

ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Синтеза и карактеризација нанокompatитних честица са структуром језгро-омотач

Милан П. Николић

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ	
1.	Датум и орган који је именовео комисију Наставно-научно веће Технолошког факултета Универзитета у Новом Саду на седници одржаној 24.05.2013.
2.	Састав комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назив факултета, установе у којој је члан комисије запослен: 1. Др Горан Бошковић , редовни професор, председник научна област: хемијско инжењерство, 05.05.2003. Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, Нови Сад 2. Др Мирослав Спасојевић , редовни професор, члан научна област: хемија, 13.10.1994. Агрономски факултет Универзитета у Крагујевцу, Чачак 3. Др Ленка Рибич-Зеленовић , ванредни професор, члан научна област: хемија, 12.09.2012. Агрономски факултет Универзитета у Крагујевцу, Чачак 4. Др Владимир В. Срдић , редовни професор, ментор научна област: неорганске технологије и материјали, 19.10.2006. Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, Нови Сад
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ	
1.	Име, име једног родитеља, презиме: Милан, Предраг, Николић
2.	Датум рођења, општина, држава: 20.10. 1980., Пожега, Србија
3.	Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив Агрономски факултет, прехранбена технологија, дипломирани инжењер прехранбене технологије
4.	Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија
5.	Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране: Технолошки факултет, Имобилизација липазе из <i>Candida rugosa</i> на мезопорозним силика носачима, Примењена хемија, 24. 12. 2009.
6.	Научна област из које је стечено академско звање магистра наука: Хемијско-технолошке науке, Примењена хемија
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:	
Синтеза и карактеризација нанокompatитних честица са структуром језгро-омотач	

IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Навести кратак садржај са назнаком броја страна, поглавља, слика, шема, графикона и сл.

Докторска дисертација кандидата Милана Николића је написана на српском језику, ћирилицом, са изводом на српском и енглеском језику на 115 стране текста А4 формата. Подељена је у 7 поглавља и садржи 88 слика, 10 табела, 156 литературних навода.

Увод кратко на три стране дефинише и даје опис основних проблема којима се бави докторска дисертација. **Теоријски део** се бави основним принципима на којима се заснива технологија наноконструктивних честица са структуром језгро-омотач, типовима ових наноструктура, могућностима примене и методама синтезе. Написан је на 25 страна. **Експериментални део** је написан на 15 страна и објашњава коришћене методе за синтезу, као и методе за карактеризацију синтетисаних прахова на бази честица са структуром језгро-омотач, те приказивањем услова под којима су рађена мерења.

Резултати су подељени у седам већих целина и приказани су на 45 страна, који се односе на: карактеризацију синтетисаних: силика честица, функционализованих силика честица, SiO₂-језгро/SiO₂-омотач честица, SiO₂-језгро/Fe₃O₄-омотач честица, SiO₂-језгро/ZnFe₂O₄-омотач честица, SiO₂-језгро/NiFe₂O₄-омотач честица и SiO₂-језгро/Fe₃O₄-SiO₂ омотач честица. **Дискусија** је дата на 7 страна и базира се на подробнијем објашњењу механизма формирања и депозиције силика и феритних наночестица на површину силика језгро честица. **Закључци** су дати на 3 стране и представљају укратко набројана најважнија научна сазнања проистекла из истраживања везаних за ову докторску дисертацију. На крају је дата **Литература** са списком коришћених литературних навода.

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Увод сажето представља хронологију развоја технологије наноконструктивних честица и могућностима примене ових честица у разним гранама индустрије и науке. Наведене су карактеристике силика честица које омогућавају њихову потенцијалну примену као језгра и на које би се депоновале разноврсне функционалне наночестице уз формирање наноомотача. Укратко је наведен и циљ истраживања ове докторске дисертације.

Теоријски део даје ближи увид у сферичне језгро-омотач честице са различитим типовима језгра и различитим типовима омотача. Наведено је да се у примени композитних честица са језгро-омотач структуром може прићи са три аспекта: (1) комбинација језгра и омотача у добијеној композитној честици омогућава концентрисање две или више различитих особина у добијеној композитној честици; (2) честице са језгро-омотач структуром се употребљавају и због свог специфичног дизајна и геометрије; (3) утврђено је да се употреба честице са језгро-омотач структуром може базирати на својству да комбинацијом специфичних материјала који изграђују језгро и омотач, могу добити сасвим нове особине које нису садржане ни у језгру ни омотачу.

