састоје од компактних и чврстих монодисперзних језгара и порозних омотача примењују се у хидротермалним процесима у којима се остварују високи притисци и температуре (Jeong *et al.* 2011). Порозни омотач има улогу носача катализатора, док су језгра отпорна на високе притиске и тиме пружају механичку стабилност честица.

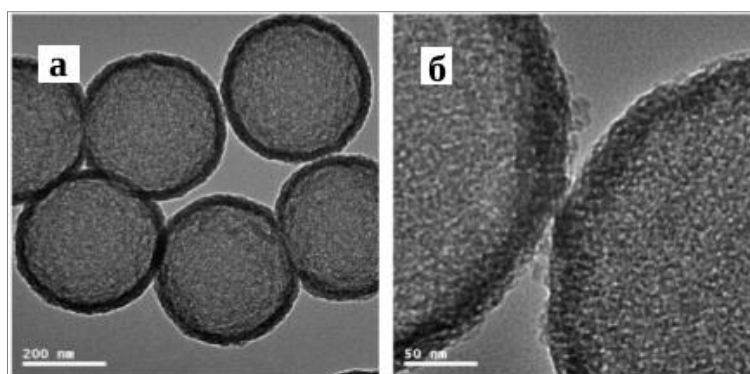
### **2.2.2 Честице чија је примена заснована на специфичној грађи и геометрији језгро-омотач структуре**

Језгро-омотач честице се употребљавају због своје специфичне грађе и геометрије. Примена језгро-омотач концепта омогућава уштеду активног материјала који се примењује у одговарајућим процесима. То се остварује употребом јефтиног материјала као подлоге на којој се формира танак омотач активног материјала (Zhang *et al.* 2013). У неким случајевима одређене особине честица се могу регулисати кроз контролу дебљине омотача. На пример, регулисањем дебљине омотача од злата на силика језгру, регулише се таласна дужина површинске плазмонске резонанце, на начин да се са растом дебљине омотача таласна дужина помера из инфрацрвене у видљиву област (Oldenburg *et al.* 1998; Loo *et al.* 2004; Phonthammachai *et al.* 2008). Геометрија језгро-омотач честица је нарочито битна за посебну класу честица названом наноматриушка (енг. nanomatryushka – изведена из руског језика). Ове честице су састављене од диелектричног језгра (силика) на који су наизменично нанети концентрични нанослојеви метала (злато), диелектрика (силика) и метала (злато) (Wang *et al.* 2007). Код ових материјала долази до хибридизације плазмонских резонанци спољашњег и унутрашњег омотача метала. Резонанца појединачног металног омотача се

регулише кроз дебљину овог омотача, док се интензитет хибридизације плазмонских појаса регулише дебљином диелектричног омотача.

Геометрија језгро-омотач честица је такође искоришћена за енкапсулацију ензима. Карузова (Frank Caruso) истраживачка група је интензивно радила на синтезама језгро-омотач честица и њиховој примени за имобилизацију ензима (Caruso *et al.* 2001; Wang & Caruso, 2005; Wang & Caruso, 2004). На једном од примера, ензими су имобилисани унутар нанопорозних силика сфера, а затим се око ових сфера методом „слој по слој“ формира вишеслојни омотач који је добијен наизменичним адсорбовањем катјонског полиелектролита поли(диалилдиметиламонијум хлорид) (PDDA) и ањонског полиелектролита поли(натријум 4-стиренсулфонат) (PSS) или наизменичним наношењем PDDA полиелектролита и силика наночестица ( $d \sim 21$  nm) (Wang & Caruso, 2004; Wang & Caruso, 2005). Омотач има улогу да спречи десорпцију ензима и да штити имобилисани ензим од протеолитичких ензима.

Језгро-омотач геометрија омогућава синтетисање шупљих сферних микро-честица (слика 2.4) које одликују јединствене особине као што су: мала густина, висока специфична површина, велики капацитет за складиштење појединих супстанци и висока пермеабилност. Метод за формирање шупљих микросфера састоји се у формирању мезопорозних силика омотача око полимерних микросфера. Након формирања полимер/силика језгро-омотач структуре, полимерне сфере би се одстраниле калцинацијом (Wang *et al.* 2011; Mei *et al.* 2012). Честице са шупљим језгрима су нашле примену у енкапсулацији лекова (Zhu *et al.* 2005; Zhu *et al.* 2007; Wang *et al.* 2011; Mei *et al.* 2012) и флуоресцентних боја (Cai *et al.* 2008).



**Слика 2.4** ТЕМ микрограф шупљих микросфера (омотач чини мезопорозна силика) (Wang *et al.* 2011).

### 2.2.3. Језгро-омотач честице са карактеристикама које не поседују ни језгро ни омотач

Комбинацијом одговарајућих материјала у језгро-омотач структуру, добијени композит може имати сасвим нове особине које не поседују ни језгро ни омотач. Познато је да композити који се састоје од магнетно тврдог и магнетно меког материјала могу имати хистерезисну криву као монофазан материјал, док им је вредност коерцитивног поља између вредности коерцитивних поља магнетно тврдог и меког материјала (Skomski & Coey, 1993). До овог понашања долази када је критична димензија меке фазе ( $t_s$ ) мања од двоструке вредности ширине зида домена ( $\delta w$ ) тврдог материјала (Skomski & Coey, 1993). Језгро-омотач наноструктуре су се показале веома погодне за добијање оваквих материјала. На пример, синтетисане су бимагнетне језгро-омотач честице које се састоје од феромагнетног FePt језгра, димензија 3,5 nm, и феримагнетног MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co) омотача, дебљине 2 nm (Zeng *et al.* 2004). FePt честице, димензија 3,5 nm, су магнетно тврд материјал са коерцитивношћу од 5,5 kOe, док су Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> честице, димензија 4 nm, магнетно мек материјал са коерцитивношћу од само 200 Oe. Упркос томе, хистерезисна крива FePt-језгро/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-омотач честица је слична криви за једнофазни систем, и одликује је блага промена магнетизације у функцији промене примењеног магнетног поља. Ширина зида FePt домена је 10 nm, док је димензија Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> омотача 4 nm, па је у том случају задовољен услов да је  $t_s < 2\delta w$ . Регулисањем дебљине Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> омотача може се регулисати вредност коерцитивног поља на начин да се са повећањем дебљине омотача смањује вредност коерцитивног поља (Zeng *et al.* 2004).

## 2.3 Синтеза језгро-омотач честица

Постоје бројне методе којима се синтетишу језгро-омотач честице са одговарајућим саставом, структуром, морфологијом, дебљином омотача, димензијама језгра, дисперзивности, итд. Међутим, све методе за синтезу ових честица могу се сврстати у три категорије:

1. методе синтеза у гасовитој фази
2. методе синтеза у чврстој фази
3. методе синтеза у течной фази

### 2.3.1 Методе синтеза у гасовитој фази

Синтезе језгро-омотач честица у гасовитој фази су најзаступљеније. Предност ових синтеза у односу на синтезе у течной фази је континуаланост процеса што омогућава продукцију велике количине материјала. Осим тога, не употребљавају се растварачи који могу бити штетни за животну средину.

#### 2.3.1.1 Синтеза језгро-омотач честица површинском оксидацијом честица

Језгро-омотач честице могу се синтетисати површинском оксидацијом честица. На пример, излагањем честица силицијума, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, итд., кисеонику, долази до образовања танког SiO<sub>2</sub> омотача чија се дебљина одређује регулисањем параметара процеса као што су димензије честица, парцијални притисак кисеоника и реакционо време.

#### 2.3.1.2 Синтеза језгро-омотач честица у пламеним реакторима

Највећа количина наночестица се добија методом сагоревања у пламену. Овом методом могу се синтетисати и језгро-омотач наночестице. Струје инертних гасова носе паре прекурсора, који се затим мешају са запаљивим гасом као што је водоник. Ова смеша улази у пламеник где се одвија распадање прекурсора, оксидација и формирање оксидних пара. Оксидне паре се нуклеишу независно једне од других при чему се образују оксидне честице. Механизам образовања језгро-омотач честица у пламену може се одвијати једним од два процеса (Hu *et al.* 2007): (1) хомогено нуклеисане честице једног оксида депонују се на површини честице другог оксида уз формирање хомогеног омотача; (2) један оксид се хетерогено кондезује на површини другог оксида. Да би дошло до формирања језго-омотач честица неопходно је да брзине хемијске реакције и нуклеације честица које образују језгро буду веће од брзине хемијске реакције и нуклеације честица које образују омотач (Hu *et al.* 2007). Публиковали су резултати о синтези TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> језгро-омотач честице из TiCl<sub>4</sub> и SiCl<sub>4</sub> прекурсора (Hu *et al.* 2007). Смеша TiCl<sub>4</sub>, ваздуха и водоника се убризгава у централну зону пламена у којој је највећа температура (1700-1900 °C) (Hu *et al.* 2007). SiCl<sub>4</sub> се убризгава у бочну, терцијарну, зону пламена, у којој је најнижа температура. Услед ове разлике у температурама, брзина хемијске реакције и нуклеације TiO<sub>2</sub> честица су веће него за SiO<sub>2</sub> честице. SiO<sub>2</sub> преципитира на површини TiO<sub>2</sub> честица уз формирање SiO<sub>2</sub> честица на

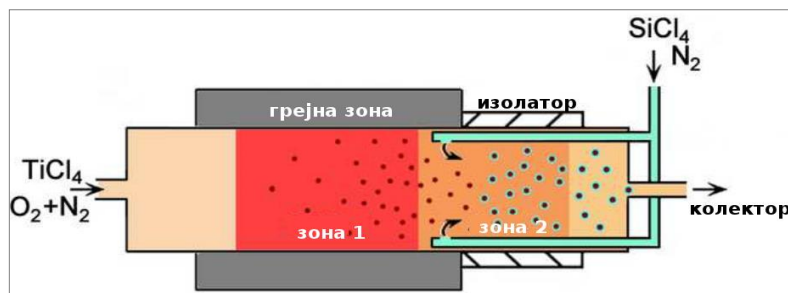
површини  $\text{TiO}_2$  честица. Температура топљења  $\text{SiO}_2$  честица је нижа од температуре топљења  $\text{TiO}_2$  честица. Стога се  $\text{SiO}_2$  честице топе и образују танак и хомоген омотач око  $\text{TiO}_2$  честица. Пламеном синтезом из  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$  прекурсора образоване су суперпарамагнетне  $\text{FeO}$ -језгро/ $\text{SiO}_2$ -омотач нанокмпозитне честице (McMillin *et al.* 1996; Biswas *et al.* 1997). Гвожђе карбонил и хексаметил силоксан се уводе у  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  пламен где се распадају, оксидују и формирају оксидне паре. Ове паре нуклеишу независно једне од других при чему се образују  $\text{FeO}$  и  $\text{SiO}_2$  честице. Затим се одвија хемијска депозиција  $\text{SiO}_2$  на  $\text{FeO}$  језгра. Процес образовања  $\text{FeO}$  честица је углавном кроз хомогену нуклеацију, док се мањи део  $\text{FeO}$  пара кондезује на силика честицама. Затим се одвија синтеровање добијених композита што ће изазвати стапање ових честица у веће и сферичне композите. Добијене језгро-омотач честице могу се одвојити из гасовите струје различитим методама као што су термофореза, филтрација, итд.

### 2.3.1.3 Синтезе језгро-омотач честица кроз реакције гасова у проточним реакторима

Језгро-омотач честице синтетишу се реакцијом декомпозиције проточних гасова у одговарајућим реакторима. Проточни гас се образује пролазом инертног гаса кроз испарљиви метало-органски прекурсор. С друге стране, реактор се састоји од две реакционе зоне или два редно везана реактора (слика 2.5). Објављени су резултати о синтези  $\text{TiO}_2$ -језгро/ $\text{SiO}_2$ -омотач честица из гасовите фазе која протиче кроз загревани цевни реактор (Powel *et al.* 1996). Овај тип цевног реактора је приказана на слици 2.5.  $\text{TiCl}_4$  паре су образоване пропуштањем  $\text{N}_2$  кроз течни  $\text{TiCl}_4$ . Пре уласка у реактор струја  $\text{TiCl}_4$  паре се меша са  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ , а затим се ова струја гаса транспортује у мулитну цев која се преко грејне зоне загрева до температуре од  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Да би се задржала висока температура на крају реактора, крајњи део мулитне цеви је изолован.  $\text{TiO}_2$  честице се синтетишу у првом делу реактора (зона 1 на слици 2.5), реакцијом између  $\text{TiCl}_4$  паре и кисеоника. Затим се  $\text{SiCl}_4$  пара у струји азота инјектује у реактор иза зоне 1. У том делу реактора (зона 2),  $\text{SiCl}_4$  пара реагује са кисеоником у присуству  $\text{TiO}_2$  аеросола. Време образовања  $\text{TiO}_2$  аеросола у зони 1 је 5 секунди на  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , док је време које  $\text{TiO}_2$  аеросол проведе у зони образовања омотача (зона 2) 1 секунда.

Srdić *et al.* су 2001. године објавили резултате о синтези хемијском депозицијом из паре (енг. chemical vapor synthesis) нанокристалних честица цирконије чија је површина допирана са 3 и 30 mol% алумином. За ову синтезу употребљена су два редно везана

реактора са загреваним зидовима. У првом реактору молекули прекурсора цирконије су се термички распали, а атоми цирконијума су реаговали са кисеоником уз формирање цирконијум-оксид наночестица.  $ZrO_2$  честице су прешле у други реактор где су употребљене као супстрат на којима је обављена хетерогена депозиција алумине. Добијени прахови су имали карактеристичну језгро-омотач структуру са  $ZrO_2$  језгром и веома танким аморфним омотачем који се састоји од цирконије допиране алумином.



Слика 2.5 Цевни проточни реактор са загреваним зидовима цеви који се употребљава за синтезу језгро-омотач честица из гасовите фазе (Powel et al. 1996).

### 2.3.1.4 Синтеза језгро-омотач честица процесом спреј пиролизе

Језгро-омотач честице се синтетишу методом спреј пиролизе. Раствор прекурсора се пропушта кроз генератор аеросола у коме се формирају капи прекурсора суспендованих у гасу. Добијени аеросол се струјом носећег гаса уводи у реактор где под дејством одговарајућег извора енергије долази до испаравања течне фазе аеросола, термичке дезинтеграције и депозиције металних конституената. Резултат процеса је образовање веома финих прахова. Реактор се у већини случајева састоји од две реакционе зоне или два редно везана реактора.

Dosev и сар. су преко двостепене спреј пиролизе синтетисали  $Co:Nd:Fe_2O_3$ -језгро/ $Eu:Gd_2O_3$ -омотач честице (Dosev et al. 2007). Алкохолни раствор  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Co(NO_3)_3$  и  $Nd(NO_3)_3$  је распршен у пламену температуре од  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Пиролизом аеросола прекурсора добијене су  $Co:Nd:Fe_2O_3$  наночестице које се затим термофоретски сакупљају.  $Co:Nd:Fe_2O_3$  наночестице се диспергују у раствору етанола који садржи  $Eu(NO_3)_3$  и  $Gd(NO_3)_3$ , а затим се добијена дисперзија распршује у пламену. Свака кап образованог аеросола садржи чврсту магнетну честицу и течни прекурсор  $Eu$  и  $Gd$  у етанолу. Као резултат тога, из сваке капи аеросола образује се композитна честица која се састоји од магнетног језгра и луминесцентног омотача који се састоји од  $Eu:Gd_2O_3$ .



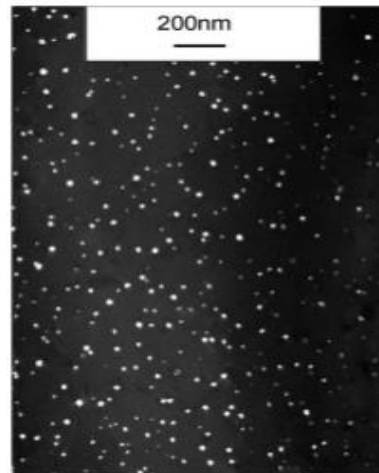
Pingali *et al.* су 2008. године објавили резултате о синтези Ru-језгро/Ni-омотач наночестица кроз једностепену спреј-пиролизу.  $\text{RuCl}_3$  и  $\text{NiCl}_2$  су растворени у води, а затим је од овог раствора образован аеросол који се уводи у пећ уз подешавање температуре у интервалу од 500 до 1000 °C. Одговарајућим избором молског односа између  $\text{RuCl}_3$  и  $\text{NiCl}_2$  и температуре добијају се честице са Ru-језгро/Ni-омотач структуром.

### 2.3.2 Методе синтезе у чврстој фази

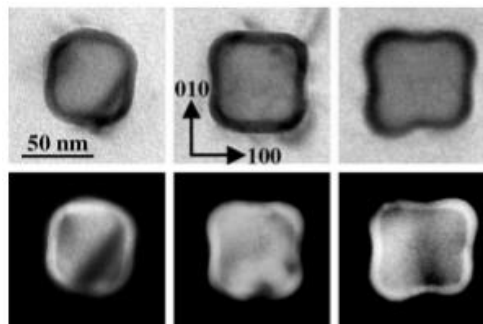
Технологија синтеза језгро-омотач честица, кроз реакције у чврстој фази (енг. solid-state reactions), је интензивно употребљавана за добијање материјала на бази Al-Sc-Zr легура (Forbord *et al.* 2004; Tolley *et al.* 2005), Al-Sc-Zr-Li легура (Radmilovic *et al.* 2008) и Al-Sc-Li легура (Radmilovic *et al.* 2011). Ове легуре се састоје од густо дистрибуираних дисперзоида (преципитата) који поседују језгро-омотач структуру. Zr и Sc формирају дисперзоиде са структуром језгро-омотач који инхибирају рекристализацију и губитак чврстоће током термичког третирања алуминијумских легура (Forbord *et al.* 2004). Хомогено дистрибуирани  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$  дисперзоиди у алуминијумској фази се добијају термичком преципитацијом из хомогене Al-Sc-Zr легуре (коју чини углавном Al са 0,08 % масених процената цирконија и 0,15 масених процената скандијум) (Forbord *et al.* 2004). Хомогена Al-Sc-Zr легура је термички третирана од собне температуре до 475 °C. Брзина загревања је била 50 °C/h, док је време задржавања на 475 °C износило 15 часова. Термичком преципитацијом (15 часова на 475 °C) добијају се густо и хомогено дистрибуирани  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$  дисперзоиди у Al матриксу (слика 2.6).

Средиште дисперзоида је богатије јонима скандијума, док су Zr јони углавном дистрибуирани на међуповршини између дисперзоида и матрикса. На основу овога се може рећи да се дисперзоид састоји од језгра пречника 5 nm, и омотача дебљине 8 nm. Састав језгра је углавном  $\text{AlSc}_3$ , док је у омотачу инкорпорирана већина Zr атома. Језгро богато Sc атомима указује да се у почетном стадијуму формирања, дисперзоид састоји само од Al и Sc пошто је брзина дифузије Sc у алуминијуму знатно већа од брзине дифузије Zr атома.

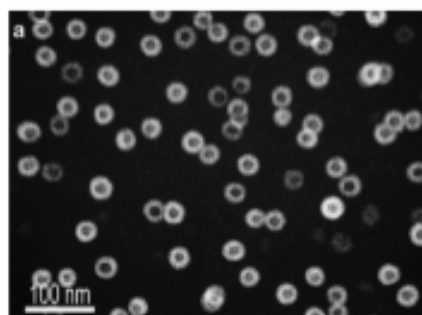
Термичка преципитација на 450 °C из Al-Sc-Zr легура у трајању од 11 часова, је такође испитивана од стране друге групе аутора (Tolley *et al.* 2005). Они су такође установили да се језгро добијених преципитата (дисперзоида) углавном састоји од  $\text{AlSc}_3$ , док је омотач богат Zr атомима (Слика 2.7).



**Слика 2.6** ТЕМ микрограф снимљен у тамном пољу приказује хомогено дистрибуиране  $Al_3(Sc,Zr)$  дисперзоиде у  $Al$  матриксу који су формиран термичком преципитацијом у трајању од 15 часова на  $475\text{ }^\circ\text{C}$  (Forbord et al. 2004).



**Слика 2.7** ТЕМ микрографи  $Al(Sc-Zr)$  преципитата. Горње три слике представљају микрографе снимљене у светлом пољу, док доње три слике представљају микрографе снимљене у тамном пољу (Tolley et al. 2005).



**Слика 2.8** ТЕМ микрограф снимљен у тамном пољу приказује језгро-омотач преципитате који су формиран термичком обрадом хомогене  $Al-Li-Sc-Zr$  легуре на  $450\text{ }^\circ\text{C}$  у трајању од 18 часова и на  $190\text{ }^\circ\text{C}$  у трајању од четири часа (Radmilovic et al. 2008).

Термичком преципитацијом у чврстој фази из хомогене  $Al-Li-Sc-Zr$  легуре добијају се монодисперзни језгро-омотач преципитати (Radmilovic et al. 2008) (Слика

2.8). Полазна легура је термички обрађивана у два ступња: 18 часова на 450 °C и четири часа на 190 °C. Резултат термичке обраде су језгро-омотач честице дијаметра од  $30,3 \pm 1,5$  nm, док је средњи дијаметар језгра  $14,0 \pm 0,7$  nm. Језгро је обogaћено са Sc и Li, док је омотач обogaћен са Li. На додирној површини између језгра и омотача је зона обogaћена са Zr. Језгра су формирана у првом ступњу обраде хомогене Al–Li–Sc–Zr легуре на 450 °C, док су омотач обogaћен са Li и међуслој обogaћен са Zr, формирану у току термичке обраде у трајању од четири часа на 190 °C.

### 2.3.3 Методе синтезе у течној фази

Методе синтезе језгро-омотач честица у течној фази могу се сврстати у пет група:

1. Хемијска депозиција на језгра
2. Хемијска депозиција на површину функционализованих језгара
3. Електростатичко везивање претходно образованих наночестица на језгра
4. Везивање претходно образованих наночестица на функционализована језгра
5. Микроемулзиони метод

#### 2.3.3.1 Метода хемијске депозиције на језгра

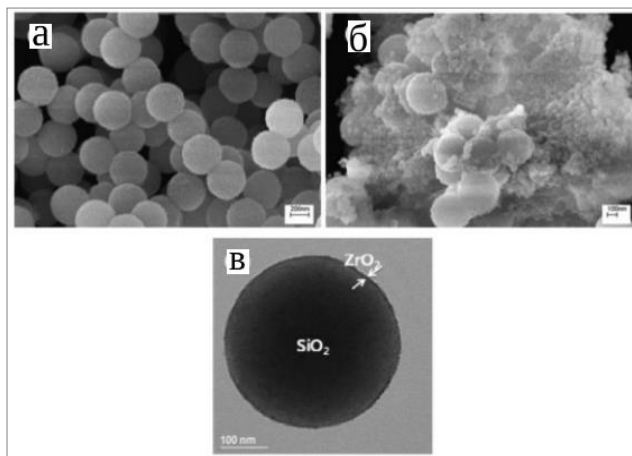
Метода хемијске депозиције (депозиционо-преципитациона метода) омогућава директно образовање аморфних или кристалних омотача око честица реакцијом преципитације честица из одговарајућих раствора соли или других прекурсора. Омотач може бити образован хетерогеном нуклеацијом наночестица на површини језгара или депозицијом хомогено нуклеисаних честица на површини језгара.

Силика омотачи се могу директно депоновати на површини магнетних честица јер површина оксида гвожђа има изражен афинитет према силики. Lu *et al.* су 2002. године објавили резултате о формирању силика омотача око суперпарамагнетних честица оксида гвожђа, кроз процес сол-гел хидролизе и кондезације тетраетил-ортосиликата (TEOS). Подешавањем концентрације додатог TEOS-а, дебљина силика омотача је контролисана у интервалу од ~2 nm до ~100 nm. Постоје примери у којима се силика омотачи директно образују на металним честицама као што су Ag честице (Hardikar & Matijević, 2000), Au честице (Liu *et al.* 2005) или фотокаталитички активне честице као што је TiO<sub>2</sub> (El-Toni, 2006). Силика омотачи се образују сол-гел процесом силика прекурсора (TEOS) у базној или киселој средини кроз низ ступњева: (1) хидролиза TEOS-а која је катализована са HCl или NH<sub>3</sub>, (2) кондезација Si(OH)<sub>4</sub> на језгрима и образовање

омотача, (3) кондезација  $\text{Si}(\text{OH})_4$  при чему се формирају слободни нанокластери, (4) депозиција слободних нанокластера на језгра и (5) агрегација слободних силика нанокластера у непожељне силика агрегате. Избором одговарајућих вредности процесних параметара неопходно је елиминисати пети ступањ у коме се формирају сепаратни силика агрегати.

Дебљину силика омотача могуће је контролисати избором одговарајућих вредности параметара за сол-гел процес као што су време реакције, концентрација амонијака или воде и концентрација TEOS-а. Установљено је да је најпогодније подешавати дебљину омотача кроз регулацију концентрације TEOS-а (Lu *et al.* 2002).

Osana & Gonyaley-Elife су 1999. године објавили резултате о формирању униформних омотача од Ni или Co једињења око силика честица. Ови омотачи су формиран преципитацијом из хомогених водених раствора Ni или Co-соли, у којима су дисперговане силика честице. У првом случају, силика честице су дисперговане у раствору који садржи  $\text{NiSO}_4$  и уреу, а затим је овај раствор загреван 5 h на  $85\text{ }^\circ\text{C}$ . У другом случају, силика честице су дисперговане у раствору Co(II) ацетата и додецил сулфата, након чега је раствор загреван 6 h на  $95\text{ }^\circ\text{C}$ . У оба случаја добијене су монодисперзне језгро-омотач честице са униформним омотачима.



**Слика 2.9** Морфологија  $\text{SiO}_2$ -језгро/ $\text{ZrO}_2$ -омотач честица синтетисаних при различитим условима сол-гел процеса. SEM микрограф језгро-омотач честица синтетисаних при концентрацији цирконијум бутоксида од  $0,02\text{ mol/l}$  (а) и  $0,14\text{ mol/l}$  (б); TEM микрограф језгро-омотач честица синтетисаних при концентрацији цирконијум бутоксида од  $0,02\text{ mol/l}$  (в) (Kim *et al.* 2009).

Kim *et al.* су 2009. године публиковали резултате о механизму депозиције  $\text{ZrO}_2$  наночестица на површини  $\text{SiO}_2$  честица. Цирконијум бутоксид је лагано додаван у раствор који садржи дисперговане силика честице при чему се одвија хидролиза и

кондезација алкоксида и формирање  $ZrO_2$  наночестица. Испитиван је утицај различитих концентрација цирконијум бутоксида и воде, као и температуре на формирање  $SiO_2$ -језгро/ $ZrO_2$ -омотач честица. Установљено је да се регулацијом брзине формирања  $ZrO_2$  наночестица може контролисати формирање омотача око силика честица. Ако је брзина формирања  $ZrO_2$  наночестица мања од брзине депозиције ових наночестица на површину силика језгара, долази до образовања монодисперзних  $SiO_2$ -језгро/ $ZrO_2$ -омотач честица са униформним омотачима (слика 2.9а и 2.9в). Међутим, ако је брзина формирања  $ZrO_2$  наночестица већа од брзине депозиције ових честица на површину силика језгара, долази до формирања сепаратних  $ZrO_2$  агрегата (слика 2.9б). Према томе, повећање концентрације цирконијум бутоксида и воде, као и температуре изнад неких критичних вредности резултује у добијању сепаратних  $ZrO_2$  агрегата.

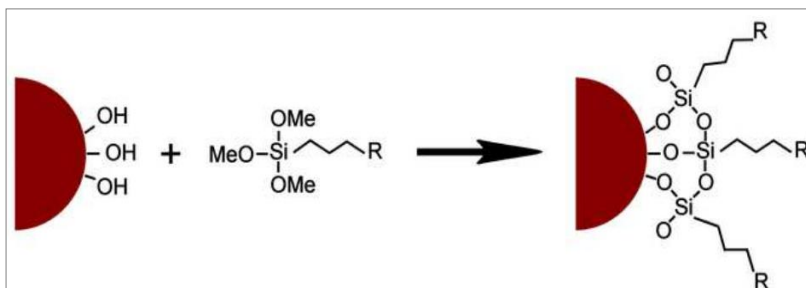
### 2.3.3.2 Хемијска депозиција на функционализована језгра

Директно образовање хомогених омотача хемијском депозицијом је често неоствариво због некомпатибилности површине језгра према честицама које би образовале омотач. Нека од својстава површине језгра која онемогућавају образовање омотача су: хидрофобност, неадекватно наелектрисање, одсуство адекватних група на површини језгра на која би се везивале структурне јединице које би изграђивале омотач, итд. У циљу превазилажења наведених недостатака, језгра се функционализују са одговарајућим агенсима. Осим што се омогућава стварање хомогених омотача, функционализација језгара са одговарајућим агенсима омогућава добијање одговарајуће структуре омотача као што су порозност и дебљина омотача.

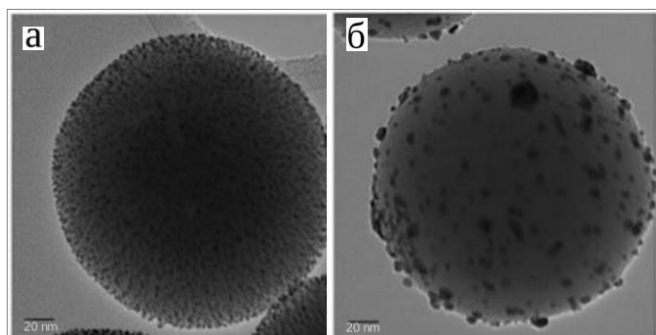
### Функционализација са органосиланима

Површина силика честица је хидрофилна јер садржи силанол групе. Преко ових група је могуће остваривати функционализацију површине ових честица. Функционализација површине силика честица са органским функционалним групама обично се обавља постсинтетичком функционализацијом са силанским агенсима у воденим (Wu *et al.* 2006) или неводеним растварачима (Li *et al.* 2013). Функционализација у неводеним органским растварачима је подеснија јер се избегава неконтролисана хидролиза органосилана. У овом случају хидролиза се обавља на површини хидрофилних силика честица на којима постоји танак слој молекулски везане воде. Органски силански агенси су молекулске структуре  $(R-Si(OMe)_3)$ , где је R

одговарајућа функционална група, док Me представља  $\text{CH}_3$  или  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  групе везане преко кисеоника за атом силицијума. У присуству воде, Me-O веза на силанском агенсу хидролизује и долази до везивања функционализирајућег агенса на површину силика честица кроз силоксан везу (слика 2.10) (Piao *et al.* 2008).



Слика 2.10 Шема функционализације силика честица са органосиланима (Srdić *et al.* 2013).



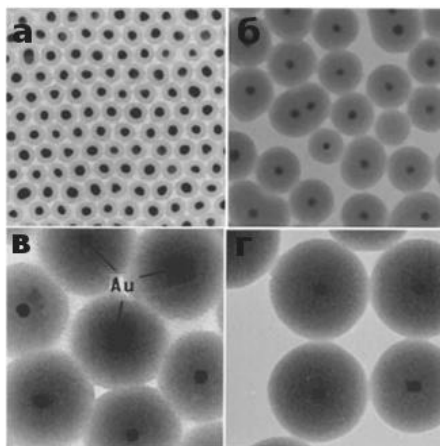
Слика 2.11 TEM микрограф језгро-омотач честица добијених депозицијом  $\text{Au}(\text{OH})_3$  наночестица на површину APTES-функционализованих силика честица (a) и нефункционализованих силика честица (б) (Kah *et al.* 2008).

Функционализацијом силика честица са 3-аминопропил-триетоксисиланом (APTES) (Kah *et al.* 2008) или 3-аминопропил-триметоксисиланом (APTMS) (Matsumoto *et al.* 2002, Li *et al.* 2013), добијају се силика честице које имају већу вредност изоелектричне тачке у односу на нефункционализоване силика честице. У том случају могуће је обавити електростатичко везивање појединих функционалних наночестица на површину функционализованих силика честица, уз формирање хомогеног омотача.

На сликама 2.11a и 2.11б јасно се уочава утицај APTES функционализације силика честица на депозицију  $\text{Au}(\text{OH})_3$  наночестица на површину силика језгро честица. Депозицијом на функционализована силика језгра (слика 2.11a),  $\text{Au}(\text{OH})_3$  честице се равномерно дистрибуирају по површини силика честица уз веома мало интерчестично растојање. Депозицијом  $\text{Au}(\text{OH})_3$  наночестица на површини нефункционализованих

силика језгро честица (слика 2.11б), на површини се образују неуниформни  $\text{Au}(\text{OH})_3$  агрегати, уз мали степен покривености силика језгра (Kah *et al.* 2008).

Liz-Marzan *et al.* су 1996. године објавили резултате о образовању силика омотача око  $\text{Au}$  наночестица.  $\text{Au}$  наночестице су функционализовали употребом 3-аминопропилтриметоксисилан (APTMS). Хидролизован АPTMS се везао на површину  $\text{Au}$  наночестица преко своје амино групе, док су му силанол групе усмерене ка раствору. Функционализоване  $\text{Au}$  наночестице се диспергују у раствору натријум силиката при чему се на слободне силанол групе дистрибуиране на површини  $\text{Au}$  наночестица везују силикатне групе преко својих силанол група. Полимеризацијом силикатних група на површини  $\text{Au}$  наночестица, формира се танак и хомоген силика слој. Даље образовање омотача је настављено кроз стандардни Штоберов метод, при чему се контролисањем количине доданог TEOS-а добијају силика омотачи различитих дебљина (слика 2.12).