Експериментални део описује и објашњава методе синтезе честица у течной фази које су подељене у две групе. У прву групу спадају методе синтезе и функционализације силика честица. У другу групу спадају методе којима су на изабраном типу силика честица наносени различити типови омотача ради добијања различитих типова честица са језгро-омотач структуром. Детаљно су дати сви параметри коришћени током синтеза ових честица. Експериментални део даје и приказ основних метода коришћених за карактеризацију синтетисаних прахова, као што су динамичко расипање светлости (DLS), скенинг електронска микроскопија (SEM), трансмисиона електронска микроскопија (TEM), нискотемпературна адсорпција азота (BET и VJH), магнетна мерења (SQUID), Фуријеова трансформисана инфрацрвена спектроскопија (FTIR), рендгенска дифракција (XRD), реолошка мерења.

Резултати обухватају седам целина које произилазе из рада на овој докторској дисертацији. У првом делу су описани резултати SEM и DLS карактеризације силика прахова синтетисани Штоберовом методом. Овим методама карактеризације су утврђене димензије честица у силика праховима и њихова зависност од процесних параметара у току синтезе. Адсорпцијом азота на овим праховима је приказана зависност специфичне површине и запремине пора ових прахова од процесних параметара синтезе. У другом делу су описани резултати електрофоретских испитивања нефункционализованих и функционализованих силика прахова којима је установљен утицај функционализације на промену наелектрисања површине функционализованих силика честица у односу на нефункционализоване

силика честице. У трећем делу су презентовани резултати о формирању и расту силика наночестица кроз процес неутрализације јако базног раствора натријум-силиката. Резултати су добијени DLS и реолошком анализом добијених силика солова. У овом делу су такође презентовани резултати SEM, TEM и DLS карактеризације прахова добијених депозицијом силика наночестица на површину нефункционализованих и функционализованих (са APTES или PDDA) силика честица. Примењеним методама су приказани резултати о структури, дебљини и континуалности силика омотача на силика језгрима. Такође су приказани резултати о различитој структури пора силика језгра и силика омотача који су добијени адсорпцијом азота (BET и ВЈН методе) и FTIR карактеризацијом. У четвртном делу су приказани резултати карактеризације прахова који су добијени преципитацијом Fe_3O_4 честица у присуству силика честица при различитим рН вредностима. SEM, TEM и DLS методама утврђени су оптимални услови за депозицију Fe_3O_4 наночестица на површини нефункционализованих силика честица. XRD и магнетним мерењима (SQUID) SiO_2 -језгро/ Fe_3O_4 -омотач честица добијени су резултати о кристаличности и магнетним особинама Fe_3O_4 омотача. У петом и шестом делу су описани резултати карактеризације прахова добијених преципитацијом ZnFe_2O_4 и NiFe_2O_4 честица у присуству нефункционализованих и функционализованих силика честица при различитим експерименталним условима. У овом делу су приказани резултати ефекта модификације ZnFe_2O_4 и NiFe_2O_4 честица цитратном киселином на спречавање самоагрегације ферита и индуковање депозиције ових честица на површину функционализованих силика честица. У седмом делу су приказани резултати карактеризације прахова добијених депозицијом силика наночестица на површину SiO_2 -језгро/ Fe_3O_4 -омотач честица. Резултати о структури силика омотача су добијени адсорпцијом азота (BET и ВЈН методе).

Дискусија се базира на подробнијем објашњењу механизма формирања и депозиције силика и феритних наночестица на површину силика језгро честица. Подробно је описан процес хомогене и хетерогене нуклеације силика наночестица из пресићеног раствора натријум силиката и формирање силика омотача. Подробно је описан механизам нуклеације и раста феритних честица и њихова преципитација на силика честицама уз формирање феритних омотача.

На основу увида у урађену докторску дисертацију, као и у приложени литературни преглед о владајућим ставовима и научним достигнућима везаним за проблематику докторске дисертације, Комисија сматра да је кандидат стручно и свеобухватно одговорио захтевима које један овакав рад носи, те на врло темељан и јасан начин обрадио проблеме којима се бави предложена докторска дисертација. Комисија сматра да су циљеви истраживања у оквиру предложене докторске дисертације који произилазе из предложеног наслова рада и приказаног предмета истраживања, задовољени, те као такви указују на научну оправданост урађених испитивања.

VI СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈИ СУ ОБЈАВЉЕНИ ИЛИ ПРИХВАЋЕНИ ЗА ОБЈАВЉИВАЊЕ НА ОСНОВУ РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА У ОКВИРУ РАДА НА ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ

Резултати ове тезе публиковани су у два рада у часописима са СЦИ листе категорије М21 и једном раду категорије М24, као и једном раду у часопису категорије М51 и већем броју саопштења на научним симпозијумима.

М21 – радови у врхунским међународним часописима:

1. **M.P. Nikolić**, K. P. Giannakopoulos, M. Bokorov, V. V. Srdić, "Effect of surface functionalization on synthesis of mesoporous silica core/shell particles", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **155** (2012) 8-13
2. **M.P. Nikolić**, K. P. Giannakopoulos, D. Stamppoulos, E. G. Moshopoulou, V. V. Srdić, "Synthesis and characterization of silica core/nano-ferrite shell particles", *Mater. Res. Bull.*, **47** (2012) 1513-1519

М24 – рад у националном часопису међународног значаја:

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

М51 – рад у часопису националног значаја:

1. **M. Nikolić**, K.P. Giannakopoulos, V.V. Srdić, "Synthesis and characterization of mesoporous silica core-shell particles", *Process. Appl. Ceram.*, **4** (2010) 81-85

M34 – саопштење са међународног скупа штампано у изводу:

1. **Nikolić M**, Giannakopoulos KP, Antov M, Srdić VV, “Synthesis of core-shell particles for enzyme immobilization”, The Eighth Students’ Meeting, Processing and Applications of Ceramics, Novi Sad, December 2-5, 2009
2. **M.P. Nikolić**, K.P. Giannakopoulos, M. Bokorov, V.V. Srdić, “Synthesis and characterization of silica core/nano-ferrite shell particles”, Fourteenth Annual Conference YUCOMAT 2012, Herceg Novi, September 3-7, 2012
3. **M.P. Nikolić**, K.P. Giannakopoulos, M. Bokorov, V.V. Srdić, “Effect of surface functionalization on synthesis of mesoporous silica core/shell particles”, The Ninth Students’ Meeting, Processing and Applications of Ceramics, Novi Sad, November 16-18, 2012
4. **M.P. Nikolić**, V.V. Srdić, “Synthesis and characterization of core/shell particles with different shell structures”, The Tenth Students’ Meeting, Processing and Applications of Ceramics, Novi Sad, November 6-9, 2013

VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

У овој докторској дисертацији су синтетисани материјали на бази нанокомполитних честица са структуром језгро-омотач који би могли да се примењују у биоинжењерству, наномедицини, катализи и другим специфичним областима. Прахови су синтетисани у течној фази, депозицијом одговарајућих наночестица на површину сферичних силика честица уз формирање хомогених омотача са контролисаном дебљином. На основу урађене структурне карактеризације овако добијених прахова, донети су следећи закључци:

1. Депоноване силика наночестица добијених преципитацијом из високо базног раствора нартијум силиката ($M = 3,5$, $C_{SiO_2} = 55$ g/l) на нефункционализованим силика језгима резултовало је у формирању неунформних 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 $pH = 9$ и $T = 70$ °C). На тај начин је формиран мезопорозан омотач са средњом величином пора од ~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 Fe_3O_4 наночестица добијених преципитацијом из воденог раствора $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ на нефункционализованим силика језгрима и формирање униформних омотача је могуће у уском интервалу pH-вредности у коме су честице супротно наелектрисане. Тако је при $pH = 5,4$, услед електростатичког привлачења (ζ -потенцијал силика језгара износи -43 mV, а Fe_3O_4 наночестица $+15$ mV), формиран танак униформан мезопорозни феритни омотач са слабо израженом запремином пора и кристаличношћу. Магнетна мерења су потврдила суперпарамагнетну природу Fe_3O_4 наночестица у феритном омотачу. Међутим, услед мале дебљине феритног омотача у односу на величину силика језгра добијене су мале вредности магнетизације, од 0,8 emu/g.
3. Депоноване $ZnFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$ наночестица на нефункционализованим силика језгима при $pH = 5,4$ 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 Fe_3O_4 честица које и формирају омотач при тим условима. Потврђено је да за формирање $ZnFe_2O_4$ или $NiFe_2O_4$ наночестичног омотача pH треба да је ≥ 7 , тако да су за то коришћена APTES- и PDDA-функцијонализована силика језгра (која су у том pH-интервалу позитивна, тј. супротно наелектрисане у односу на феритне наночестице). Међутим, при овим pH вредностима директно везивање феритних честица за површину силика језгара је незнатно, јер је доминантна њихова самоагрегација и формирање сепаратних феритних агрегата.
4. Депоноване $ZnFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$ наночестица добијених преципитацијом из воденог раствора одговарајућих нитратних соли на APTES- и PDDA-функцијонализованим силика језгрима и формирање униформних омотача је могуће на $pH \geq 7$ 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 функцијонализованих силика језгара.

5. Феритни ($ZnFe_2O_4$, односно $NiFe_2O_4$) омотачи, добијени депоновањем феритних наночестица модификованих цитратном киселином на APTES- и PDDA-функцијонизованим силика језгрима при $pH = 7$, 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-функцијонизованим силика језгрима при $pH = 10$.

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 Fe_3O_4 , (који би због своје суперпарамагнетне природе могао да има важну улогу у процесу магнетне сепарације), и спољашњи 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 ($ZnFe_2O_4$, односно $NiFe_2O_4$) као унутрашњег слоја у овим комплексним структурама, иако експерименти тог типа нису урађени.