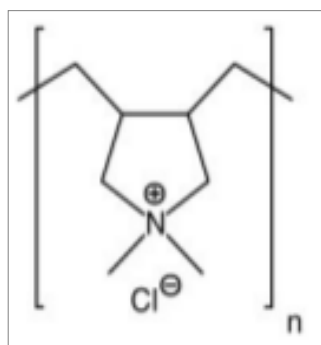


**Слика 2.12** TEM микрографи  $\text{Au}$ -језгро/ $\text{SiO}_2$ -омотач честица. Дебљине омотача су 10 nm (a), 23 nm (б), 58 nm (в), 83 nm (г) (Liz-Marzan *et al.* 1996).

### Хемијска депозиција на честице функционализоване слојем полеелектролита

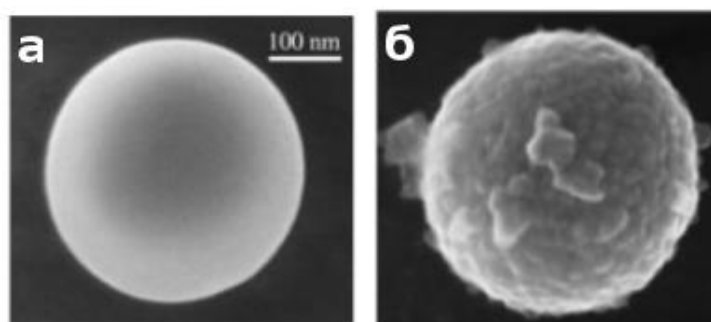
Да би се обавила електростатичка хемијска депозиција наночестица на површини језгара, језгра се функционализују слојевима катјонских и анјонских полиелектролита. Наношење слојева полиелектролита на површини језгро-честица обично се обавља методом „слој по слој“. Предност полиелектролита у односу на друге функционализирајуће агенсе јесте интезивна промена наелектрисања површине честица које остаје непромењено у широком интервалу рН вредности. Тако је испитивана депозиција наночестица кобалта на површини силика честица на које је нанет филм полиелектролита (Salgueiriño-Maceira *et al.* 2005). Наночестице кобалта су *in situ* синтетисане у присуству модификованих силика честица. Методом слој по слој, прво се

на силика језгра сукцесивно наноси слој полиелектролита који се привлачним електростатичким силама адсорбују на површину силика језгра (Salgueiriño-Maceira *et al.* 2005; Wang & Caruso, 2005). На површини негативно наелектрисаних силика језгра прво се адсорбује катјонски полиелектролит поли(диалилдиметиламонијум хлорид) (PDDA), чинећи површину силика честица позитивно наелектрисаним (Wang & Caruso, 2005; Caruso *et al.* 1999). Након тога се наноси ањонски полиелектролит, поли(натријум 4-стиренсулфонат), услед чега површина силика честица постаје негативно наелектрисана. Затим се на спољашњи слој негативног полиелектролита, адсорбује трећи слој катјонског полиелектролита (PDDA). Структурна формула PDDA полиелектролита је приказана на слици 2.13.



Слика 2.13. Структурна формула PDDA макромолекула (Bauer *et al.* 1998).

Трослојни полиелектролитни филм образован на површини силика честица, обезбеђује униформно позитивно наелектрисану површину која омогућава електростатичко депоновање  $\text{Co}$  наночестица и формирање униформног и хомогеног омотача (слика 2.14)



Слика 2.14 SEM микрографи силика језгра (а) и силика језгра обложеним  $\text{Co}$  слојем (б) (Salgueiriño-Maceira *et al.* 2005).



## Функционализација језгара са површински активним супстанцама

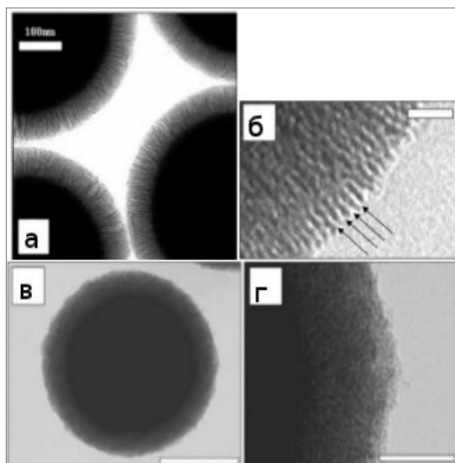
Силика омотачи се могу образовати хидролизом и конdezацијом TEOS-а око мицела површински активних супстанци које су формиране агрегацијом на површини језгро честица. Језгра могу бити од различитог материјала као што је силика (Yoon *et al.* 2007; Kim *et al.* 2008; Allouche *et al.* 2010; Allouche *et al.* 2011; Jeong *et al.* 2011), полимер (Zhu & Shi, 2007; Lee *et al.* 2007; Blas *et al.* 2008; Mei *et al.* 2012), зеолит (Peng *et al.* 2012) или од магнетног материјала (Rosenholm *et al.* 2011). Применом мицела постижу се два ефекта:

1. добијају се хомогени омотачи;
2. применом одговарајућих површински активних супстанци може се регулисати порозност силика омотача, с тим да се након образовања омотача површински активне супстанце одстрањују калцинацијом или екстракцијом.

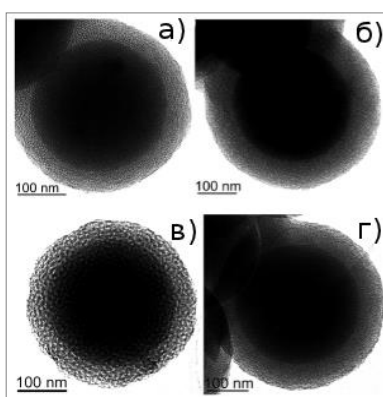
У случају примене катјонских површински активних супстанци као што су кватернарна амонијачна једињења (нпр. цетил-триметиламонијум бромид -  $C_n$ TAB), агрегација ових једињења на површини језгра се одвија при базним условима, јер су при тим условима језгра негативно наелектрисана, тј., позитивно наелектрисане површински активне супстанце везују се на негативно наелектрисану површину језгро честица. Такође се мезопорозни силика омотачи могу образовати применом нејонских површински активних супстанци. Нејонске површински активне материје агрегирају при оним рН вредностима на којима су језгра ненаелектрисана. Формирање мезопорозног омотача са уређеном структуром пора (енг. ordered mesopores), где су поре усмерене нормално на површину силика језгра, остварује се применом катјонске површински активне супстанце цетил-триметиламониум бромида ( $C_n$ TAB) (Yoon *et al.* 2007; Allouche *et al.* 2010). Такође се могу синтетисати и мезопорозни омотачи са неуређеном структуром пора (енг. disordered mesoporous shell) (Yoon *et al.* 2007; Kim *et al.* 2008). Формирања мезопорозног омотача са уређеном структуром пора се постиже тако што се прво обавља агрегација површински активних супстанци на површини језгро честица, а након тога се обавља хидролиза и конdezација TEOS-а на површини модификованих силика језго честица. Формирање мезопорозног омотача са неуређеном структуром пора, обавља се на тај начин да се агрегација површински активних супстанци и хидролиза и конdezација TEOS-а обављају истовремено на површини силика језгро честица.

На слици 2.15 су приказани ТЕМ микрографи силика омотача на силика језгрима који су синтетисани применом октадецил-триметиламонијум бромида ( $C_{18}$ TAB) (Yoon *et*

*al.* 2007). На сликама 2.15а и 2.15б приказани су омотачи са уређеном структуром пора, при чему су поре усмерене нормално на површину силика језгра. С друге стране, на сликама 2.15в и 2.15г приказани су омотачи са неуређеном структуром пора.



**Слика 2.15** ТЕМ микрографи силика-језгро/силика-омотач честица, где су омотачи синтетисани применом  $C_{18}$ -ТАВ површински активне супстанце. (а, б) омотачи са уређеном структуром мезопора (SCOMS); (в, з) омотачи са неуређеном структуром пора мезопора (SCDMS) (Yoon *et al.* 2007).



**Слика 2.16** ТЕМ микрографи силика-језгро/силика-омотач честица. Омотачи су синтетисани употребом јонских површински активних материја: (а) Brij® 97; (б), Triton® X-100, (в) Pluronic® F-127; (з) Tween 20 (Allouche *et al.* 2011).

На слици 2.16 приказани су ТЕМ микрографи силика-језгро/силика-омотач честица са мезопорозним омотачима. Синтеза мезопорозних омотача је обављена употребом нејонских површински активних супстанци, у које спадају Brij® 97 ( $C_{18}EO_{10}$ ), Triton® X-100 ( $C_{14}EO_{10}$ ), Pluronic® F127 ( $EO_{100}-PO_{65}-EO_{100}$ ) и Tween® 20 ( $C_{12}EO_{20}$ ) (Allouche *et al.* 2011). У овом случају, нејонски сурфактанти се везују за површину силика језгро честица на  $pH = 3$ . Затим је додан TEOS чија је кондензација активирана са NaF (4 mol %

у односу на TEOS). Сурфактанти су одстрањени екстракцијом, дисперговањем честица у етанол/HCl раствору.

У табели 2.1 приказане су вредности димензија пора у силика омотачу добијене применом одговарајућих агенаса за формирање пора.

**Табела 2.1** Димензије пора у силика омотачу добијене применом одговарајућих агенаса за формирање пора

Агенс за формирање пора	C16-TAB	Brij <sup>®</sup> 97 (C <sub>18</sub> EO <sub>10</sub> )	Triton <sup>®</sup> X-100 (C <sub>18</sub> EO <sub>10</sub> )	Pluronic <sup>®</sup> F127 (EO100-PO65-EO100)	Tween 20 (C <sub>12</sub> EO <sub>20</sub> )
Димензија пора [nm]	2,4	2,8	2,4	5,8	2,5

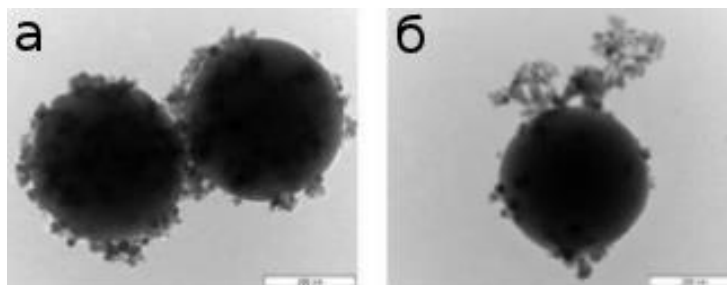
### 2.3.3.3 Електростатичко везивање претходно образованих наночестица на нефункционализована језгра

У претходно описаним методама, честице које формирају омотач су *in situ* синтетисане, тј., формирају се у присуству језгро честица. Међутим, честице које образују омотач могу се синтетисати у посебном реакционом суду, а затим се доводе у контакт са језгро честицама. Да би се образовали омотачи на нефункционализованим језгро честицама, неопходно је да постоје привлачне електростатичке силе између честица језгра и честица омотача, тј., неопходно је да површине ових честица буду супротно наелектрисане. Наелектрисање честица у воденим растворим зависи од рН вредности. Подешањем рН на вредност при којој су језгро честице и честице које обрзују омотач супротно наелектрисане, омогућава електростатичко депоновање честица на површину језгро честица.

Пример електростатичког повезивања супротно наелектрисаних честица језгра и честица које образују омотач јесте адсорпција кобалт-ферит честица на површини силика језгра (Claesson & Philipse, 2005) (слика 2.17) и адсорпција никл честица на површини силика језгара (Libor & Zhang, 2009).

Claesson & Philipse (2005) су истраживали формирање магнетног омотача на површини силика језгро честица синтетисаних Штоберовим методом, мешањем дисперзија претходно синтетисаних наночестица кобалт ферита (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) или магемита ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) са силика честицама, при рН вредностима на којима постоје привлачне електростатичке силе између силика језгара и феритних наночестица. За кобалт ферит максимална адсорпција је у интервалу рН = 4.0-4.3, док је за магемит од 3 до 4. На слици

2.17, приказани су ТЕМ микрографи честица које су добијене електростатичком адсорпцијом кобалт ферита на силика честице при  $\text{pH} = 4$  и  $\text{pH} = 4,5$  (Claesson & Philipse, 2005).



**Слика 2.17** ТЕМ микрограф језгро-омотач честица које су образоване електростатичком адсорпцијом  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  честица на  $\text{SiO}_2$  честице при  $\text{pH} = 4$  (а) и  $\text{pH} = 4,5$  (б) (Claesson & Philipse, 2005).

#### 2.3.3.4 Електростатичко везивање претходно образованих наночестица на функционализована језгра

У многим случајевима директно повезивање наночестица на површини језгро честица се тешко остварује услед више фактора: истоимено наелектрисање честица језгра и омотача, некомпатибилност површинских група језгра са површином наночестица омотача, итд. Овај проблем се може превазићи функционализацијом језгро честица. Постоје два начина везивања наночестица омотача на површину језгро честица:

1. електростатичке интеракције и
2. хемијска координација.

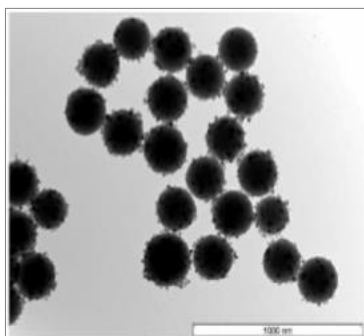
#### Формирање омотача електростатичким интеракцијама

Функционализација језгро честица може омогућити повезивање наночестица за површину ових честица захваљујући привлачним електростатичким силама између језгра и наночестица омотача.

Пример ове методе је електростатичко везивање  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночестица за површину функционализованих честица полистирена (Caruso *et al.* 2001). Површина сферних честица полистирена (дијаметра  $\sim 600$  nm) је функционализована слојевима полимера који су нанети методом слој по слој у следећем редоследу: катјонски поли(диалилдиметиламониум хлоридом) (PDDA) + анјонски поли(натријум 4-стиренсулфонат) (PSS) + катјонски поли(диалилдиметиламониум хлоридом) (PDDA) полиелектролит. Пошто спољни слој чини PDDA,  $\zeta$ -потенцијал функционализованих

полистиренских честица износио је +50 mV на рН = 6. У дисперзију функционализованих полистиренских честица додају се наночестице магнетита дијаметра ~ 10 nm и  $\zeta$ -потенцијала од -30 mV. Честице магнетита се електростатички адсорбују на површини функционализованих полистиренских честица. Затим се на слој магнетита наноси трослојни омотач полимера (PDDA + PSS + PDDA) и наредни слој магнетита.

Образовање омотача може се одвијати кроз више различитих механизма. На пример, мешањем раствора који садрже АPTES-функционализоване силика честице и раствора који садржи колоидне честице злата (димензија 1 - 2 nm), колоидне честице злата се преко амино групе везују за површину силика честица (Oldenburg *et al.* 1998). Слична процедура је обављена и са PDDA-функционализованим честицама где се претходно синтетисане Au наночестице електростатички адсорбују на површини ових честица (Ashayer *et al.* 2008). Међутим, да би иницирали даљи раст адсорбованих честица и формирање омотача, добијене језгро-омотач наноструктуре су изложене раствору ауруинских соли и одговарајућег редукционог средства. Наночестице злата хемијски везане за површину силика честица представљају нуклеациона места за редукцију злата. Резултат целокупног процеса је образовање хомогеног омотача.



**Слика 2.18** ТЕМ микрограф језгро-омотач честица које су образоване хемијском координацијом  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  честица на  $\text{SiO}_2$  језгра (Claesson & Philippe, 2005).

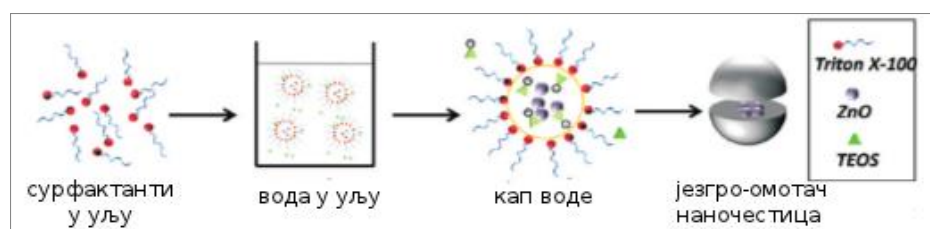
### Везивање хемијском координацијом

Развијен је и поступак формирања језгро-омотач честица функционализацијом језгара функционалним групама преко којих се хемијском везом везују наночестице. Claesson и Philippe (Claesson & Philippe, 2005) су функционализовали силика честице са 3-меркаптопропил(триметокси) силаном (MPTMS). Метокси групе MPTMS-а су прво хидролизовале у присуству амонијака, након чега су се формирали олигомери који су се потом реакцијом кондензације повезали за силанал групе површине силика честица. На

тај начин површина силика честица је функционализована са тиол групама са којима се потом магнетне честице иреверзибилно везују. Тако се формира монослој магнетних честица око силика честица (слика 2.18).

### 2.3.3.5 Микроемулзиона метода

Посебан метод синтезе језгро-омотач честица из течне фазе јесте микроемулзиони метод. Микроемулзиони систем се образује интензивним мешањем поларног растварача и површински активних супстанци са неполарним растварачем који се налази у вишку. На овај начин се образује реверзни микроемулзиони систем који се састоји од реверзних мицела диспергованих у неполарном медијуму. Неполарни део мицела је усмерен ка неполарном медијуму, а поларни ка поларном медијуму који је смештен у средишту мицеле. Ако се водени раствор одређених наночестица и амонијака дода у реверзни микроемулзиони систем, тада се ове супстанце пошто су поларне расподеле у средишту мицеле. Додавањем TEOS-а у систем, одвија се хидролиза овог прекурсора у средишту мицеле, при чему се наночестице инкапсулирају у формираним силика сферама. На слици 2.19, приказана је шема механизма образовања ZnO-језгро/SiO<sub>2</sub>-омотач композитних наночестица преко реверзног микроемулзионог метода (Wang *et al.* 2010).



**Слика 2.19** Шема механизма формирања ZnO-језгро/SiO<sub>2</sub>-омотач композитних наночестица преко реверзног микроемулзионог метода (Wang *et al.* 2010).

Реверзни микроемулзиони метод је нарочито погодан за образовање језгро-омотач честица са бифункционалним језгром, тј., са језгром састављеним од две врсте наночестица. У овом случају обе врсте наночестица су у поларном средишту мицеле, па се зато иницирањем хидролизе и кондензације TEOS-а образује силика сфера која обухвата обе наночестице. На пример, He *et al.* су микроемулзионом методом синтетисали језгро-омотач честице где језгро чине CdTe полупроводни нанокристали и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> магнетне наночестице (He *et al.* 2007). Језгра су пресвучена силика омотачима и

добијени нанокompозити истовремено поседују флуоресцирајуће и магнетне карактеристике.

## 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Експериментални рад у овој докторској дисертацији је подељен на два дела. У оквиру првог дела, испитивања су оријентисана на проучавање процесних параметара синтезе силика ( $\text{SiO}_2$ ) честица из тетраетил-ортосиликата (TEOS) са циљем да се пронађу оптимални услови за добијање честица типа језгро-омотач. У другом делу истраживања на изабраном типу силика честица наносени су различити омотачи ради добијања различитих типова честица са језгро-омотач структуром:

- силика омотач на силика језгру,
- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  омотач на силика језгру,
- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  омотач на силика језгру,
- $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  омотач на силика језгру и
- двослојни силика/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  омотач на силика језгру.

### 3.1 Синтеза силика честица

#### 3.1.1 Синтеза силика честица из тетраетил-ортосиликата

Силика честице добијене су хидролизом и кондензацијом тетраетил-ортосиликата (TEOS) при базним условима (Stöber *et al.* 1968), тзв. сол-гел методом. Амонијак (25 мас. %, Merck, Немачка), безводни етанол (Merck, Немачка) и дејонизована вода су помешани у реакционом суду у који је затим, уз интензивно мешање, додан TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , Fluka, Швајцарска). Од тог момента мерен је почетак реакције. Експериментални услови синтеза узорака силика честица су наведени у Табели 3.1. Убрзо након додавања алкоксида у контакт са смешом амонијака, алкохола и воде, дошло је до замућења бистрог раствора, што је указало на формирање примарних честица силике. Након завршених реакција, формиране силика честице су одвојене од течне фазе центрифугирањем на ултрацентрифуги (Eppendorf, Немачка) при  $13875 \times g$ , са задршком од 1 min, а затим су исталожене честице испране дестилованом водом. Процеси



испирања дестилованом водом и центрифугирања су поновљени док рН вредност супернатанта након центрифугирања није била у интервалу 7 - 8.

**Табела 3.1** *Ознака узорака и услови синтезе силика честица добијених из TEOS-а*

Ознака узорка	TEOS [mol/l]	NH <sub>4</sub> OH/TEOS [mol/mol]	H <sub>2</sub> O/TEOS [mol/mol]	Температура [°C]	Време реакције [h]
C4-2	0,5	4	40	25	1
C4-4	0,25	4	40	25	1
C3-4	0,25	3	40	25	1
C2-4	0,25	2	40	25	1
C1-4	0,25	1	40	25	1
C1-4-10	0,25	1	40	25	10

За добијање честица типа језгро-омотач употребљен је силика прах C2-4. Међутим, поред C2-4 силика честица у раду су коришћене и функционализоване C2-4 силика честице, добијене применом 3-аминопропилтриетокси-силана (APTES) или поли(диалилдиметиламонијум хлорид) (PDDA). Једноставности ради у дисертацији за различите типове језгра коришћене су ознаке дате у Табели 3.2.

**Табела 3.2** *Ознака различитих типова силика језгара коришћених за синтезу честица типа језгро-омотач*

Типови језгра	Ознака
Нефункционализована силика (узорак C2-4)	C
APTES-функционализована силика	C <sub>A</sub>
PDDA-функционализована силика	C <sub>P</sub>

### 3.1.2 Функционализација силика честица

Циљ примене функционализованих силика језгара је омогућавање ефикасније електростатичке депозиције силика или феритних наночестица на површину силика језгара. Извршена је постсинтетичка функционализација силика језгара употребом два функционализирајућа агенса: 3-аминопропилтриетокси-силан (APTES) (HiMedia, Индија) и поли(диалилдиметиламонијум хлорид) (PDDA) (Sigma-Aldrich, Сједињене Америчке Државе).

APTES-функционализована силика језгра (узорак C<sub>A</sub>) су синтетисана дисперговањем силика честица (1,2 g) у анхидрованом ацетону (70 ml) у који је претходно додан 1 ml APTES. Дисперзија је интензивно мешана у трајању од 24 h на собној температури. Након тога, честице су одвојене центрифугирањем и сукцесивно

испране анхидридованим ацетоном, а затим су сушене на 80 °C да би се одстранио вишак ацетона.

PDDA-функционализоване силика честице (узорак  $C_P$ ) су припремљене дисперговањем силика језгара (0,6 g) у 60 ml воденог раствора PDDA (концентрације 6 mg/ml) који садржи 0,1 M NaCl. Добијена суспензија је мешана 20 минута на 70 °C, након чега су функционализоване честице одвојене центрифугирањем, испране дестилованом водом и на крају су сушене на 80 °C.

## 3.2 Синтеза честица типа језгро-омотач

### 3.2.1 Синтеза силика омотача на силика честицама

Силика честице синтетисане из TEOS (узорак  $C2-4$ ) су употребљене као језгра на која се депонују силика наночестице формиране неутрализацијом јако базног раствора натријум-силиката, чиме се око честица језгара образује силика омотач. Силика честице су дисперговане у раствору јако базног натријум-силиката (Фабрика Алуминијума, Зворник, Република Српска),  $SiO_2/Na_2O$ , молског односа  $M = 3,5 \text{ mol/mol}$  и концентрације  $SiO_2$   $C_{SiO_2} = 55 \text{ g/l}$ . Коришћена су два масена односа ( $MO$ ) између честица силика језгара и силике из раствора натријум-силиката (Табела 3.3):  $MO = 1/4$  (узорци  $CS-1/4$ ,  $C_A S-1/4$  и  $C_P S-1/4$ ) и  $MO = 1/1$  (узорци  $C_A S-1$ ,  $C_A S-1_a$  и  $C_A S-1_b$ ). Сумпорна киселина (1 mol/l) је лагано додавана уз мешање раствора натријум-силиката који је садржао дисперговане силика честице на температури од 70°C. pH вредност раствора се смањивала од почетне pH = 12 до крајње вредности pH = 9. Смањење pH вредности је узроковало генерисање силика наночестица. Један део тих честица се депонује на површини силика језгара формирајући омотач, док други део остаје у раствору. Време

**Табела 3.3** Ознаке узорака и услови синтезе  $SiO_2$ -језгро/ $SiO_2$ -омотач честица

Узорак	Тип језгра	Концентрација $SiO_2$ [g/l]*	$SiO_2/Na_2O$ [mol/mol] <sup>#</sup>	$(SiO_2)_f/(SiO_2)_o$ [g/g]**	Температура [°C]	Време реакције [min]
$CS-1/4$	$C$	55	3,5	1/4	70	6
$C_A S-1/4$	$C_A$	55	3,5	1/4	70	6
$C_P S-1/4$	$C_P$	55	3,5	1/4	70	6
$C_A S-1$	$C_A$	55	3,5	1	70	6
$C_A S-1_a$	$C_A$	55	3,5	1	70	7
$C_A S-1_b$	$C_A$	55	3,5	1	70	7.5

\*Концентрација  $SiO_2$  у раствору натријум-силиката

<sup>#</sup>  $SiO_2/Na_2O$  је молски однос  $SiO_2$  према  $Na_2O$  у раствору натријум-силиката

\*\*  $(SiO_2)_f/(SiO_2)_o$  је однос масе  $SiO_2$  коришћених за синтезу језгра и омотача

реакције за формирања узорака  $CS-1/4$ ,  $CAS-1/4$ ,  $CPs-1/4$  и  $CAS-1$  је износило 6 минута, а за узорак  $CAS-I_a$  и  $CAS-I_b$  7 min и 7,5 min. Након завршетка реакција, добијене честице су центрифугирањем одвојене од течне фазе, испране дестилованом водом и након тога сушене на 120 °C.

### 3.2.2 Синтеза феритног омотача на силика честицама

#### 3.2.2.1 Синтеза $Fe_3O_4$ омотача на силика честицама

Магнетит ( $Fe_3O_4$ ) је синтетисан преципитацијом јона гвожђа из  $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$  (Merck, Немачка) прекурсора. Прекурсор је растворен у дејонизованој води уз мешање и загревање 15 минута на температури од 80 °C. Врућ раствор  $Fe^{3+}$  јона је лагано додаван у реакциони суд који је садржао дисперзију силика честица у воденом раствору пуфера на ~ 75 °C и уз константно мешање. За синтезе  $SiO_2$ -језгро/ $Fe_3O_4$ -омотач честица употребљена су нефункционализована силика језгра. Након додатка последње количине нитратних јона, реакција је настављена и у наредних 10 минута. Да би се одредио утицај реакционих услова на формирање честица са структуром изграђеној од силика језгра и феритног омотача, коришћени су пуферски системи различитих рН вредности (0,25 М Na-ацетатни пуфер рН = 4 и рН = 5,4; 0,25 М фосфатни пуфер рН = 7 и различити силика/ферит масени односи ( $MO = 1, 2, 3, 4, 6, \text{ и } 10$ ). Резултујући прахови, издвојени центрифугирањем, неколико пута су испрани дестилованом водом. Потом су један дан сушени на 120 °C. У Табели 3.4, приказане су вредности реакционих услова и ознаке добијених узорака.

**Табела 3.4** Ознаке узорака и услови синтезе на формирање магнетит омотача на силика језгрима

Ознака узорка	Тип језгра	$(SiO_2)_o / (Fe_3O_4)_o$ [g/g]*	рН	Удео цитратних јона**
<i>CF1<sub>5,4</sub></i>	<i>C</i>	1	5,4	0
<i>CF2<sub>5,4</sub></i>	<i>C</i>	2	5,4	0
<i>CF3<sub>5,4</sub></i>	<i>C</i>	3	5,4	0
<i>CF4<sub>5,4</sub></i>	<i>C</i>	4	5,4	0
<i>CF6<sub>5,4</sub></i>	<i>C</i>	6	5,4	0
<i>CF10<sub>5,4</sub></i>	<i>C</i>	10	5,4	0
<i>CF2<sub>7</sub></i>	<i>C</i>	2	7	0

\*  $(SiO_2)_o / (Fe_3O_4)_o$  је однос маса  $SiO_2$  и  $Fe_3O_4$  коришћених у синтези

\*\* Удео цитратних јона је изражен молским односом Na-цитрата и  $Fe^{3+}$

### 3.2.2.2 Синтеза $ZnFe_2O_4$ омотача на силика честицама

Цинк-ферит ( $ZnFe_2O_4$ ) је синтетисан копреципитацијом из нитратних раствора јона гвожђа и цинка. Прекурсор  $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$  (Merck, Немачка) и  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$  (Merck, Немачка) су растворени у дејонизованој води у количини која обезбеђују да је моларни однос  $n(Zn^{2+})/n(Fe^{3+}) = 0,5$ . У неким случајевима, раствору прекурсора су додате и одређене количине цитратних јона које спречавају самоагрегацију феритних наночестица у току процеса копреципитације. Раствор прекурсора је загреван уз мешање 15 минута на температури од 80 °C, а затим лагано укапан у реакциони суд који је садржао дисперзију силика честица у воденом раствору пуфера на температури ~ 75 °C уз интензивно мешање. Након додатка последње количине нитратних јона, реакција је настављена и у наредних 10 минута. Испитивани су различити утицаји на формирање цинк-ферит омотача као што су рН вредност реакције, функционализација површине силика честица и присуство цитратних јона у току реакције. У Табели 3.5 дате се вредности реакционих параметара у току процеса.

**Табела 3.5** Ознаке узорака и услови синтезе на формирање цинк-ферит омотача на силика језгрима

Ознака узорка	Тип језгра	$(SiO_2)_y/(ZnFe_2O_4)_o$ [g/g]*	pH	Удео цитратних јона**
<i>CZ2<sub>5,4</sub></i>	<i>C</i>	2	5,4	0
<i>C<sub>A</sub>Z2<sub>7</sub></i>	<i>C<sub>A</sub></i>	2	7	0
<i>CZ2<sub>10-c</sub></i>	<i>C</i>	2	10	1
<i>C<sub>A</sub>Z2<sub>7-c</sub></i>	<i>C<sub>A</sub></i>	2	7	1
<i>C<sub>P</sub>Z2<sub>10-c</sub></i>	<i>C<sub>P</sub></i>	2	10	1

\*  $(SiO_2)_y/(ZnFe_2O_4)_o$  је однос маса  $SiO_2$  и  $ZnFe_2O_4$  коришћених у синтези

\*\* Удео цитратних јона је изражен молским односом Na-цитрата и  $Zn^{2+}+Fe^{3+}$

### 3.2.2.3 Синтеза $NiFe_2O_4$ омотача на силика честицама

Никл-ферит ( $NiFe_2O_4$ ) је синтетисан копреципитацијом из нитратних раствора јона гвожђа и никла. Процедура синтезе честица је слична претходно описаној процедури формирања  $ZnFe_2O_4$  омотача. Прекурсор  $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$  (Merck, Немачка) и  $Ni(NO_3)_2 \times 6H_2O$  (Merck, Немачка) су растворени у дејонизованој води у количини која обезбеђују да је моларни однос  $n(Ni^{2+})/n(Fe^{3+}) = 0,5$ . У неким случајевима, да би се спречила самоагрегација феритних наночестица, растворима прекурсора су додате и одређене количине цитратних јона. Раствор прекурсора је загреван уз мешање 15 минута на температури од 80 °C, а затим лагано укапан у реакциони суд који је садржао

дисперзију силика честица у воденом раствору пуфера на температури  $\sim 75$  °C уз интензивно мешање. Као пуфери су употребљени 0,25 М Na-ацетатни пуфер (pH = 5,4), 0,25 М фосфатни пуфер (pH = 7), и 0,25 М Na-хидроген карбонатни пуфер (pH = 10). Након додатка последње количине нитратних јона, реакција је настављена и наредних 10 минута. На формирање никл-ферит омотача испитан је ефекат pH вредности раствора, масеног односа силика/ферит, присуства цитраних јона и функционализације површине. У Табели 3.6, дате се вредности реакционих параметара у току процеса формирања NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> омотача на нефункционализованим, APTES-функционализованим и PDDA-функционализованим силика честицама, као и преглед ознака добијених узорка.

**Табела 3.6** Ознаке узорка и услови синтезе никл-ферит омотача на силика језгрима

Ознака узорка	Тип језгра	(SiO <sub>2</sub> ) <sub>f</sub> /(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>o</sub> [g/g]*	pH	Удео цитратних јона**
CN <sub>4</sub> <sub>5.4</sub>	C	4	5,4	0
CN <sub>4</sub> <sub>7</sub>	C	4	7	0
C <sub>p</sub> N <sub>4</sub> <sub>10</sub>	C <sub>p</sub>	4	10	0
C <sub>A</sub> N <sub>4</sub> <sub>7</sub>	C <sub>A</sub>	4	7	0
C <sub>A</sub> N <sub>2</sub> <sub>7-c</sub>	C <sub>A</sub>	2	7	1
C <sub>p</sub> N <sub>2</sub> <sub>7-c</sub>	C <sub>p</sub>	2	7	1
C <sub>p</sub> N <sub>4</sub> <sub>10-c</sub>	C <sub>p</sub>	4	10	1

\* (SiO<sub>2</sub>)<sub>f</sub>/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>o</sub> је однос маса SiO<sub>2</sub> и NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> коришћених у синтези

\*\* Удео цитратних јона је изражен молским односом Na-цитрата и Ni<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup>

**Табела 3.7** Ознаке узорка и услови синтезе силика честица са два омотача (магнетит и силика омотачи)

Узорак	Тип језгра	Концентрација SiO <sub>2</sub> [g/l] *	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O [mol/mol] <sup>#</sup>	(CF) <sub>f</sub> /(SiO <sub>2</sub> ) <sub>o</sub> [g/g]**	Температура [°C]	Време реакције [min]
CF3S-1/4	CF3 <sub>5.4</sub>	55	2,8	1/4	70	6

\* Концентрација SiO<sub>2</sub> у раствору натријум-силиката

<sup>#</sup> SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O је молски однос SiO<sub>2</sub> према Na<sub>2</sub>O у раствору натријум-силиката

\*\* (CF)<sub>f</sub>/(SiO<sub>2</sub>)<sub>o</sub> је однос маса CF3<sub>5.4</sub> честице и SiO<sub>2</sub> коришћених у синтези

### 3.2.3 Синтеза честица са два омотача

Честице SiO<sub>2</sub>-језгро/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-омотач (узорак CF3<sub>5.4</sub>) су употребљене као језгра око којих је образован силика омотач. Синтетисане језгро-омотач честице су функционализоване са PDDA на начин описан у поглављу 3.1.2. Затим су дисперговане у високо базном раствору натријум-силиката ( $M = 2,8$ ,  $C_{SiO_2} = 55$  g/l). Дисперзија је потом загрејана на 70 °C, а затим је у њу континуално додавана 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у трајању 6 минута,

након чега је реакција прекинута. Потом су честице издвојене центрифугирањем уз наизменично испирање дестилованом водом. На крају су честице један дан сушене на 120 °C. У Табели 3.7, дате се вредности реакционих параметара процеса формирања силика омотача на PDDA-функционализованим SiO<sub>2</sub>-језгро/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-омотач честицама.

### 3.3 Методе карактеризације синтетисаних честица

У овој тези коришћене су следеће инструменталне методе за испитивање структурних и магнетних особина нанокompatитних прахова са структуром језгро/омотач, као и реолошких особина силика солова:

1. Динамичко расипање светлости
2. Скенинг електронска микроскопија
3. Трансмисиона електронска микроскопија
4. Нискотемпературна адсорпција азота
5. Магнетна мерења која су извршена применом SQUID магнетометра
6. Фуријеова (Fourier) трансформациона инфрацрвена спектроскопија
7. Рендгеноструктурна анализа
8. Реолошка мерења

#### 3.3.1 Динамичко расипање светлости

Динамичко расипање светлости (енг. dynamic light scattering – DLS) је метода којом се мери интензитет брзине Brown-овог кретања честица суспендованих у течности. Потом се индиректно на бази брзине одређују димензије диспергованих честица. То се постиже ласерским осветљавањем диспергованих честица и анализирањем интензитета флукуација расуте светлости (Malvern Instruments, 2007). Мање честице се крећу брже у односу на веће, па ће услед тога интензитет флукуација расуте светлости над мањим честицама бити већи од интензитета флукуација над већим честима. Зависност између димензије честица и њихове брзине услед Брауновог кретања дефинисано је Stokes-Einstein-овом једначином:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad (1)$$

где је:  $D$  коефицијент дифузије,  $k$  Boltzmann-ова константа,  $T$  је температура,  $\eta$  је вискозност медијума, а  $R_H$  је хидродинамички радијус сферних честица.

За мерење димензија и  $\zeta$ -потенцијала честица користио се Zetasizer Nano ZS уређај, Malvern Instruments Ltd. (Велика Британија). Овај уређај омогућава мерење честица димензија од 0,6 nm до 6  $\mu\text{m}$  и  $\zeta$ -потенцијала честица димензија од 5 nm до 10  $\mu\text{m}$ . Са zetasizer Nano ZS у комбинацији са МРТ-2 Аутотитратором, Malvern Instruments Ltd. (Велика Британија), могу да се одређују изоелектричне тачке честица. Zetasizer Nano ZS је у суштини оптички инструмент који за мерење димензија честица користи динамичко расипање светлости (енг. dynamic light scattering – DLS). Zetasizer Nano ZS садржи ласер као извор светлости (таласне дужине око 633 nm) која интерреагује са честицама које су у сталном кретању захваљујући Brown-овом ефекту. Светлост се расипа са честица у свим правцима. Под углом од 173° у односу на правац упадне светлости налази се детектор који детектује флукуације интензитета расуте светлости (Malvern Instruments, 2007). Након тога се израчунава транслациони дифузиони коефицијент, након чега се применом Stokes-Einstein-ове једначине одређује хидродинамички дијаметар. Zetasizer Nano ZS мери  $\zeta$ -потенцијал честица применом Doppler-овог ефекта где светлост ласера интерреагује са честицама које се крећу по принципу електрофорезе (Malvern Instruments, 2007). Честице дисперговане у течној фази крећу се под дејством спољњег електричног поља кроз капилару. У одређеној тачки интерреагују са ласерским зраком и расипају га. Услед интеракције зрака са честицама одговарајуће брзине кретања, фреквенција расуте светлости је већа од фреквенције упадне светлости. Расути зрак интерферира са референтним зраком конструктивно и деструктивно тако да резултујући зрак има одређено фазно померање. Фазно померање  $\Delta f$  је дато следећом једначином:

$$\Delta f = 2v \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2)$$

где је  $v$  брзина честица,  $\lambda$  таласна дужина ласера, а  $\theta$  угао расипања светлости.

Честице прахова синтетисаних у овом раду су ултразвучно дисперговане у дестилованој води, а затим су убризгаване у одговарајуће кивете на којима се обављају мерења.

### 3.3.2 Скенинг електронска микроскопија

Скенинг електронска микроскопија (енг. Scanning Electron Microscopy – SEM) је микроскопска техника заснована на примени снопа убрзаних, кондензованих и

фокусираних електрона који интерреагују са атомима узорака и на тај начин производе сигнале који садрже информације о површинској топографији и саставу узорка (Chan, 1993). У сигнале добијене скенинг електронском микроскопијом спадају секундарни електрони, повратни електрони (енг. back-scattered electrons), карактеристични X-зраци, светлост (катодна луминесценција), струја узорка и пропуштени електрони. Сигнали су резултат интеракција електронског зрака са атомима који се налазе на површини или непосредно испод површине узорка. SEM слике добијене детекцијом секундарних електрона, дају високу резолуцију површине узорка показујући детаље до 10 nm. Због веома уског електронског зрака, SEM има велику дубину поља што омогућава да у једном моменту велика количина узорка буде у фокусу. Расути електрони представљају електроне упадног зрака који су рефлектовани са површине узорка. Расути се електрони, заједно са спектрима сачињеним од X-зрака, користе у аналитичке сврхе, јер је интензитет сигнала расуте светлости у снажној вези са атомским бројем атома који граде узорак. Према томе, расути електрони могу дати информације о дистрибуцији различитих атома у узорку. Карактеристични X-зраци се формирају када упадни електронски зрак избацује електроне из нижих енергијских нивоа (претежно K нивоа) који се налазе у унутрашњости електронских омотача атома узорка, а затим електрони из виших енергијских нивоа попуњавају празне ниже енергијске нивое, емитујући енергију у форми X-зрака чија је енергија једнака разлици енергија вишег и нижег енергијског нивоа. Комбинација SEM уређај са енергетско-дисперзивним спектрометром који мери број и енергију X-зрака који су емитовани из узорка, представља основ за методу енергетске дисперзије X-зрака (енг. Energy-Dispersive X-Rays Spectroscopy, EDX или EDS) која је у великом броју случајева, саставни део скенинг електронског микроскопа. Ова метода се користи за испитивање хемијског састава узорка.

У овом раду узорци су снимани помоћу SEM JEOL, 6460 LV (Токијо, Јапан) микроскопа који ради у комбинацији са EDS техником. Узорци за SEM микроскопију су наносени на угљенични самолепљиви носач, а затим су изложени вакуму чиме се одстрањује вода и друге испарљиве супстанце. Након тога су узорци изложени пари злата која се кондезовала на површини узорака формирајући електрични проводни слој.

### **3.3.3 Трансмисиона електронска микроскопија**

Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ) је микроскопска техника где се сноп електрона пропушта кроз ултра танки узорак с којим интерреагују (Marinova &



Sakellari, 2008). Сноп електрона формиран под високим напонем се убрзава напонем између 50 и 150 kV. Са порастом напона опада таласна дужина електрона што узрокује повећање резолуције електронског микроскопа. ТЕМ постиже велику резолуцију и снимање на атомској скали захваљујући веома малим таласним дужинама електрона. Резолуција трансмисионог микроскопа у великој мери зависи од квалитета система магнетних сочива која усмеравају електроне у танак, фокусиран и монохроматски сноп. Данашњи трансмисиони електронски микроскопи имају резолуцију у интервалу 0,2 - 0,3 nm. Електрони пропуштени кроз узорак дају ТЕМ микрографе тамног поља (енг. dark field micrograph), док електрони који интереагују са површином узорка и од ње се расејавају услед еластичних судара са примарним електронма дају ТЕМ микрографе светлог поља (енг. bright field micrograph).

Морфологија, просторна распоређеност и величина наночестичних слојева честица са структуром језгро-омотач испитивана је трансмисионим електронским микроскопом Philips M 20 (Ајндховен, Холандија). Узорци праха су растворени у апсолутном алкохолу, а затим је кап добијене суспензије наношена на угљенични филм постављен на бакарној мрежици.

### 3.3.4 Нискотемпературна адсорпција азота

Нискотемпературна адсорпција азота је заснована на физичкој адсорпцији азота који се налази на температури кључања. Узорци се пре мерења дегасирају у вакуму и на повишеној температури при чему се одстрањују гасови и испарљиве компоненте које су адсорбоване на површини узорка. Овом методом се испитују текстуална својства материјала као што су специфична површина, укупна запремина пора и расподела димензија пора (Rouquerol *et al.* 1999).

Применом нискотемпературне адсорпције азота ВЕТ (Brunauer, Emmett, Teller) методом одређене су специфичне површине узорака. Добијене вредности искоришћене су за одређивање средњих димензија сферичних силика језгро честица коришћењем релације:

$$d = \frac{6}{S_{BET} \rho} \quad (3)$$

где је:  $d$  средња димензија честица,  $S_{BET}$  [m<sup>2</sup>/g] специфична површина узорка добијена ВЕТ методом, а  $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>] густина узорка. Густине испитиваних узорака силика језгро

честица су израчунате комбиновањем густине силика стакла чија је вредност  $2,2 \text{ g/cm}^3$  (Saito *et al.* 2003) и укупне запремине пора узорака добијене ВЈН методом.

Специфична површина (ВЕТ), дистрибуција димензија пора (ВЈН) и запремине пора прахова синтетисаних у току израде ове тезе, измерене су коришћењем нискотемпературне адсорпције азота употребом Quantachrom Autosorb-3В инструмента (Бојнтон Бич, Флорида, Сједињене Америчке Државе), при чему је дегасирање вршено на температури од  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  у трајању од 15 часова.

### 3.3.5 SQUID магнетометрија

Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) је веома осетљив магнетометар који детектује промене у примењеном магнетном флуксу. Промене флукса могу се користити за одређивање физичких величина које су повезане са флуksom као што су магнетно поље, напон, магнетна суцептибилност итд (Kleiner *et al.* 2004). Осетљивост уређаја је од  $10^{-15} \text{ T}$  до  $10^{-3} \text{ T}$ . Да би детектовао веома мала магнетна поља, SQUID користи особине таласне кохеренције електронског пара (Куперови парови) и Џозефсоновов ефекат. Куперов пар (L. Cooper) представља два електрона који су на одговарајући начин међусобно везани на веома ниским температурама и на растојањима од  $100 \text{ nm}$  и тиме формирају електронски пар (Cooper, 1956). Ефекат спаривања електрона је резултат електрон-фонон интеракција. Пошто је енергија интеракције електрона у Куперовом пару веома мала (око  $10^{-3} \text{ eV}$ ), то их термална енергија може лако прекинути, па се значајан број Куперових парова налази на веома малим температурама. Џозефсоновов ефекат (Josephson 1962; Josephson 1974) је феномен суперструје, тј., струја која тече неодређено дуго без примењеног напона, кроз уређај који се назива Џозефсоновов спој који се састоји од два суперпроводника спојена слабом везом. Слаба веза се састоји од танке изолационе баријере (познате као суперпроводник-изолатор-суперпроводник спој). Кратки део несуперпроводног материјала или физичко сужење слаби суперпроводност у тачки контакта. Централни елемент SQUID-а је прстен од суперпроводног материјала са једном или више слабих веза.

У овом раду магнетна мерења са обављена на Quantum Design SQUID магнетометру. Температурни опсег рада овог уређаја је од  $1,9 \text{ K}$  до  $400 \text{ K}$ , а суперпроводни магнет постиже магнетна поља између  $-5 \text{ T}$  и  $5 \text{ T}$ . Осетљивост уређаја је  $10^{-7} \text{ emu}$ . На узорцима су обављена два типа мерења:

- утицај јачине магнетног поља на величину магнетизације (хистерезисне криве) на температури од 300 К и јачинама магнетних поља у интервалу од -50 kOe до 50 kOe;
- утицај температуре на промене магнетизације при јачини магнетног поља од 100 Oe и у температурном интервалу од 5 К до 300 К.

При мерењу утицаја температуре на промену магнетизације рађене су две врсте мерења која представљају ZFC и FC мерења. При ZFC (енг. zero-field-cooling) мерењу узорак се најпре охлади од собне температуре до 5 К без примене магнетног поља, а затим се у присуству магнетног поља мери магнетизација узорка у температурном интервалу 5 К – 300 К. При FC (енг. field-cooling) мерењу, узорак се хлади са собне температуре до 5 К у присуству магнетног поља, нако чега се обавља мерење магнетизације од 5 К до 300 К у пољу константне јачине.

### **3.3.6 Фуријеова трансформациона инфрацрвена спектроскопија**

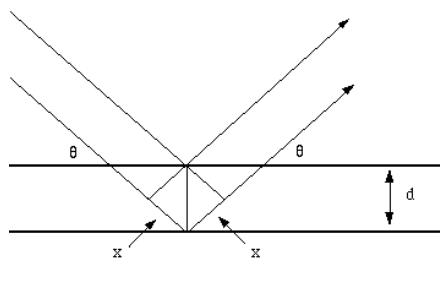
Фуријеова трансформациона инфрацрвена спектроскопија (енг. Fourier transform infrared spectroscopy) је спектроскопска метода којом се истовремено мере све фреквенције инфрацрвеног зрачења која интерреагују са испитиваним узорком у коме се један део инфрацрвеног зрачења одговарајуће фреквенције апсорбује, а други рефлектује или пропушта (Harris, 2006). Пошто сваки молекул одликује карактеристично вибрационо кретање чије су енергије квантиране и чији прелазни одговарају енергетским пакетима инфрацрвеног зрачења, то ће се у контакту узорка са инфрацрвеним зрачењем широког спектра фреквенција апсорбовати зрачење фреквенција које одговарају енергетским прелазима између одговарајућих вибрационих нивоа. Према томе, FTIR спектроскопијом се углавном обавља квалитативно испитивање узорака. Срж Фуријеовог трансформационог инфрацрвеног спектроскопа је интерферометар који садржи делитељ упадног зрака на коме се монохроматска светлост дели на два зрака, при чему се један зрак рефлектује ка непокретном огледалу, а други пропушта ка покретном огледалу. Наведени зраци се рефлектују од огледала и крећу назад ка делитељу снопа где се један њихов део рефлектује и пропушта. У правцу узорка и детектора долази до рекомбинације зракова који потичу од непокретног и покретног огледала и који конструктивно и деструктивно интерферирају и на тај начин формирају интерферограм. Интерферограм представља зависност интензитета зрачења које је добијено интерференцијом два зрака, од ретардације која представља разлику у растојању које су прешли зраци који су рефлектовани са покретног и непокретног огледала. Интерферограм носи информацију о

свакој таласној дужини која је у њему укодирана. Да би се извршило декодирање интерферограма и приказала зависност интензитета зрачења од његове фреквенције врши се обрада интерферограма комплексним математичким апаратом који се назива брза Фуријеова трансформација. На тај начин се добија FTIR спектар који представља зависност трансмитансе или апсорбансе од таласног броја инфрацрвеног зрачења.

Фуријеови трансформациони инфрацрвени спектри прахова који су добијени у овом раду су сакупљени у трансмисији и приказани су у интервалу  $400\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$  применом Thermo-Nicolet Nexus 670 FTIR спектрометра (Медисон, Висконсин, Сједињене Америчке Државе) којим су анализирани таблете сачињене од смеше KBr и праха узорка.

### 3.3.7 Дифракција X-зрака

Дифракција X-зрака (енг. X-ray diffraction – XRD) је неструктивна метода која даје информације о хемијском саставу, кристалној структури и физичким особинама испитиваног материјала. Овом техником врши се обсервација интензитета расутог зрака, који је формиран ударом снопа X-зрака на узорак, у функцији од упадног зрака и угла расипања, поларизације и таласне дужине. X-зраци имају таласну дужину у интервалу  $0,01 - 10\text{ nm}$ , што је блиско растојању између два атома у кристалној решетке, па се према томе могу дифрактовати на кристалним материјалима, на основу чега се могу одредити параметри кристалне решетке. Кристална решетка представља уређену тродимензионалну дистрибуцију атома у простору. Положај атома је уређен на такав начин да формирају серију паралелних равни које су на међусобном растојању  $d$  (Слика 3.1) чија вредност зависи од врсте материјала, и од оријентације равни.



Слика 3.1 Брагов услов расејавања

Основ ове методе је Брагов поступак (W.H. Bragg and W.L. Bragg, 1913), где, као што је приказано на слици 3.1, снап монохроматских X-зрака пада под углом  $\theta$  на низ

паралелних кристалних равни на међусобном растојању  $d$  (Minić i Antić-Jovanović, 2005). При овоме, део зрака бива рефлектован на првој кристалној равни, тако да је рефлектовани угао једнак упадном. Део зрака ће бити апсорбован, док ће део бити рефлектован на другој кристалној равни, али и на осталим кристалним равнима. Сви рефлектовани зраци са једне кристалне равни биће у фази па ће конструктивно интерферирати. Међутим, зраци који су рефлектовани са различитих кристалних равни биће у фази само ако је путна разлика  $2x$  (слика 3.1) између зрака рефлектованих са узастопних равни, једнака целебројном умношку таласних дужина  $n\lambda$ :

$$2x = 2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

Горња једначина представља Брагов услов за конструктивну интерференцију (појачавање) рефлектованих зрака. У овој једначини  $n$  има целебројне вредности и представља ред рефлексије. Ова једначина показује да је за било коју таласну дужину  $\lambda$  зрака за растојања између кристалних равни постоји доња граница која даје интерференционе максимуме, тако да је:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (5)$$

Како је максимална вредност за  $\sin \theta_{\max} = 1$ , гранична вредност биће:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta_{\max}} \quad (6)$$

Рендгенски резултати презентовани у овом раду су добијени применом Siemens D500, коришћењем  $\text{CuK}\alpha$ , таласне дужине  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ , при чему је снимање вршено са кораком  $0,03^\circ/15 \text{ sec}$  у интервалу  $2\theta = 10 - 90^\circ$ .

### 3.3.8 Реолошка мерења

Постоји више метода за мерење вискозитета колоидних солова, а једна од њих је мерење са ротационим вискозиметаром са конус-плочама (Ђаковић, 1985). Принцип рада овог инструмента састоји се у преносу обртног момента са површине ротирајућег конуса на површину хоризонталне и непокретне плочице преко слоја течности чији се вискозитет одређује. На непокретну плочицу се ставља материјал који се испитује, а затим се преко њега прислања врх конуса. Конус и плочица заклапају веома мали угао који је обично мањи од  $1^\circ$ . Конус почиње да се обрће константном угаоном брзном, услед чега се материјал између плочице и конуса подвргава неком константном смицању.

---

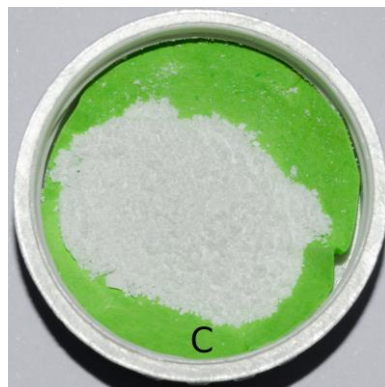
У овом раду вискозитет силика солова синтетисаних неутрализацијом високо базног раствора натријум силиката мерени су применом HAAKE RheoStress 600 (Thermo Electron, Карлсруе, Немачка) реометра. Вредности вискозитета су приказане у функцији брзине смицања у интервалу 0 - 300 s<sup>-1</sup>.

## 4. РЕЗУЛТАТИ

### 4.1 Карактеризација силика честица

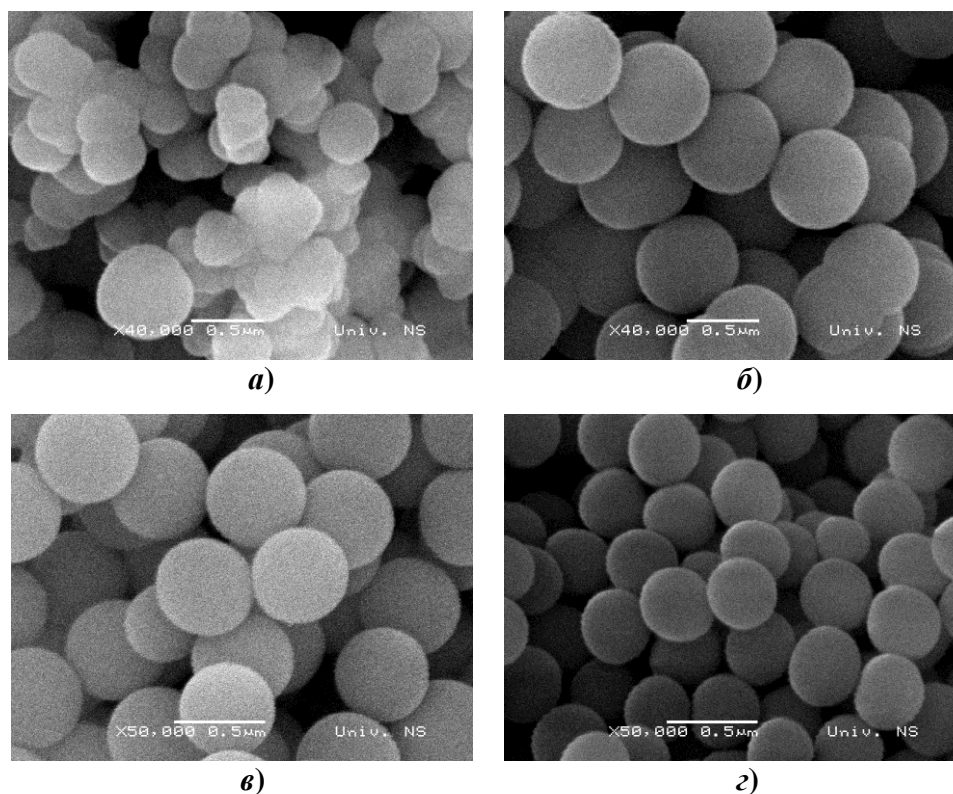
#### 4.1.1 Нефункционализоване силика честице

Контролисано хидролизом и кондензацијом силицијум-алкоксида (TEOS-а), тзв. сол-гел методом, добијени су прахови беле боје (слика 4.1), који се лако диспергују у води и етил-алкохолу са ултра-звучком. Оптичком микроскопијом, при увећању од  $1000\times$  (Мојић, 2009), могу се јасно уочити сферне честице, чије се средње величине грубо могу проценити на вредности испод  $1\ \mu\text{m}$ .



Слика 4.1 Фотографија праха силика честица (узорак C2-4)

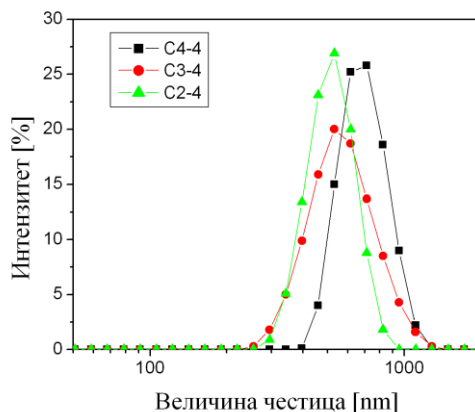
Карактеризација синтетисаних силика прахова је урађена скенинг електронском микроскопијом, SEM (слика 4.2), динамичким расејањем светлости (слика 4.3) и ниско-температурном адсорпцијом азота (слика 4.4). Резултати су показали да се величина и расподела величина честица, њихова морфологија, удео пора, величина и расподела величина пора може контролисати променом процесних параметара (концентрација TEOS-а, удео  $\text{NH}_4\text{OH}$ , удео  $\text{H}_2\text{O}$  и време реакције).



**Слика 4.2** SEM слике синтетисаних силика честица: а) C4-2 (Filipović et al. 2009); б) C4-4 (Filipović et al. 2009); в) C3-4, з) C2-4

Са слике 4.2а се види да концентрација TEOS-а већа од 0,5 mol/l (узорак C4-2) узрокује бржу хидролизу и кондензацију TEOS-а и као последица тога формирање силика честица неуниформних димензија (са расподелом величина у интервалу од 0,25 - 0,65 μm), које уз то и немају идеалан сферичан облик. С друге стране при синтезама са мањом иницијалном концентрацијом TEOS-а, од 0,25 mol/l (узорци C4-4, C3-4 и C2-4), добијени су прахови са монодисперзним сферичним честицама (слика 4.2б, в, з), вероватно услед постизања равнотеже између реакција хидролизе и кондензације TEOS-а. Средња величина синтетисаних честица опада са смањењем молског односа NH<sub>4</sub>OH/TEOS и за прахове C4-4, C3-4 и C2-4 износи ~ 0,65 μm, 0,55 μm и 0,4 μm, респективно (слика 4.2). Смањење концентрације NH<sub>4</sub>OH, катализатора реакције кондензације Si(OH)<sub>4</sub> јединица, узрокује смањење димензија силика честица синтетисаних у временском интервалу од 1 h. На слици 4.3 приказане су DLS расподеле димензија честица у узорцима C4-4, C3-4 и C2-4. Средње вредности димензија добијене из ових дистрибуција су у складу са димензијама честица приказаним на SEM сликама (Табела 4.1).





Слика 4.3 Расподела величина силика честица

Табела 4.1 Карактеристике синтетисаних силика прахова

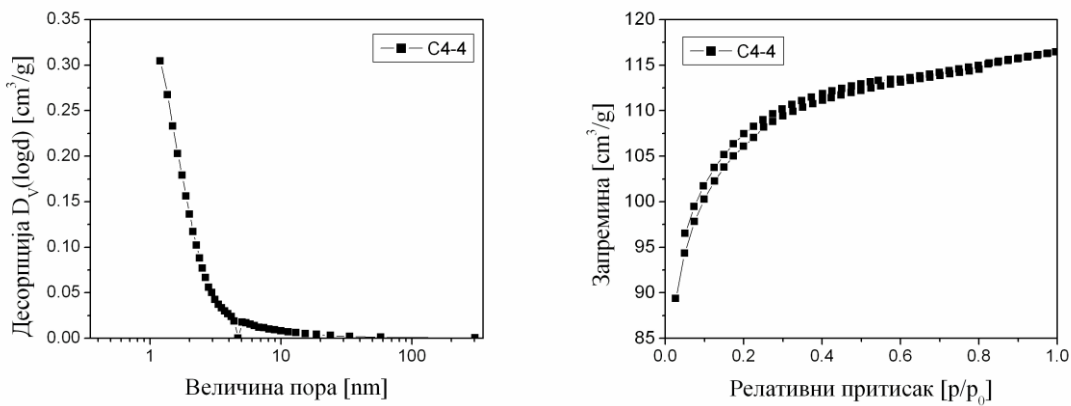
Ознаке узорка	Средња величина честица [nm]			Специфична површина [m <sup>2</sup> /g]	Средња величина пора [nm]	Укупна запремина пора [cm <sup>3</sup> /g]
	SEM	DLS	BET			
C4-2	250-650		325	9,4	4,5	0,066
C4-4	650	800	11,7	324,5	2,2	0,181
C3-4	550	600				
C2-4	400	500				
C1-4			127	385	2,0	0,216
C1-4-10			31	104	3,4	0,088
C1-4-20			936	13,7	6,5	0,013

Из табеле 4.1 уочава се да силика честице одликују мала укупна запремина пора и веома мале поре. Вредност специфичне површине знатно опада са повећањем концентрације TEOS-а, тако да је специфична површина узорка C4-2 који је синтетисан при концентрацији TEOS-а од 0,5 mol/l, само 9,4 m<sup>2</sup>/g, док та вредност за узорак C4-4 износи 324,5 m<sup>2</sup>/g. Повећањем концентрације TEOS-а убрзавају се реакције хидролизе и конdezације што води формирању већих примарних честица са мање пора (Filipović *et al.* 2009). Такође, на основу SEM микрографа приказаног на слици 4.2a, може се закључи да при већим концентрацијама TEOS-а (0,5 mol/l), долази и до формирања мањих секундарних честица, а крива расподеле димензија честица је шира.

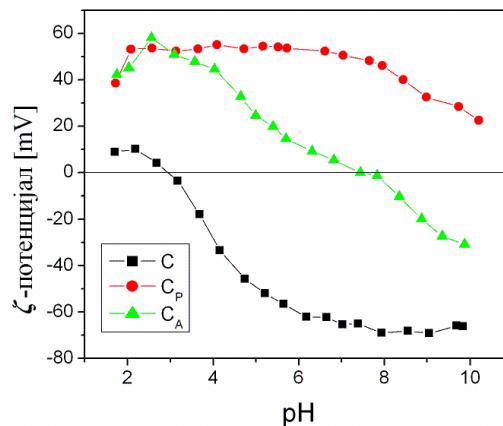
Смањење концентрације NH<sub>4</sub>OH, односно смањење NH<sub>4</sub>OH/TEOS моларног односа са 4 на 1 (узорци C4-4 и C1-4) узрокује благи раст специфичне површине, на основу чега се може закључити да се при мањим концентрацијама NH<sub>4</sub>OH, реакције

хидролизе и кондензације одвијају спорије, што резултује у добијању мањих примарних честица (Filipović *et al.* 2009).

На слици 4.4 приказана је расподела величина пора силика језгро честица (узорак C4-4) добијених ВЈН методом. Узорак C4-4 има изражену порозност са димензијама пора углавном испод 2 nm. Адсорпционо-десорпциона изотерма силика језгро честица (узорак C4-4) припада типу I карактеристичном за микропорозне материјале. Микропорозност је потврђена и расподелом димензија пора која указује да већина пора има димензије испод 2 nm. Специфична површина силика језгро честица (узорак C4-4) износи 324 m<sup>2</sup>/g, док запремина пора износи 0,1086 cm<sup>3</sup>/g.



Слика 4.4 Дистрибуција димензија пора силика језгро честица и адсорпционо-десорпциона изотерма узорка C4-4



Слика 4.5 Електрофоретске титрационе криве нефункционализованих и функционисаних силика честица

## 4.2 Карактеризација функционализованих силика честица

На слици 4.5 приказане су зависности  $\zeta$ -потенцијала од рН вредности нефункционализованих, АРТЕС-функционализованих и PDDA-функционализованих силика језгро честица. Изоелектрична тачка нефункционализованих силика честица је  $\sim 3$ , док је изоелектрична тачка АРТЕС-функционализованих силика језгро честица  $\sim 8$  што је у складу са литературним подацима (Wu *et al.* 2006).  $\zeta$ -потенцијал PDDA-функционализованих силика језгро честица је позитиван у целокупном рН интервалу што значи да је катјонски полиелектролит (PDDA) привлачним електростатичким силама адсорбован на површини силика честица, дајући јој позитивно наелектрисање и на вишим рН вредностима (Wang & Caruso, 2005; Guyard *et al.* 2006).

Установљено је да је хидратисаност чврстих површина кључна за успешну кондензацију органосилана (3-аминопропилтриетоксисилан) на површини материјала (Allara *et al.* 1995). Функционализацијом се формира на површини честица монослој алкилних ланца органосилана повезаних силоксан везама (Allara *et al.* 1995). Мерењем контактнег угла квашења на нефункционализованим SiO<sub>2</sub> површинама, установљен је контактни угао воде од  $\sim 6^\circ$  (Wang *et al.* 1998; Wei *et al.* 2000). Контактни угао воде на АРТЕС-функционализованим SiO<sub>2</sub> површинама износио је чак  $\sim 47^\circ$  (Wei *et al.* 2000). Ово значи да немодификована силика површина поседује изражена хидрофилна својства што омогућава образовање монослоја аминопропилсилоксана, док АРТЕС-функционализоване SiO<sub>2</sub> површине стичу одређен степен хидрофобности због присуства монослоја аминопропилсилоксана. Висока вредност позитивног  $\zeta$ -потенцијала АРТЕС-функционализованих силика честица у киселој средини доводи се у везу са везивањем H<sup>+</sup> јона на слободан електронски пар атома азота на амино групи, док у базној средини OH<sup>-</sup> јони узрокују смањење  $\zeta$ -потенцијала због неутрализације протонисаних амино група (Guyard *et al.* 2006).

Поли(диалилдиметиламонијум хлорид) (PDDA) је коришћен за модификацију површине силика језгара (Kokufuta & Takahashi, 1986; Bauer *et al.* 1998; Bauer *et al.* 1999; Wang & Caruso, 2005). PDDA се адсорбује на површини силика честица формирањем електростатичких веза између депротонисаних силанол група дистрибуираних на површини силика честица и кватернарног амонијачног јона смештеног у молекулу полимера (Kokufuta & Takahashi, 1986). Количина адсорбованог полимера расте са повећањем рН вредности јер повећање концентрације OH<sup>-</sup> јона повећава депротонизацију силанол група, а тиме и негативно наелектрисање силика честица (Слика 4.5). Према

---

томе, позитивна вредност  $\zeta$ -потенцијала PDDA-функционализованих силика честица, резултат је дејства кватернарних амонијачних катјона смештених на макромолекулу полимера.

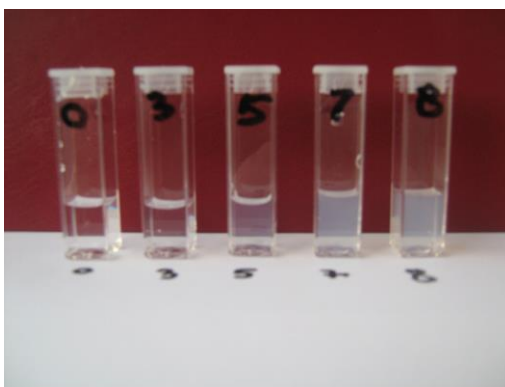
## 4.3 Карактеризација честица $\text{SiO}_2$ -језгро/ $\text{SiO}_2$ -омотач

Силика честице, синтетисане хидролизом и кондензацијом TEOS-а (слика 4.2 $\epsilon$ ), употребљене су као језгра око којих су формиране силика омотачи. Те силика честице су дисперговане у јако базном раствору натријум-силиката. Затим је додавањем сумпорне киселине индукована полимеризација силикатне киселине и формирање примарних силика наночестица које су се потом депоновале и везале за силика језгара, образујући силика омотач. За синтезу силика језгро-омотач честица употребљена су нефункционализована силика језгра ( $C$ ), APTES-функционализована силика језгра ( $C_A$ ) и PDDA-функционализована силика језгра ( $C_P$ ).

### 4.3.1 Утицај процесних параметара на формирање и агрегацију примарних силика наночестица

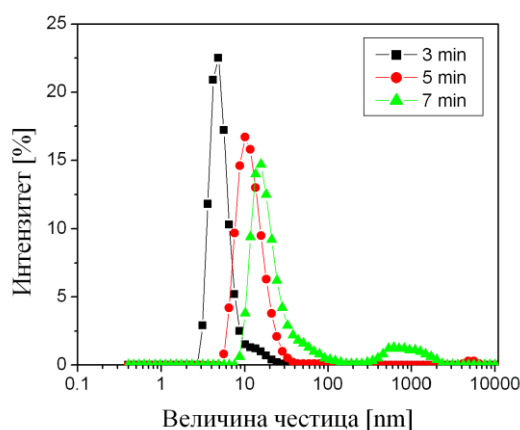
Прелиминарни експерименти су показали да време трајања реакције формирања језгро/омотач честица (време од почетка неутрализације раствора натријум-силиката током ког су формиране примарне силика наночестице и депоноване на површини силика језгара) има велики утицај на њихову структуру. Зато се прво приказују резултати утицаја времена реакције на формирања и раст примарних силика наночестица из високо базног раствора натријум-силиката.

На слици 4.6 приказан је утицај времена реакције на транспарентности силика сола добијеног неутрализацијом раствора натријум-силиката ( $M = 3,5 \text{ mol/mol}$  и  $C_{\text{SiO}_2} = 55 \text{ g/l}$ ) сумпорном киселином на  $70^\circ\text{C}$ . Запажа се да се са повећањем времена реакције, повећава замућење што је последица формирања и раста силика наночестица.



Слика 4.6 Промена транспарентности силика сола у току неутрализације раствора натријум-силиката, након 0, 3, 5, 7, 7,5 минута

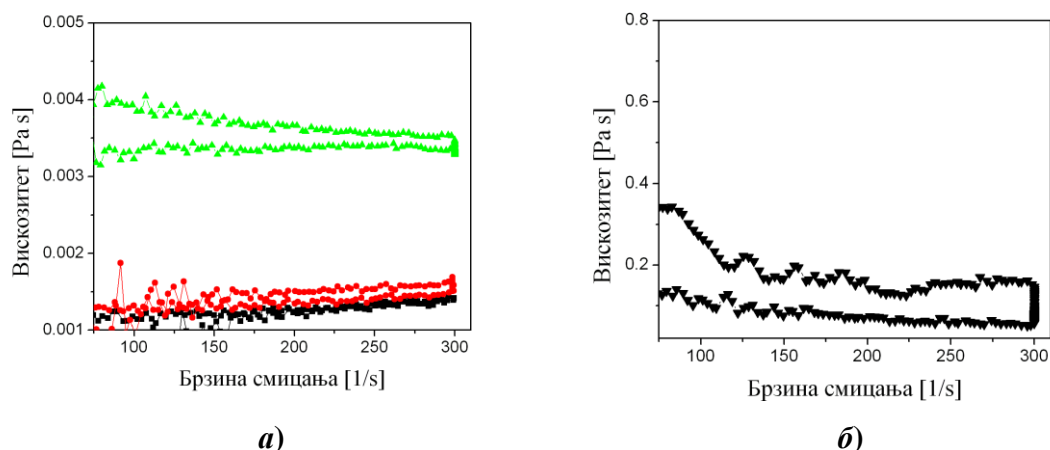
На слици 4.7 приказане су расподеле величина примарних силика наночестица одређених DLS методом формираних након 3, 5 и 7 минута од тренутка почетка неутрализације раствора натријум-силиката. Расподела величина силика наночестица у раствору натријум-силиката формираних након 3 минута неутрализације је веома уска, а средња величина наночестица је око 5 nm. Расподела величина силика наночестица формираних након 5 минута неутрализације је нешто мало шира и средња величина наночестица је око 11 nm. Мерењем димензија силика наночестица формираних након 7 минута неутрализације добијена је бимодална расподела где први пик већег интензитета представља расподелу величина примарних силика наночестица, средње величине од око 17 nm, док други пик мањег интензитета на 1  $\mu\text{m}$  указује да након седам минута неутрализације долази до агрегације силика наночестица.



**Слика 4.7** *Расподеле величина примарних силика наночестица синтетисаних неутрализацијом високо базног раствора натријум-силиката у након 3, 5 и 7 минута*

Формирање и пораст величина примарних силика честица са временом праћен је мерењем вискозитета. На слици 4.8, приказане су зависности вискозитета од брзине смицања за различите степене неутрализације полазног раствора натријум-силиката ( $M = 3,5 \text{ mol/mol}$  и  $C_{\text{SiO}_2} = 55 \text{ g/l}$ ). Вискозитет се мало мења током првих 5 минута додавања сумпорне киселине, у току којих се постиже степен неутрализације полазног раствора натријум-силиката од 38 % (слика 4.8a). Уз то вискозитет се при расту и смањењу брзине смицања такође мало мења, што указује да су интеракције међу силика наночестицама веома благе. У интервалу од петог до седмог минута (када степен неутрализације достигне 61 %) вискозитет значајно порасте, као и разлика између вискозитета у интервалу раста и смањења брзине смицања (слика 4.8a). На основу тога може се закључити да интеракције између силика наночестица постају интензивније што је

потврђено и постојањем силика агрегата димензија од око 1  $\mu\text{m}$ , и растом вискозитета и постојањем благе вискоеластичности. Интензиван раст вискозитета после седмог минута и велика зависност вискозитета од брзине смицања након 7,5 минута при степену неутрализације од 69 % указују на почетак процеса гелирања (слика 4.8б).



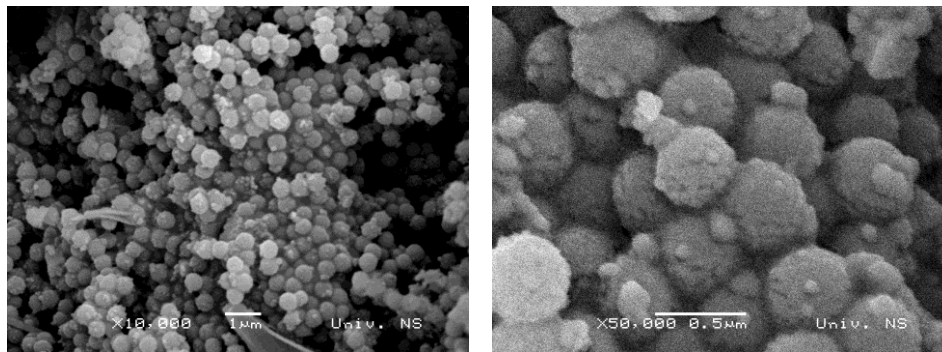
**Слика 4.8** Зависност вискозитета од брзине смицања у зависности времена неутрализације: а) 0 (■), 5 (●) и 7 минута (▲); б) 7,5 минута (▼)

На основу прелиминарних експеримента установљен је велики утицај времена реакције формирања језгро/омотач честица на њихову структуру. Такође је закључено да је оптимално време реакције око 6 минута. Зато су ови ефекти детаљно анализирани у експериментима добијања  $\text{SiO}_2$ -језгро/ $\text{SiO}_2$ -омотач честица употребом силика језгара функционализованих са APTES.

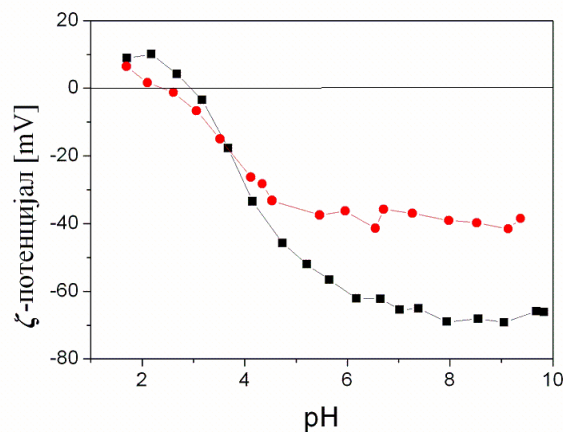
### 4.3.2 $\text{SiO}_2$ омотач око нефункционализованог $\text{SiO}_2$ језгра

На слици 4.9 приказане су честице добијене интеракцијом између силика наночестица синтетисани из раствора натријум-силиката и нефункционализованих силика језгара. Уочава се делимична покривеност површине силика језгара, као и присуство силика агрегата. То указује на тенденцију формираних примарних силика наночестица ка њиховој агрегацији пре везивања за површине силика језгара. Чињеница да су површине силика језгара само делимично покривене наночестицама може бити објашњена мерењем  $\zeta$ -потенцијала у функцији од рН (слика 4.10). Силика честице синтетисане из TEOS-а и силика честице синтетисане неутрализацијом јако базног раствора натријум-силиката имају изоелектричну тачку на  $\text{pH} \approx 3$  и негативно наелектрисану површину на вишим рН вредностима. Према томе, при датим

експерименталним условима ( $pH > 7$ ), не постоје привлачне електростатичке силе између ових двеју честица и униформни омотач не може да се формира.



Слика 4.9 SEM микрограф силика језгро-омотач честица (узорак CS-1/4) на различитим увећањима



Слика 4.10 Зависност  $\zeta$ -потенцијала од  $pH$  вредности силика језгро честица синтетисаних из TEOS (●) и силика честица синтетисаних из раствора натријум силиката (■)

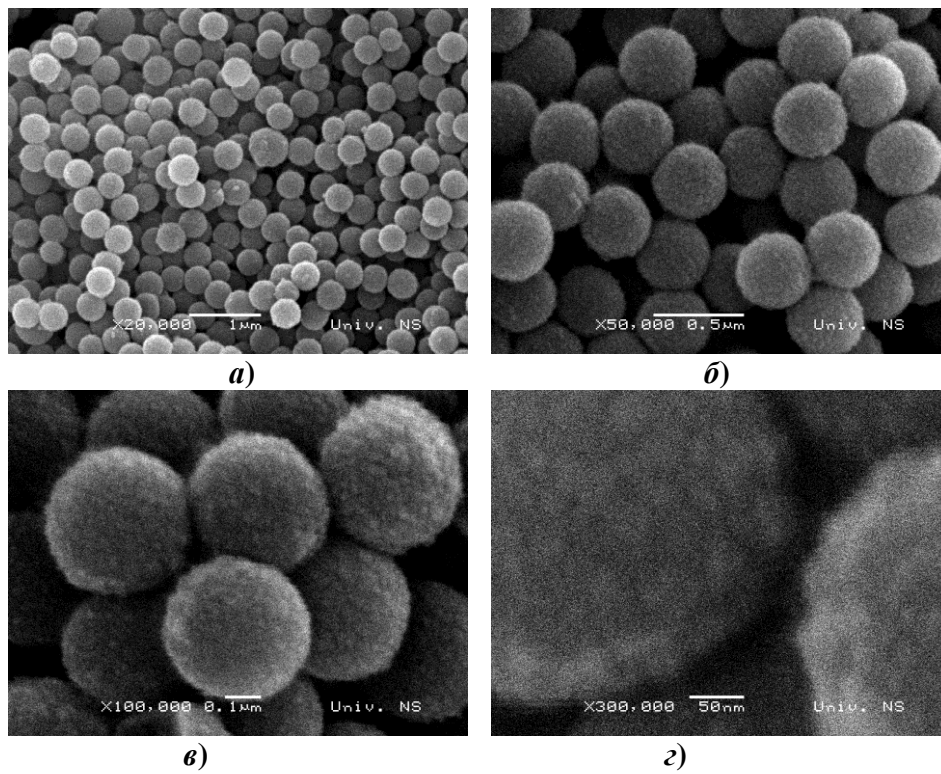
### 4.3.3 SiO<sub>2</sub> омотач око APTES-функционализованог SiO<sub>2</sub> језгра

SEM микрографи узорака силика језгро/омотач честица (узорци  $C_{AS-1/4}$  и  $C_{AS-1}$ ) које су синтетисане употребом силика језгара функционализованих са APTES (узорак  $C_A$ ) приказани су на сликама 4.11 и 4.12.

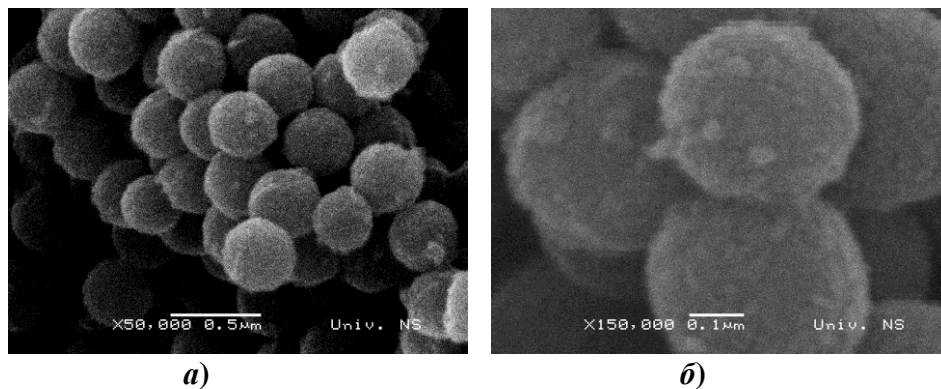
Глатка површина силика језгара је израправљена депозицијом примарних силика наночестица које формирају униформан и континуалан омотач око силика језгара. Сепаратни силика агрегати нису детектовани (иако се нешто нехомогенија структура може препознати код праха  $C_{AS-1}$  са већим  $MO$  односом) што указује да се преципитација примарних силика наночестица релативно брзо одвија на површини функционализованих силика језгара. Ово се објашњава чињеницом да постоји



електростатичко привлачење између АРТЕС-функционализованих силика језгара и силика наночестица које формирају омотач (слика 4.13).

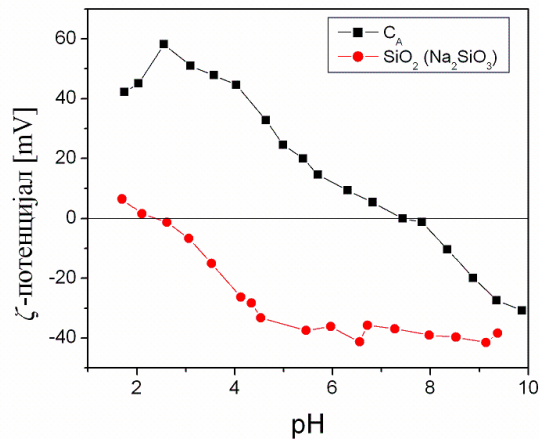


Слика 4.11 SEM микрографи силика језгро-омотач честица (узорак  $C_{AS-1/4}$ ) на различитим увећањима

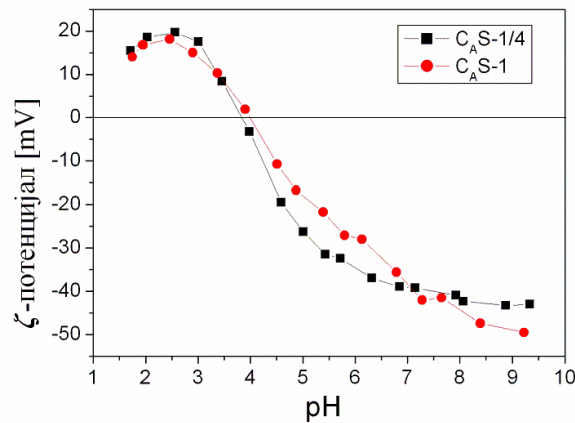


Слика 4.12 SEM микрографи силика језгро-омотач честица (узорак  $C_{AS-1}$ ) на различитим увећањима

Униформност силика омотача такође је потврђена електрофоретским мерењем (слика 4.14). Изоелектричне тачке узорака  $C_{AS-1/4}$  и  $C_{AS-1}$  имају вредности 3,8 и 4,0, респективно, што је блиско изоелектричној тачки нефункционализованих силика језгара.

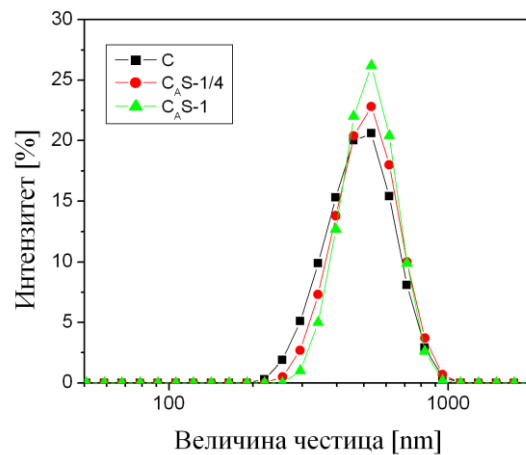


**Слика 4.13** Зависност ζ-потенцијала од рН вредности АРТЕС-функционализованих силика језгро честица и силика честица синтетисаних из раствора натријум силиката

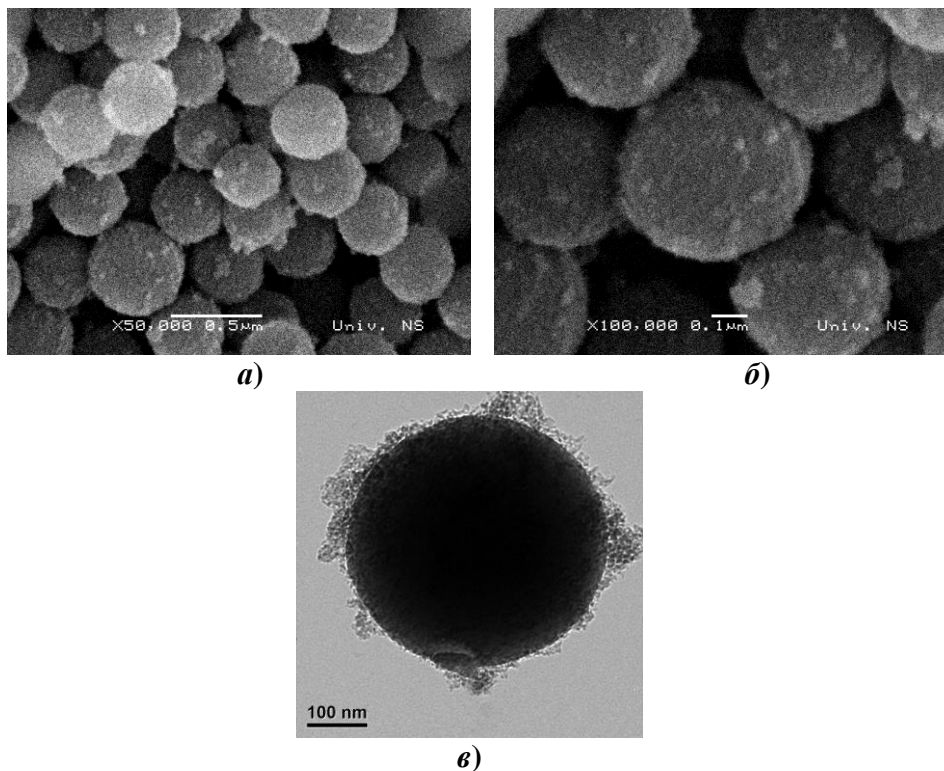


**Слика 4.14** Зависност ζ-потенцијала од рН вредности језгро-омотач честица (узорци  $C_A S-1/4$  и  $C_A S-1$ )

Силика омотачи узорка  $C_A S-1/4$  и  $C_A S-1$  имају релативно малу дебљину. Ово је установљено и мерењем расподеле величина синтетисаних језгро-омотач честица (слика 4.15). Средње величина честица прахова  $C$ ,  $C_A S-1/4$  и  $C_A S-1$  су практично једнаке (слика 4.15), па се може закључити да је дебљина омотача независна од масеног односа прекурсора ( $MO$ ) који се користе за исто реакционо време ( $MO = 0,25$  за узорак  $C_A S-1/4$  и  $MO = 1$  за узорка  $C_A S-1$ ). Формирање танког силика омотача око АРТЕС-функционализованих силика језгара може бити објашњено брзим опадањем иницијално високе привлачне силе између функционализованих силика језгара и силика наночестица током депозиције силика наночестица на површину силика језгара и формирања слојева силика наночестица око функционализованих језгара.



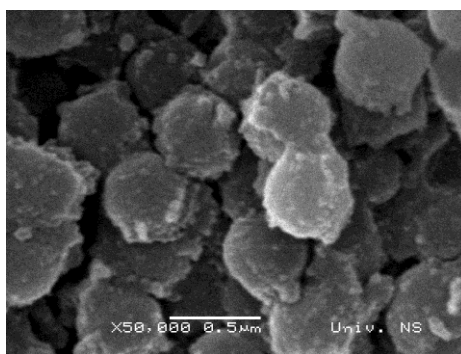
**Слика 4.15** *Расподела величина силика језгара (C) и језгро-омотач (C<sub>A</sub>S-1/4 и C<sub>A</sub>S-1) честица*



**Слика 4.16** *SEM микрографи (а и б) и TEM микрограф (в) узорка C<sub>A</sub>S-1<sub>a</sub> синтетисаног након 7 минута неутрализације високо базног раствора натријум силиката*

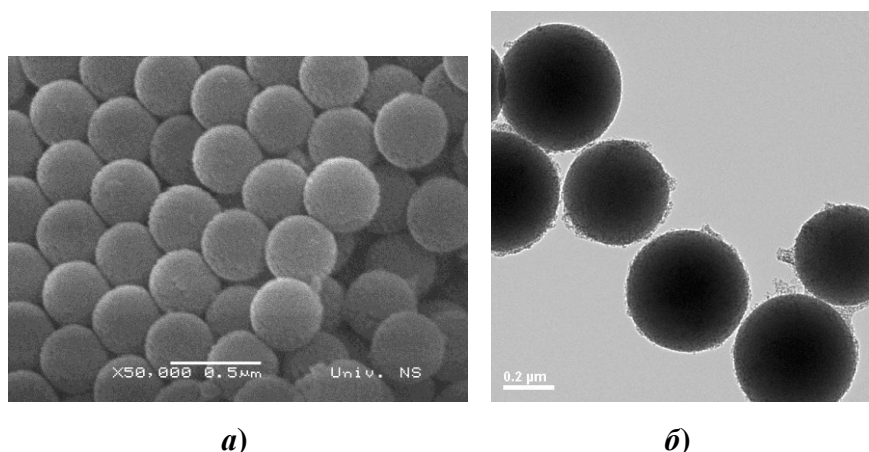
Време формирања омотача значајно утиче на његову структуру. Установљено је да се након 6 минута неутрализације (слике 4.11 и 4.12) формира хомоген и танк силика омотач на АРТЕS-функционализованим силика честицама. У овом случају, силика наночестице у непосредној близини функционализованих честица силика језгара лако се депонују на површину. Међутим, значајне промене настају код језгро-омотач честица формираних након 7 минута неутрализације раствора натријум силиката (слика 4.16).

Ове језгро-омотач честице ( $C_{AS-1a}$ ) карактерише дебљи, нехомогени силика омотач и силика агрегати на његовој површини. Нехомогени омотач вероватно настаје због неутрализације привлачних сила између функционализованог силика језгра и силика наночестица током раста омотача. Након постизања одређене дебљине омотача, језгро практично више не утиче на процес његовог раста и тада започиње формирање агрегата.



Слика 4.17 SEM микрограф узорка  $C_{AS-1a}$  синтетисаног након 7,5 минута неутрализације високо базног раствора натријум силиката

Са продужавањем времена реакције започиње процес гелирања који узрокује значајно повећање вискозности раствора (слика 4.8б). Језгро-омотач честице формиране након 7,5 минута неутрализације раствора натријум-силиката имају релативно дебео и потпуно нехомоген силика омотач (слика 4.17).



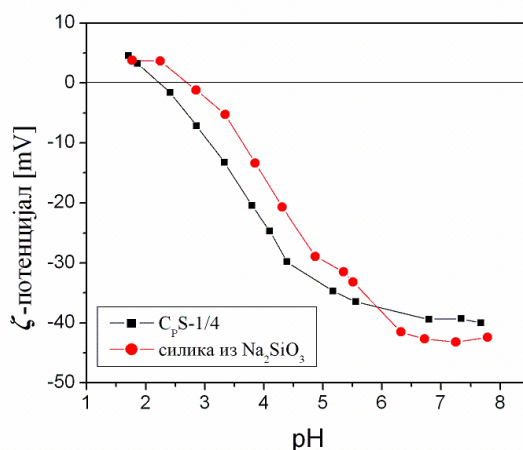
Слика 4.18 SEM микрограф (а) и TEM микрограф (б) узорка  $C_{PS-1/4}$

#### 4.3.4 $SiO_2$ омотач око PDDA-функционализованог $SiO_2$ језгра

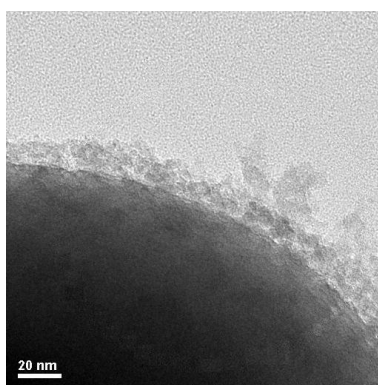
Слично понашање је утврђено за силика језгро-омотач честице синтетисане употребом PDDA-модификованих силика језгро честица. Релативно униформан омотач

силика наночестица настаје на површини PDDA-функционализованих силика језгро честица када време неутрализације раствора натријум-силиката траје до 6 минута (слика 4.18a). Тада сепаратни силика агрегати не настају што указује да се преципитација примарних силика наночестица одвија само на површини функционализованих силика језгара. Међутим, може се уочити на TEM микрографима делимично нехомогена структура омотача (слика 4.18b).

Континуална структура формираног силика омотача на PDDA-модификованим силика језгро честицама је потврђена и електрофоретским мерењем приказаним на слици 4.19.  $C_pS-1/4$  узорак има изоелектричну тачку  $\approx 2,4$  што је приближно једнако нефункционализованим силика честицама.



Слика 4.19 Зависност  $\zeta$ -потенцијала од рН вредности (узорак  $C_pS-1/4$ )

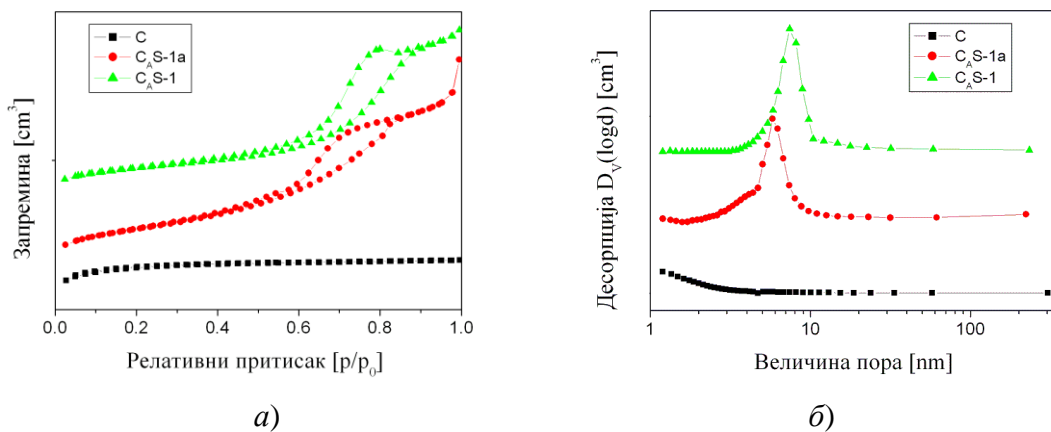


Слика 4.20 TEM микрограф силика омотача на PDDA-функционализованом силика језгру (узорак  $C_pS-1/4$ )

### 4.3.5 Порозност честица $SiO_2$ -језгро/ $SiO_2$ -омотач

На слици 4.20 приказан је TEM микрограф силика омотача на коме се јасно запажа порозна структура силика омотача.

Адсорпционо-десорпционе изотерме силика језгро (узорак *C*) и силика језгро-омотач честица (*C<sub>A</sub>S-1* и *C<sub>A</sub>S-1<sub>a</sub>* код којих је време неутрализације раствора натријум-силиката износило 6 и 7 минута) измерене су нискотемпературном адсорпцијом азота и приказане су на слици 4.21*a*. Адсорпционо-десорпциона изотерма силика језгро честица према IUPAC номенклатури припада типу I, на основу чега се може закључити да честице силика језгара имају микропорозну структуру. С друге стране, адсорпционо-десорпционе изотерме силика језгро-омотач честица припадају типу IV на основу чега се може закључити да је силика омотач мезопорозан. Мезопорозни карактер силика језгро-омотач честица такође потврђује и расподела величина пора (слика 4.21*б*). На овој расподели уочавају се и микропоре димензија мањих од 2 nm. С друге стране, димензије пора силика језгро-омотач честица (узорци *C<sub>A</sub>S-1* и *C<sub>A</sub>S-1<sub>a</sub>* синтетисани након 6 и 7 минута неутрализације) имају средњи пречник пора  $\sim 8$  nm, што је последица мезопорозног карактера силика омотача. У табели 4.2 приказане су вредности специфичне површине и укупне запремине пора честица узорак *C* и *C<sub>A</sub>S-1*. Вредности специфичних површина силика језгро-омотач честица су мање од одговарајућих вредности за силика језгара. Ово је последица постојања мезопорозног омотача и микропорозног језгра. Укупна запремина пора силика језгро-омотач честица је значајно већа од укупне запремине пора силика језгро честица због израженије порозности и већих димензија пора у омотачу.

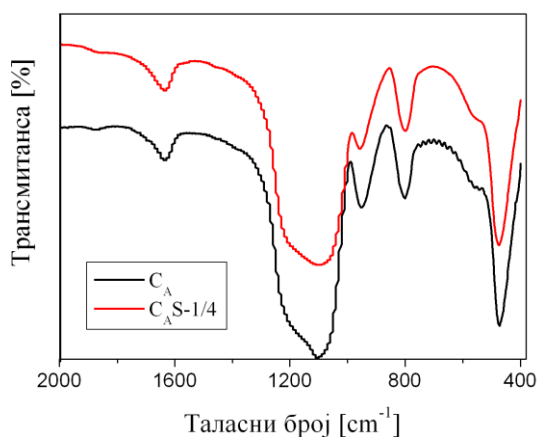


**Слика 4.21** Адсорпционо-десорпционе изотерме (а) и расподеле величина пора (б) силика (*C*) и језгро-омотач честица (*C<sub>A</sub>S-1* и *C<sub>A</sub>S-1<sub>a</sub>* синтетисане након 6 и 7 минута)

**Табела 4.2** Специфична површина и укупна запремина пора узорак

Узорак	$S_V$ [ $m^2/g$ ]	$V_P$ [ $cm^3/g$ ]
<i>C</i>	324	0,1806
<i>C<sub>A</sub>S-1</i>	158	0,349
<i>C<sub>A</sub>S-1<sub>a</sub></i>	209	0,443

Различита структура пора силика језгро честица (узорак  $C_A$ ) и силика језгро-омотач честица (узорак  $C_{AS-1/4}$ ) је потврђена применом Фуријеове трансформационе инфрацрвене спектроскопије (FTIR) (слика 4.22). Пик на  $960\text{ cm}^{-1}$  одговара истезујућим вибрацијама Si–O–H је веома изражен код  $C_{AS-1/4}$  узорка. Ово се објашњава постојањем већег удела O–(H...H<sub>2</sub>O) група везаних за атоме Si (Brinker & Scherer, 1990). Пошто је изоелектрична тачка силика честица синтетисаних из натријум силиката на мањој рН вредности од изоелектричне тачке силика честица синтетисаних из TEOS-а (Слика 4.10), може се закључити да је површинска концентрација Si–O–H група већа код силика честица синтетисаних из натријум силиката. Ово потврђује и израженији апсорпциони пик на  $960\text{ cm}^{-1}$  за узорак  $C_{AS-1/4}$  који поседује мезопорозни силика омотач, а који је синтетисан преципитацијом честица из натријум силиката на површини силика језгро честица. Појас на око  $1200\text{ cm}^{-1}$ , који потиче од асиметричних вибрација тродимензионалне Si–O–Si мреже (Duran *et al.* 1986) је израженији код  $C_{AS-1/4}$  узорка.



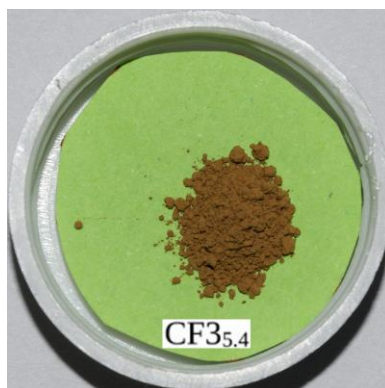
**Слика 4.22** FTIR спектар APTES-функционализованих силика језгро честица (узорак  $C_A$ ) и силика језгро/силика омотач честица (узорак  $C_{AS-1/4}$ )

## 4.4 Карактеризација честица $\text{SiO}_2$ -језгро/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -омотач

Циљ истраживања у овом делу докторске тезе је био добијање силика честица са магнетитним ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) омотачем. Нефункционализоване силика честице су употребљене као језгра на која су депоноване магнетитне наночестице, формиране преципитацијом из нитратних раствора јона гвожђа. У циљу проналажења оптималних услова за формирање монодисперзних честица са униформним слојем магнетитног омотача испитиван је утицај рН вредности и силика/феритног масеног односа на структуру језгро-омотач честица.

### 4.4.1 Утицај рН вредности на структуру $\text{SiO}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ честица

Да би се испитао утицај рН вредности на формирање силика честица са  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  омотачем селектовани су узорци са силика/феритним масеним односом који износи 2 (узорак  $CF_2$ ), а депоновање је вршено при различитим рН вредностима (4; 5,4; 7). Прахови синтеисани при различитим рН вредностима су се разликовали по боји. Тако је прах добијен при рН = 4 беличаст, што је индицирало да до депоновања феритних наночестица на површини белих силика честица вероватно није дошло. Међутим, прах добијен преципитацијом феритних наночестица у присуству силика честица на рН = 5,4 (узорак  $CF_{3,5,4}$ ) има црвенкасто браон боју (слика 4.23). Ова боја праха је вероватно резултат депозиције тамних феритних наночестица на површини белих силика честица (слика 4.1). На праху  $CF_{3,7}$  синтеисаном при рН = 7, уочени су агрегати различитих боја (тамно браон, светло браон и беле боје) што указује да је узорак изразито хетероген. Честице тамно браон боје вероватно представљају  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  честице, док су оне светло браон

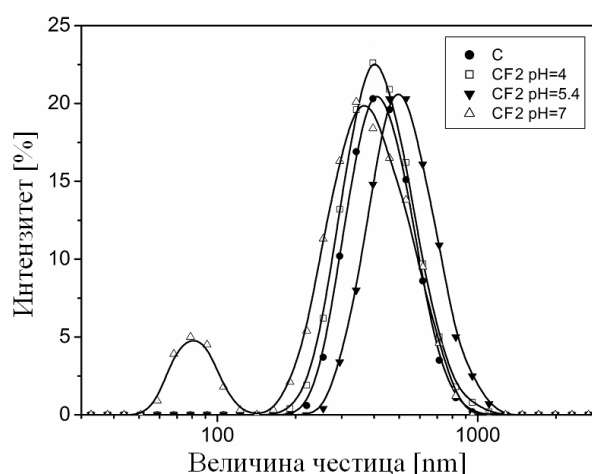


**Слика 4.23** Фотографија праха добијеног преципитацијом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночестица на нефункционализована силика језгра (C) при рН = 5,4



боје вероватно честице ферита исталожене на површини силике. Беле обалсти у праху су силика честице на чијој површини није дошло до формирања феритног омотача.

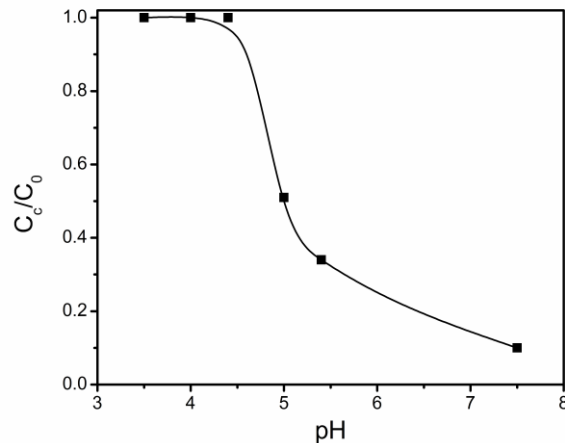
Расподела величина честица (одређена DLS методом) синтетисаних преципитацијом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночестица у присуству нефункционализованих силика језгара при различитим рН вредностима, приказане су на слици 4.24. Запажа се да не постоји значајна разлика између средње димензије честица узорка *C* (језгро силика честице са средњом димензијом од  $\sim 420$  nm, које се користе као референт) и *CF2*<sub>4</sub> који је синтетисан на рН = 4 што указује да се феритни омотач не формира при овој рН вредности. Међутим, дистрибуција димензије честица узорка *CF2*<sub>5,4</sub> синтетисаног на рН = 5,4 је померена на више вредности (средње вредности дијаметра честица од  $\sim 490$  nm) у поређењу са честицама силика језгара. Ово указује на формирање феритног омотача. Прах *CF2*<sub>7</sub> синтетисан на рН = 7 има бимодалну дистрибуцију димензија честица са малим пиком на  $\sim 100$  nm. Ово указује на вероватну коегзистенцију силика честица и сепаратно формираних мањих феритних честица или агрегата.



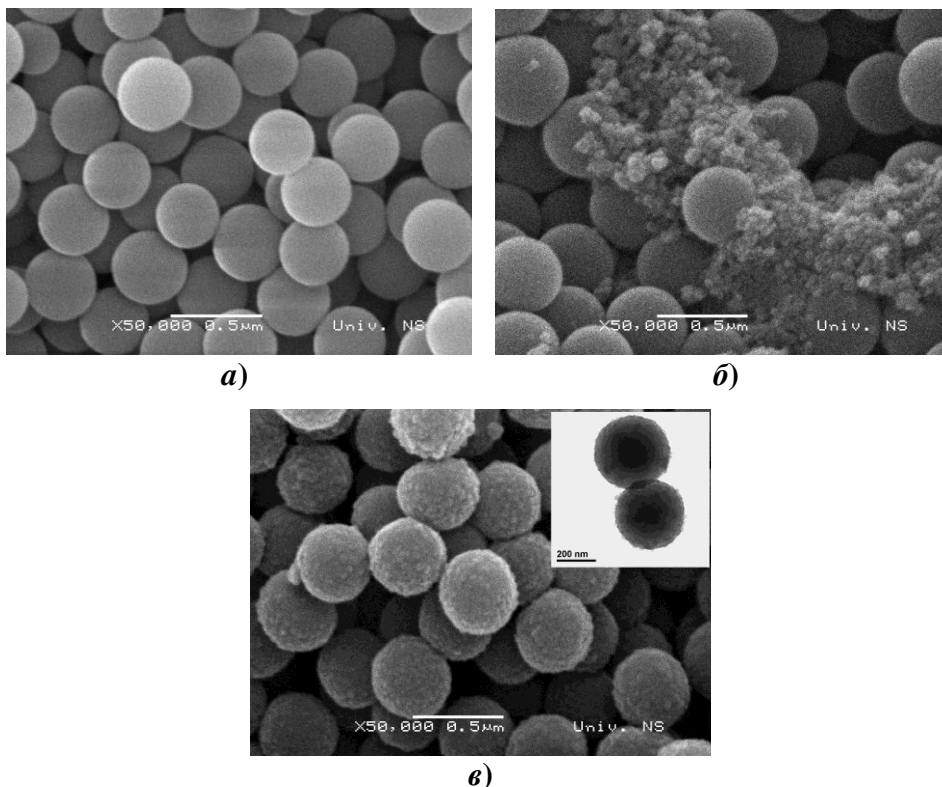
**Слика 4.24** Расподела димензија честица (запремина честица у функцији димензија, измерене DLS методом) силика језгара (*C*) и језгро-омотач честица припремљених при ферит/силика масеном односу 1/2 и при различитим рН вредностима

Да би се разлучио утицај рН вредности на формирање честица са језгро-омотач структуром мерена је и концентрација Fe-јона у супернатанту, који је заостао након центрифугирања,  $C_c$ . Концентрација гвожђа је одређена комплексометријском титрацијом гвожђе(III)-тиоцијанат комплекса са етилен диамин тетрасирћетном киселином (Figueiredo 1971). На слици 4.25 је приказан однос  $C_c/C_0$ , где је  $C_0$  концентрација Fe-јона у почетном раствору прекурсора, у функцији рН вредности. Очигледно је да се при  $\text{pH} \leq 4,5$  ни феритни омотач ни сепаратно формиране феритне

честице не формирају. При рН вредностима већим од 4,5 са порастом рН вредности,  $C_c$  концентрација опада и тада се опажа јасна промена боје супернатанта (од браон до безбојне). Са слике 4.25, се види да се сви  $Fe$ -јони утросе у реакцији која се одиграва на  $pH \leq 7,5$ .



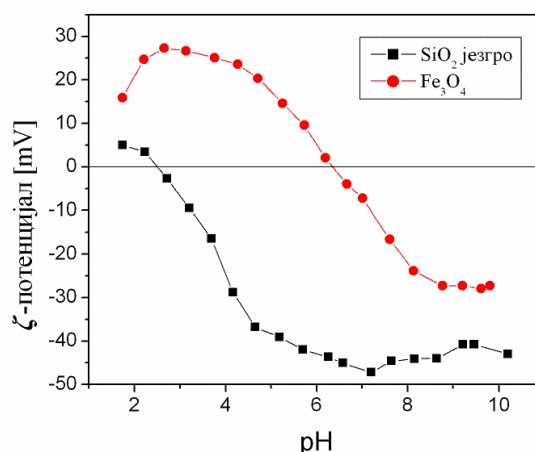
**Слика 4.25** Зависност концентрације  $Fe^{3+}$  јона у супернатанту (добијеног након сепарације силика/ферит честица центрифугирањем) од рН вредности



**Слика 4.26** SEM микрографије силика/ферит прахова: (а) узорак синтетисан на  $pH = 4$ ; (б) узорак  $CF_{27}$  синтетисан на  $pH = 7$ ; (в) узорак  $CF_{25,4}$  синтетисан на  $pH = 5,4$  (уметак је одговарајући TEM микрограф)

SEM и TEM анализа потврђује закључке добијене из претходних мерења. На слици 4.26а приказан је узорак формиран укапавањем нитратног раствора гвожђа у дисперзију силика честица на  $\text{pH} = 4$ . Уочава се само присуство силика честица што значи да се преципитација феритних честица није остварила. Резултати приказани на слици 4.26б указују да се на  $\text{pH} = 7$  феритне честице формирају сепаратно. У тим условима одвија се хомогена нуклеација и раст добијених нуклеуса у раствору прекурсора до средње величине од  $\sim 8 \text{ nm}$  (резултат потврђен DLS методом). Такође, одвија се и агрегација формираних наночестица у веће агрегате (средње величине од  $\sim 100 \text{ nm}$ ). Међутим, при  $\text{pH} = 5,4$  се не одвија агрегација већ се формира феритни омотач (слика 4.26в), чији рељеф подсећа на плод малине.

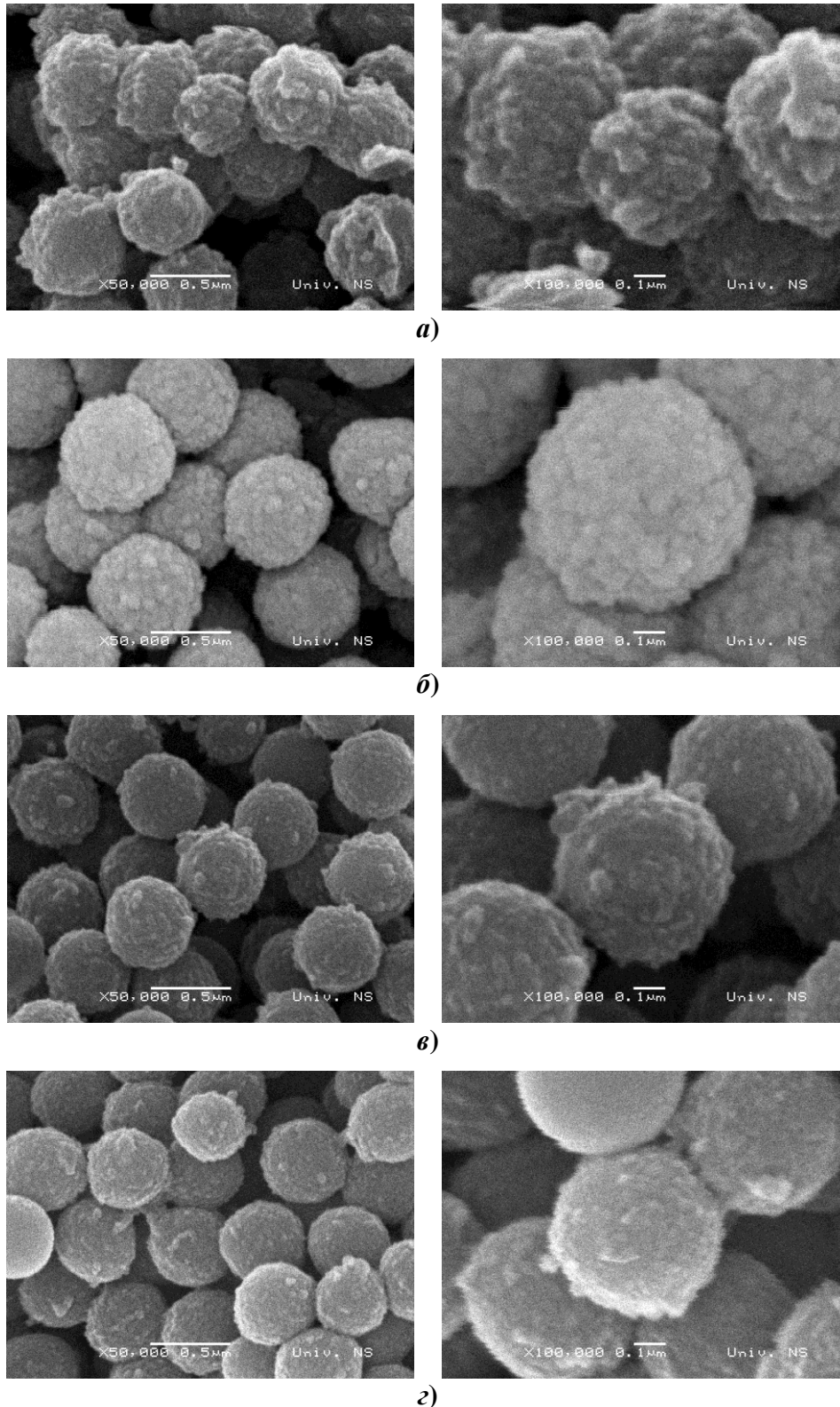
Да би разумели ова опажања, неопходно је анализирати зависност  $\zeta$ -потенцијала од  $\text{pH}$  вредности за силика и феритне честице (Слика 4.27). Силика језгро и феритне честице имају супротно наелектрисане површине у  $\text{pH}$  интервалу између  $\sim 3,0$  и  $6,2$ . Према томе, ако је  $\text{pH}$  вредност већа од  $6,2$ , тада не постоје привлачне електростатичке интеракције између силика и феритних честица и због тога омотач не може да се формира. Међутим, при  $\text{pH} < 5$  и поред тога што су површине силика језгра и феритних честица супротно наелектрисане не долази до формирања омотача. Према томе, за масени однос силика/ферит 2, феритни омотач на силика језгру се формира само у  $\text{pH}$  интервалу од  $\text{pH} = 5$  до  $\text{pH} = 6$ .



Слика 4.27 Зависност  $\zeta$ -потенцијала од  $\text{pH}$  вредности за силика језгра и феритне честице

#### 4.4.2 Утицај масеног односа силика/ферит на дебљину омотача

На слици 4.28 приказани су SEM микрографи (на увећањима од 50 000 и 100 000 $\times$ ) SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> прахова синтетисаних на  $\text{pH} = 5,4$  и са различитим силика/феритним масеним



**Слика 4.28** SEM микрографи силика-језгро/ $Fe_3O_4$ -омотач честица синтетисаних при  $pH = 5,4$  и силика/ферит масеном односу од: (а) 1, (б) 3, (в) 6 и (г) 10 и на увећањима од 50 000 и 100 000 ×

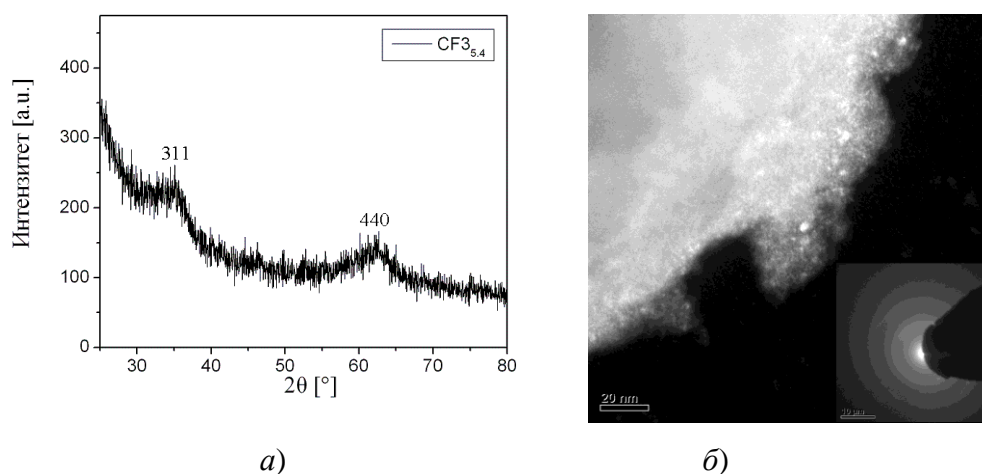
односима 1, 3, 6 и 10. Уочава се да дебљина омотача опада са растом силика/ферит масеног односа. При мањим односима добијају се нехомогени омотачи (слика 4.28а)

услед неутралисања привлачних електростатичких сила између силика језгра и феритних наночестица претходно нанетим слојем ферита. Може се закључити да се дебљина феритног омотача може контролисати избором одговарајуће количине силика честица које су дисперговане у ацетатном пуферу и концентрације  $\text{Fe}^{3+}$  јона у воденом раствору који се укапљава у дисперзни систем силика честица у ацетатном пуферу ( $\text{pH} = 5,4$ ).

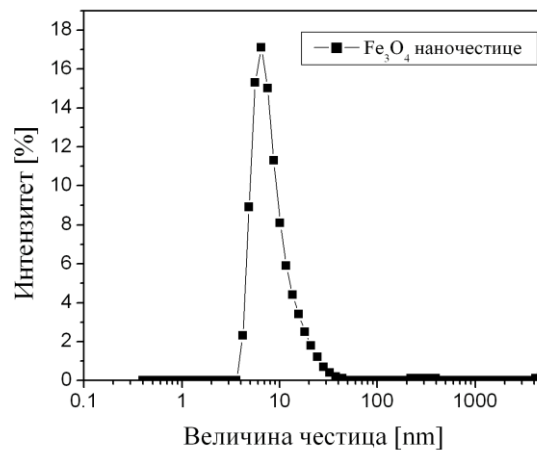
#### 4.4.3 Кристаличност и порозност магнетит омотача

Рендгенограм  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  праха синтетисаног на  $\text{pH} = 5,4$  и  $\text{MO} = 3$  ( $\text{CF}_{5,4}$ ) приказан је на слици 4.29а. На рендгенограму се уочавају два малог интензитета веома широка пика, на  $2\theta = 35^\circ$  и  $62^\circ$  веома малих  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночестица спинелне структуре. Ово указује да узорак такође садржи и велики удео аморфне фазе. Ово није неочекивано јер су и силика језга аморфна. Феритни омотач је танак, а димензије феритних наночестица су веома мале. Сличне зависности уочили су и Chen *et al.* 2008 и Gao *et al.* 2011. На слици 4.29б приказан је ТЕМ микрограф феритног омотача снимљеног у тамном пољу са електронском дифракцијом на коме се уочавају дифузни прстени као последица слабо кристалне структуре феритног омотача. Уочава се да је омотач састављен од великог броја аморфних и малог броја кристалних честица димензија око 5 nm.

На слици 4.30, приказана је расподела димензија честица у супернатанту који је добијен након преципитације феритних честица. Средње димензије честица су око 8 nm, на основу чега се предпоставља да су то примарне  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  честице које се могу идентификовати на ТЕМ микрографу приказаном на слици 4.29б.

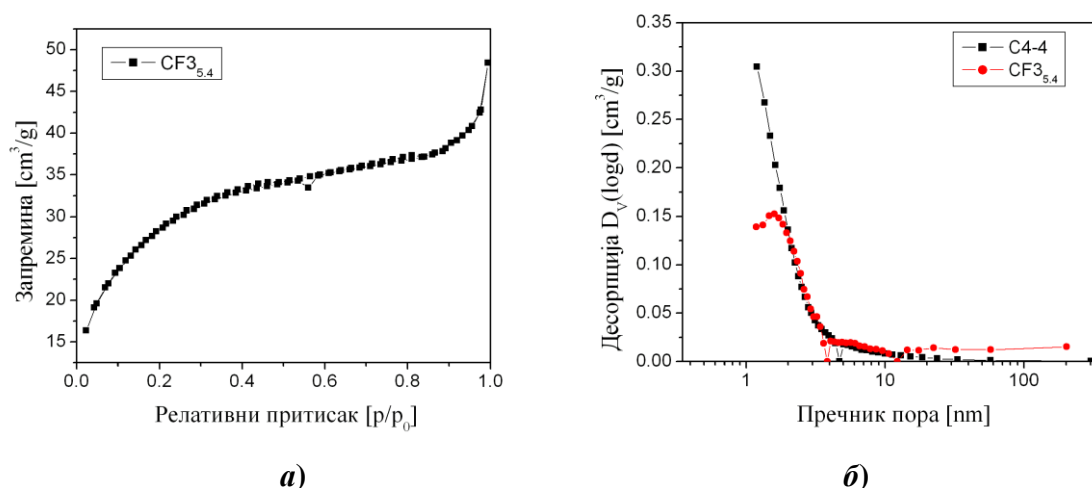


Слика 4.29 Рендгенограм силика-језгро/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -омотач честица (а) и ТЕМ микрограф у тамном пољу (уметак представља дифракционе прстенове)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  омотача (б) синтетисаних на  $\text{pH} = 5,4$  и при силика/ферит масеном односу од 3



**Слика 4.30** *Расподела димензија  $Fe_3O_4$  честица у супернатанту добијеном након преципитације јона гвожђа на силика језгро*

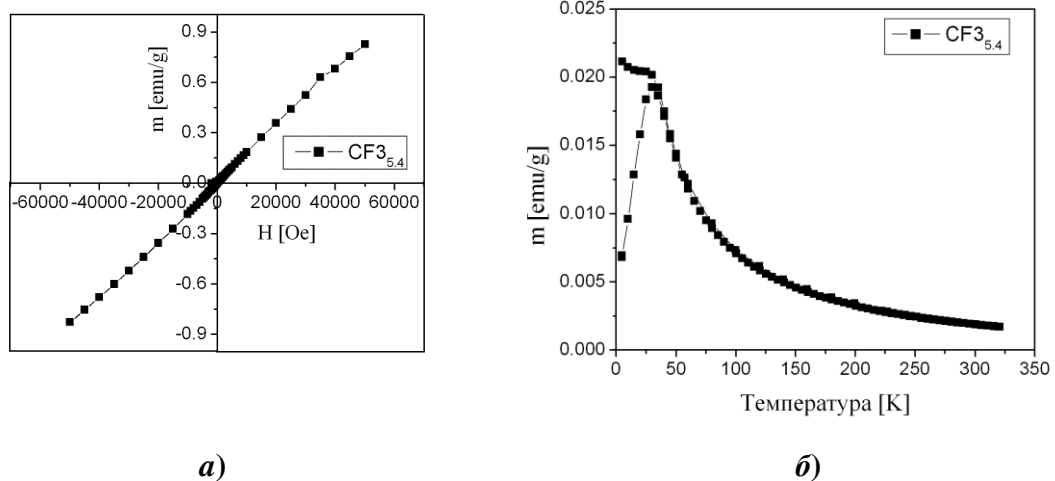
На сликама 4.31а и 4.31б приказане су адсорпционо-десорпциона изотерма узорка  $CF3_{5,4}$  и расподеле димензија пора узорка  $CF3_{5,4}$  и  $C$ . Адсорпционо-десорпциона изотерма узорка  $CF3_{5,4}$  представља комбинацију типа I и типа II. Тип I се односи на почетни део изотерме и карактеристика је микропора, док се тип II односи на завршни део изотерме и односи се на постојање мезопора. На слици 4.31б, приказане су расподела димензија пора узорка  $CF3_{5,4}$  и расподела пора силика језгара (узорак  $C4-4$ ) на којој се поред доминантних микропора, уочава и мали удео мезопора, али и макропора које представљају интерагломератне поре. Вредности специфичне површине (добијене ВЕТ методом) и запремине пора праха  $CF3_{5,4}$  износе  $96,8 \text{ m}^2/\text{g}$  и  $0,075 \text{ cm}^3/\text{g}$  респективно.



**Слика 4.31** *Адсорпционо-десорпциона изотерма (а) и расподела димензија пора (б) силика-језгро/ $Fe_3O_4$ -омтач честица синтетисаних при  $pH = 5,4$  и силика/ферит масеном односу од 3*

#### 4.4.4 Магнетне особине силика језгро/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ омотач честица

На слици 4.32а приказана је зависност магнетизације од магнетног поља за узорак  $\text{CF}_{3_{5,4}}$  на температури од 300 К. Реманентна магнетизација и коерцитивно поље су једнаки нули, а такође се примећује одсуство засисања чак и при магнетном пољу јачине 50 kOe, што све заједно указује да је  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  омотач суперпарамагнетне природе (Nathani & Misra, 2004; Li *et al.* 2008). Вредност магнетизације је веома ниска (само 0,8 emu/g) што је последица мале дебљине феритног омотача у односу на дијаметар језгра. На слици 4.32б приказане су температурне зависности ZFC и FC крива за узорак  $\text{CF}_{3_{5,4}}$  у пољу јачине од 100 Oe. Конвергенција ZFC и FC крива на вишим температурама, и њихово раздвајање на нижим температурама је типично за суперпарамагнетизам (Ennas *et al.* 2003). Поред тога уочава се широк пик на 25 К (која одговара температури блокирања) што такође представља јасну природу суперпарамагнетизма на температурама изнад температуре блокирања (Nam *et al.* 2004).



**Слика 4.32** Магнетизација измерена на 300 К (а) и ZFC-FC крива измерена на 100 Oe (б) за силика језгро/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  омотач честица синтетисаних на  $\text{pH} = 5,4$  и ферит/силика масеном односу од 1/3

## 4.5 Карактеризација честица $\text{SiO}_2$ -језгро/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -омотач

Силика честице су употребљене као језгра око којих се формира цинк-феритни омотач. У циљу налажења што оптималнијих услова за образовање монодисперзних језгро-омотач честица са хомогеним цинк-ферит омотачем, испитивани су утицаји следећих фактора: рН вредност преципитације феритних честица, функционализација силика честица и дејство јона цитратне киселине на агрегацију феритних честица.

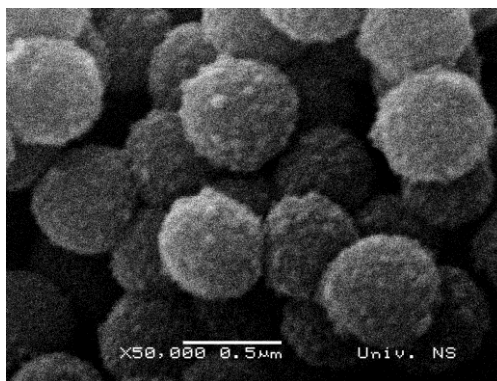
### 4.5.1 Депозиција $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ честица на нефункционализованим $\text{SiO}_2$ честицама

На слици 4.33 приказан је прах црвенкасто браон боје (узорак  $\text{CZ2}_{5,4}$ ) добијен преципитацијом феритних честица, синтетисаних из раствора јона гвожђа и цинка ( $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Zn}^{2+}) = 2$ ), у присуству нефункционализованих силика језгро честица при  $\text{pH} = 5,4$ . Као у случају узорка  $\text{CF3}_{5,4}$ , за боју праха узорка  $\text{CZ2}_{5,4}$  може се закључити да је резултат депозиције феритних наночестица на површини силика честица. На тај начин је бела боја силика честица прекривена црвенкасто браон бојом феритног омотача. На SEM микрографу праха узорка  $\text{CZ2}_{5,4}$  (слика 4.34), уочавају се монодисперзне језгро-омотач честице са униформним и континуалним омотачем. Елементарни састав праха  $\text{CZ2}_{5,4}$  је одређен EDS методом (слика 4.35). На EDS спектру нема пика за цинк што указује да се на  $\text{pH} = 5,4$  цинк не инкорпорира у феритни омотач. Познато је да се јони метала гвожђа, цинка и никла, преципитирају у форми хидроксида (Pawar *et al.* 2011). Производ растворљивости  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  је  $2,79 \times 10^{-39}$ , док је производ растворљивости  $\text{Zn}(\text{OH})_2$   $1,2 \times 10^{-17}$ . Производ растворљивости  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  је знатно мањи од производа растворљивости

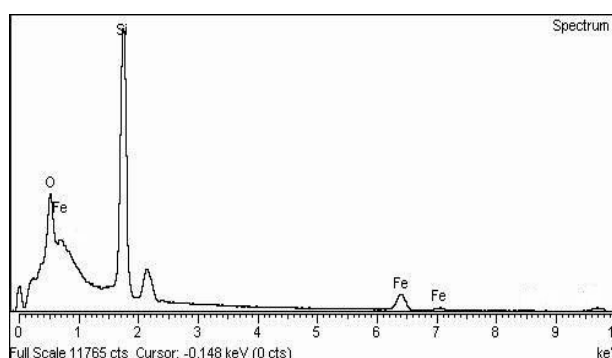


Слика 4.33 Фотографија праха добијеног преципитацијом феритних честица на нефункционализована силика језгра при  $\text{pH} = 5,4$  и силика/ферит масеном односу од 2





**Слика 4.34** SEM микрограф честица добијених преципитацијом ферита из нитратног раствора јона гвожђа и цинка (моларног односа 2:1) на површини силика језгара, при  $pH = 5,4$  и силика/ферит масеном односу од 2 (узорак CZ2<sub>5,4</sub>)



**Слика 4.35** EDS спектар силика језгро/ферит омотач честица (узорак CZ2<sub>5,4</sub>) синтетисаних преципитацијом ферита из нитратног раствора јона гвожђа и цинка (моларног односа 2:1) при  $pH = 5,4$

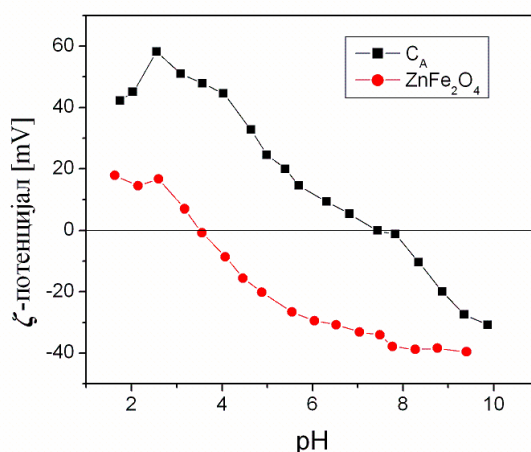
$Zn(OH)_2$ , што указује да се на нижим  $pH$  вредностима (у овом случају  $pH = 5,4$ ) врши само преципитација јона гвожђа у форми фери хидроксида.

#### 4.5.2 Депозиција $ZnFe_2O_4$ честица на функционализованим $SiO_2$ честицама

Приказани резултати указују да је потребно повећати  $pH$  вредност на којој се депонују  $ZnFe_2O_4$  честице на силика језгрима да би се и јони  $Zn^{2+}$  уградили у омотач. Да би се то постигло рађена је функционализација силика језгара са АPTES и PDDA. На слици 4.36 приказане су електрофоретске криве  $ZnFe_2O_4$  и АPTES-функционализованих силика језгро честица на којима се уочавају вредности изоелектричних тачака. Изоелектрична тачка цинк ферита је  $\sim 3,6$ , док је изоелектрична тачка АPTES-функционализованих силика језгара  $\sim 7,5$ . Одабрана  $pH$  вредност преципитације цинк ферит честица на АPTES-функционализована силика језгра је 7, јер на тој вредности

постоје привлачне електростатичке силе између  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и АРТЕS-функционализованих силика језгара (Слика 4.35).

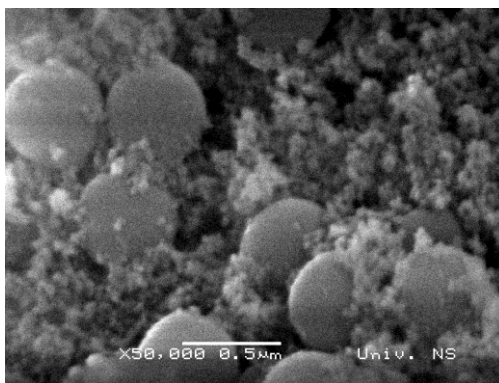
Прах синтетисан на АРТЕS-функционализованим силика честицама при  $\text{pH} = 7$  ( $C_A Z27$ ) је светлији (слика 4.37) од праха  $CZ25.4$  добијеног на нефункционализованим силика честицама (слика 4.32), што указује да се на  $\text{pH} = 7$  вероватно и  $\text{Zn}^{2+}$  јони уграђују у структуру омотача. На SEM микрографу праха  $C_A Z27$  (слика 4.38) запажа се одсуство униформног  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  омотача и присуство сепаратних  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  агрегата. Резултат SEM микрографа је такође потврђен DLS мерењем узорка  $C_A Z27$  (Слика 4.39), где су приказане расподеле димензија честица по запремини и по броју. На расподели по запремини, уочава се пик мањег интензитета који представља цинк ферит честице средњих димензија  $\sim 100$  nm, док пик већег интензитета представља силика језгро честице (узорак  $C_A$ ), средњих димензија  $\sim 500$  nm. На расподели по броју, запажа се доминантни пик на 100 nm, који одговара цинк ферит честицама.



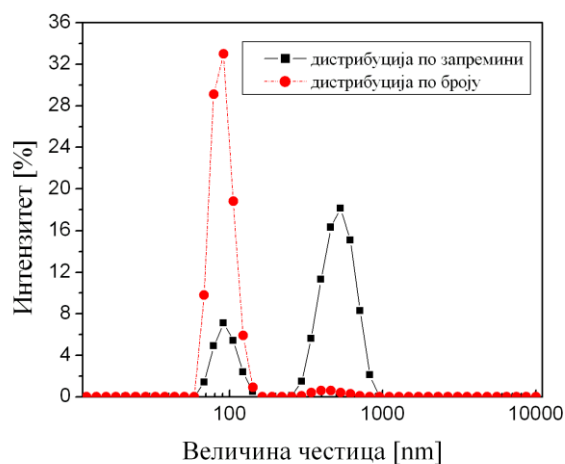
**Слика 4.36** Зависност  $\zeta$ -потенцијала од pH вредности  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и АРТЕS-функционализованих силика језгро честица



**Слика 4.37** Фотографија праха добијеног преципитацијом феритних честица у присуству АРТЕS-функционализованих силика језгара честица на  $\text{pH} = 7$  (узорак  $C_A Z27$ )



Слика 4.38 SEM микрограф честица синтетисаних на  $pH = 7$  са силика/ферит масеним односом у вредности од 3 (узорак  $C_{A}Z_{27}$ )



Слика 4.39 Расподела димензија честица узорка  $C_{A}Z_{7}$  по запремини (■) и број (●)

На основу добијених резултата се закључује да АРТЕС-функционализација силика честица омогућава да се синтеза језго-омотач честица одвије при вишим  $pH$  вредностима при којма се  $Zn^{2+}$  јони уграђују у структуру омотача. Међутим, потребно је обезбедити услове при којима настаје хомогени омотач, а у маси раствора не долази до формирања сепаратних честица.

### 4.5.3 Модификација $ZnFe_2O_4$ честица цитратном киселином

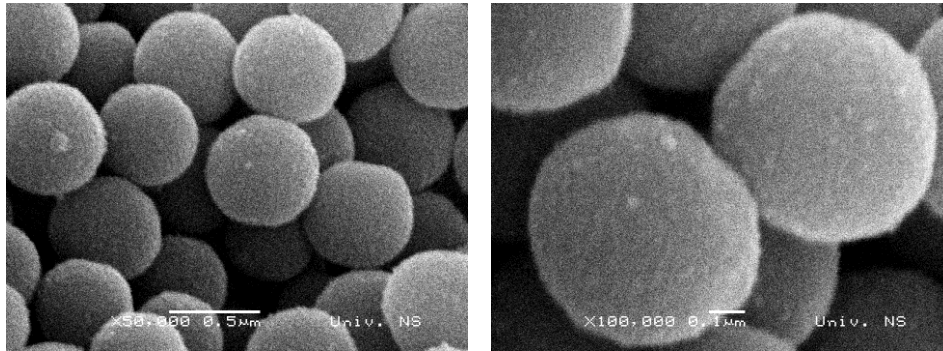
Као што се уочава са слике 4.38, самоагрегација феритних честица онемогућава равномерну депозицију преципитираних честица на површину функционализованих силика честица. Да би се спречила самоагрегација  $ZnFe_2O_4$  честица и поспешила депозиција јона гвожђа и цинка на силика језгра, процес је обављен у присуству цитратне киселине при чему је молски однос између јона метала ( $Zn^{2+} + Fe^{3+}$ ) и јона цитратне киселине износио 1. Познато је да цитратна киселина формира снажне комплексе са

јонима метала као што су  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  итд., па се може претпоставити да ће се и у току синтезе честица са језгро-омотач структуром јони цинка и гвожђа таложити у форми цитратних комплекса. Да би се испитао утицај и цитратне киселине и функционализације силика честица на образовање феритног омотача депозиција модификованих феритних честица са цитратном киселином је обављена на АРТЕС и РДДА функционализованим силика честицама.

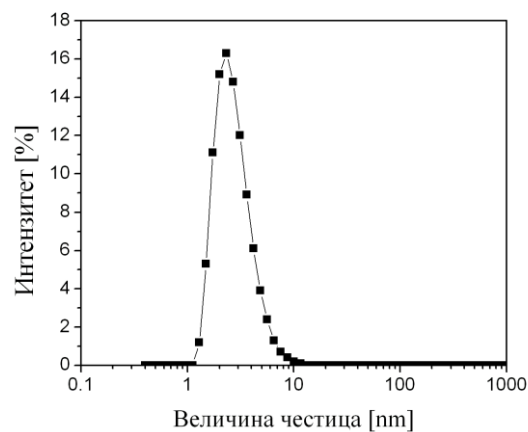
Прво је испитивано дејство цитратних јона на депозицију цинк феритних честица на АРТЕС-функционализованим силика честицама при  $\text{pH} = 7$ , при силика/феритном односу  $\text{MO} = 2$  и молском односу металних јона и цитратне киселине од 1. Прах  $\text{C}_A\text{Z}_{27}\text{-c}$ , синтетисан при тим условима је имао веома светлу боју (слика 4.40), што може да укаже да је формиран  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  омотач, и да је његова дебљина вероватно мала. Са SEM микрографа узорка  $\text{C}_A\text{Z}_{27}\text{-c}$  (слика 4.41) се уочава веома фин рељеф феритног омотача око АРТЕС-функционализованих силика честица, као и одсуство сепаратних  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  честица, што указује да цитратни јони утичу на стварање униформног цинк феритног омотача. Постојање танког феритног омотача је потврђено резултатима добијеним мерењем  $\zeta$ -потенцијала на  $\text{pH} = 6,5$ .  $\zeta$ -потенцијал АРТЕС-функционализованих силика честица био је  $+26 \text{ mV}$ , док за узорак  $\text{C}_A\text{Z}_{27}\text{-c}$ , он износи  $-35,6 \text{ mV}$ . Вредност  $\zeta$ -потенцијала чистог цинк феритног праха на  $\text{pH} = 6,5$  око  $-35 \text{ mV}$  (слика 4.36) додатно потврђује присуство цинк феритног омотача око АРТЕС-функционализованих силика честица.  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  честице формиране у присуству цитратне киселине су веома мале, са средњом величином од  $\sim 2,5 \text{ nm}$  (слика 4.42) што је вероватно утицало на формирање танких феритних омотача.



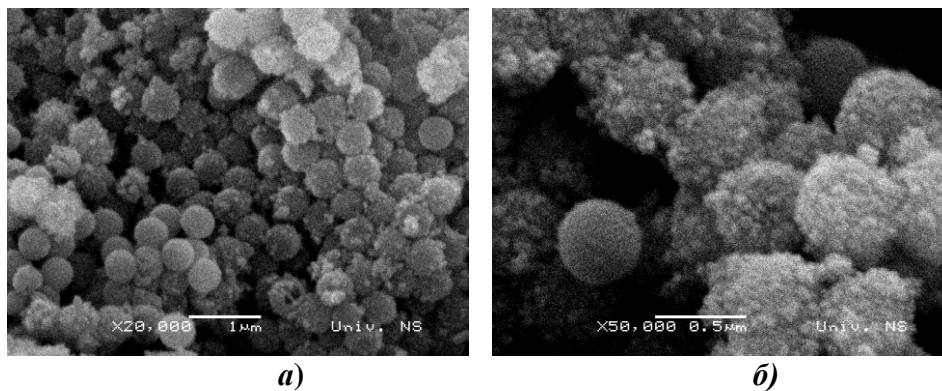
**Слика 4.40** Фотографија праха добијеног преципитацијом цинк феритних честица на АРТЕС-функционализована силика језгра у присуству цитратних јона,  $\text{pH} = 7$  и  $\text{MO}$  (силика/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) = 2



Слика 4.41 SEM микрографи честица узорка  $CAZ27-c$



Слика 4.42 Дистрибуција димензија честица у супернатанту добијеног у току формирања узорка  $CAZ27-c$



а)

б)

Слика 4.43 SEM микрограф узорка  $CZ210-c$  на различитим увећањима

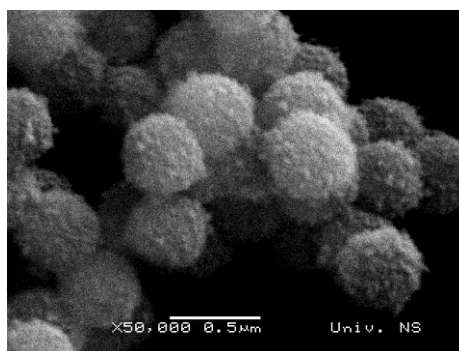
Предходна разматрања су указала на претпоставку да се дебљина цинк феритног слоја може повећати ако би се повећала привлачна сила између силика и феритних честица. Зато је за синтезу језгро-омотач структуре искоришћена PDDA-функционализација силика честица и синтеза на  $pH = 10$ . Да би се раздвојио утицај PDDA-функционализације и модификације цитратном киселином,  $SiO_2/ZnFe_2O_4$  честице

су прво добијене депоновањем преципитираних честица ферита из раствора јона гвожђа, цинка и цитратне киселине на нефункционализоване силика честице при  $pH = 10$  и  $MO = 2$  ( $CZ2_{10-c}$ ). У овом случају са SEM микрографа праха (слика 4.43) уочавају се силика честице без омотача и силика честице са нехомогеним феритним омотачем. Ово је последица одсуства привлачних електростатичких сила између силика и цинк феритних честица, које на  $pH = 10$  имају негативан  $\zeta$ -потенцијал. Добијени резултати потврђује да није довољно само модификовати  $ZnFe_2O_4$  наночестице, већ да је и функционализација силика честица неопходна.

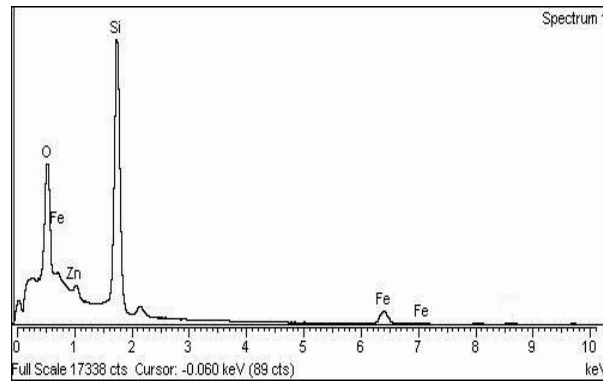
На слици 4.44 приказан је прах светло браон боје (узорак  $C_pZ2_{10-c}$ ) који је добијен преципитацијом честица, синтетисаних из раствора јона гвожђа, цинка и цитратне киселине (моларни однос јона метала и цитратних јона једнак је 1), у присуству PDDA-функционализованих силика честица, при  $pH = 10$  и  $MO$  (силика/ $ZnFe_2O_4$ ) = 2. У овом случају боја праха потиче од преципитираних јона гвожђа и цинка. Честице овог праха (узорак  $C_pZ2_{10-c}$ ) су монодисперзне, са униформним и континуалним омотачем који обавија силика језгра. Сепаратни агрегати ферита нису детектовани (слика 4.45).



**Слика 4.44** Фотографија праха добијеног преципитацијом цинк феритних честица на PDDA-функционализована силика језгра на  $pH = 10$



**Слика 4.45** SEM микрограф честица синтетисаних на  $pH = 10$  и  $MO$  (силика/ $ZnFe_2O_4$ ) = 2 (узорак  $C_pZ2_{10-c}$ )



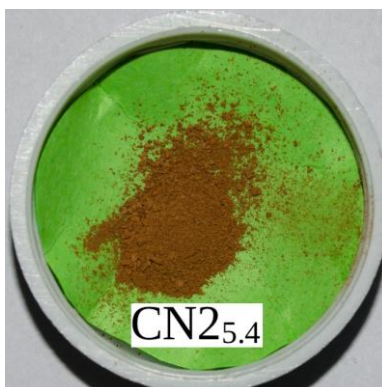
**Слика 4.46** EDS спектар силика-језгро/ферит-омотач честица (узорак  $C_{PZ210-c}$ ) синтетисаних преципитацијом ферита из нитратног раствора јона гвожђа, цинка и цитратне киселине на површину силика језгро честица при  $pH = 10$

На EDS спектру праха узорка  $C_{PZ210-c}$  (Слика 4.46) запажа се присуство пика цинка, што значи да се на  $pH = 10$  цинк инкорпорира у структуру омотача.

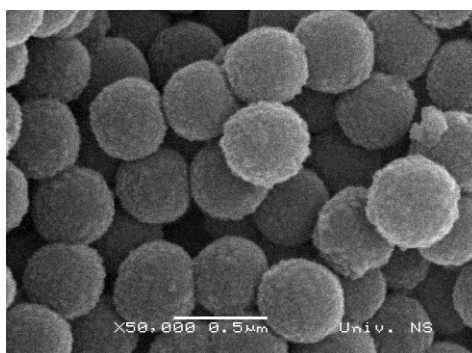
Добијени резултати показују да се  $SiO_2-ZnFe_2O_4$  честице са униформним феритним слојем могу синтетисати ако се изврши и функционализација силика честица са PDDA и модификације цинк феритних наночестица са цитратном киселином.

## 4.6 Карактеризација $\text{SiO}_2\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ честица

$\text{SiO}_2\text{-NiFe}_2\text{O}_4$  честице са структуром језгро-омотач су добијене тако што су силика честице употребљене као језгра за депозицију никл-ферит честица. Депозиција ових честица је обављена на нефункционализованим и функционализованим силика честицама при различитим рН вредностима. У циљу спречавања самоагрегације никл-ферит честица, у полазни прекурсор јона метала додана је и цитратна киселина.



**Слика 4.47** Фотографија праха добијеног преципитацијом феритних честица из нитратног раствора  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  јона на силика честице (C) при рН = 5,4 и  $MO$  (силика/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) = 2



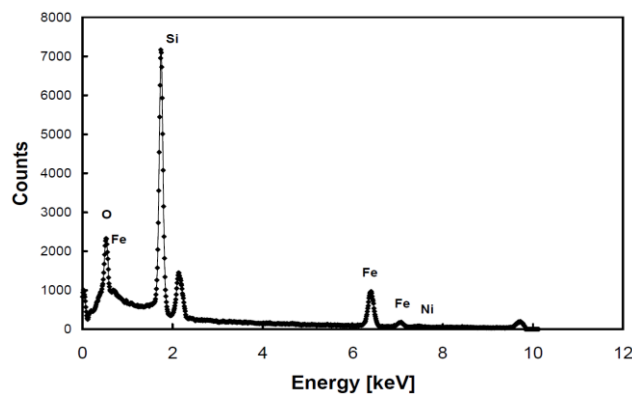
**Слика 4.48** SEM микрограф честица узорка  $\text{CN}_{25.4}$  добијених преципитацијом ферита из нитратног раствора јона гвожђа и никла (моларног односа 2 : 1) на површини силика језгара, при рН = 5,4

### 4.6.1 Депозиција никл ферит честица на нефункционализованим силика честицама

На слици 4.47 приказан је прах црвенкасто браон боје ( $\text{CN}_{25.4}$ ) добијен преципитацијом феритних честица, синтетисаних из раствора јона гвожђа и никла (моларног односа 2 : 1), на површини нефункционализованих силика језгара (C) при рН = 5,4 и  $MO = 2$ . Боја праха је веома слична боји прахова  $\text{CF}_{35.4}$  и  $\text{CZ}_{25.4}$  што указује да се на

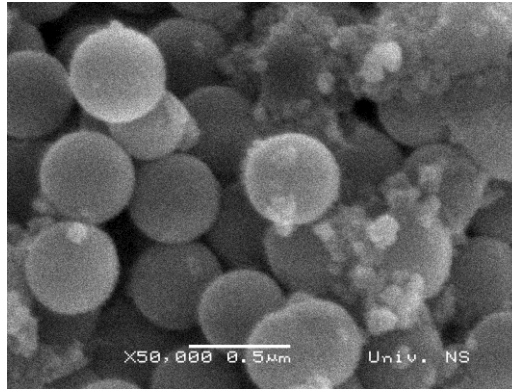


површини силика честица депоновао слој феритних честица, и да јони никла вероватно нису уграђени у структуру. SEM анализа (слика 4.48) показује да честице  $CN2_{5,4}$  праха имају структуру језгро-омотач. EDS анализа (слика 4.49) показује да су у омотачу инкорпорирани само јони гвожђа. Присуство јона никла није детектовано. Јони никла преципитирају у облику хидроксида ( $Ni(OH)_2$ ) чији је производ растворљивости  $2 \times 10^{-15}$ . Вредност производа растворљивости  $Ni(OH)_2$  је релативно велика. Стога се може претпоставити да се при условима синтезе при  $pH = 5,4$  не формира никл хидроксид.

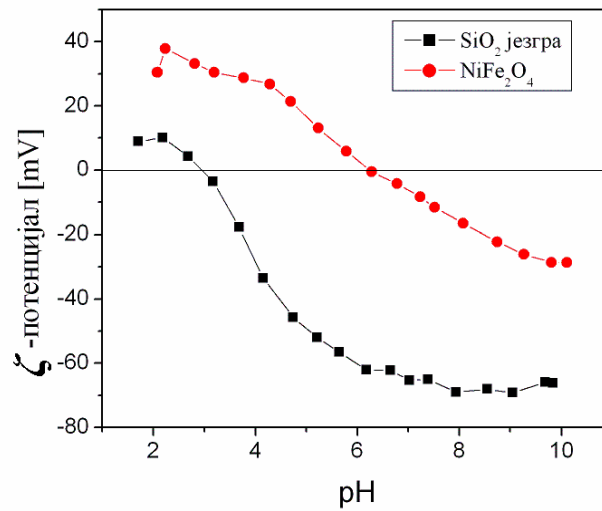


**Слика 4.49** EDS спектар силика језгро/ферит омотач честица синтетисаних преципитацијом ферита из нитратног раствора јона гвожђа и никла (моларног односа 2 : 1) на  $pH = 5,4$

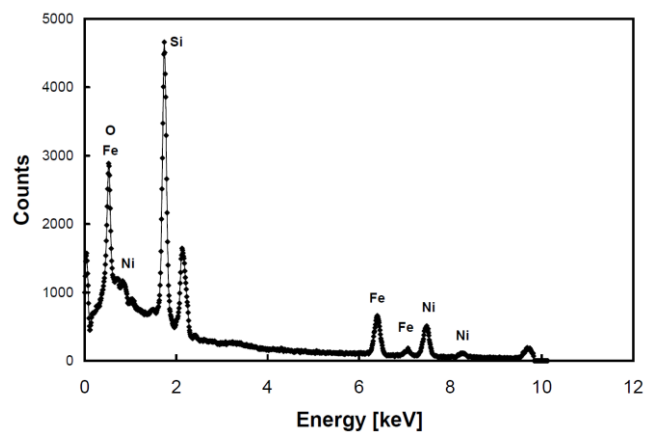
Да би се остварило инкорпорирање никла у феритну структуру, приступило се преципитацији феритних честица из раствора јона гвожђа и никла на  $pH = 7$ . На слици 4.50, приказан је SEM микрограф узорка  $CN4_7$  добијеног преципитацијом феритних честица у присуству немодификованих силика језгара на  $pH = 7$ . Запажа се да силика језгра нису равномерно покривена феритним честицама, и да постоје засебни феритни агрегати, што указује да је самоагрегација феритних честица доминирала у односу на процес њихове депозиције на силика језгра. Отежана депозиција феритних честица се одвија због присуства одбојних сила између феритних и силика честица јер обе врсте честица имају негативно наелектрисање на  $pH = 7$  (Слика 4.51). EDS спектар узорка  $CN4_7$  (Слика 4.52) приказује присуство гвожђа и никла у овом узорку. На слици 4.53 приказана је расподела величина честица праха  $CN4_7$  (по запремини и броју) одређена DLS методом. На расподели по запремини уочавају се два пика. Пик на 80 nm представља сепаратне феритне честице, док пик на 420 nm одговара честицама силика језгара. На расподели по броју доминантни пик је на 80 nm и репрезентује сепаратно формиране феритне честице.



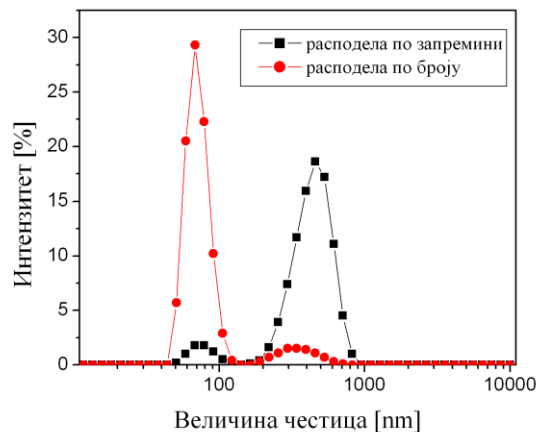
Слика 4.50 SEM микрограф узорка CN47 синтетисан на pH = 7 и MO (силика/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) = 4



Слика 4.51 Зависност ζ-потенцијала од pH вредности за силика језгра и никл-ферит честица



Слика 4.52 EDS спектар узорка CN47



Слика 4.53 Расподела димензија честица узорка  $CN4_7$ : по запремини (■) и броју (●)

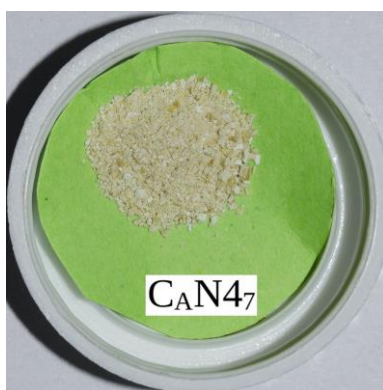
На основу добијених резултата се може закључити да се честице  $SiO_2-NiFe_2O_4$  са структуром језгро-омотач не могу синтетисати на нефункционализованим силика честицама при  $pH = 7$ , и да је функционализација неопходна.

#### 4.6.2 Депозиција $NiFe_2O_4$ честица на функционализованим силика честицама

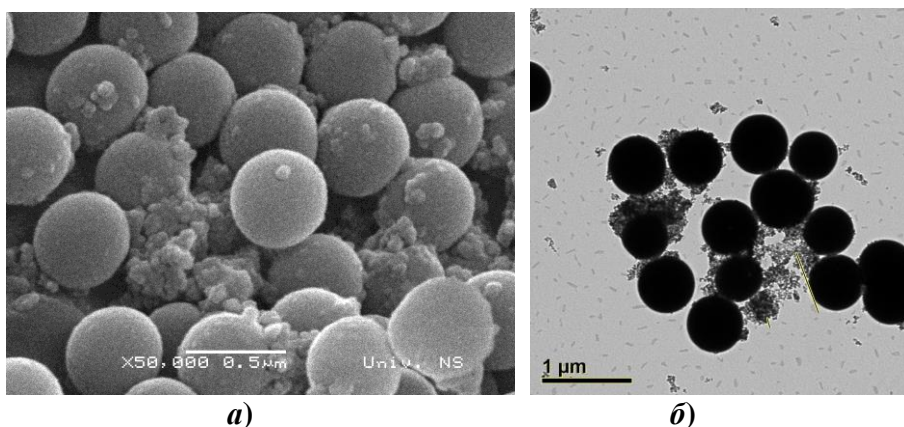
Да би се омогућило електростатичко привлачење између силика и феритних честица при  $pH$  вредностима које омогућавају инкорпорирање никла у феритну структуру ( $pH \geq 7$ ), приступило се модификацији површине силика језгара променом њеног наелектрисања. У ту сврху употребљена су два агенса, аминопропилтриетокси-силан (APTES) и поли(диалилдиметиламонијум хлорид) (PDDA) који мењају наелектрисања силика језгара, чинећи их позитивним у широком интервалу  $pH$  вредности. Изоелектрична тачка APTES-функционализованих силика језгро честице (узорак  $C_A$ ) износи 7,5, док су PDDA-функционализоване силика језгро честице (узорак  $C_P$ ) позитивне у целокупном  $pH$  интервалу.

На слици 4.54 приказан је изглед праха (узорак  $C_A N4_7$ ) добијен преципитацијом феритних честица из раствора јона гвожђа и никла на  $pH = 7$ , у присуству APTES-функционализованих силика честица при чему је  $MO = 4$ . Уочавају се агрегати различитих боја (зеленкаст браон, светло браон и беле боје), што указује да је узорак изразито хетероген. За честице зеленкасто браон боје претпоставља се да су  $NiFe_2O_4$  честице, док су оне светло браон боје вероватно честице никл ферита депоноване на површини силике. Беле обалсти у праху су силика честице на чијој површини нема

феритног омотача. Нехомогеност синтетисаних  $\text{SiO}_2\text{-NiFe}_2\text{O}_4$  честица је потврдила и SEM и TEM анализа. На слици 4.55 су приказани SEM и TEM микрографи праха  $C_A N_{47}$  добијеног преципитацијом никл феритних наночестица на APTES-функционализованим силика честицама при  $\text{pH} = 7$ . Може да се закључи да, као и у случају формирања  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  омотача, коришћењем APTES-функционализованих честица ни у овом случају не могу да се добију хомогени омотачи без сепаратних честица.



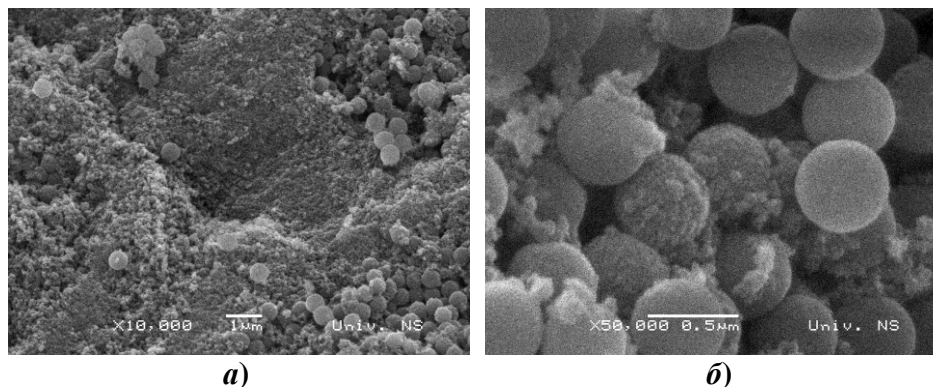
**Слика 4.54** Фотографија праха добијеног преципитацијом феритних честица из нитратног раствора јона гвожђа и никла у присуству APTES-функционализованих силика честица ( $C_A$ ) при  $\text{pH} = 7$  и МО (силика/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) = 4



**Слика 4.55** SEM (а) и TEM (б) микрографи узорка  $C_A N_{47}$

Да би се повећала привлачна сила између силика и феритних честица коришћена је PDDA-функционализација силика честица. Након ове функционализације настају модификоване силика честице чија је површина позитивно наелектрисана чак и на  $\text{pH} = 10$ . Зато су за синтезу коришћене PDDA-функционализоване силика језгра, а депоновање феритних наночестица је вршено на  $\text{pH} = 10$ . На слици 4.56 су приказан SEM микрографи праха  $C_P N_{10}$ . Са микрографа се види да при овим условима синтезе не настају честице са униформним слојем ферита. Претпоставља се да иако код овог узорка постоји знатно

већа привлачна сила између силика језгара и преципитираних феритних наночестица, феритни омотач није настао због веома брзе агрегације никл феритних наночестица при великим рН вредностима.

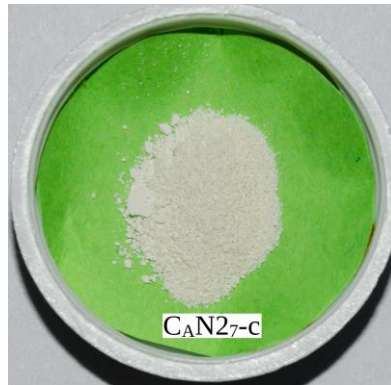


Слика 4.56 SEM микрографи узорка  $C_pN4_{10}$ : (а) увећање од  $10000\times$  и (б) увећање од  $50000\times$

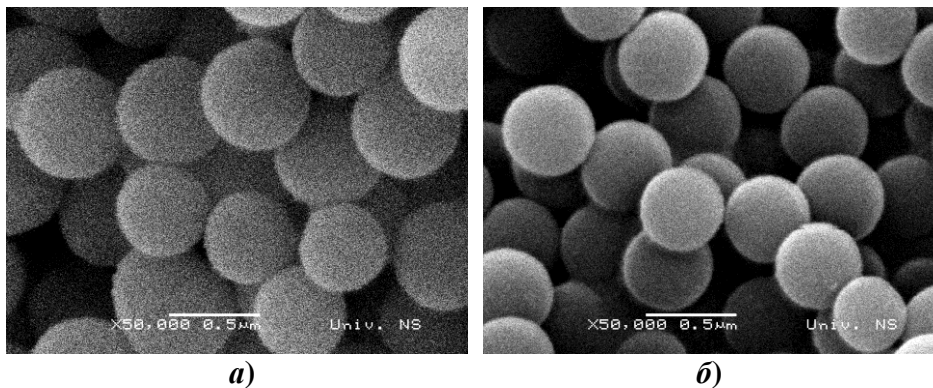
### 4.6.3 Модификација $NiFe_2O_4$ честица цитратном киселином

Да би се спречила самоагрегација  $NiFe_2O_4$ , као и у случају деопновања  $ZnFe_2O_4$  наночестица, поред АPTES- или PDDA-функционализације коришћена је модификација феритних честица цитратном киселином.

Прво је испитиван утицај присуства цитратних јона на формирање  $NiFe_2O_4$ , омотача око АPTES- или PDDA-функционализованих силика честица при  $pH = 7$  и силика/ферит молском односу од  $MO = 2$ . На слици 4.57 приказан је прах  $C_A N27-c$ , добијен депоновањем цитратно-модификованих феритних наночестица на АPTES-функционализоване силика честице. Прах је светле боје што, као и у случају  $SiO_2-ZnFe_2O_4$  (узорак  $C_A Z27-c$ ), указује да је формиран  $NiFe_2O_4$  омотач, и да је његова дебљина вероватно мала. SEM микрограф праха  $C_A N27-c$  је приказан на слици 4.58а, са које се види да на површини функционализованих силика честица вероватно постоји веома танак слој ферита. Слично је и код праха  $C_p N27-c$ , добијеног депоновањем цитратно-модификованих феритних наночестица на PDDA-функционализована силика језгара. Са SEM микрографа тог праха (слика 4.58б) такође може да се види да се и на површини PDDA-функционализованих силика честица вероватно формира веома танак слој ферита. Ово је вероватно последица формирања веома стабилног комплекса на  $pH = 7$  цитратне киселине и јона метала. Стабилан цитратни комплекси не дају довољно слободних  $Ni^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  јона за формирање хидроксида никла и гвожђа.



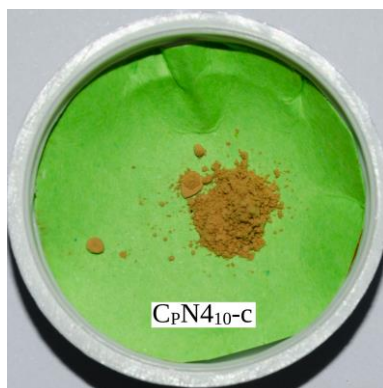
**Слика 4.57** Фотографија праха добијеног преципитацијом феритних честица на APTES-функционализованим силика честицама ( $C_A$ ) при  $pH = 7$  и  $MO$  (силика/ $NiFe_2O_4$ ) = 2 и при моларном односу између јона метала ( $Ni^{2+} + Fe^{3+}$ ) и цитратне киселине у вредности 1



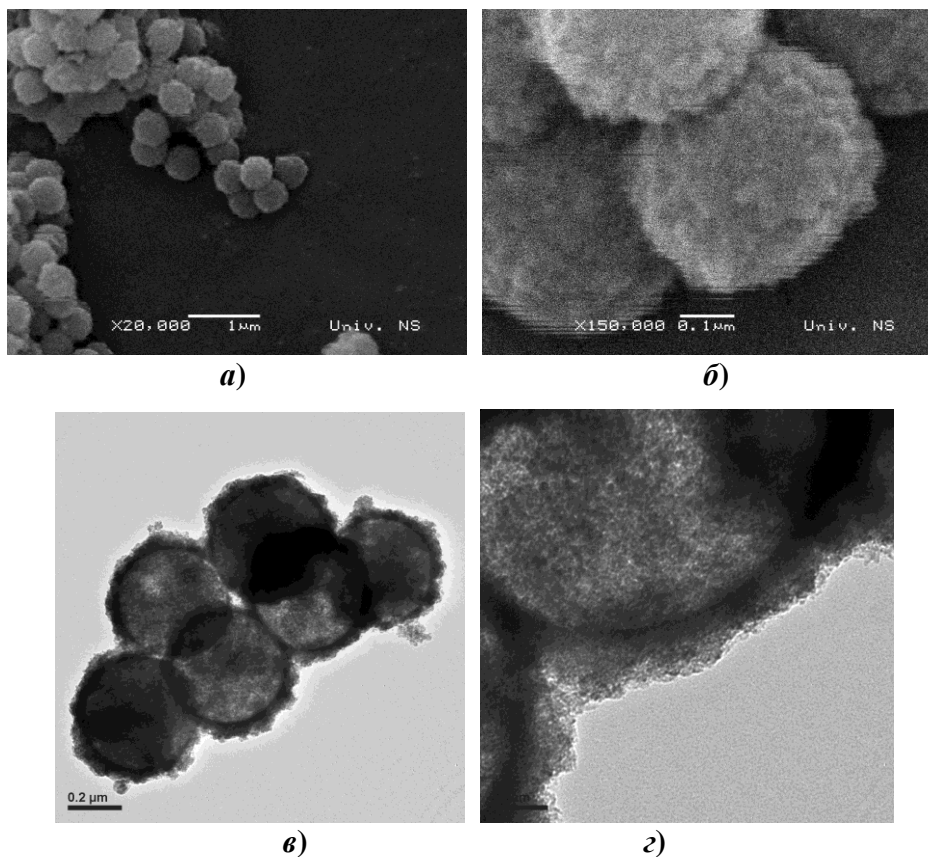
**Слика 4.58** SEM микрографи узорка  $C_{AN}N_{27-c}$  (а) и  $C_{PN}N_{27-c}$  (б)

Ради формирања већих количина хидроксида гвожђа и никла повећана је концентрација  $OH^-$  јона, односно процес синтезе је извођен при вишим  $pH$  вредностима. На слици 4.59 приказан је прах  $C_{PN}N_{410-c}$ , добијен преципитацијом феритних наночестица из раствора јона гвожђа, никла и цитратне киселине при  $pH = 10$  (моларни однос јона метала и цитратних јона једнак је 1) на PDDA-функционализованим силика честицама. Прах је црвенкасто браон боје и знатно је тамнији од праха  $C_{AN}N_{27-c}$  (слика 4.57), али је нешто светлији него  $CN_{25.4}$  прах добијен од нефункционализованих силика честица на  $pH = 5,4$  (слика 4.47). Боја праха указује да ове добијене честице са језго-омотач структуром имају дебљи феритни слој. На слици 4.59 су приказане SEM и TEM микрографи праха  $C_{PN}N_{410-c}$ , са којих се види да честице имају изражену језго-омотач структуру са униформним и континуалним феритним слојем средње дебљине од  $\sim 60$  nm. Такође се јасно види да се сепаратни феритни агрегати не формирају.

На бази презентираних резултата се уочава да присуство цитратних јона омогућава формирање никл-феритног омотача без паралелног процеса самоагрегације. Адсорбовани цитрати на површини феритних наночестица, спречавају њихову агрегацију одбојним дејством двојног слоја између негативно наелектрисаних феритних честица (Kobayashi *et al.* 2003). У овим условима брзина депозиције феритних честица на површини PDDA-функционализованих силика језгра честицама постаје доминантна.



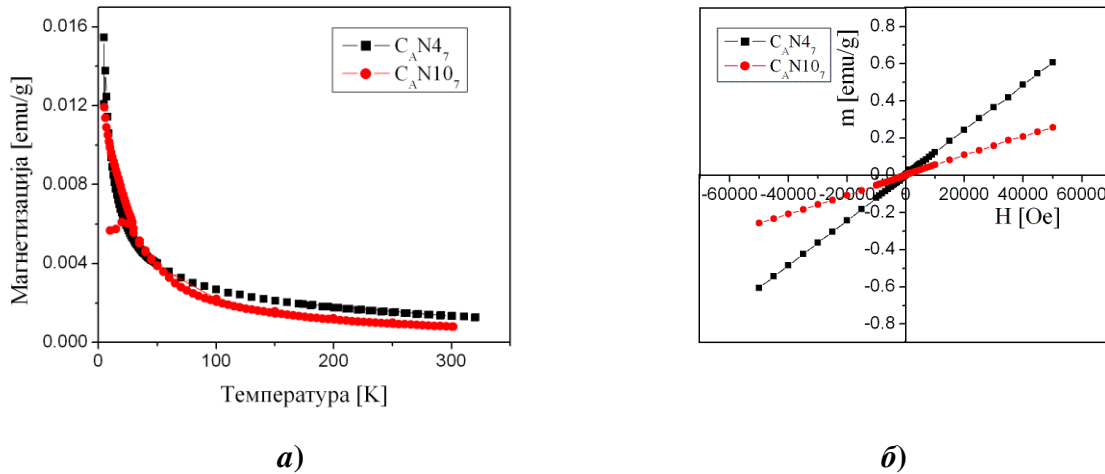
**Слика 4.59** Фотографија праха добијеног преципитацијом феритних честица на PDDA-функционализованим силика честицама (Cp) при  $pH = 7$ , MO (силика/ $NiFe_2O_4$ ) = 4 и при моларном односу између јона метала ( $Ni^{2+} + Fe^{3+}$ ) и цитратне киселине у вредности 1



**Слика 4.59** SEM (а, б) и TEM (в, г) микрографи узорка CpN410-c

#### 4.6.4 Магнетне особине силика језгро/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ честица

На слици 4.60а приказана је зависност магнетизације од јачине спољнег магнетног поља за узорке  $C_A\text{N}4_7$  и  $C_A\text{N}10_7$  на температури од 300 К. Реманентна магнетизација и коерцитивно поље су једнаки нули. Примећује се и одсуство засисићења. Вредности магнетизације узорка  $C_A\text{N}10_7$  и  $C_A\text{N}4_7$  на 50 кОе су веома ниске и износе 0,25 и 0,62 ему/г што је последица мале количине никл ферита у односу на силику. На слици 4.60б приказане су температурне зависности ZFC и FC крива за узорке  $C_A\text{N}4_7$  и  $C_A\text{N}10_7$  у пољу јачине од 100 Ое. Узорак  $C_A\text{N}4_7$  одликује константантно опадање ZFC криве, док се на ZFC криви узорка  $C_A\text{N}10_7$  уочава температура блокарања на  $\sim 23$  К.

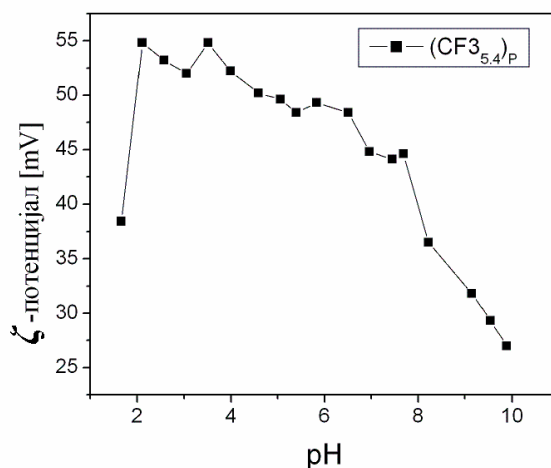


Слика 4.60 Магнетизација измерена на 300 К (а) и ZFC-FC крива измерена на 100 Ое (б) за узорке  $C_A\text{N}4_7$  и  $C_A\text{N}10_7$ .



## 4.7 Карактеризација $\text{SiO}_2$ -језгро/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$ омотач честица

Циљ истраживања у овом делу докторске тезе је био добијање двослојног  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$  омотача на силика језгрима. За ове синтезе као језгра су коришћене претходно синтетисане честице типа  $\text{SiO}_2$ -језгро/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -омотач (узорак  $CF3_{5,4}$ ). Око ових језгара је формиран силика омотач из јако базног раствора натријум силиката. На основу претходних разматрања синтетисан је само један узорак код кога је за депоновање искоришћено електростатичко привлачење силика наночестица на површину претходно синтетисаних  $\text{SiO}_2$ -језгро/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -омотач честица. Да би се то омогућило извршена је функционализација  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  честица са PDDA - поли(диалилдиметиламонијум хлоридом). На слици 4.61 приказана је зависност  $\zeta$ -потенцијала од рН вредности PDDA-функционализованих  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  честица, где се уочава да су честице позитивно наелектрисане у опсегу од рН = 2 до рН = 10. Овако наелектрисана површина омогућава лако формирање новог силика омотача.

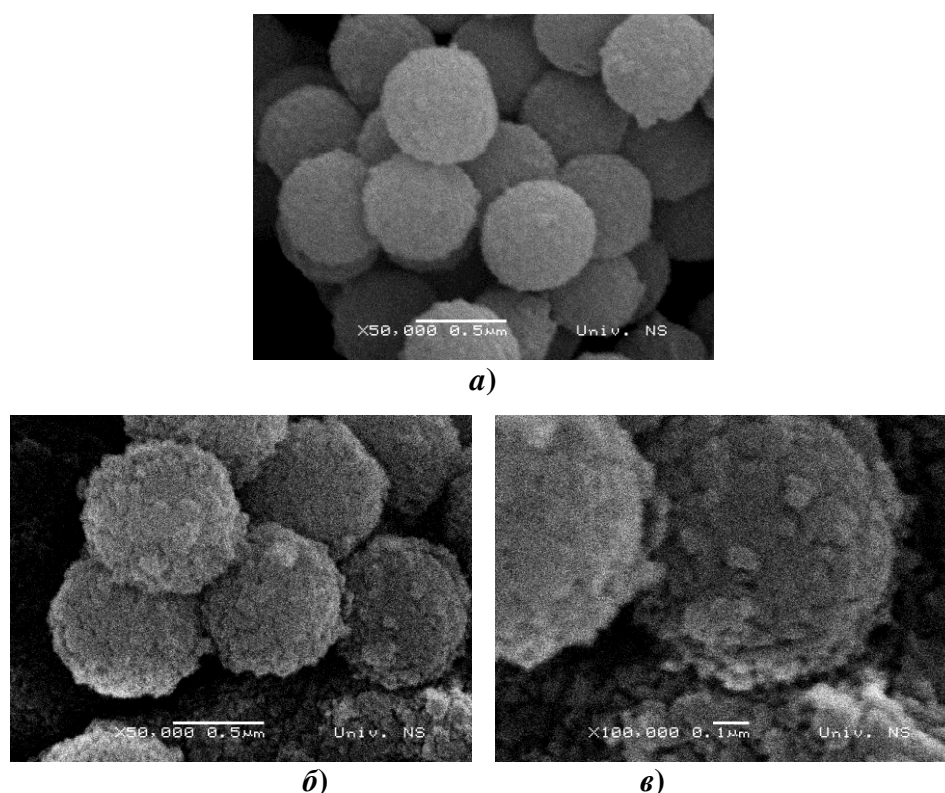


**Слика 4.61** Зависност  $\zeta$ -потенцијала од рН вредности PDDA-функционализованих силика-језгро/магнетит-омотач честица (узорак  $CF3_{5,4}$ )

На слици 4.62a, приказан је SEM микрограф PDDA-функционализованих силика језгро/магнетит омотач честица (узорак  $CF3_{5,4}$ ), док је на сликама 4.62б и 4.62в, приказани SEM микрографи честица добијених преципитацијом силика наночестица, на површини PDDA-функционализованих  $CF3_{5,4}$  честица, из високо базног раствора натријум силиката ( $M = 2,8$ ,  $\text{SiO}_2 = 55$  g/l) при температури од  $85^\circ\text{C}$ . На слици 4.62б, јасно

се уочава структура мезопорозног силика омотача, док се на слици 4.62в, уочава пресек силика омотача дебљине  $\sim 100$  nm.

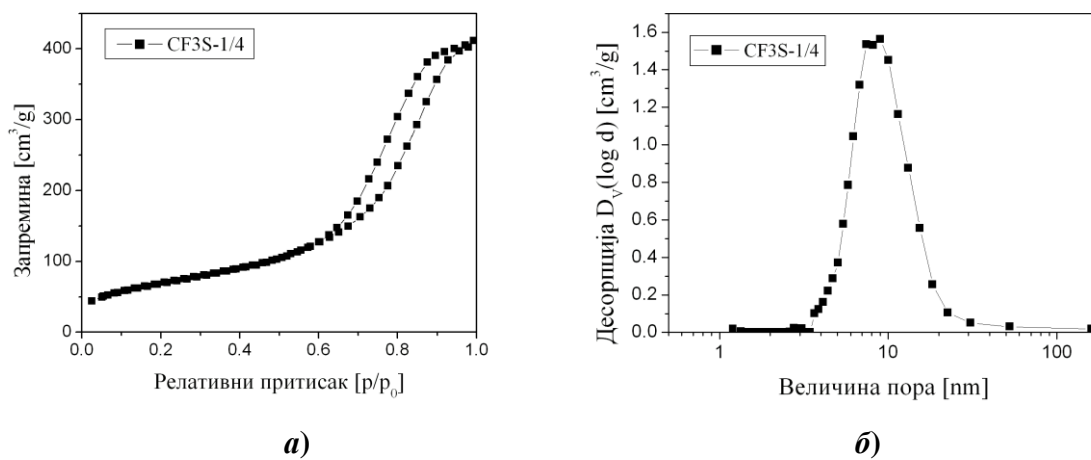
Добијени резултати показују да се коришћењем овог поступка могу синтетисати вишеслојне честице типа језгро/омотач и да је он вероватно применљив и на друге типове ферита (као што су  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  или  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ).



**Слика 4.62** (а) SEM микрограф PDDA-функционализованих силика језгро/магнетит омотач честица (узорак CF35.4); (б и в) SEM микрографи силика језгро/магнетит-силика омотач честица (узорак CF3S-1/4)

На сликама 4.63а и 4.63б, респективно су приказане адсорпционо-десорпциона изотерма и расподела димензија пора узорка CF3S-1/4. Изотерма припада типу 4, што значи да честице имају мезопорозну структуру, што је резултат постојања силика омотача. На дијаграму расподеле димензија пора узорка CF3S-1/4, уочава се да су димензије пора силика омотача око 10 nm. Средња специфична површина и укупна запремина пора узорка CF3S-1/4 износе  $249,3 \text{ m}^2/\text{g}$  и  $0,6378 \text{ cm}^3/\text{g}$ , респективно, док су за узорак CF35.4,  $96,79 \text{ m}^2/\text{g}$  и  $0,07509 \text{ cm}^3/\text{g}$ . На основу ових вредности, може се закључити да мезопорозни силика омотач значајно доприноси величини специфичне површине и укупне запремине пора. Велика порозност ових честица омогућава њихову примену у имобилизацији ензима и других активних компоненти унутар пора силика омотача.

Магнетне особине магнетита могу да се користе у процесу магнетне сепарације ових честица.



**Слика 4.63** Адсорпционо-десорпциона изотерма (а) и расподела димензија пора (б) силика језгро/магнетит-силика омотач честица (узорак CF3S-1/4)

## 5. Дискусија

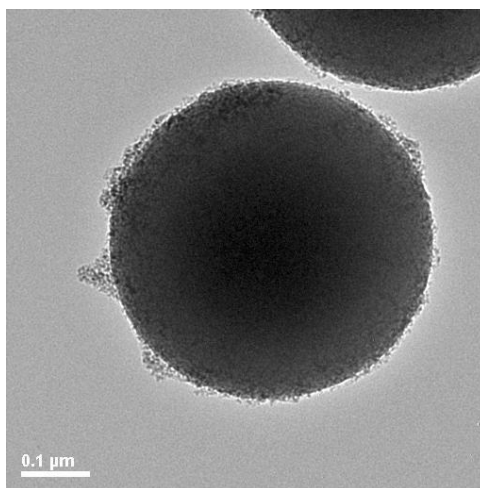
Да би се у потпуности могао контролисати процес синтезе наноструктура типа језгро-омотач потребно је препознати и дефинисати одговарајуће механизме који доводе до формирања омотача на силика честицама. На основу добијених резултата, који су приказани у претходном поглављу, може се закључити да је за испитиване услове синтезе доминантан механизам формирања омотача електростатичким везивањем претходно образованих наночестица за силика језгра. Међутим, такође се може видети да се у зависности од услова коришћених при синтези могу одвијати и други процеси који знатно утичу на структуру синтетисаних честица, чиме се сам процес формирања омотача знатно усложњава. У овој тези су изабрана два различита типа језгро-омотач структура: први код кога се на силика језгро депоновао омотач истог типа као и језгро, тј. силика омотач, и други код кога се на силика језгро депоновао омотач различитог састава у односу на језгро, тј. феритни омотач. Тако да ће и разматрање механизма формирања омотача на силика језгрима бити подељено у два дела.

### 5.1 Механизам формирања силика омотача

Напоменуто је да је за испитиване услове синтезе доминантан механизам формирања силика омотача електростатичким везивањем претходно образованих силика наночестица за силика језгра. То практично значи да би прво требало размотрити механизме формирања силика честица из раствора натријум силиката.

У раствору натријум силиката при  $pH = 12$  егзистирају негативно наелектрисани мономери силикатне киселине који се међусобно одбијају (Greenberg & Sinclair, 1955). Додавањем киселине у јако базни раствор натријум силиката, доводи до протоновања једног дела јонизованих молекула киселине, и при тим условима долази до реакције између јонизованих и нејонизованих молекула силикатне киселине и формирања димера (Greenberg & Sinclair, 1955; Perry & Keeling-Tucker, 2000). Процес полимеризације се даље наставља формирањем тримера, тетрамера и олигомера (Perry & Keeling-Tucker,

2000), све до достизања критичног нуклеуса када процес раста честица почиње да се одвија и по механизму „Оствалдовог зрења”. По овом механизму веће честице расту на рачун мањих. Мање се растварају и кондезују на већим (Brinker & Scherer, 1990). Осим смањења рН вредности, на убрзавање процеса полимеризације и раста честица утиче и повишење температуре (Brinker & Scherer, 1990; Greenberg & Sinclair, 1955). Како напредује нуклеација и раст силика наночестица долази и до повећања вискозитета. На основу резултата приказаних у поглављу 4.3.1 је запажено да вискозитет силика сола почиње нагло да расте од момента када започне међусобно везивање силика наночестица. Ово је последица агрегације силика наночестица при мањим рН вредностима (Knoblich & Gerber, 2001). Овај процес убрзава повећање концентрације јона натријума и сумпорне киселине који својим дејством кондензују двојни слој на силика наночестицама што резултује у убрзаном гелирању (Brinker & Scherer, 1990; Zhou *et al.* 2007). Поред тога, према теорији нукелације присуство страних честица или површина поспешује хетерогену нукелацију, док се хомогена нуклеација одвија само при вишем степену суперсатурације (Zhu *et al.* 2001). Све то значи да се униформни силика омотач на силика језгрима може добити не само ако се обезбеди електростатичко привлачење силика наночестица на површину језгара, већ и ако се обезбеди контролисано формирање силика наночестица које би се везале за силика језгра пре него што дође до њихове агрегације.

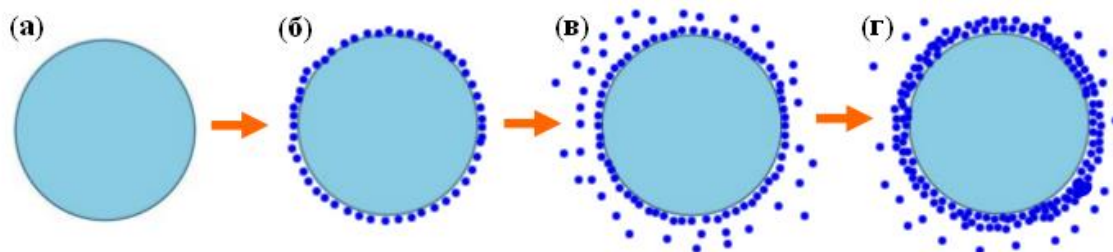


**Слика 5.1** ТЕМ микрограф силика језгро-омотач честица (узорак *CpS-1/4*)

Резултати који се односе на добијање силика честица са силика омотачем су јасно потврдили да се силика наночестице не могу везати за површину нефункционализованих силика језгара, јер су негативно наелектрисане као и силика језгра (па нема

електростатичког везивања претходно образованих наночестица за силика језгра). Тако да када се лагано додаје сумпорна киселина у раствору натријум-силиката у коме су дисперговане нефункционализоване силика честице долази до формирања силика наночестица а потом и њихове агрегације. Истовремено је могуће и везивање мономера силикатне киселине за површину силика језгара, али само у малој количини, јер се није запазила значајнија промена величине нефункционалованих силика језгара. Као резултат тога се добија прах који се састоји од силика језгара и сепаратно формираних силика честица.

Као што резултати и показују, за разлику од нефункционализоване силике, коришћењем АPTES- и PDDA-функционалованих силика језгара могуће је добити униформан силика омотач механизмом електростатичког везивања претходно образованих наночестица за силика језгра. Приказани резултати указују да се образовање хомогених силика омотача око силика језгара (слика 5.1) одвија у два ступња. У првом ступњу (у почетном периоду неутрализације, када је концентрација мала) се одвија хетерогена нуклеација силика нуклеуса на површини функционалованих силика језгара (слика 5.2а). Нуклеуси расту на површини честица, трансформишући се у стабилне честице које образују примарни силика омотач. Упоредо са овим процесом, у раствору натријум силиката одвија се хомогена нуклеација силика нуклеуса и формирање стабилних силика наночестица (слика 5.2б). Силика наночестице образоване процесом хомогене нуклеације депонују се на површину примарног силика омотача под дејством његовог привлачног електростатичког поља насталог у току функционализације (слика 5.2в). Интензитет привлачења електростатичког поља делимично опада формирањем примарног силика омотача. Равномерна депозиција силика честица се одвија до неутрализације привлачних електростатичких сила. Тада се око примарног силика омотача образује секундарни силика омотач (слика 5.2г). Ако би се процес неутрализаци-



**Слика 5.2** Шема механизма формирања силика омотача на функционалованим силика језгро честицама

је наставио релативно дуго дошло би агрегације силика наночестица и стварања нехомогеног омотача, па чак и до формирања сепаратних агрегата. Из тих разлога је било неопходно прекинути синтезу, што је постигнуто издвајањем синтетисаних језгро-омотач честица из раствора натријум силиката центрифугирањем.

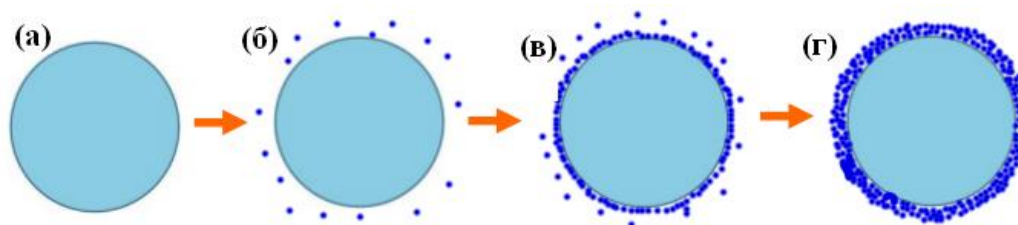
## 5.2 Механизам формирања феритних омотача

За испитиване услове синтезе наноструктура са феритним омотачем на силика језгрима потврђено је да је доминантан механизам формирања омотача електростатичко везивање претходно образованих феритних наночестица за силика језгра. На то је указао изразит утицај рН вредности на формирање омотача, мезопорозни карактер добијеног омотача, али и немогућност уградње Zn и Ni у структуру омотача при рН = 5,4, јер су при тим условима могле да настану само Fe-хидроксидне/оксидне наночестице.

Језгро-омотач структуре су синтетисане тако што је лагано и континуално додаван нитратни раствор јона метала у пуферски систем чиме је требало да се обезбеди контролисана нуклеација и раст феритних честица. У моменту када нитратни раствор ступи у контакт са пуфером долази до нуклеације честица, које могу моментално да се депонују на површину силика честица. Уз довољан пуферски капацитет, нуклеација и раст честица се могу одвијати константним брзинама, што је јако битно са становишта контроле процеса. Резултати су потврдили да се контролом рН вредности може обезбедити разлика у наелектрисању која обезбеђује услове за електростатичко везивање феритних наночестица за површину силике, али и да због утицаја на брзину нуклеације феритних наночестица рН има изузетно велик утицај и на њихову агрегацију (која је веома интензивна на вишим рН вредностима).

При испитивани условима синтезе феритне честице су се формирале у два ступња (Crimi & Badot, 2010). У првом ступњу су се копреципитацијом у алкалној средини формирали нерастворљиви хидроксида метала у облику колоидних честица, при чему је процес нуклеације и раста наночестица веома завистан од рН раствора. У другом ступњу се одвија феритизација, тј. трансформација чврстих хидроксида метала у ферите. Тако да је било очекивано да се омотач на силика језгрима, добијен при таквим условима, састоји углавном од аморфних оксида/хидроксида метала (са малим уделом кристалне фазе). То је потврђено рендгено-структурном анализом честица SiO<sub>2</sub>-језгро/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-омотач, синтетисаних на рН = 5,4, као и ТЕМ анализом у тамном пољу. Мали удео кристалних феритних честица је такође потврђен и слабом магнетизацијом добијених

узорака. Температура преципитације од 70 °C, на којој су синтетисани феритни омотачи, није довољно висока да се изврши комплетна трансформација хидроксида у феритну структуру.



Слика 5.3 Шема формирања феритних омотача на површини силика честица

Показано је да се феритни омотач може формирати и око нефункционализованих силика честица на  $pH = 5,4$ , при чему је на овој  $pH$  вредности  $\zeta$ -потенцијал  $Fe_3O_4$  наночестица  $\sim 10$  mV, док је  $\zeta$ -потенцијал силика честица  $\sim -55$  mV (слика 4.27). У моменту када нитратни раствор  $Fe^{3+}$  јона ( $pH = 1,5$ ) ступи у контакт са раствором у коме су дисперговане силика честице ( $pH = 5,4$ ), долази до моменталне нуклеације и образовања феритних наночестица које се равномерно депонују на површини силика честица, услед привлачних електростатичких сила које постоје између негативно наелектрисаног силика језгра и позитивно наелектрисаних феритних наночестица (Слика 5.3б и 5.3в). Након додатка последње количине нитратних јона добијају се језгро-омотач честице са хомогеним омотачем (Слика 5.3г). Пошто се синтеза одвија при релативно ниској  $pH$  вредности могуће је било добити само омотач на бази  $Fe_3O_4$  (али не и  $ZnFe_2O_4$  и  $NiFe_2O_4$ ). Уз то, на ниским  $pH$  вредностима брзина депоновања феритних честица на површини силика језгара је већа од брзине формирања феритних наночестица и њихове самоагрегације, па се из тих разлога добијају монодисперзне језгро-омотач честице без присуства сепаратних феритних агрегата. Раст  $pH$  вредности убрзава формирање ферита (Jamil *et al.* 2008), а резултат је већа брзина самоагрегације феритних честица од брзине депозиције ових честица на површини силика честица и образовање сепаратних феритних агрегата. На ТЕМ микрографу се запажа хомоген примарни  $Fe_3O_4$  омотач униформне дебљине око 20 nm (слика 5.4). Овај омотач је формиран у почетном стадијуму депоновања феритних честица на површини силика језгра, када постоји дејство привлачног електростатичког поља између негативно наелектрисаних силика честица и позитивно наелектрисаних феритних честица. У каснијем стадијуму,



депозиција феритних наночестица се одвија у одсуству привлачних електростатичких сила, које су неутралисане дејством примарног феритног омотача. У овом случају долази до образовања секундарних феритних наноагрегата на површини примарног феритног омотача (слика 5.4).



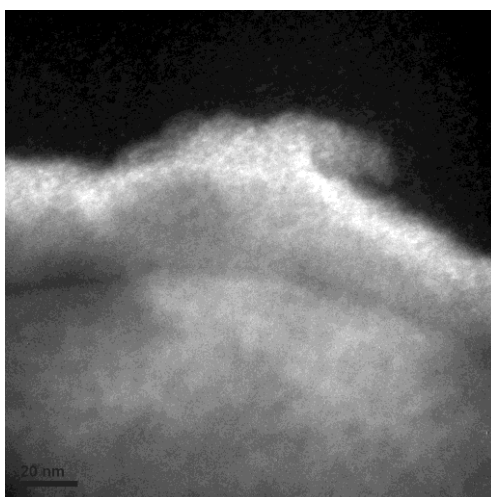
Слика 5.4 ТЕМ микрограф магнетит омотача (узорак CF3<sub>5,4</sub>)

Наноструктуре са феритним омотачем на силика језгрима се могу синтетисати и на вишим рН вредностима ( $\geq 7$ ), али само на функционализованим силика честицама које су при тим рН вредностима позитивно наелектрисане (феритне наночестице су тада негативно наелектрисане). Међутим, при тим условима брзина формирања феритних честица је веома велика што знатно повећава вероватноћу самоагрегације и образовања сепаратних агрегата. То је и показано у резултатима ове тезе при коришћењу АРТЕС- и РДДА-функционализованих силика честица на којима није добијен униформан феритни омотач при  $\text{pH} \geq 7$ . Тако да је за успешно депоновање униформног феритног слоја на функционализованим силика честицама при  $\text{pH} \geq 7$  неопходно контролисати брзину формирања феритних наночестица и/или спречити њихову агрегацију.

Познато је да се функционализацијом феритних честица са карбоксилним групама цитратне киселине обавља стабилизација наночестица, односно спречава се њихова агрегација (Tang *et al.* 2011). У том циљу је употребљена цитратна киселина у току копреципитације јона метала. Тиме се избегава интензивна агрегација честица и реакција се преусмерава на депозицију на силика честице. Међутим, у присуству цитратне киселине на  $\text{pH} = 7$ , не долази до формирања преципитата. Цитратна киселина је са својом једном хидроксидном групом и три карбоксилне групе мултидентатни лиганд који формира снажне хелатне комплексе са мултивалентним јонима метала (Kirk-Othmer Food

and Feed Technology, 2008). Јони метала хелатно везани за цитратну киселину не учествују у многим хемијским реакцијама као што је то случај ако су у слободном стању. У одсуству цитратне киселине на  $\text{pH} = 7$ , преципитирали су се хидроксиди метала. Међутим, у присуству цитратне киселине то није случај, јер се формира веома стабилан и растворљив на  $\text{pH} = 7$  цитратни комплекс (Kirk-Othmer Food and Feed Technology, 2008).

Преципитацијом јона метала у присуству цитратне киселине и PDDA-функционализованих силика честица на  $\text{pH} = 10$ , долази до образовања преципетата у облику хомогеног омотача (слика 5.5). У  $\text{pH}$ -области од 10 до 12 концентрација  $\text{OH}^-$  јона је довољна да у присуству цитратног комплекса дође до преципитације хидроксида гвожђа и никла. Талог се формира у облику колоидних честица. Негативно наелектрисани цитратни јони се адсорбују на површини колоидних наночестица, спречавајући њихов даљи раст и агрегацију одбојним дејством негативно наелектрисаних гранула (Kobayashi *et al.* 2003). На тај начин се спречава самоагрегација и процес усмерава на депозицију формираних честица на површину PDDA-функционализованих силика честица. Услед тога, брзина депозиције колоидних честица на силика језгра постала је већа од брзине самоагрегације, што резултује образовањем омотача без сепаратних агрегата.



Слика 5.5 ТЕМ микрограф  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  омотача (узорак  $\text{CpN4}_{10}\text{-c1}$ )

## 6. Закључци

У овој докторској дисертацији проучавани су услови који би могли да омогуће синтезу честица са комплексном језгро-омотач структуром, код којих су на сферичним силика ( $\text{SiO}_2$ ) језгрима (пречника  $\sim 400$  nm) добијених из тетраетил-ортосиликата нанешени слојеви различитог састава: а)  $\text{SiO}_2$ , б)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ц)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , д)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и е)  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . На основу добијених резултата донешени су следећи закључци:

1. Депоноване силика наночестица добијених преципитацијом из високо базног раствора нартијум силиката ( $M = 3,5$ ,  $C_{\text{SiO}_2} = 55$  g/l) на нефункцијонализованим силика језгрима резултовало је у формирању неуниформних и нехомогених силика омотача. Међутим, функцијонализација силика језгара са 3-аминопропотриетокси-силаном (APTES) и поли(диалилдиметиламонијум хлоридом) (PDDA) омогућила је добијање хомогеног униформног силика омотача дебљине 10–30 nm. Силика омотач се формирао електростатичким везивањем претходно образованих наночестица за површине позитивно наелектрисаних функцијонализованих силика језгара (при  $\text{pH} = 9$  и  $T = 70$  °C). На тај начин је формиран мезопорозан омотач са средњом величином пора од  $\sim 8$  nm и значајном укупном запремином пора, што потврђује да је синтетсан силика прах са језгро-омотач структуром погодан за примену у биоинжењерству или нанокатализи.
2. Депоноване  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночестица добијених преципитацијом из воденог раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  на нефункцијонализованим силика језгрима и формирање униформних омотача је могуће у уском интервалу рН-вредности у коме су честице супротно наелектрисане. Тако је при  $\text{pH} = 5,4$ , услед електростатичког привлачења ( $\zeta$ -потенцијал силика језгара износи  $-43$  mV, а  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночестица  $+15$  mV), формиран танак униформан мезопорозни феритни омотач са слабо израженом запремином пора и кристаличношћу. Магнетна мерења су потврдила суперпарамагнетну природу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночестица у феритном омотачу. Међутим, услед мале дебљине фертиног омотача у односу на величину силика језгра добијене су мале вредности магнетизације, од 0,8 emu/g.

3. Депоноване  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  наночестица на нефункционализованим силика језгима при  $\text{pH} = 5,4$  и  $T = 70$  °C није постигнуто. Разлог је коришћење водених раствора одговарајућих нитратних соли и релативно велике растворљивости хидроксида цинка и никла, што онемогућава формирање цинк ферита, односно никл ферита, већ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  честица које и формирају омотач при тим условима. Потврђено је да за формирање  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  или  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  наночестичног омотача  $\text{pH}$  треба да је  $\geq 7$ , тако да су за то коришћена АPTES- и PDDA-функционализована силика језгра (која су у том  $\text{pH}$ -интервалу позитивне, тј. супротно наелектрисане у односу на феритне наночестица). Међутим, при овим  $\text{pH}$  вредностима директно везивање феритних честица за површину силика језгара је незнатно, јер је доминантна њихова самоагрегација и формирање сепаратних феритних агрегата.
4. Депоноване  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  наночестица добијених преципитацијом из воденог раствора одговарајућих нитратних соли на АPTES- и PDDA-функционализованим силика језгрима и формирање униформних омотача је могуће на  $\text{pH} \geq 7$  само ако се користи цитратна киселина. Цитратна киселина делимично пасивизира површину феритних наночестица и на тај начин инхибира самоагрегацију, омогућавајући да се формиране наночестице везују за површину функционисаних силика језгара.
5. Феритни ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , односно  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) омотачи, добијени депонованем феритних наночестица модификованих цитратном киселином на АPTES- и PDDA-функционализованим силика језгрима при  $\text{pH} = 7$ , су униформни и мезопорозни, али имају веома малу дебљину. Установљено је такође да омотачи знатно веће дебљине (~60 nm) могу се добити ако се феритне наночестице модификоване цитратном киселином депонују на PDDA-функционализованим силика језгрима при  $\text{pH} = 10$ .
6. Метода синтезе честица са језгро-омотач структуром, која је развијена у овој докторској тези, је успешно примењена и на комплексне структуре код којих је на силика језгру депоновано два слоја, унутрашњи  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (који би због своје суперпарамагнетне природе могао да има важну улогу у процесу магнетне сепарације), и спољашњи  $\text{SiO}_2$  (који би због своје мезопорозне природе могао да се користи као имобилизатор жељених активних компоненти). Добијени резултати у оквиру ове докторске тезе указују да би се овај метод могао применити и на друге типове ферита ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , односно  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) као унутрашњег

слоја у овим комплексним структурама, иако експерименти тог типа нису урађени.

## 7. Литертура

Alara DL, Parikh AN, Rondelez F (1995), Evidence for a unique chain organization in long chain silane monolayers deposited on two widely different solid substrates. *Langmuir*, **11**: 2357-2360.

Alexander GB, Parma, Iler RK, Heights C, Wolter FJ (1952), Process for producing build-up silica particles. *U.S. Patent*, 2601235.

Allouche J, Le Beulze A, Dupin JC, Ledeuil J-B, Blanc S, Gonbeau D (2010), Hybrid spirospyrans-silica nanoparticles with a core-shell structure: sol-gel synthesis and photochromic properties. *J. Mater. Chem.*, **20**: 9370-9378.

Allouche J, Dupin JC, Gonbeau D (2011), Generation of mesoporous silica MSU shell onto solid core silica nanoparticles using a simple two step sol-gel process. *Chem. Commun.*, **47**: 7476-7478.

Ashayer R, Mannan SH, Sajjadi S (2008), Synthesis and characterization of gold nanoshells using poly(diallyldimethyl ammonium chloride). *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect*, **329**: 134-141.

Banerjee M, Sharma S, Chattopadhyay A, Ghosh SS (2011), Enhanced Antibacterial activity of bimetallic gold-silver core-shell nanoparticles at low silver concentration. *Nanoscale*, **3**: 5120-5125.

Bardhan R, Mukherjee S, Mirin NA, Levit SD, Nordlander P, Halas NJ (2010), Nanosphere-in-a-nanoshell: a simple nanomatryushka. *J. Phys. Chem. C*, **114**: 7378-7383.

Bauer D, Killman E, Jaeger W (1998), Flocculation and stabilization of colloidal silica by the adsorption of poly-diallyl-dimethyl-ammoniumchloride (PDADMAC) and of copolymers of DADMAC with N-methyl-N-vinyl-acetamide (NMVA). *Colloid. Polym. Sci.*, **276**: 698-708.

Bauer D, Buchhammer H, Fuchs A, Jaeger W, Killman E, Lunkwitz K, Kehmet R, Schwarz S (1999), Stability of colloidal silica, sikron and polystyrene latex influenced by the adsorption of polycations of different charge density. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **156**: 291-305.

Biswas P, Wu CY, Zachariah MR, McMillin B (1997), Characterization of iron oxide-silica nanocomposites in flames: Part II. Comparison of discrete-sectional model predictions to experimental data. *J. Mater. Res.*, **12**: 714-723.

Blas H, Save M, Pasetto P, Boissière C, Sanchez C, Charleux B (2008), Elaboration of monodisperse spherical hollow particles with ordered mesoporous silica shells via dual latex/surfactant templating: radial orientation of mesopore channels. *Langmuir*, **24**: 13132-13137.

Brinker CJ, Scherer GW (1990), Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic, New York.

Burns A, Ow H, Wiesner U (2006), Fluorescent core-shell silica nanoparticles: towards “Lab on a Particle” architectures for nanobiotechnology. *Chem. Soc. Rev.*, **35**: 1028-1042.

Cai W, Gentle IR, Lu GQ, Zhu J-J, Yue A (2008), Mesoporous silica templated biolabels with releasable fluorophores for immunoassays. *Anal. Chem.*, **80**: 5401-5406.

Cahn RW (1993), Concise Encyclopedia of Materials Characterization. Pergamon.

Caruso F, Lichtenfeld H, Donath E (1999), Möhwald H, Investigation of Electrostatic Interactions in Polyelectrolyte Multilayer Films: Binding of Anionic Fluorescent Probes to Layers Assembled onto Colloids. *Macromolecules*, **32**: 2317-2328.

Cao YW, Jin R, Mirkin CA (2001), DNA-Modified Core-Shell Ag/Au Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**: 7961-7962.

Caruso F, Spasova M, Susha A, Giersig M, Caruso RA (2001), Magnetic nanocomposite particles and hollow spheres constructed by sequential layering approach. *Chem. Mater.*, **13**: 109-116.

Chen FH, Gao Q, Ni JZ (2008), The grafting and release behavior of doxorubicin from Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell structure nanoparticles via an acid cleaving amide bond: the potential for magnetic targeting drug delivery. *Nanotechnology*, **19**: 165103-165111.

Chandran SP, Ghatak J, Satyam PV, Sastry M (2007), Interfacial deposition of Ag on Au seeds leading to Au<sub>core</sub>Ag<sub>shell</sub> in organic media. *J. Colloid. Interface. Sci.*, **312**: 498-505.

Cheng J, Ni X, Zheng H, Li B, Zhang X, Zhang D (2006), Preparation of Fe (core)/SiO<sub>2</sub> (shell) composite particles with improved oxidation-resistance. *Mater. Res. Bull.*, **41**: 1424-1429.

Claesson EM, Philipse AP (2005), Monodisperse magnetizable composite silica spheres with tunable dipolar interactions. *Langmuir*, **21**: 9412-9419.

Cooper L (1956), Bound electron pairs in a degenerate fermi gas. *Phys. Rev.* **104**: 1189–1190.

Crimi B, Badot P-M (2010), Sorption processes and pollution – Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters. Presses universitaires de Franche-Comté, Université de Franche-Comté.

Cui Y, Ren B, Yao J-L, Gu RA, Tian Z-Q (2006), Synthesis of Ag<sub>core</sub>Au<sub>shell</sub> bimetallic nanoparticles for immunoassay based on surface enhanced raman spectroscopy. *J. Phys. Chem B.*, **110**: 4002-4006.

Deng Y, Qi D, Deng C, Zhang XM, Zhao D (2008), Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core and perpendicularly aligned mesoporous SiO<sub>2</sub> shell for removal of microcystins. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 28-29.

Deng D, Lee JY (2008), Hollow core-shell mesospheres of crystalline SnO<sub>2</sub> nanoparticle aggregates for high capacity Li<sup>+</sup> ion storage. *Chem. Mater.*, **20**: 1841-1846.

Dosev D, Nichkova M, Dumas RK, Liu K, Kennedy IM (2007), Magnetic/luminescent core/shell particles synthesized by spray pyrolysis and their application in immunoassays with internal standard. *Nanotechnology*, **18**: 055102-055107.

Duran A, Serna C, Fornes V, J. M. Fernandez-Navaro (1986), Structural considerations about SiO<sub>2</sub> glasses prepared by sol-gel. *J. Non-Cryst. Solids*, **82**: 69-77.



Ђаковић Љ (1985), Колоидна хемија. Уџбеник, Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду.

El-Toni AM, Yin S, Sato T (2006), Control of silica shell thickness and microporosity of titania-silica core-shell type nanoparticles to depress the photocatalytic activity of titania. *J. Coll. Inter. Sci.*, **300**: 123-130.

Ennas G, Casula MF, Falqui A, Gatteschi D, Morongiu G, Marras S, Piccaluga G, Sangregorio (2003), Non-stoichiometric  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles supported on an amorphous silica matrix. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **26**: 463-466.

Figueiredo AA (1971), Determination of Iron by EDTA Titrimetry of the Thiocyanate Complex. *Anal. Chem.* **43**: 484-485.

Filipović R, Obrenović Z, Stijepović I, Nikolić LjM, V. V. Srdić (2009), Synthesis of mesoporous silica particles with controlled porosity. *Ceram. Int.*, **35**: 3347-3353.

Forbord B, Lefebvre W, Danoix F, Hallem H, Marthinsen H (2004), Three dimensional atom probe investigation on the formation of  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ -dispersoids in aluminium alloys. *Scripta Mater.*, **51**: 333-337.

Francis AJ, Dodge CJ (1993), Influence of complex structure on the biodegradation of iron-citrate complexes. *Am. Soc. Microb.*, **59**: 109-113.

Fu X, Chen X, Wang J, Liu J (2011), Fabrication of carboxylic functionalized superparamagnetic mesoporous silica microspheres and their application for removal basic dye pollutants from water. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **139**: 8-15.

Gai S, Yang P, Hao J, Wang W, Niu N, He F, Wang D, Lin J (2010), Fabrication of luminescent and mesoporous core-shell structured nanocomposites and their application as drug carrier. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **131**: 128-135.

Gao M, Li W, Dong J, Zhang Z, Yang B (2011), Synthesis and characterization of superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  core-shell composite nanoparticles. *World Journal of Condensed Matter Physics.*, **1**: 49-54.

Ghosh B, Sahu S, Pal AJ (2008), Core-shell nanotubes to enhance electrical bistability for 2-bit memory. *J. Mater. Chem.*, **18**: 4670-4674.

Greenberg SA, Sinclair D (1955), The polymerization of silicic acid. *J. Phys. Chem.*, **59**: 435-440.

Guyard A, Daneault C, Chabot B (2006), Use of modified silica nanoparticle for fixation and elimination of colloidal and dissolved substances from white water. *Nord. Pulp. Pap. Res. J.*, **21**: 574-582.

Harris DC (1986), Quantitative chemical analysis. W. H. Freeman and company, New York, Second edition.

Hao R, Xing R, Xu Z, Hou Y, Gao S, Sun S (2010), Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles. *Adv. Mater.*, **22**: 2729-2742.

Hardikar V, Matijević E (2000), Coating of nanosize silver particles with silica. *J. Coll. Inter. Sci.*, **221**: 133-136.

He R, You X, Shao J, Gao F, Pan B, Cui D (2007), Core/shell fluorescent magnetic silica-coated composite nanoparticles for bioconjugation. *Nanotechnology* **18**: 315601-315608.

Henglein A (1989), Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem. Rev.*, **89**:1861-1873.

Hickman K (2002), Nano Materials: It's a Small, Small World. Cambridge Scientific Abstracts, Hot Topics Series

Hoener CF, Allan KA, Bard AJ, Campion A, Fox MA, Mallouk TE, Webber SE, White JM (1992), Demonstration of a shell-core structure in layered CdSe-ZnSe small particles by X-ray photoelectron and auger spectroscopies. *J. Phys. Chem.*, **96**: 3812-3811

Hu Y, Li C, Gu F, Zhao Y (2007), Facile flame synthesis and photoluminescent properties of core/shell TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Alloy. Compd.*, **432**: L5-L9.

Hu S-H, Liao B-J, Chiang C-S, Chen P-J, Chen I-W, Chen S-Y (2012), Core-shell nanocapsules stabilized by single-component polymer and nanoparticles for magneto-chemotherapy/hyperthermia with multiple drugs. *Adv. Mater.*, published online

Honma I, Sano T, Komiyama H (1993), Surface-enhanced raman scattering (SERS) for semiconductor microcrystallites observed in Ag-CdS hybrid particles. *J. Phys. Chem.*, **97**: 6692-6695.

Izu N, Uchida T, Matsubara I, Itoh T, Shin W, Nishibori M (2011), Formation mechanism of monodispersed spherical core-shell ceria/polymer hybrid nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* **46**: 1168-1176.

Jamil Y, Ahmad MR, Hafeez A, ul Haq Z, Amin N (2008), Microwave assisted synthesis of fine magnetic manganese ferrite particles using co-precipitation technique. *Pak. J. Agri. Sci.*, **45**: 59-64.

Youn H-C, Baral S, Fendler JH (1988), Dihexadecyl phosphate, vesicle-stabilized and in situ generated mixed CdS and ZnS semiconductor particles. Preparation and utilization for photosensitized charge separation and hydrogen generation. *J. Phys. Chem.*, **92**: 6320-6327.

Josephson BD (1962), Possible new effects in superconductive tunnelling. *Phys. Lett.*, **1**: 251-253.

Josephson BD (1974), The discovery of tunnelling supercurrents. *Rev. Mod. Phys.*, **46**: 251-254.

Jeong GH, Kim EG, Kim SB, Park ED, Kim SW (2011), Fabrication of sulphonic acid modified mesoporous silica shell and their catalytic performance with dehydration reaction of D-xylose into furfural. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **144**: 134-139.

Kah JCY, Phonthammachai N, Wan RCY, Song J, White T, S Mhaisalkar, I. Ahmad, C. Sheppard, M. Olivo (2008), Synthesis of gold nanoshells based on the deposition-precipitation process. *Gold Bull.*, **41**: 23-36.

Kimel AR, Adair JH (2005), Aqueous synthesis at 200°C of sub-10 nanometer yttria tetragonally stabilized zirconia using a metal-ligand approach. *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**: 1133-1138.

Kim S-W, Kim M, Lee WY, Hyeon T (2002), Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for Suzuki coupling reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 7642-7643.

Kim J, Park S, Lee JE, Jin SM, Lee JH, Lee IS, Yang I, Kim J-S, Kim SK, Chao M-H, Hyeon T (2006), Designed fabrication of multifunctional magnetic gold nanoshells and their application to magnetic resonance imaging and photothermal therapy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**: 7754-7758

Kim JH, Yoon SB, Kim J-Y, Chae YB, Yu J-S (2008), Synthesis of monodisperse silica spheres with solid core and mesoporous shell: Morphological control of mesopores. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **313-314**: 77-81.

Kim JM, Chang SM, Kim S, Kim K-S, Kim J, Kim W-S (2009), Design of SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> core-shell particles using the sol-gel process. *Ceram. Int.*, **35**: 1243-1247.

Kirk-Othmer Food and Feed Technology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008, 1760 pp

Kleiner R, Koelle D, Ludwig F, Clarke J (2004), Superconducting quantum interference devices: state of the art and applications. *Proceedings of the IEEE*, **90**: 1534-1548.

Knoblich B, Gerber T (2011), Aggregation in SiO<sub>2</sub> sols from sodium silicate solution. *J. Non-Cryst. Solids*, **283**: 109-113.

Kortan AR, Hull R, Opila RL, Bawendi MG, Steigerwald ML, Carroll PJ, Brus LE (1990), Nucleation and growth of CdSe on ZnS quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**: 1327-1332.

Kobayashi Y, Horie M, Konno M, Rodríguez-González B, Liz-Marzán LM (2003), Preparation and Properties of Silica-Coated Cobalt Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, **107**: 7420-7425.

- Kokufuta E, Takahashi K (1986), Adsorption of poly(diallyldimethylammonium chloride) on colloid silica from water and salt solution. *Macromolecules*, **19**: 351-354.
- Lee J, Hong CK, Choe S, Shim SE (2007), Synthesis of polystyrene/silica composite particles by soap-free emulsion polymerization using positively charged colloidal silica. *J. Coll. Inter. Sci.*, **310**: 112-120.
- Libor Z, Zhang Q (2009), The synthesis of nickel nanoparticles with controlled morphology and SiO<sub>2</sub>/Ni core-shell structures. *Mater. Chem. Phys.*, **114**: 902-907.
- Lin W, Xu Y, Huang C-C, Ma Y, Shannon KB, Chen D-R, Huang Y-W (2009), Toxicity of nano- and micro-sized ZnO particles in human lung epithelial cells. *J. Nanopart. Res.*, **11**: 25–39.
- Lines MG (2008), Nanomaterials for practical functional uses. *J. Alloy. Compd.*, **449**: 242-245.
- Liz-Marzán LM, Giersig M, Muvaney P (1996), Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles. *Langmuir*, **12**: 4329-4355.
- Liu S, Han M (2005), Synthesis, functionalization, and bioconjugation of monodisperse, silica-coated gold nanoparticles: robust bioprobes. *Adv. Funct. Mater.*, **15**: 961-967.
- Li L, Choo ESG, Liu Z, Ding J, Xue J (2008), Double-layer silica core-shell nanospheres with superparamagnetic and fluorescent functionalities. *Chem. Phys. Lett.*, **461**: 114-117.
- Li D, Chien C-J, Deora S, Chang D-C (2011), Moulin E, Properties of a scalable core-shell Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> solar cell. *Chem. Phys. Lett.*, **501**: 446-450.
- Liu X, Li Z, Li F, Qin Q (2012), Controllable synthesis and characterization of Ag@AgBr core-shell nanowires. *Mater. Res. Bull.*, **47**: 1285-1288.
- Li X, Niitsoo O, Couzis A (2013), Electrostatically driven adsorption of silica nanoparticles on functionalized surfaces. *J. Colloid. Interface Sci.*, **394**: 26-35.
- Loo C, Lin A, Hirsch L, Lee M-H, Barton J, Halas N, West J, Drezek R (2004), Nanoshell-Enabled Photonics-Based Imaging and Therapy of Cancer. *Technol. Cancer Res. Treat.*, **3**: 33-40.

Lu Y, Yin Y, Mayers BT, Xia Y (2002), Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel approach. *Nano Lett.*, **2**: 183-186.

Malvern Instruments, Zetasizer Nano User Manual, 2007

Marinova M, Sakellari D (2008), Structural characterization of materials in the nanometer scale with the use of TEM. (based on the lecture of Dr. Konstantinos Giannakopoulos). *Physics of Advanced Materials Winter School*.

Matsumoto A, Tsutsumi K, Schumacher K, Unger KK (2002), Surface functionalization and stabilization of mesoporous silica spheres by silanization and their adsorption characteristics. *Langmuir*, **18**: 4014-4019.

McMillin BK, Biswas P, Zachariah MR (1996), In *situ* characterization of vapor phase growth of iron oxide-silica nanocomposite: Part I. 2-D planar laser-induced fluorescence and Mie imaging. *J. Mater. Res.*, **11**: 1552-1561.

Meiklejohn WH, Bean CP (1957), New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.*, **105**: 904-913.

Mei X, Chen D, Li N, Xu Q, Ge J, Li H, Lu J (2012), Hollow mesoporous silica nanoparticles conjugated with pH-sensitive amphiphilic diblock polymer for controlled drug release. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **152**: 16-24.

Minić D, Antić-Jovanović A (2005), Fizička hemija. Fakultet za fizičku hemiju i Biološki fakultet, Univerzitet u Beogradu.

Min M, Kim C, Lee H (2010), Electrocatalytic properties of platinum overgrown on various shapes of gold nanocrystals. *J. Mol. Catal. A*, **333**: 6-10.

Mojić B (2009), Sinteza sferičnih silicijum dioksidnih čestica sa poroznim nanočestičnim slojem. Diplomski rad, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.

Nam J-H, Kim WK, Park SJ (2004), Synthesis of nanocrystalline Ni ferrite as a superparamagnetic material. *Phys. Stat. Sol.*, **201**: 1838-1841.

Nathani H, Misra RDK (2004), Surface effects on magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrites and nickel ferrite-polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. B*, **113**: 228-235.

Nussbaumer RJ, Caseri WR, Smith P, Tervoort T (2003), Polymer-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: A route towards visually transparent broadband UV filters and high refractive index materials. *Macromol. Mater. Eng.* **288**: 44-49.

Ocana M, Gonzalez-Elipse AR (1999), Preparation and characterization of uniform spherical silica particles coated with Ni and Co compounds. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **157**: 315-324.

Oldenburg SJ, Averitt RD, Westcott SL, Halas NJ (1998), Nanoengineering of optical resonances. *Chem. Phys. Lett.*, **288**: 243-247.

Okamoto M, Osafune Y (2011), MFI-type zeolite with a core-shell structure with minimal defects synthesized by crystal overgrowth of aluminium-free MFI-type zeolite on aluminium-containing zeolite and its catalytic performance. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **143**: 413-418.

Oldfield G, Ung T, Mulvaney P (2000), Au@SnO<sub>2</sub> core-shell nanocapacitors. *Adv. Mater.*, **12**: 1519-1522.

Pawar DK, Pawar SM, Patil PS, Kolekar SS (2011), Synthesis of nanocrystalline nickel-zinc ferrite (Ni<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) thin films by chemical bath deposition method. *J. Alloys. Compd.*, **509**: 3587-3591.

Peng H, Xu L, Wu H, Wang Z, Liu Y, Li X, He M, Wu P (2012), Synthesis and formation mechanism of TS-1@mesosilica core-shell materials templated by triblock copolymer surfactant. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **153**: 8-17.

Perry CC, Keeling-Tucker T (2000), Biosilicification: the role of the organic matrix in structure control. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **5**: 537-550.

Phonthammachai N, Kah JCY, Jun G, Sheppard CJR, Olivo MC, Mhaisalkar SG, White TJ (2008), Synthesis of contiguous silica-gold core-shell structures: Critical parameters and processes. *Langmuir*, **24**: 5109-5112.

- Piao Y, Burns A, Kim J, Weisner U, Hyeon T (2008), Designed Fabrication of Silica-Based Nanostructured Particle Systems for Nanomedicine Applications. *Adv. Funct. Mater.*, **18**: 3745-3758.
- Picatonotto, Vione D, Carlotti ME (2002), Effect of some additives used in the cosmetic field on the photocatalytic activity of rutile. *J. Dispersion Sci. Technol.*, **23**: 845-852.
- Pingali KC, Deng S, Rockstraw DA (2008), Direct synthesis of Ru–Ni core-and-shell nanoparticles by spray-pyrolysis. *Powder Technol.*, **183**: 282-289.
- Powell QH, Kudas TT, Anderson BM (1996), Coating of TiO<sub>2</sub> particles by chemical vapor deposition of SiO<sub>2</sub>. *Chem. Vap. Deposition.*, **2**: 179-181.
- Qu L, Tie S (2009), Mesoporous silica-coated superparamagnetic magnetite functionalized with CuO and its applications as a desulfurizer. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **117**: 402-405.
- Radmilovic V, Tolley A, Marquis EA, Rossell MD, Lee Z, Dahmen U (2008), Monodisperse Al<sub>3</sub>(LiScZr) core/shell precipitates in Al alloys. *Scripta Mater.*, **58**: 529–532.
- Radmilovic V, Ophus C, Marquis EA, Rossell MD, Tolley A, Gautam A, Asta M, Dahmen U (2011), Highly monodisperse core–shell particles created by solid-state reactions. *Nature Mater.*, **10**: 710-715.
- Rai A, Chaudhary M, Ahmad A, Bhargava S, Sastry M (2007), Synthesis of triangular Au core–Ag shell nanoparticles. *Mater. Res. Bull.*, **42**: 1212-1220.
- Rouquerol F, Rouquerol I, Sing K (1999), Adsorption by powders and porous solids. *Academic Press*.
- Rosenholm JM, Zhang J, Sun W, Gu H (2011), Large pore mesoporous silica-coated magnetite core-shell nanocomposites and their relevance for biomedical applications. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **145**: 14-20.
- Saito H, Higuchi M, Katayama K, Azuma Y (2003), Fabrication of sintered compacts of spherical mesoporous silica. *J. Matter. Sci. Lett.*, **22**: 1419-1422.



- Salgueiriño-Maceira V, Spasova M, Farle M (2005), Water-Stable, magnetic-silica-cobalt/cobalt oxide-silica multishell submicrometer spheres. *Adv. Funct. Mater.*, **15**: 1036-1040.
- Schlomach J (2004), Kind M, Investigations on the semi-batch precipitation of silica. *J. Colloid Interface Sci.*, **277**: 316–326.
- Tolley A, Radmilovic V, Dahmen U (2005), Segregation in Al<sub>3</sub>(Sc,Zr) precipitates in Al–Sc–Zr alloys. *Scripta Mater.* **52**: 621–625.
- Schärfl W (2000), Crosslinked spherical nanoparticles with core-shell topology. *Adv. Mater.*, **12**: 1899-1908.
- Skomski R, Coey JMD (1993), Giant energy product in nanostructured two-phase magnets. *Phys. Rev. B.*, **48**: 15812-15816.
- Sen T, Bruce IJ (2009), Mesoporous silica-magnetite nanocomposites: Fabrication, characterisation and application in bioscience. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **120**: 246-251.
- Spanhel L, Haase M, Weller H, Henglein A (1987), Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particle. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**: 5649-5655.
- Srdic VV, Winterer M, Moller A, Miehe G, Hahn H (2001). Nanocrystalline zirconia surface-doped with alumina: Chemical vapor synthesis, characterization, and properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**: 2771–2776.
- Srdić VV, Mojić B, Nikolić M, Ognjanović S (2013), Recent progress on synthesis of ceramics core/shell nanostructures. *Process. Appl. Ceram.*, **7**: 45-62.
- Stöber W, Fink A, Bohn E (1968), Controlled growth of mesoporous silica spheres in the micron size range. *J. Colloid. Interface Sci.*, **26**: 62-69.
- Szabó DV, Vollath D (1999), Nanocomposites from Coated Nanoparticles. *Adv. Mater.*, **11**: 1313-1316.

Tao S, Wang C, Ma W, Wu S, Meng C (2012), Designed multifunctionalized magnetic mesoporous microsphere for sequential sorption of organic and inorganic pollutants. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **147**: 295-301.

Tang I-M, Krishnamra N, Charoenphandhu N, Hoonsawat R, Pon-On W (2011), Biomagnetic of apatite-coated cobalt ferrite: a core-shell particle for protein adsorption and pH-controlled release. *Nanoscale Res. Lett.*, **6**: 1-10.

Wang J, Zhu T, Song J, Liu Z (1998), Gold nanoparticulate film bound to silicon surfaces with self-assembled monolayers. *Thin Solids Films*, **327-329**: 591-594.

Wang Y, Caruso F (2004), Enzyme encapsulation in nanoporous silica spheres. *Chem. Commun.*, **13**: 1528-1529.

Wang Y, Caruso F (2005), Mesoporous Silica Spheres as Supports for enzyme immobilization and encapsulation. *Chem. Mater.*, **17**: 953-961.

Wang L, Wang X, Luo J, Wanjala BN, Wang C, Chernova NA, Engelhard MH, Liu Y, Bae I-T, Zhong C-J (2010), Core-shell structured magnetic ternary nanocubes. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**: 17686-17689.

Wang H, Brandl DW, Nordlander P, Halas NJ (2007), Plasmonic nanostructures: Artificial molecules. *Acc. Chem. Res.*, **40**: 53-62.

Wang LY, Wu G-Q, Evans DG (2007), Synthesis and characterization of layered double hydroxide containing an intercalated nickel (II) citrate complex. *Mater. Chem. Phys.*, **104**: 133-140.

Wang S, Zhang M, Wang D, Zhang W, Liu S (2011), Synthesis of hollow mesoporous silica microspheres through surface sol-gel process on polystyrene-co-poly(4-vinylpyridine) core-shell microspheres. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **139**: 1-7.

Wang H, Brandl DW, Nordlander P, Halas NJ (2007), Plasmonic nanostructures: artificial molecules. *Acc. Chem. Res.*, **40**: 53-62.

Wang J, Tsuzuki T, Sun L, Wang X (2010), Reverse microemulsion-mediated synthesis of SiO<sub>2</sub>-coated ZnO composite nanoparticles: multiple cores with tunable shell thickness. *Appl. Mater. Interfaces*, **2**: 957-960.

Wei ZQ, Wang C, Zhu CF, Zhou CQ, Xu B, Bai CL (2000), Study on single-bond interaction between amino-terminated organosilane self-assembled monolayers by atomic force microscopy. *Surf. Sci.*, **459**: 401-412.

Wu Z, Xiang H, Kim T, Chun M-S, Lee K (2006), Surface properties of submicrometer silica spheres modified with aminopropyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane. *J. Colloid Interface Sci.*, **304**: 119-124

Xia M, Chen C, Long M, Chen C, Cai W, Zhou B (2011), Magnetically separable mesoporous silica nanocomposite and its application in Fenton catalysis. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **145**: 217-223.

Xu K, Wang J-X, Kang X-L, Chen J-F (2009), Fabrication of antimicrobial monodispersed Ag-SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles with high concentrations. *Mater. Lett.*, **63**: 31-33.

Yang P, Quan Z, Hou Z, Li C, Kang X, Cheng Z, Lin J (2009), A magnetic, luminescent and mesoporous core-shell structured composite material as drug carrier. *Biomaterials*, **30**: 4786-4795.

Youn H-C, Baral S, Fendler JH (1988), Dihexadecyl phosphate, vesicle-stabilized and in situ generated mixed CdS and ZnS semiconductor particles. Preparation and utilization for photosensitized charge separation and hydrogen generation. *J. Phys. Chem.*, **92**: 6320-6327.

Yoon SB, Sohn K, Kim JY, Shin C-H, Yu J-S, T. Hyeon (2002), Fabrication of carbon capsules with hollow macroporous core/mesoporous shell structures. *Adv. Mater.*, **14**: 19-21.

Yoon SB, Kim J-Y, Kim JH, Park YJ, Yoon KR, Park S-K, Yu J-S (2007), Synthesis of monodisperse spherical silica particles with solid core and mesoporous shell: mesopore channels perpendicular to the surface. *J. Mater. Chem.*, **17**: 1758-1761.

Yoon T-J, Lee H, Shai H, Weissleder R (2011), Highly Magnetic Core-Shell Nanoparticles with a Unique Magnetization Measurement. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**: 4663-4666.

- Zhang B, Yu X, Ge C, Dong X, Fang Y, Li Z, Wang H (2010), Novel 3-D superstructures made up of SnO<sub>2</sub>@C-core-shell nanochains for energy storage applications. *Chem. Commun.* **46**: 9188-9190.
- Zhang Q, Lee I, Joo JB, Zaera F, Yin Y (2013), Core-shell nanostructured catalysts. *Acc. Chem. Res.* **46**: 1816-1824
- Zeng H, Sun S, Li J, Wang ZL, Liu JP (2004), Tailoring magnetic properties of core/shell nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, **85**: 792–794.
- Zhou Y, Wang CY, Liu HJ, Zhu YR, Chen ZY (1999), Preparation and studies of Ag–TiO<sub>2</sub> hybrid nanoparticles of core-shell structure. *Mater. Sci. Eng. B*, **67**: 95-98.
- Zhou HS, Sasahara H, Honma I, Komiyama H (1994), Coated semiconductor nanoparticles: the CdS/PbS system's photoluminescence properties. *Chem. Mater.*, **6**: 1534-1541.
- Zhuo Y, Yuan P-X, Yuan R, Chai Y-Q, Hong C-L (2009), Bioenzyme functionalized three-layer composite magnetic nanoparticles for electrochemical immunosensors. *Biomaterials*, **30**: 2284-2290.
- Zhu PX, Ishikawa M, Seo WS, Hozumi A, Yokogawa Y, Koumoto K (2002), Nucleation and growth of hydroxyapatite on an amino organosilane overlayer. *J. Biomed. Mater. Res.*, **59**: 294-304.
- Zhu Y, Shi J, Shen W, Dong X, Feng J, Ruan M, Li Y (2005), Stimuli-responsive controlled drug release from a hollow mesoporous silica spheres/polyelectrolyte multilayer core-shell structure. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**: 5083-5087.
- Zhou ZS, Li CS, Jin JZ, He XH (2007), Effect of sodium chloride on gelatinization of silicic acid and the formation of novel polysilicic acid crystals. *J Non-Cryst Solids*, **353**: 2774-2778.
- Zhu Y, Shi J (2007), A mesoporous core-shell structure for pH-controlled storage and release of water-soluble drug. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **103**: 243-249.

---

Zhu J, Sun T, Hng HH, Ma J, Boey FYC, Lou X, Zhang H, Xue C, Chen H, Yan Q (2009), Fabrication of core-shell structure of M@C (M = Se, Au, Ag<sub>2</sub>Se) and transformation to yolk-shell structure by electron beam irradiation or vacuum annealing. *Chem. Mater.*, **21**: 3848-3852.

Zhu L, Wang LH, Shen X, Chen L, Wang Y, Chen H (2012), Developing mutually encapsulating materials for versatile syntheses of multilayer metal-silica-polymer hybrid nanostructures. *Small*, **8**: 1857–1862.

Zhu J, Wei S, Chen X, Karki AB, Rutman D, Young DP, Guo Z (2010), Electrospun polyimide nanocomposite fibers reinforced with core-shell Fe-FeO nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, **114**: 8844-8850

## Прилог

### Списак радова који су до сада проистекли из теме дисертације

#### **M21 – радови у врхунским међународним часописима:**

**Nikolić MP**, Giannakopoulos KP, Bokorov M, Srdić VV (2012), “Effect of surface functionalization on synthesis of mesoporous silica core/shell particles”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **155**: 8-13

**Nikolić MP**, Giannakopoulos KP, Stamppoulos D, Moshopoulou EG, Srdić VV (2012), “Synthesis and characterization of silica core/nano-ferrite shell particles”, *Mater. Res. Bull.*, **47**: 1513-1519

#### **M24 – рад у националном часопису међународног значаја:**

Srdić VV, Mojić B, **Nikolić M**, Ognjanović S (2013), “Recent progress on synthesis of ceramics core/shell nanostructures”, *Process. Appl. Ceram.*, **7**: 45-62

#### **M51 – рад у часопису националног значаја:**

**Nikolić M**, Giannakopoulos KP, Srdić VV (2010), “Synthesis and characterization of mesoporous silica core-shell particles”, *Process. Appl. Ceram.*, **4**: 81–85