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

Цео текст докторске дисертације написан је у складу са прихваћеним принципима писања такве врсте рада. Резултати су приказани јасно и прегледно у виду графичких зависности и табеларних података. Тумачење резултата је студиозно и детаљно уз поређење са објављеним сазнањима за материјале истог и сличног састава и структуре. Донесени су и нови закључци базирани на резултатима добијеним употребом различитих метода.

IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ:

1. Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме

Докторска дисертација је у потпуности написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме.

2. Да ли дисертација садржи све битне елементе

Докторска дисертација је написана у складу са принципима научно-истраживачког рада и садржи све елементе које један овакав рад треба да садржи.

3. По чему је дисертација оригиналан допринос науци

Оригиналан допринос науци ове докторске дисертације огледа се у корелацији и тумачењу резултата истраживања из домена синтезе, карактеризације и примене материјала на бази језгро-омотач структуре. Технике за контролисање порозности силика омотача које се користе у савременој науци и технологији су углавном засноване на употреби органских агенаса који се током процеса уклањају сагоревањем или екстракцијом, док се као извор силике углавном користи TEOS. Ово знатно поскупљује процес добијања ових честица. Метода образовања силика омотача која је коришћена у овој докторској дисертацији, омогућава једноставно контролисање порозности силика омотача кроз регулисање процесних параметара нуклеације и раста силика наночестица добијених неутрализацијом јако базног раствора натријум силиката. У овој докторској дисертацији су пронађени и оптимални параметри за образовање хомогених и континуалних Fe_3O_4 , $ZnFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$ омотача на силика језгрима. Нису нађени резултати у литератури о *in situ* хемијској депозицији $ZnFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$ наночестица на површину силика честица. Проблем самоагрегације феритних честица је превазиђен је употребом својства цитратне киселине да пасивизира феритне честице. На овај једноставан начин је контролисан механизам депозиције феритних честица на површину силика честица којим се добијају хомогени феритни омотачи на силика језгрима. На основу резултата структурне анализе прахова добијених депозицијом силика наночестица на PDDA-функцијонизоване SiO_2 -језгро/ Fe_3O_4 -омотач честица, показано је да су добијене нанокомпозитне честица у којима су сконцентрисане две битне особине. У ове особине спада могућност имобилизације ензима унутар силика омотача, као и магнетна сепарација имобилисаног биокатализатора која је омогућена унутрашњим суперпарамагнетним омотачем. На основу ових резултата добијене нанокомпозитне честице се могу употребити у биоинжењерству и сличним областима у којима је заступљена хетерогена катализа.

4. Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања

Недостаци ове дисертације нису уочени.

X ПРЕДЛОГ:

На основу укупне оцене дисертације, комисија са задовољством констатује да је докторска дисертација кандидата Милана Николића у потпуности остварила постављене циљеве истраживања у области добијања материјала нанокмпозитних честица са структуром језгро-омотач. Аналитички приступ проблему, добро познавање како теоријских поставки тако и експерименталних техника, примена инструменталних метода и детаљан увид у друга сазнања објављена у литератури само су неке карактеристике овог докторског рада. Резултати истраживања дају значајан допринос научним сазнањима о вези између процесних параметара и структуре формираног феритног (Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4) или силика слоја на силика језгима. Посебан допринос ове дисертације је свакако дефинисање оптималних услова синтезе униформног мезопорозног силика омотача контролисане дебљине, униформног феритног слоја који показује магнетно понашање на собној температури, као и могућност синтезе наноструктура са два функционална слоја. Са практичног становишта, добијени резултати представљају изванредну платформу за примену ових наноструктура у биоинжењерству. Треба нагласити да ова дисертација значајно побољшава разумевање феномена површинске модификације слика честица као и механизма формирања омотача везивањем феритних или силика наночестица за површину силика језгара.

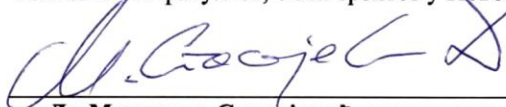
Комисија за оцену докторске дисертације кандидата Милана Николића са задовољством предлаже Наставно-научном већу Технолошког факултета Универзитета у Новом Саду да прихвати позитиван Извештај и омогући кандидату одбрану докторске дисертације под насловом:

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НАНОКОМПОЗИТНИХ ЧЕСТИЦА СА СТРУКТУРОМ ЈЕЗГРО-ОМОТАЧ

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ



Др Горан Бошковић, редовни професор
Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду



Др Мирослав Спасојевић, редовни професор
Агрономски факултет, Универзитет у Крагујевцу



Др Ленка Рибич Зеленовић, ванредни професор
Агрономски факултет, Универзитет у Крагујевцу



Др Владимир В. Срдич, редовни професор
Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду