

**Univerzitet u Beogradu**  
**Fakultet za fizičku hemiju**

**mr Ana V. Stanković**

**Korelacija funkcionalnih i fizičko-hemijskih svojstava  
prahova ZnO dobijenih različitim metodama sinteze**

**-doktorska disertacija-**

**Beograd, 2014.**

***Mentor:***

**Prof. dr Dragica Minić**, redovni profesor  
*Fakultet za Fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu*

---

***Članovi komisije:***

**Prof. dr Dragoljub Uskoković**, naučni savetnik  
*Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti*

---

**Prof. dr Nikola Cvjetićanin**, vanredni profesor  
*Fakultet za Fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu*

---

**Prof. dr Ljiljana Damjanović**, vanredni profesor  
*Fakultet za Fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu*

---

**Dr Smilja Marković**, viši naučni saradnik  
*Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti*

---

*U Beogradu,*

*Datum odbrane:* \_\_\_\_\_

Ova doktorska disertacija je urađena u okviru grupe za istraživanje materijala, Instituta tehničkih nauka SANU, pod rukovodstvom *Prof. dr Dragoljuba Uskokovića* (Projekat III45004 „Molekularno dizajniranje nanočestica kontrolisanih morfoloških i fizičko-hemijskih karakteristika i funkcionalnih materijala na njihovoj osnovi”). Profesoru Uskokoviću se iskreno zahvaljujem kako na ideji za proučavanje ove problematike, tako i na ukazanom poverenju, sugestijama i savetima tokom eksperimentalnog rada i pisanja ove disertacije.

*Prof. dr Dragici Minić* izražavam veliku zahvalnost na posvećenom vremenu, sugestijama, korekcijama i savetima tokom pisanja i konačnog formulisanja ove disertacije. Posebno bih želela da se zahvalim na pomoći i ideji da se u okviru predstavljenih rezultata opiše kinetika procesa degradacije boje u prisustvu sintetisanih čestica cink oksida.

*Prof. dr Ljiljani Damjanović* i *Prof. dr Nikoli Cvjetičaninu* se zahvaljujem na pomoći, korekcijama i sugestijama tokom pisanja ove doktorske disertacije.

Iskrenu zahvalnost dugujem i *dr Smilji Marković*, višem naučnom saradniku Instituta tehničkih nauka SANU, na ogromnoj pomoći i nesebičnoj podršci koju mi je pružala od samog početka rada u ovoj grupi pa sve do danas. Svojim idejama, sugestijama i korisnim komentarima izuzetno mi je pomogla kako u eksperimentalnom radu tako i u tumačenju dobijenih rezultata.

Rendgenostrukturalna analiza svih uzoraka kao i tumačenje dobijenih rezultata urađeni su uz veliku pomoć *mr Ljiljane Veselinović* istraživača saradnika Instituta tehničkih nauka SANU, kojoj bi se takođe zahvalila i na nesebičnoj i prijateljskoj podršci.

Veliku zahvalnost dugujem *dr Sreću Škapinu* naučnom savetniku Instituta Jožef Štefan iz Ljubljane na velikoj pomoći i uloženom trudu u karakterizaciji morfologije sintetisanih uzoraka i prestavljanju rezultata visokorezolucione skanirajuće elektrosnske mikroskopije. *Dr Ines Bračko* naučnom saradniku Jožef Štefan instituta iz Ljubljane na rezultatima visokorezolucione transmisiona elektrosnske mikroskopije sa elektronskom difrakcijom.

*Prof. dr Gordani Ćirić-Marijanović* se zahvaljujem za urađenu ramansku spektroskopsku analizu. *Doc. dr Suzani Dimitrijević* se zahvaljujem na velikoj pomoći u radu na ispitivanju antibakterijskih svojstava prahova cink oksida. Zahvalila bih se i *dr Nadici Abazović* na pomoći u određivanju optičkih svojstava i UV-Vis DRS spektroskopskoj analizi uzoraka, *doc. dr Aleksandru Marinkoviću* na snimljenim FT-IC spektrima. *Goranu Starčeviću* Rukovodiocu Istraživačke službe NiS-Rafinerija nafte Pančevo hvala za urađene BET analize.

Posebno bih se zahvalila svojim kolegama *mr Zoranu Stojanoviću* na postavci i pomoći u izvođenju eksperimenata koji se odnose na proces hidrotermalne sinteze čestica cink oksida i *Miodragu Lukiću* na pomoći u eksperimentalnom radu i sugestijama prilikom tumačenja rezultata.

Mojim kolegama iz grupe: *Maji, Ljilji, Smilji, Magdaleni, Dragani, Minji, Nenadu, Zoranu, Nenadu I. i Milošu* dugujem zahvalnost na podršci, pomoći i strpljenju tokom pisanja ove disertacije.

I na samom kraju, zahvalila bih se svojim roditeljima *Olgici i Vojislavu* i bratu *Predragu*, na svojoj ljubavi, pomoći i podršci koju su mi bezrezervno pružali tokom čitavog školovanja.

**Ovu disertaciju posvećujem mojim najdražima - Andreju i Nikoli –**

***Vi ste uvek bili i bićete moja najveća snaga, moj oslonac i moj podstrek.***

Ana Stanković

## ***Korelacija funkcionalnih i fizičko-hemijskih svojstava prahova ZnO dobijenih različitim metodama sinteze***

### **REZIME**

Poznato je da funkcionalna svojstva cink oksidnih prahova zavise od fizičko-hemijskih karakteristika kao što su optičke karakteristike i specifična površina, a koje su određene strukturnim svojstvima praha u kao što su: fazni sastav, veličina kristalita, stepen kristaliničnosti, uređenje kristalne strukture tj. prisustvo defekata kao i morfologija čestica. Navedene karakteristike mogu se podešavati optimizacijom reakcionih uslova tokom procesa sinteze. Cilj ovog istraživanja bio je, kao prvo, sinteza prahova ZnO različitih fizičko-hemijskih karakteristika putem optimizacije reakcionih uslova različitih metoda procesiranja. Nakon toga, ideja je bila da se ispituju neka od funkcionalnih svojstava sintetisanih prahova ZnO, konkretno, katalitička i antibakterijska svojstva. Konačno, uspostavljena je korelacija između ispitivanih funkcionalnih svojstava i fizičko-hemijskih karakteristika sintetisanih prahova ZnO.

U ovom radu primenjena su tri postupka sinteze: hidrotermalno, ultrazvučno i mikrotalasno procesiranje. U slučaju hidrotermalnog procesiranja, promenom pH vrednosti reakcionog sistema, od slabo bazne (pH 8) do jako bazne (pH 12) sredine, uz prisustvo određene količine površinski aktivne komponente, bilo je moguće značajno modifikovati morfologiju i srednju veličinu čestica sintetisanih prahova ZnO. Sintetisane su čestice od štapićastih mikrometarskih formi, pri pH vrednosti reakcionog sistema 8-10, preko elipsoidnih submikrometarskih oblika pri pH 11, do sferičnih nanometarskih čestica pri pH 12-13. Ispitan je i uticaj energije, koja se tokom ultrazvučnog i mikrotalasnog procesiranja unosi u reakcioni sistem, na morfologiju čestica ZnO; zadržani su identični reakcioni uslovi kao i u slučaju hidrotermalnog procesiranja. Utvrđeno je da energija primenjenog spoljašnjeg polja (ultrazvučnog ili mikrotalasnog) u značajnoj meri utiče na morfologiju čestica, uređenost strukture i defekte rešetke u molekulu ZnO, što doprinosi poboljšanju ispitivanih funkcionalnih svojstava materijala.

Ispitana su optička svojstva sintetisanih prahova ZnO, tačnije, uspostavljena je korelacija između oblika i srednje veličine čestica sa jedne strane i procenta refleksije i energije procepa sa druge strane. Utvrđeno je da se modifikacijom oblika i dimenzija čestica značajno mogu poboljšati optička svojstva ZnO u vidljivom delu spektra.

Primenom postupaka heterogene fotokatalize i sonokatalize za razgradnju organske boje metilensko plavo (MB), ispitana su katalitička svojstva prahova ZnO. S obzirom da su sintetisani prahovi čija je energija procepa u vidljivom delu spektra ( $E_{bg}=3,25$  eV) bilo je moguće povećati efikasnost razgradnje toksične boje (MB) u prisustvu ZnO prahova dodatnim delovanjem svetlosti (*fotokataliza*) tokom eksperimenata. Delovanjem ultrazvučnog polja (*sonokataliza*) tokom procesa razgradnje boje MB u prisustvu praha ZnO uočeno je značajno povećanje efikasnosti. U oba slučaja, foto- i sono-katalize, postignuta je dodatna aktivacija čestica ZnO tj. ubrzano je oslobađanje peroksidnih radikala što je za rezultat imalo i visok procenat efikasnosti razgradnje organske boje u ispitivanim disperzijama.

Antibakterijska svojstva sintetisanih prahova cink oksida ispitivana su na dve bakterijske ćelijske vrste, gram pozitivne *Staphylococcus aureus* i gram negativne

*Escherichia coli*. Utvrđeno je da prah ZnO izgrađen od nanosfernih čestica, relativno velike specifične površine, pokazuje najveći procenat redukcije broja živih ćelija tj. najbolju antibakterijsku aktivnost u slučaju ćelija *Escherichia coli*, dok je najbolju antibakterijsku aktivnost u slučaju ćelija *Staphylococcus aureus* pokazao prah ZnO izgrađen od heksagonalnih mikronskih štapićastih formi. Ovi rezultati potvrdili su da osim veličine i morfologije čestica na antibakterijsku aktivnost ispitivanog uzorka utiče niz faktora od kojih se posebno ističe vrsta i svojstva bakterijske linije koja se proučava.

**Ključne reči:**

Cink oksid, sinteza materijala, optička svojstva, katalitička aktivnost, antibakterijska svojstva.

**Naučna oblast:**

Fizička hemija

**Uža naučna oblast:**

Nauka o materijalima

**UDK: 542.057**

***Correlation of functional and physicochemical properties of ZnO powders prepared by different synthesis methods***

**ABSTRACT**

It is known that the functional properties of zinc oxide powders depend on their physico-chemical properties, such as optical properties and specific surface area which are defined with structural characteristics for example: the particle size and morphology, phase composition, crystallite size, crystallinity degree, as well as the crystal structure ordering, i.e. the presence of defects. All of these characteristics can be designed by optimizing the reaction conditions during the synthesis. The primary purpose of this study is to synthesize zinc oxide powders with various physico-chemical properties by optimizing the reaction conditions in different processing methods. Furthermore, the aim was to test some of the functional properties of the synthesized ZnO powders – namely, their catalytic and antibacterial properties. Finally, a correlation between the tested functional properties and physico-chemical characteristics of the synthesized ZnO powders has been established.

In this thesis, three methods of synthesis have been applied: hydrothermal, ultrasound and microwave processing. In the case of hydrothermal processing it is possible to significantly alter the morphology and the average particle size of the synthesized ZnO particles by changing the pH value of the reaction system, from a weak base (pH 8) to a very strong base (pH 12), in the presence of an amount of surface-active agents. The synthesized particles ranged from rod-shaped micrometer-sized forms at the pH 8–10 reaction system, over submicron ellipsoidal shapes at pH 11, down to the spherical nano-scaled particles obtained at a pH 12–13. The impact of energy introduced into the reaction system during sonochemical and microwave processing on the morphology of ZnO particles has also been examined under the identical reaction conditions as in hydrothermal processing. It has been found that the energy of the applied external field (ultrasound or microwave) considerably affects the particle morphology, the order of the structure and the lattice defects in the ZnO molecule, which contributes improvement of the tested functional properties of the material.

The optical properties of the synthesized powders have been examined; more precisely, the correlation between the shape and the average particle size as well as the reflection percentage and band gap energy has been established. It has been demonstrated that the modification of the particle shape and dimensions can significantly improve the optical properties of ZnO in the visible spectrum.

The catalytic properties of ZnO powders have been investigated by heterogeneous photocatalytic and sonocatalytic degradation of an organic dye, methylene blue (MB). Having in mind that the synthesized powders whose energy gaps are in the visible spectrum ( $E_{bg} = 3.25$  eV), it is possible to increase the efficiency of the degradation of the toxic dye (MB) in the presence of ZnO powders by an additional exposure to the light (photocatalysis) during the experiments. When an ultrasonic field (sonocatalysis) is applied during the decomposition process of MB in the presence of a ZnO powder, a significant increase in efficiency is observed. In both cases, photo- and sonocatalysis, an additional activation of ZnO particles, i.e. an accelerated release of peroxide radicals is observed,

which results in a high efficiency of the degradation of the organic dye in the tested dispersions.

The antibacterial properties of the synthesized ZnO powders were tested on two types of bacterial cells, gram positive – *Staphylococcus aureus* and gram – negative *Escherichia coli*. It has been found that the ZnO powder consisting of nanospherical particles with a relatively large specific surface area, shows the greatest percentage of the reduction in the number of viable cells, i.e. the best antibacterial activity in the case of *Escherichia coli* cells, while the best antibacterial activity in the case of *Staphylococcus aureus* cells was exhibited by the ZnO powder consisting of hexagonal ZnO micron-sized rod-like forms. These results have confirmed that in addition to particle size and morphology, the antibacterial activity of the examined sample is influenced by a number of factors; particularly important among them are the type and properties of the investigated bacterial lines.

**Key words:**

Zinc oxide, materials synthesis, optical properties, catalytic activity, antibacterial properties.

**Research field:**

Physical chemistry

**Main research field:**

Materials science

**UDK: 542.057**

## SADRŽAJ:

<b>I OPŠTI DEO.....</b>	<b>10</b>
<b>1.1. Fizičko-hemijska svojstva cink oksida.....</b>	<b>11</b>
<b>1.2. Metode sinteze cink oksida.....</b>	<b>14</b>
1.2.1. Metoda precipitacije.....	14
1.2.2. Sol-gel metoda.....	15
1.2.3. Sprej piroliza.....	17
1.2.4. Mehanohemijska sinteza.....	18
1.2.5. Hidrotermalna/solvotermalna sinteza.....	20
1.2.6. Sonohemijska sinteza.....	21
1.2.7. Sinteza u mikrotalasnom polju.....	24
<b>1.3. Najčešće ispitivane morfologije čestica cink oksida.....</b>	<b>25</b>
<b>1.4. Karakteristike prahova cink oksida od interesa za njihovu primenu.....</b>	<b>28</b>
1.4.1. Optička svojstva.....	28
1.4.2. Katalitička svojstva .....	29
1.4.3. Antibakterijska svojstva.....	34
<b>1.5. Primena prahova cink oksida i pregled stanja u oblasti.....</b>	<b>37</b>
<b>II CILJ ISTRAŽIVANJA.....</b>	<b>43</b>
<b>III EKSPERIMENTALNI DEO.....</b>	<b>46</b>
<b>3.1. Postupci sinteze prahova cink oksida.....</b>	<b>47</b>
3.1.1. Hidrotermalno procesiranje prahova cink oksida.....	47
3.1.2. Sonohemijsko procesiranje prahova cink oksida.....	49
3.1.3. Mikrotalasno procesiranje prahova cink oksida.....	50
<b>3.2. Metode karakterizacije.....</b>	<b>51</b>
3.2.1. Metoda rendgenske difrakcije (XRD).....	51
3.2.2. Ramanska spektroskopija.....	53
3.2.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT IC).....	55
3.2.4. Skanirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM).....	55



3.2.5. Visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HR TEM) sa elektronskom difrakcijom sa odabrane površine (SAED).....	56
3.2.6. Metoda difrakcije laserske svetlosti na česticama (PSA).....	57
3.2.7. Određivanje specifične površine prahova BET metodom.....	59
3.2.8. Metoda induktivno spregnute plazme (ICP).....	59
3.2.9. Ispitivanje optičkih svojstava prahova cink oksida metodom UV-Vis difuziono-refleksione spektroskopije (UV-Vis DRS).....	60
3.2.10. Ispitivanje katalitičkih svojstava prahova cink oksida metodom UV-Vis spektroskopije.....	61
3.2.11. Ispitivanje antibakterijske aktivnosti prahova cink oksida metodom brojanja kolonija – <i>Colony count method</i> .....	64
<b>IV REZULTATI.....</b>	<b>66</b>
<b>4.1. Karakterizacija hidrotermalno procesiranih pahova cink oksida.....</b>	<b>67</b>
4.1.1. Metoda rendgenske difrakcije (XRD).....	67
4.1.2. Skanirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM).....	69
4.1.3. Visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HR TEM) sa elektronskom difrakcijom sa odabrane površine (SAED).....	77
4.1.4. Ispitivanje optičkih svojstava .....	79
4.1.5. Ramanska spektroskopija.....	81
<b>4.2. Karakterizacija prahova cink oksida hidrotermalno procesiranih u prisustvu različitih površinski aktivnih reagenasa.....</b>	<b>85</b>
4.2.1. Metoda rendgenske difrakcije (XRD).....	85
4.2.2. Skanirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM) i raspodela veličina čestica (PSA).....	87
4.2.3. Ispitivanje antibakterijske aktivnosti prahova cink oksida.....	90
4.2.4. Rezultati antibakterijske aktivnosti prahova cink oksida.....	90
<b>4.3. Karakterizacija sonohemijski procesiranih prahova cink oksida.....</b>	<b>96</b>
4.3.1. Metoda rendgenske difrakcije (XRD).....	96
4.3.2. Skanirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM).....	98
4.3.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FT IC).....	106
4.3.4. Ispitivanje optičkih svojstava.....	107

4.3.5. Rezultati ICP analize.....	109
4.3.6. Katalitička svojstva prahova cink oksida.....	110
4.3.6.1. Fotokatalitička svojstva.....	110
4.3.6.2. Sonokatalitička svojstva.....	114
<b>4.4. Karakterizacija mikrotalasno procesiranih prahova cink oksida.....</b>	<b>118</b>
4.4.1. Metoda rendgenske difrakcije (XRD).....	118
4.4.2. Skanirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM).....	119
4.4.3. Ispitivanje optičkih svojstava prahova cink oksida.....	122
4.4.4. Sonokatalitička svojstva mikrotalasno procesiranih prahova cink oksida...123	
<b>V DISKUSIJA REZULTATA.....</b>	<b>130</b>
5.1. Hidrotermalno procesirani prahovi cink oksida.....	131
5.2. Sonohemijski procesirani prahovi cink oksida.....	141
5.3. Mikrotalasno procesirani prahovi cink oksida.....	145
5.4. Ispitivanje kinetike sonokatalitičkih procesa razgradnje boje metilensko plavo....	149
5.5. Matematička zavisnost funkcionalnih svojstava i fizičko-hemijskih karakteristika sintetisanih prahova ZnO.....	152
<b>VI ZAKLJUČAK.....</b>	<b>155</b>
<b>VII LITERATURA.....</b>	<b>161</b>
Bibliografija .....	182

# OPŠTI DEO

---

## I

### 1.1. Fizičko-hemijska svojstva cink oksida

Cink oksid (ZnO) predstavlja beli, praškasti materijal, neorganskog porekla, koji je u prirodi veoma rasprostranjen i koji se često koristi u svakodnevnom životu. Pokazuje veoma malu rastvorljivost u vodi i alkoholu, dok se potpuno rastvara u mineralnim kiselinama i bazama. U prirodi se može pronaći u obliku minerala cinkita, poznatijeg kao *cinkovo belo*, koji najčešće sadrži određenu količinu mangana i drugih elemenata. U zavisnosti od količine primesa, boja cinkita se može menjati od žute do ljubičaste. Kristalni cink-oksidi je termohromičan (pokazuje sposobnost da menja boju usled promene temperature). Tokom zagrevanja boja ZnO se menja od bele do žute, dok se tokom procesa hlađenja ponovo vraća u belu. Promena boje prouzrokovana je veoma malim gubitkom kiseonika na visokim temperaturama, što dovodi do nestehiometrije tipa  $Zn_{1+x}O$  ( $T = 800^{\circ}C$ ,  $x = 7 \cdot 10^{-5}$ ). Najznačajnija fizičko-hemijska svojstva cink oksida prikazana su u *Tabeli 1.1*.

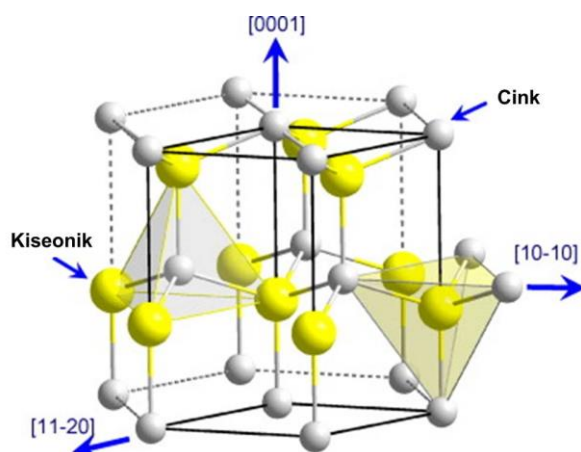
**Tabela 1.1.** Najznačajnija fizičko-hemijska i strukturna svojstva cink oksida.

Cink oksid (ZnO)	Cinkit, kalamini, cinkovo belo
Molekulska formula	ZnO
Molarna masa	81,4084 g·mol <sup>-1</sup>
Gustina	5,606 g·cm <sup>-3</sup>
Kristalna struktura	Heksagonalna (P6 <sub>3</sub> mc)
Parametri rešetke	a=3,205 Å; c=5,205 Å
Temperatura topljenja	1975 °C
Rastvorljivost	Rastvoran u kiselinama i bazama
Standardna entalpija nastajanja $\Delta_f H_{298}^{\ominus}$	-348.0 kJmol <sup>-1</sup>
Standardna molarna entropija $S_{298}^{\ominus}$	43,9 JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>

U grupi oksida prelaznih metala, cink oksid se izdvaja kao jedan od najznačajnijih materijala u tehnološkom smislu, zahvaljujući nekim od svojih osnovnih fizičko-hemijskih svojstava. Pre svega, cink oksid poseduje izraženu hemijsku inertnost kao i termičku stabilnost što je od posebnog značaja za njegovu primenu. Osim toga, cink oksid se svrstava u grupu oksida sa izraženim kvantno-mehaničkim efektima koji utiču na promene

u vrednostima energije procepa  $E_{bg}$  (*band gap energy*) u zavisnosti od zadatih eksperimentalnih uslova.

Cink oksid kristališe u tri različite forme: heksagonalna vrcitna, kubna sfaleritska i kubna natrijum-hloridna. Heksagonalna vrcitna struktura je stabilnija u ambijetalnim uslovima i ujedno najzastupljenija u prirodnim nalazištima. Kristalna rešetka ZnO sačinjena je od atoma Zn razmeštenih u tetraedarskoj koordinaciji koji su povezani sa četiri atoma O, što uslovljava hibridizaciju  $d$ -elektrona cinka i  $p$ -elektrona kiseonika. Vrcitna struktura izgrađena je od dve heksagonalno, gusto pakovane podćelije koje se preklapaju tako da svaka od njih sadrži atome koji su pomereni jedan u odnosu na drugi duž ose trećeg reda. Molekul ZnO koji poseduje vrcitnu heksagonalnu kristalnu strukturu i pripada grupi simetrije  $P6_3mc$  ima parametre rešetke  $a=3,205 \text{ \AA}$  i  $c=5,205 \text{ \AA}$ , na sobnoj temperaturi. Kao što je slučaj kod većine jedinjenja izgrađenih od elemenata koji pripadaju drugoj i šestoj grupi periodnog sistema elemenata, veza u molekulu ZnO je većinom jonska, čime se objašnjavaju piezoelektrične karakteristike ovog jedinjenja. Zbog polarizacije Zn–O veze, cink nosi pozitivno, a kiseonik negativno naelektrisanje. Deo heksagonalne kristalne rešetke molekula ZnO predstavljen je na *Slici 1.1*.



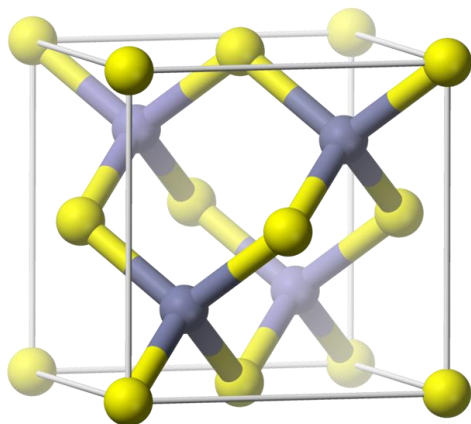
**Slika 1.1.** Šematski prikaz heksagonalne vrcitne strukture kristala ZnO<sup>a</sup>.

Druga dva tipa kristalne rešetke ZnO, sfaleritska - kubna struktura i NaCl – kubna struktura, su manje stabilne. Sfaleritsku kubnu strukturu, *Slika 1.2*. moguće je stabilizovati rastom kristala ZnO na određenoj podlozi (supstratu) koja poseduje kubnu simetriju.

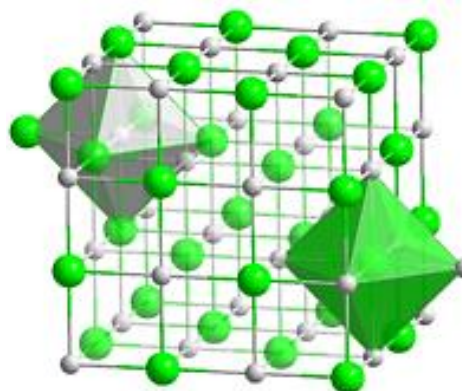
<sup>a</sup> <http://chemchemchemistry-metals.blogspot.com/2012/09/extraction-of-zinc-from-zinc-blende.html>(preuzeto 01.06.2014.)

Struktura tipa NaCl, *Slika 1.3*, stabilna je jedino pri visokim pritiscima, 10 GPa.

Heksagonalna i sfaleritska kristalna struktura ZnO nemaju centar simetrije. Zbog toga one ispoljavaju svojstva: piroelektričnosti–heksagonalne i piezoelektričnosti–heksagonalne i sfaleritske strukture ZnO.



**Slika 1.2.** Sfaleritska kristalna struktura.<sup>a</sup>



**Slika 1.3.** Kubna kristalna struktura tipa NaCl.<sup>b</sup>

ZnO predstavlja relativno mek materijal približne tvrdoće od 4,5 na Mosovoj (*Mohs*) skali. Takođe ga odlikuje visoka vrednost toplotnog kapaciteta i visoka toplotna provodljivost, nizak toplotni koeficijent širenja i visoka temperatura topljenja.

Cink oksid pripada grupi poluprovodnika II-VI grupe, zbog toga što atomi Zn i O pripadaju drugoj i šestoj grupi periodnog sistema elemenata. Kao poluprovodnički materijal, u smislu potencijalne primene, cink oksid pokazuje nekoliko veoma povoljnih svojstava kao što su: dobra transparentija u vidljivoj oblasti spektra, izražena pokretljivost elektrona, široka zona između energetske nivoa tj. velika vrednost energije procepa od 3,37 eV, izražena luminiscencija u ambijentalnim uslovima i energija pobuđivanja veze od 60 meV. Ova svojstva omogućavaju primenu ZnO u kratkotalasnoj optoelektronici (u UV i plavom delu spektra), dok energija veze od 60 meV omogućava uspešnu ekscitonsku emisiju u ambijentalnim uslovima ali i ultravioletnu (UV) luminiscenciju koja je karakteristična kod neuređenih struktura i tankih filmova<sup>1</sup>.

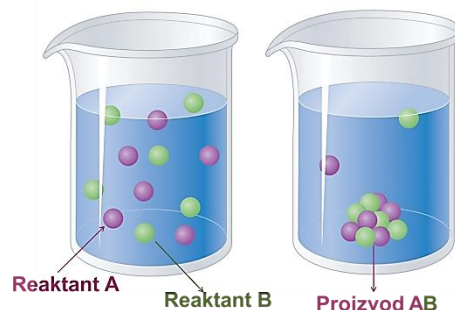
<sup>b</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Cubic\\_crystal\\_system](http://en.wikipedia.org/wiki/Cubic_crystal_system) (preuzeto 01.06.2014.)

## 1.2. Metode sinteze cink oksida

Imajući u vidu činjenicu da svojstva materijala zavise od njegovog faznog sastava, homogenosti, kristaliničnosti čestica od kojih je izgrađen, njihovog oblika i veličine, od posebnog je značaja biti u mogućnosti da kontrolom reakcionih parametara utičemo na ishod procesa sinteze. U neke od najčešće primenjivanih metoda svrstavaju se: metoda precipitacije<sup>2</sup>, sol-gel metoda<sup>3</sup>, sprej piroliza<sup>4</sup>, mehanohemijaska sinteza<sup>5</sup>, hidrotermalna/solvotermalna sinteza<sup>6</sup>, sinteza u mikrotalasnom polju<sup>7</sup>.

### 1.2.1. Metoda precipitacije

Usled univerzalnosti u primeni i jednostavnosti eksperimentalnog rada, hemijska precipitacija, *Slika 1.4*, predstavlja jednu od najčešće primenjivanih metoda za sintezu fino dispergovanih čestica, kontrolisanih fizičko-hemijskih svojstava. Osim toga, zbog svoje ekonomičnosti, mogućnosti primene na velikoj skali tj. u industrijskim postrojenjima i visokog prinosa reakcionog proizvoda metoda precipitacije se ističe u odnosu na druge metode sinteze.



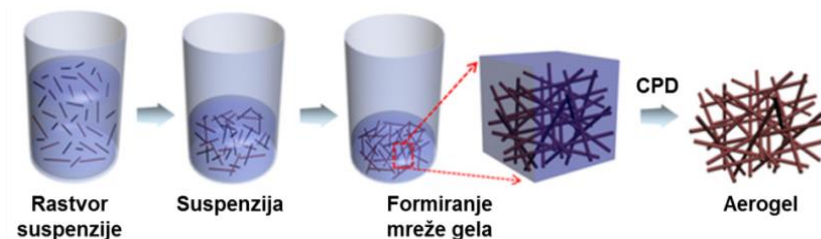
**Slika 1.4.** Šematski prikaz precipitacione metode.

Čist, kristalni prah ZnO moguće je dobiti metodom precipitacije iz vodenog rastvora neke od soli cinka (najčešće cink acetata  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) u kome se cink nalazi u jonskom obliku  $\text{Zn}^{2+}$ . Da bi odigravanje hemijske reakcije bilo moguće, neophodno je da bude ispunjen jedan od najvažnijih uslova, a to je da se pH vrednost reakcione smeše nalazi u intervalu od 8 do 13. Shodno tome, pored  $\text{Zn}^{2+}$  jona u reakcionom rastvoru moraju biti prisutni i  $\text{OH}^-$  joni, čije se prisustvo najčešće obezbeđuje disocijacijom molekula baze u vodenom rastvoru ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{LiOH}$  ili  $\text{NH}_4\text{OH}$ )<sup>8</sup>. Tokom procesa sinteze dolazi do interakcije

među slobodnim, disosovanim, jonima čime je ispunjen uslov za odigravanje hemijske reakcije i nastajanja, taloženja precipitata, reakcionog međuproizvoda ili čistog ZnO. Identifikaciju faza reakcionog proizvoda moguće je izvršiti primenom XRD metode. Ukoliko se utvrdi da je tokom procesa precipitacije formiran reakcioni međuproizvod, njegovo prevođenje do finalnog proizvoda ZnO najčešće se vrši procesom kalcinacije na temperaturama koje se nalaze u intervalu 300–500 °C<sup>9</sup>. Željeni reakcioni proizvod (ZnO) potrebno je isprati apsolutnim etanolom i destilovanom vodom kako bi se iz finalnog proizvoda uklonile sve potencijalno zaostale nečistoće. U cilju što efikasnije kontrole veličine i morfologije čestica, kao i sprečavanja formiranja aglomerata tokom procesa sinteze, u reakcioni sistem se uvode i jedinjenja koja imaju funkciju površinski aktivnih molekula (surfaktanata). Među najčešće upotrebljavana jedinjenja u ove svrhe spadaju: polivinil pirolidon (PVP), polivinil alkohol (PVA), natrijum dodecilsulfat (SDS).

### 1.2.2. Sol-gel metoda

Princip sol-gel metode se zasniva na formiranju čestica koloida, tj. čestica sola čije dimenzije ne prelaze 100 nm. Ove čestice su najčešće međusobno povezane lancima polimera dužina od nekoliko mikrometara sa kojima formiraju čvrstu, poroznu mrežu čije su pore submikrometarskih dimenzija (proces polimerizacije). Ovakav sistem formira se u tečnoj fazi (*gel*)<sup>10</sup>. Tokom procesa zagrevanja, tj. sušenja gela dolazi do eliminacije tečne faze i do formiranja poroznih materijala. U procesu sušenja koji se odvija na relativno niskim temperaturama (25-100 °C) i pri atmosferskom pritisku nastaju čvrste, porozne matrice koje se nazivaju *kserogelovi*<sup>11</sup>. Primenom sol-gel metode u zavisnosti od temperature i vremena sušenja moguće je sintetisati materijale u različitim formama: prahove, filmove, neorganske porozne membrane, keramička vlakna i izuzetno porozne strukture koje se nazivaju *aerogelovima*, Slika 1.5.



Slika 1.5. Šematski prikaz toka sol-gel metode.



Sol-gel metoda sastoji se od niza pojedinačnih procesa: hidrolize, kondenzacije, starenja, sušenja i zgušnjavanja. Proces *hidrolize* započinje vezivanjem hidroksilnih grupa molekula vode za atome metala (M) na mesto liganda (OR) iz prekursora, jednačina 1.1.



Proces u kom se hidroksilne grupe vezuju za atome metala formirajući veze metal-kiseonik-metal pri čemu dolazi do oslobađanja molekula vode naziva se procesom *kondenzacije*. Tokom ovog procesa dolazi do nastajanja lanaca i mreže čestica. Proces kondenzacije podrazumeva postupak ili oksilacije ili alkoksilacije. Oksilacija predstavlja proces u kom jedna hidroksilna grupa stupa u reakciju sa drugom hidroksilnom grupom pri čemu dolazi do izdvajanja molekula vode, jednačina 1.2:



Alkoksilacija predstavlja proces tokom kog hidroksilna grupa reaguje sa alkoksidnom grupom pri čemu dolazi do oslobađanja molekula alkohola, jednačina 1.3:



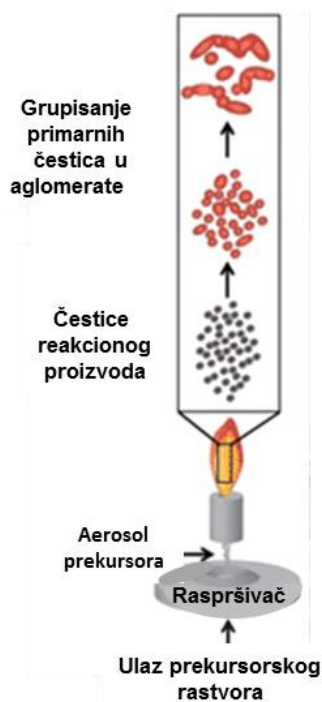
Tokom procesa *starenja* tj. konstantog mešanja reakcionog sistema na sobnoj temperaturi odigravaju se procesi hidrolize i umrežavanja tj. formiranja čvrste faze dispergovane u rastvoru. Ovaj proces naziva se *polimerizacija*. Proces *sušenja* podrazumeva zagrevanje reakcionog sistema, usled čega dolazi do isparavanja vode, rastvarača ili drugih isparljivih jedinjenja koja se koriste tokom procesa sinteze sol-gel metodom. Kao posledica sušenja dolazi do formiranja elastične faze. Proces *zgušnjavanja* odigrava se na povišenoj temperaturi pri čemu dolazi do smanjenja pora u strukturi materijala i formiranja kompaktnog materijala. U zavisnosti od temperature na kojoj se odigrava proces polimerizacije kao i od prirode samog materijala zavisi da li će se nagraditi amorfna ili kristalna struktura.

U postupku sol-gel sinteze čestica ZnO, najčešće se kao prekursor  $Zn^{2+}$  jona koristi so, cink acetat dihidrat ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ), organski rastvarač etanol ( $C_2H_5OH$ ), dok se za taloženje ZnO sola najčešće upotrebljava litijum hidroksid ( $Li(OH) \cdot H_2O$ )<sup>11,12</sup>. Sušenje formiranih gelova ZnO vrši se na temperaturama  $T \approx 500$  °C.

Pokušaji da se umesto cink acetata koristi neka od drugih cinkovih soli, na primer formiat ili citrat; drugih hidroksida, kao što su natrijum hidroksid (NaOH), kalijum hidroksid (KOH) ili magnezijum hidroksid ( $Mg(OH)_2$ ) i drugih alkohola kao što su metanol ( $CH_3OH$ ) ili 2-propanol ( $C_3H_7OH$ ), nisu dali dobre rezultate<sup>13</sup>.

### 1.2.3. Sprej piroliza

Sinteza čestica hemijskom reakcijom iz aerosola (*sprej piroliza*) polazeći od različitih prekursorskih rastvora, omogućava dobijanje veoma dobro dispergovanih, submikrometarskih kao i nanometarskih čestica.



**Slika 1.6.** Šematski prikaz procesa sprej pirolize<sup>14</sup>.

Najčešće se tokom postupka sprej pirolize, u procesu sinteze čestica ZnO, kao prekursorski rastvor koristi neka od cinkovih soli rastvorna u vodi (cink acetat  $Zn(CH_3COO)_2$ , cink hlorid  $ZnCl_2$  ili cink nitrat  $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ <sup>14-16</sup>.

Ovom metodom uspešno se mogu sintetisati jedno- ili višekomponentni oksidni materijali. Proces sprej pirolize podrazumeva formiranje izuzetno sitnih kapi aerosola i kontrolu njihovog termičkog razlaganja u visokotemperaturnom protočnom cevnom reaktoru. Proces sinteze (Slika 1.6.) najčešće se odvija u cevi kroz koju je omogućen protok vazduha ili odgovarajućeg gasa i na temperaturama koje se kreću u intervalu 200–500 °C<sup>4,14-16</sup>.

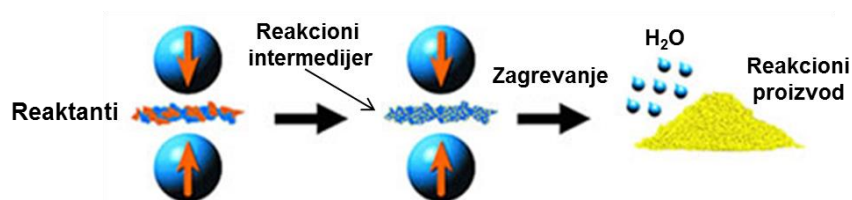
Formiranje aerosola vrši se delovanjem ultrazvuka visoke frekvencije (100 kHz – 2,5 MHz) na reakcioni rastvor pri čemu veličina dijametra kapi aerosola zavisi od fizičko-hemijskih svojstava prekursora kao što su: viskoznost, površinski napon, koncentracija, gustina, ali i od frekvencije primenjenog ultrazvučnog polja.

#### 1.2.4. Mehanohemijaska sinteza

Mehanohemijasko procesiranje predstavlja dobro poznatu i često primenjivanu metodu u procesu sinteze nanostrukturnih materijala. Široku primenu ova metoda pronašla je u sintezi različitih oksidnih jedinjenja među koje se ubraja i cink oksid<sup>17-19</sup>. Zbog svoje jednostavnosti i ekonomičnosti, smatra se pogodnom za primenu u industrijskim postrojenjima. Najčešće se za proces mehanohemijaska sinteze u laboratorijskim uslovima koriste planetarni ili vibracioni mlinovi.

U slučaju kada su reakcioni prekursori čvrste komponente kao rastvarač se koristi neka od neorganskih soli, tj. neorganska matrica u kojoj se tokom odvijanja mehanohemijaska reakcije čestice proizvoda disperguju, tada se govori o mehanohemijaskoj sintezi u čvrstoj fazi<sup>20</sup>. Dispergovanjem čestica proizvoda u neorganskoj matrici moguće je delimično ili u potpunosti sprečiti formiranje aglomerata, tj. slepljivanja čestica reakcionog proizvoda u aglomerate submikrometarskih ili mikrometarskih dimenzija. Za odvijanje reakcija u čvrstoj fazi neophodno je da se pored termodinamičkog uslova ( $\Delta G_{\text{reak}} < 0$ ) ispuni i kinetički uslov, a to je niska vrednost energije aktivacije. Osnovni postulati kinetike reakcija u čvrstoj fazi povezuju brzinu interakcije sa difuzijom jedne od komponenta prvo na površini, a potom i kroz sloj proizvoda reakcije. Ovaj uslov nije moguće primeniti na mehanohemijaska reakcije, pošto mehanička aktivacija smeše podrazumeva dinamično razbijanje i ponovno obnavljanje kontaktnih površina. Prva faza interakcije povezana je sa konstantnim rastom površine tokom procesa aktivacije. Čvrste supstance su polikristali ili sadrže druge makrodefekte kao što su pore ili pukotine usled čega se njihova destrukcija dešava deljenjem na kristalite. Ove reakcije se upravo dešavaju na kontaktima među česticama. Druga i treća faza uključuju procese koji podrazumevaju plastične deformacije čestica. Što su dimenzije čestica manje to su ovi procesi efikasniji. Hemijaska reakcija se odvija u sekundarnim agregatima na međučestičnim kontaktima. U trećoj fazi može doći do formiranja nove kristalne faze kao i do njene amorfizacije. Koliko će trajati svaka od faza mehanohemijaskog procesiranja zavisi od vrednosti unete mehaničke energije. Ukoliko je ova energija mala proces mehaničkog procesiranja će se zaustaviti. Suprotno, ukoliko je u reakcionim sistem uneta dovoljno velika količina energije doći će do formiranja i treće faze<sup>21</sup>.

Osim reakcija u čvrstoj fazi, postoje i reakcije u kojima je jedan od prekursora komponenta u tečnom agregatnom stanju pa tada možemo govoriti o „procesu mokrog mlevenja” tj. *wet-milling* procesu. Mehanička energija koja se tokom sudara čestica i kuglica u posudama mlina oslobađa neophodna je za početak odigravanja hemijske reakcije u posudi. Nakon završenog procesa sinteze neophodno je izvršiti ispiranje reakcionog proizvoda kako bi se sa sigurnošću uklonile sve potencijalno zaostale nečistoće (posebno one koje potiču od soli tj. matrice u kojoj su čestice reaktanata dispergovane). Sušenje finalnog proizvoda reakcije najčešće se odvija na relativno niskim temperaturama u intervalu od sobne temperature do 100 °C, *Slika 1.7*.



**Slika 1.7.** Šematski prikaz metode mehanohemijske sinteze.

Može se reći da postoje tri tipa najčešće korišćenih procesa koji se primenjuju u sintezi prahova ZnO mehanohemijskim postupkom. Prvi, podrazumeva mehanohemijsko tretiranje smeše cinkove soli, cink hlorida ( $ZnCl_2$ ), natrijum karbonata ( $Na_2(CO_3)$ ) i soli natrijum hlorida ( $NaCl$ ), koja ima ulogu neorganske matrice u kojoj se vrši dispergovanje čestica reakcionog intermedijera, cink karbonata ( $Zn(CO_3)$ ). Nakon završetka procesa mlevenja, u procesu kalcinacije (na temperaturi  $T \approx 500$  °C) reakcioni intermedijer,  $Zn(CO_3)$  se prevodi do finalnog reakcionog proizvoda,  $ZnO$ <sup>22</sup>. Drugi proces podrazumeva mehaničko tretiranje smeše soli cink acetata dihidrata ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) i oksalne kiseline ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ), koja ima ulogu organske matrice<sup>23</sup>. I u ovom slučaju se nakon završetka mehaničkog tretiranja, reakcioni intermedijer cink oksalat ( $ZnC_2O_4$ ), kalcinacijom (na temperaturi  $T > 500$  °C) prevodi do finalnog reakcionog proizvoda,  $ZnO$ <sup>24</sup>.

### 1.2.5. Hidrotermalna / solvotermalna sinteza

Hidrotermalna tj. solvotermalna sinteza predstavlja jednu od najčešće primenjivanih metoda u procesu sinteze kristalnih jedinjenja. Prve sinteze izvedene primenom hidrotermalnog procesa datiraju još iz devetnaestog veka, a pregled razvoja ove metode detaljno je opisao *Byrappa et al.*<sup>25</sup>. Prema njegovoj definiciji, *pod hidrotermalnom sintezom podrazumeva se reakcija koja se odvija u vodenom rastvoru reakcionih prekursora (najčešće metalnih soli), u zatvorenoj posudi pri temperaturi koja je veća od 100 °C.*



**Slika 1.8.** Parr-ov hidrotermalni reaktor.<sup>c</sup>

Princip metode hidrotermalne sinteze zasniva se na rastvorljivosti velikog broja neorganskih jedinjenja u vodi, u uslovima povišene temperature i povišenog pritiska. Pri navedenim uslovima prisutnim u reakcionom sistemu, dolazi do kristalizacije jedinjenja proizvoda iz polaznog reakcionog rastvora. Kontrolom parametara sinteze kao što su: izbor rastvarača (vode ili nekog drugog jedinjenja), vrednosti temperature i pritiska, vremena trajanja reakcije, molarnih odnosa reakcionih prekursora i proizvoda reakcije, moguće je kontrolisati proces odigravanja reakcije u posudi reaktora (*Slika 1.8.*) i na taj način održati visok stepen nukleacije i usku raspodelu veličina čestica željenog proizvoda<sup>26</sup>. Hidrotermalnim postupkom moguće je kontrolisati čistoću, stepen kristaliničnosti, dimenzije i morfologiju čestica reakcionog proizvoda<sup>27</sup>. Uvođenjem površinski aktivnih jedinjenja u reakcioni sistem tokom odvijanja procesa sinteze, suzbija se ili se u potpunosti sprečava formiranje aglomerata čestica proizvoda. U postupcima hidrotermalnih sinteza prahova

<sup>c</sup> <http://www.parrinst.com/products/stirred-reactors/series-4540-600-1200-ml-hp-reactors> (preuzeto maj 2014.)

ZnO koji su opisani u literaturi, u ove svrhe najčešće su korišćena neka od sledećih jedinjenja: polivinil alkohol (PVA)<sup>28</sup> polivinil pirolidon (PVP)<sup>29</sup>, limunska kiselina ( $C_6H_8O_7$ )<sup>28</sup> i cetiltrimetil amonijum bromid (CTAB)<sup>30</sup>. Postupak hidrotermalne sinteze predstavlja ekološki i ekonomski isplativu metodu čijom je primenom moguće izvršiti dobijanje velike količine materijala<sup>31</sup>.

### 1.2.6. Sonohemijaska sinteza

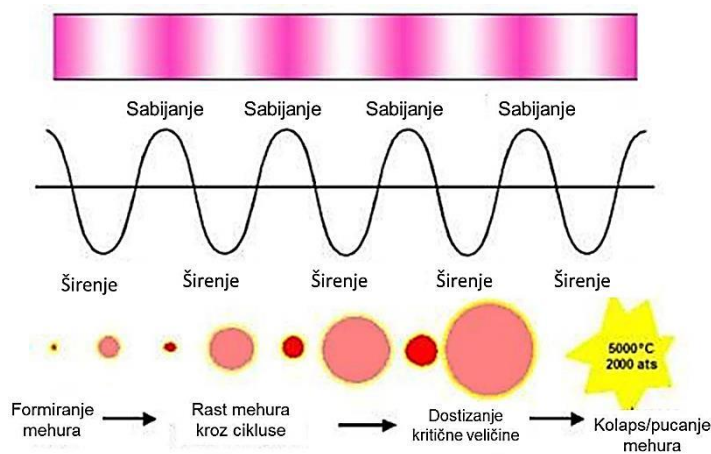
Sonohemijski postupak sinteze predstavlja metodu za dobijanje materijala u kojoj molekuli prekursora podležu međusobnoj hemijskoj interakciji pod uticajem energije koja se primenom spoljašnjeg ultrazvučnog polja (20 kHz–10 MHz) unosi u reakcioni sistem<sup>32</sup>. Na *Slici 1.9.* prikazan je ultrazvučni reaktor koji se primenjuje u postupcima sinteze u laboratorijskim uslovima.



**Slika 1.9.** SONICS ultrazvučni reaktor.

Pod pojmom ultrazvuk podrazumeva se bilo koja talasna frekvencija koja je viša od gornje granice mogućnosti ljudskog sluha tj. sve frekvencije više od 16 kHz (16000 ciklusa/s)<sup>33</sup>. Ultrazvučni talas se sastoji od ciklusa *kompresije* (sabijanja) i *ekspanzije* (širenja)<sup>34</sup>, *Slika 1.10.* Akustične kavitacije (mikrometarski mehurići vazduha) nastaju tokom ciklusa ekspanzije kada negativni akustički pritisak postane dovoljno veliki da odbija molekule vode jedan od drugog (kritična razdaljina,  $R$ , za molekule vode iznosi  $10^{-8}$  m)<sup>35</sup>. Kavitacioni mehurići se povećavaju tokom niza uzastopnih ciklusa sve do trenutka dostizanja kritičnih dimenzija kada dolazi do njihovog pucanja. Kao rezultat toga dolazi do nastajanja praznina tj. „šupljina” u tečnosti kroz koju se prostire ultrazvučni talas. U slučaju

kada je akustički pritisak pozitivan tj. tokom procesa kompresije, dolazi do razgradnje veza u molekulima vode i nastajanja hidroksilnih radikala. Kritična veličina kavitacionog mehura obrnuto je srazmerna frekvenciji primenjenog ultrazvučnog polja. Na primer, u literaturi se može pronaći podatak da se veličina kavitacionih mehura kreće u opsegu 100–170  $\mu\text{m}$  u slučaju kada je frekvencija primenjenog ultrazvučnog polja iznosila 20 kHz, dok je u slučaju primenjenog polja frekvencije od 1 MHz prosečna veličina mehura iznosila svega 3,3  $\mu\text{m}$ <sup>35</sup>.



**Slika 1.10.** Prikaz procesa kavitacije tokom delovanja ultrazvučnog polja.

U literaturi se može pronaći niz teorija koje predstavljaju pokušaje istraživača da objasne fenomen primene ultrazvučnog polja od 20 kHz kojim je moguće razoriti hemijsku vezu u molekulu. U cilju objašnjenja veze između trenutka pucanja mehura i raskidanja hemijskih veza u molekulu prihvaćena je teorija tzv. mehanizma vrućih tačaka (*hot spots*). Po ovoj teoriji nakon pucanja mehura dolazi do razvijanja lokalnih, izuzetno visokih temperatura, 5 000 – 25 000 K<sup>32</sup>. Period vremena koji protekne od trenutka nastajanja do trenutka pucanja kavitacionog mehura je manji od 2 ms, dok se sam proces pucanja odigrava za manje od 100 ns. Kao posledica toga dolazi do razvijanja izuzetno velikih brzina hlađenja, (više od  $10^{11} \text{ K s}^{-1}$ )<sup>36,37</sup> usled čega je otežan proces organizacije i kristalizacije molekula reakcionog proizvoda. Iz navedenih razloga, u slučaju sistema u kojima su prekursori isparljiva jedinjenja i kod kojih se reakcije odigravaju u gasovitom stanju, dolazi do formiranja amorfnih nanočestica. U slučaju kristalnih nanostruktrunih

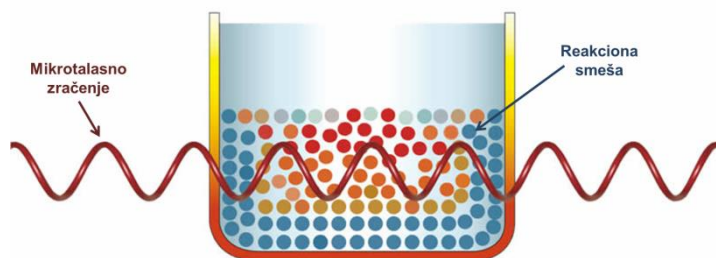
proizvoda mehanizam nastajanja nije u potpunosti razjašnjen. Jedna od teorija zastupa tvđenje da usled veoma velike brzine odigravanja reakcije nije moguće potpuno formiranje i rast nukleusa, tako da pri svakom nastajanju i pucanju mehura dolazi do formiranja novih centara nukleacije pa je usled toga rast ovih nukleusa ograničen veoma kratkim intervalom između dva uzastupna pucanja mehura. Ukoliko prekursor ili prekursori nisu isparljiva jedinjenja tada se reakcija odigrava u prečniku od  $\sim 200$  nm u odnosu na mesto na kom je došlo do pucanja mehura<sup>38</sup>. Tada govorimo o sonochemijskim reakcijama koje se dešavaju u rastvoru. Proizvodi mogu biti i nano-amorfne ali i nano-kristalne čestice. Koja će od dve pomenute faze nastati zavisi pre svega od temperature u delu prstena, oko mesta pucanja mehura u kom se odvija reakcija. Temperatura u ovoj oblasti je niža od temperature koja se razvija u mehuru u trenutku njegovog pucanja. *Suslick et al.* su izračunali da ta vrednost iznosi približno  $1900$  °C<sup>38</sup>. U slučaju svih sonochemijskih reakcija u kojima nastaju neorganski produkti, dobijaju se nano-strukturni materijali. Čestice od kojih su izgrađeni razlikuju se po veličini, obliku i strukturi (amorfna ili kristalna) ali su popravili uvek nanometarskih dimenzija<sup>39</sup>.

Kao polazni reaktanti u sonochemijskom procesu sinteze ZnO najčešće se koriste vodeni rastvori soli cinka kao što su cink acetat ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ili cink nitrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), neka od neorganskih baza kao što su: natrijum hidroksid (NaOH), kalijum hidroksid (KOH) i amonijum hidroksid ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); ali i organska jedinjenja, najčešće alkoholi među kojima su najzastupljeniji metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ili propandiol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ ). Uslov za odigravanje hemijske reakcije koja za proizvod ima čestice ZnO različitih domenzija i morfologije jeste relativno visoka pH vrednost reakcione smeše (8 ili više) i primenjeno ultrazvučno polje frekvencije od 30 do 75 kHz što odgovara snazi primenjenog polja od 300 do 500 W<sup>40-44</sup>. Primena površinski aktivnih jedinjenja (na primer PEG<sup>46</sup>) u cilju kontrolisanja morfologije čestica ZnO delimično je ograničena na postupke sinteze u kojima se primenjuju polja nižih frekvencija i snage ( $\sim 30\text{kHz}$ , 300 W) kako ne bi bila razorena struktura ovih jedinjenja i na taj način sprečen njihov efekat. Vreme trajanja sinteze čestica ZnO sonochemijskim postupkom najčešće se kreće u intervalu od par desetina minuta do jednog časa.



### 1.2.7. Sinteza u mikrotalasnom polju

U elektromagnetnom spektru zračenja, između infracrvene i radio-talasne oblasti nalazi se mikrotalasna oblast. Talasne dužine mikrotalasnih zraka menjaju se u intervalu od 1 mm do 1 m, što odgovara opsegu frekvencije između 0,3 i 300 GHz. Kućne mikrotalasne pećnice kao i mikrotalasni reaktori koji se koriste u laboratoriji predstavljaju uređaje koji rade na frekvenciji od 2,45 GHz (odgovara talasnoj dužini od 12,24 cm) čime je izbegnuto ometanje rada telekomunikacionih uređaja. Energija mikrotalasnog fotona na ovoj frekvenciji iznosi 0,0016 eV i nije dovoljna da bi doprinela raskidanju hemijske veze u molekulu. Na osnovu navedenih činjenica moguće je izvesti zaključak da samo delovanje mikrotalasnog zračenja ne može dovesti do pokretanja hemijske reakcije. Međutim, princip mikrotalasne sinteze zasniva se na procesu zagrevanja materijala mikrotalasno-dielektričnim efektom, *Slika 1.11*.



**Slika 1.11.** Šematski prikaz procesa sinteze u mikrotalasnom polju.

Efekat zagrevanja reakcione smeše zavisi od sposobnosti materijala (rastvarača ili reaktanta) da apsorbuje i konvertuje mikrotalasno zračenje u toplotu što kao posledicu ima porast temperature, tj. zagrevanje reakcionog sistema. Porast temperature uslovljava brzo i uniformno zagrevanja čitave reakcione zapremine čime se ispunjavaju uslovi neophodni za početak hemijske reakcije i ujedno postiže značajna ušteda kako u utrošenoj energiji tako i u vremenu. Važno je pomenuti da se u literaturi mogu pronaći rezultati koji su dobijeni primenom kućne mikrotalasne pećnice, ekonomične cene i koja ujedno predstavlja veoma mali potrošač električne energije.

Kao izvor cinkovih jona,  $Zn^{2+}$ , u procesu mikrotalasne sinteze, najčešće se koriste cinkove neorganske soli rastvorne u vodi, npr.  $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)^{45}$ . Imajući u vidu činjenicu

da reakcioni uslovi formiranja molekula ZnO zahtevaju umereno do jako baznu sredinu (pH 8-13), kao izvor hidroksilnih jona, OH<sup>-</sup>, mogu se koristiti kako neorganske tako i organske baze<sup>46</sup>. Najčešće se u toku procesa sinteze primenjuje mikrotalasno polje male snage, 50 W, pri čemu se u reakcionom sistemu postižu temperature od ~ 100 °C, dok je vreme trajanja reakcije svedeno na 30-ak minuta<sup>47</sup>.

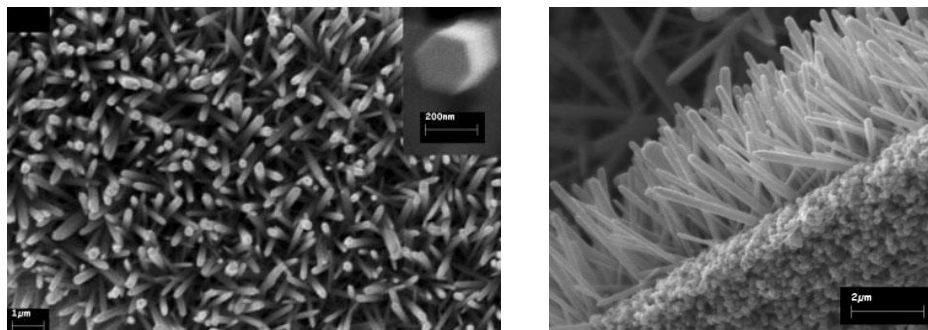
### 1.3. Najčešće ispitivane morfologije čestica cink oksida

Čestice cink oksida različitih morfologija (oblika i veličine) pronalaze primenu u različitim oblastima nauke i industrije. Do sada su različitim metodama sinteze uspešno sintetisani oblici čestica cink oksida kao što su npr: nanosfere,<sup>48,49</sup> nano-žice,<sup>50</sup> nano-štapići,<sup>51</sup> nano-trake,<sup>52,53</sup> nano-tetrapodovi,<sup>54</sup> nano-prizme<sup>55</sup>. U literaturi se mogu pronaći veoma složene, interesantne, morfologije čestica cink oksida kao što su: zvezdaste forme, oblici nalik cvetovima ili ljuspaste strukture nalik karfiolu<sup>56</sup>. Njihova potencijalna primena u industriji, kao i prednosti u odnosu na konvencionalne mikrometarske sisteme čestica, predstavljaju aktuelne teme kojima se bave brojni istraživački timovi širom sveta. Posebna pažnja u oblasti koja se bavi proučavanjem sinteza materijala usmerena je na dobijanje nano-čestica, tj. čestica čija je najmanje jedna dimenzija u opsegu od nekoliko do 100 nm. Ukoliko se na primer razmatraju nanožice, njihov dijametar iznosi svega nekoliko nanometara dok dužina žica može iznositi i par desetina mikrona. Zato se u literaturi veoma često može naići i na termin 1D (*jednodimenzionalne*) nanožice. U ovom poglavlju disertacije biće detaljnije predstavljene neke od najčešće ispitivanih i opisivanih morfologija čestica ZnO.

#### ***1D strukture: nanožice i nanoštapići***

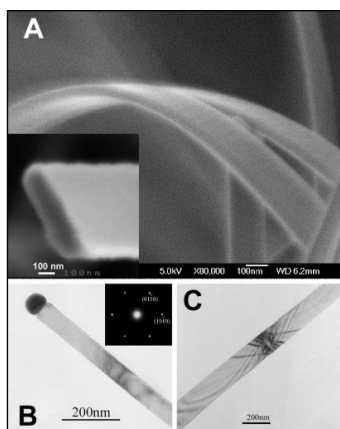
Nanožice i nanoštapići predstavljaju primere jednodimenzionalnih struktura ZnO zbog velikog odnosa u dimenzijama između dužine i dijametra pojedinačne čestice. Kada se govori o fundamentalnoj razlici između nanožica i nanoštapića može se reći da ona predstavlja mnogo manji odnos dijametar/dužina čestice kod štapića u odnosu na isti odnos kod žica. ZnO nano-žice i nano-štapići pokazuju preferentni rast duž *c*-ose [0001] pravca, i rast duž dva bočna pravca [1010]. Pretpostavlja se da je preferentni rast duž *c*-ose posledica

razlike u nukleaciji i brzinama rasta duž pravca [0001] i duž bočnih strana (ravni)<sup>57</sup>. Najčešće je poprečni presek nanožica i nanoštapića geometrijski pravilnog šestougona (heksagonalnog) oblika<sup>57</sup>, *Slika 1.12.*, mada se poslednjih godina u literaturi mogu naći i druge geometrijske forme<sup>58</sup>.



**Slika 1.12.** FE SEM<sup>d</sup> fotografije nanožica ZnO izraslih na silikonskom nosaču (levo) i na tankom filmu ZnO (desno)<sup>59</sup>.

## 2D strukture



Morfologija ovih formi cink oksida je trakasta sa poprečnim presekom koji je pravougaonog oblika, *Slika 1.13.* Debljina i širina trakaste forme ZnO je uniformna duž čitave dužine čestice i može varirati od nekoliko stotina nanometara do nekoliko desetina mikrometara<sup>60,61</sup>.

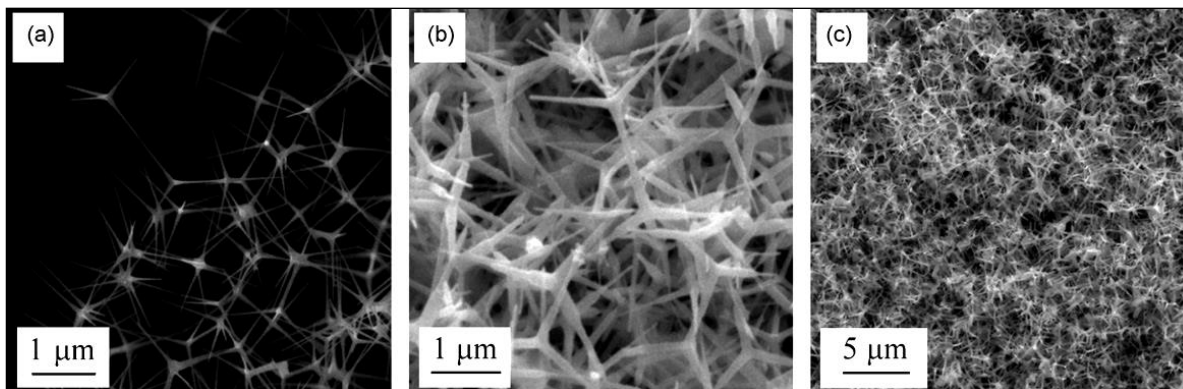
**Slika 1.13.** FE SEM i TEM slike ZnO nanotraka. **A**-na slici je prikazana tipična ZnO traka, isečak pokazuje poprečni presek trake. **B** i **C**- TEM slike ZnO nanotraka sintetisanih na temperaturama od 900 i 1400 °C. Isečak na slici **B** predstavlja SAED<sup>e</sup> trake predstavljene na slici (B)<sup>61</sup>.

## 3D strukture: nanotetrapodovi i nanosfere

Tetrapodovi predstavljaju oblike (morfologiju) koji su karakteristični za vurcitni tip strukture molekula ZnO. Karakterišu ga četiri izdužene štapićaste forme koje rastu iz centralnog dela (jezgra) čestice. Ovakav tip morfologije može se sresti kod dijamanta. Tipična struktura ZnO nanotetrapoda prikazana je na *Slici 1.14.*<sup>62</sup>.

<sup>d</sup> FE SEM – Skanirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja.

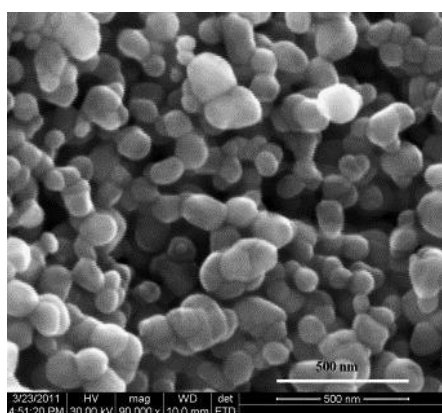
<sup>e</sup> SAED – Elektronska difrakcija sa odabrane površine.



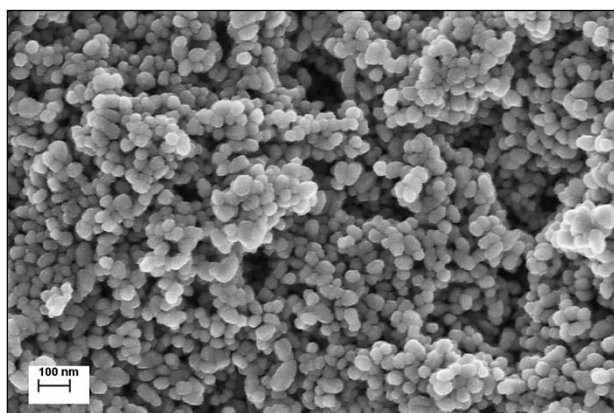
**Slika 1.14.** SEM fotografije na kojima je predstavljena morfologija tetrapodova ZnO. (a) Nano-žice, (b i c) štapičaste forme<sup>62</sup>.

U literaturi se mogu pronaći podaci o tetrapodovima kod kojih se na osnovnim štapičastim formama koje rastu iz centra čestice uočavaju sekundarne izrasline koje predstavljaju forme nanožica<sup>63</sup>.

Sferna morfologija čestica ZnO (primeri prikazani na *Slikama 1.15. i 1.16.*) nije zastupljena u literaturi u onoj meri u kojoj su zastupljene, na primer nano-žice, pre svega zbog izraženog svojstva jedinične ćelije kristala ZnO da pokazuje izraženi preferentni rast duž *c*-ose [0001]) pravac. Kao posledica ove činjenice, potrebno je pažljivim podešavanjem parametara sinteze (dodavanjem pojedinih površinski aktivnih komponenti na primer molekula polivinil pirolidona, PVP i dr.) uticati na brzine rasta duž određenih pravaca u kristalu i na taj način uticati na konačnu morfologiju čestice ZnO.



**Slika 1.15.** SEM fotografija čestica ZnO sferne morfologije<sup>64</sup>.



**Slika 1.16.** Nanosferne čestice ZnO sintetisane hidrotermalnim postupkom u prisustvu molekula PVP<sup>27</sup>.

## 1.4. Karakteristike prahova cink oksida od interesa za njihovu primenu

### 1.4.1. Optička svojstva

Cink oksid spada u grupu poluprovodničkih oksidnih materijala sa velikom energijom procepa pri ambijetalnim uslovima, usled čega molekuli ZnO mogu apsorbovati samo zračenje iz UV oblasti spektra<sup>65</sup>. Velika energija pobuđivanja veze u molekulu ZnO omogućava efikasnu ekscitonsku rekombinaciju na sobnoj temperaturi tako da molekuli ZnO imaju sposobnost UV emisije dok pojava kiseoničnih vakancija ( $V_o^+$ ,  $V_o^{++}$ ) u kristalnoj rešetki ZnO omogućava pojavu emisije svetlosti iz zelene oblasti vidljivog dela spektra.

Veoma često se u cilju karakterizacije i određivanja optičkih svojstava poluprovodnika, uključujući i ZnO, koristi metoda fotoluminiscencije (PL). Apsorpcijom kvanta svetlosne energije atomi i molekuli prelaze u pobuđeno tj. ekscitovano stanje. Apsorbovana svetlost može se "izračiti" kao toplota u tzv. neradijacionim prelazima, kada ekscitirani molekuli gube višak energije u sudarima sa molekulima okoline. Drugi način gubitka energije predstavljaju radijacioni prelazi, kada se apsorbovana energija emituje najčešće u obliku svetlosti koja se odlikuje većim talasnim dužinama tj. manjim energijama u odnosu na apsorbovanu svetlost. Ova pojava naziva se fotoluminiscencija. U odnosu na vreme trajanja pobuđenog stanja, tj. vreme koje protekne od pobuđivanja do emisije svetlosti, fotoluminiscencija se deli na fluorescenciju i fosforescenciju. Fotoluminiscencija koja nije trajala duže od ozračivanja supstancije, naziva se fluorescencija, dok ona koja traje i po prekidu ozračivanja, predstavlja fosforescenciju. Fotoluminiscencija predstavlja proces emisije svetlosti nakon apsorbovanja fotona više energije. Princip ove metode zasniva se na merenju intenziteta luminiscencije koja se javlja kao posledica spinski dozvoljenih prelaza elektrona između singletnih stanja (spektri fluorescencije) i spinski zabranjenih prelaza elektrona između tripletnih i singletnih stanja (spektri fosforescencije). Fotoluminiscentni spektar molekula ZnO sastoji se iz dela koji potiče od emisije u UV oblasti i dela koji se emituje u vidljivom delu spektra.

Emisija zračenja u vidljivoj oblasti spektra potiče od unutrašnjih i spoljašnjih defekata prisutnih u kristalnoj rešetki ZnO. U unutrašnje defekte ubrajaju se: vakancije atoma cinka ( $V_{Zn}^-$ ), vakancije atoma kiseonika ( $V_o^+$ ,  $V_o^{++}$ ), intersticije atoma cinka ( $Zn_i$ ) i

intersticije atoma kiseonika ( $O_{n_i}$ ). Kada se govori o spoljašnjim defektima ZnO, najčešće se pod tim podrazumevaju hemijske nečistoće prisutne u samom materijalu. Na primer, dodavanjem malih količina molekula nekih fotosenzitivnih polimera kao što su: polietilen oksid (PEO), polimetil metakrilat (PMMA) ili polistiren (PS), u značajnoj meri mogu doprineti poboljšanju optičkih svojstava molekula ZnO.

Zelena emisija je najčešće zastupljena emisija molekula ZnO<sup>66-68</sup>, iako se u literaturi mogu naći rezultati u kojima je potvrđeno da molekuli ZnO mogu ispoljavati i žutu<sup>69</sup> i narandžastu emisiju<sup>70</sup>.

Refleksioni spektar ispitivanog jedinjenja nastaje sakupljanjem i analizom elektromagnetnog zračenja reflektovanog sa površine materijala nakon njegovog ozračivanja u funkciji od talasne dužine primenjenog (upadnog) zračenja.

Izračunavanje vrednosti energije procepa na osnovu snimljenih difuziono-refleksionih spektara (DRS), moguće je izvršiti primenom *Kubelka-Munk-ove*<sup>71</sup> teorije. Princip metode se zasniva na korišćenju procenta refleksije uzorka ( $R$ , %) očitano sa snimljenog DRS spektra u cilju određivanja vrednosti energije procepa sa zadovoljavajućim stepenom pouzdanosti. *Kubelka-Munk-ova* funkcija predstavljena je jednačinom (1.4):

$$F(R) \equiv \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (1.4)$$

gde  $F(R)$  predstavlja *Kubelka-Munk-ovu* funkciju ili apsolutnu refleksiju uzorka,  $R_\infty$  je realna tj. izmerena refleksija uzorka,  $k$  predstavlja koeficijent apsorpcije uzorka, dok  $s$  predstavlja koeficijent rasejanja sredine.

*Kubelka – Munkova* funkcija omogućava određivanje *apsorpcionog koeficijenta* na osnovu merenja *difuzne refleksije*. Kako je koeficijent rasejanja,  $s$ , funkcija talasne dužine bliska konstanti ili monotona u dosta širokim intervalima, na osnovu jednačine (1.4) sledi da maksimumi koeficijenta apsorpcije odgovaraju maksimumima *Kubelka-Munkove* funkcije.

Nakon izračunavanja vrednosti funkcije  $F(R)$  iz jednačine (1.4) crta se grafik  $[F(R) \times E]^2$  u funkciji od energije fotona upadnog zračenja,  $E$  (eV). Ekstrapolacijom linearnog dela krive  $[F(R) \times E]^2 = 0$ , moguće je sa dobrom pouzdanosti odrediti vrednosti energija procepa u kristalima ZnO, za čestice različitih veličina i morfologije.

### 1.4.2. Katalitička svojstva

Uklanjanje organskih, toksičnih boja iz otpadnih voda industrijskih postrojenja predstavlja izuzetno važan proces u očuvanju životne sredine. Boje koje se koriste u pogonima fabrika tekstila, prerade kože i ostalim u kojima čine sastavni deo proizvodnog procesa, nalaze se u fokusu istraživačkih timova koji rade na rešavanju problema njihovog veoma štetnog ekološkog delovanja i mogućnostima potpune ekološke sanacije. Izuzetno velika potrošnja boja u industrijskim postrojenjima tokom dugog vremenskog perioda dovela je do ozbiljnih zagađenja, kako površinskih tako i podzemnih voda, usled otpuštanja različitih vrsta toksičnih jedinjenja. Mnogobrojne fizičko-hemijske metode u koje se mogu ubrojati: koagulacija/flokulacija<sup>72,73</sup>, elektrokoagulacija<sup>74,75</sup>, koagulacija/adsorpcija na ugljeniku<sup>76,77</sup> itd., primenjujane su u cilju uklanjanja polutanata iz ekosistema sa manje ili više uspeha. Ono što je zajedničko svim pomenutim metodama jeste da pokazuju samo delimičnu efikasnost, tj. ili se toksične materije prevode iz jednog oblika u drugi ali se ne razgrađuju i uklanjaju iz sistema ili postoje mnogobrojna ograničenja vezana za njihovu primenu. Poslednjih godina u literaturi se sve češće mogu pronaći tekstovi u kojima se opisuje primena *heterogene katalize* kao potencijalne zamene za konvencionalne tehnike prečišćavanja otpadnih industrijskih voda. U tipičnom heterogenom katalitičkom procesu, reakcija se odvija između dve ili više faza, tj. katalizator i reaktanti nisu istog agregatnog stanja. U slučaju procesa katalitičke razgradnje molekula zagađivača čestice oksida poluprovodničkih metala koriste se u svojstvu katalizatora.

#### ***Fotokatalitička svojstva***

Pod fotokatalitičkom aktivnošću se podrazumeva mogućnost aktivacije procesa hemijske razgranje molekula zagađivača pod uticajem svetlosti. Najčešće se pod fotokatalitičkom aktivacijom podrazumeva aktivacija materijala nakon izlaganja UV zračenju. Metoda fotokatalize koja se odvija u prisustvu poluprovodničkih materijala usled velike efikasnosti u konvertovanju molekula zagađivača u netoksična i za ekosistem bezbedna jedinjenja, neposredno iz otpadnih industrijskih voda, predstavlja potencijalno veoma isplativu i pre svega veoma efikasnu metodu.

Prednost ove metode u odnosu na ostale, ogleda se u sledećim činjenicama:

- ❖ U toku procesa fotokatalize dolazi do potpune mineralizacije polutanta.
- ❖ Ne postoji problem skladištenja otpadnih materija.
- ❖ Isplativost tj. ekonomičnost procesa.

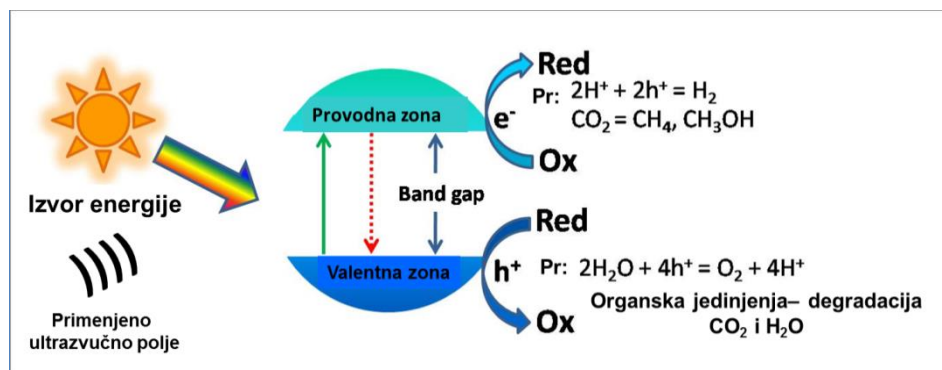
Za odvijanje procesa potrebni su uslovi atmosferskog pritisaka i relativno niskih temperatura, dok se kiseonik neophodan za odigravanje procesa dobija direktno iz atmosfere. Fotokatalizatorima nazivamo jedinjenja koja se apsorbujući svetlost određene energije (talasne dužine) aktiviraju i stupaju u reakciju sa reaktantima pri čemu tokom procesa fotokatalize ostaju nepromenjeni. Kao tipični predstavnici fotokatalizatora u praktičnom radu najbolje su se pokazala jedinjenja koja spadaju u grupu poluprovodnika. Da bi određeno jedinjenje bilo dobar fotokatalizator neophodno je da ispoljava neka od sledećih svojstava<sup>78</sup>:

- ❖ Da je fotoaktivan.
- ❖ Da pokazuje sposobnost apsorpcije svetlosti iz vidljivog ili bliskog UV dela spektra.
- ❖ Da je biološki i hemijski inertan, kao i da se može koristiti u više ciklusa.
- ❖ Da nije toksičan.
- ❖ Da je njegova cena na tržištu prihvatljiva.
- ❖ Da je fotostabilan (ne dolazi do promena u strukturi ili degradacije pod uticajem svetlosti).

Veliki broj jedinjenja testiran je i danas se uspešno primenjuje u fotokatalitičke svrhe. U najznačajnija od njih spadaju:  $\text{ZnO}$ <sup>79</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>80</sup>,  $\text{WO}_3$ <sup>81</sup>,  $\text{WS}_2$ <sup>82</sup>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>83</sup>,  $\text{CeO}$ <sup>84</sup>,  $\text{CdS}$ <sup>85</sup>,  $\text{ZnS}$ <sup>86</sup>. Interakcija ovih jedinjenja sa fotonima čija je energija jednaka ili veća od energije zabranjene zone datog molekula, može dovesti do cepanja i odvajanja provodne od valentne zone u molekulu poluprovodnika i nastajanja aktivnog para elektron-šupljina.

Ukoliko se molekul  $\text{ZnO}$  ozrači svetlošću talasne dužine veće od  $\lambda > 368$  nm dolazi do pobuđivanja elektrona sa poslednjeg energetskog nivoa, njegove ekscitacije, čime se inicira nastajanje šupljine u valentnoj zoni molekula  $\text{ZnO}$ , *Slika 1.17*.



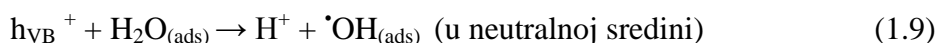
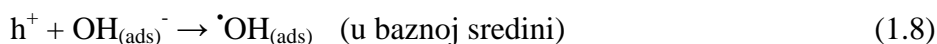


Slika 1.17. Šematski prikaz fotokatalitičkog procesa.<sup>f</sup>

Prilikom pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu zonu dolazi do nastajanja para elektron-šupljina<sup>87</sup> što je opisano jednačinom 1.5.

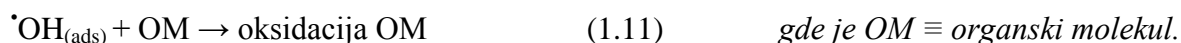
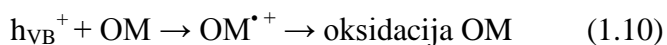


Naelektrisanje valentne zone ( $h^+$ ) je dovoljno pozitivno da dovede do nastajanja hidroksil radikala ( $\text{OH}^\bullet$ ) na površini molekula ZnO, dok je naelektrisanje provodne zone ( $e^-$ ) dovoljno negativno da redukuje molekul kiseonika do anjona ( $\text{O}_2^-$ ) kao se može predstaviti sledećim jednačinama:



Hidroksilni radikal predstavlja izuzetno aktivnu oksidativnu vrstu koja može da oksiduje različite organske molekule koji se nalaze blizu ili na površini molekula ZnO.

Hidroksilni radikal u interakciji sa toksičnim i biorezistentnim jedinjenjima inicira njihovo razlaganje u netoksične molekule kao što su na primer molekuli  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Proces razlaganja može se opisati sledećim jednačinama<sup>88</sup>:



<sup>f</sup> [http://www3.nd.edu/~kamatlab/research\\_photocatalysis.html](http://www3.nd.edu/~kamatlab/research_photocatalysis.html) (preuzeto 12.11.2013.)

Brzina i efikasnost fotokatalitičke reakcije zavisi od niza faktora koji određuju kinetiku datog procesa. To se pre svega odnosi na polaznu koncentraciju reaktanata (količine polutanata), intenziteta primenjenog izvora zračenja, količine fotokatalizatora u sistemu, pH vrednosti sredine u kojoj se odvija proces fotokatalize, temperature na kojoj se odigrava reakcija, fluksa zračenja i koncentracije kiseonika.

### ***Sonokatalitička svojstva***

Tokom proteklih dvadeset godina razvijana je i usavršena veoma značajna metoda za razgradnju različitih vrsta zagađivača organskog porekla iz otpadnih voda tekstilne industrije. Ova metoda tzv. naprednog procesa oksidacije (*Advanced Oxidation Processes*) se veoma uspešno primenjuje u velikim industrijskim postrojenjima, a čija je osnovna karakteristika i prednost u odnosu na konvencionalne metode prečišćavanja voda da nema zaostalog mulja koji zapravo predstavlja koncentrovanu smešu zagađivača<sup>89,90</sup>. Poslednjih godina, kao alternativa ovom procesu, pažnju privlači primena ultrazvuka, pre svega zbog činjenice da se njegovim delovanjem veoma lako mogu proizvoditi hidroksilni radikali koji predstavljaju pokretače procesa degradacije polutanata.

Rezultati primene ultrazvučnog polja u procesu razgradnje boja iz otpadnih voda predstavljeni su u brojnim publikacijama<sup>91,92</sup>. Od posebnog je interesa obratiti pažnju na optimizaciju parametara ovog procesa, što se odnosi pre svega na frekvenciju primenjenog polja, izbor rastvarača, pH vrednost sredine u kojoj se proces odvija, temperaturu, vrstu i količinu gasova koji su prisutni u sistemu<sup>34,90,93,94</sup>.

Prisustvo rastvorenog kiseonika u sistemu za prečišćavanje značajno poboljšava efikasnost sonokatalitičke reakcije. Delovanje ultrazvučnog polja dovodi do raskidanja veza u molekulu vode usled čega nastaju molekuli kiseonika i dolazi do pokretanja niza reakcija koje se mogu predstaviti jednačinama 1.12–1.24, gde je simbolom ”)))” označeno primenjeno ultrazvučno zračenje<sup>95</sup>:





Poslednjih godina veliki broj istraživanja usmeren je na mogućnost unapređenja sonokatalitičkog procesa i poboljšanja rezultata efikasnosti procesa razgradnje molekula polutanata primenom ove metode. Poznato je da se sonokatalitički proces može dosta ubrzati dodavanjem određene količine katalizatora u reakcioni sistem. Ukoliko u sistemu postoji odgovarajuća količina katalizatora u čvrstoj fazi tada čestice ovog jedinjenja predstavljaju mesta na kojima lako dolazi do nukleacije i rasta kavitacionih mehura<sup>96</sup>. Međutim, ukoliko je u sistem uneta prevelika količina čestica jedinjenja koje predstavlja katalizator, onda one mogu dovesti do pojave rasejanja ultrazvučnih talasa u sistemu čime se direktno utiče na smanjenje brzine i efikasnost sonokatalitičkog procesa<sup>97,98</sup>.

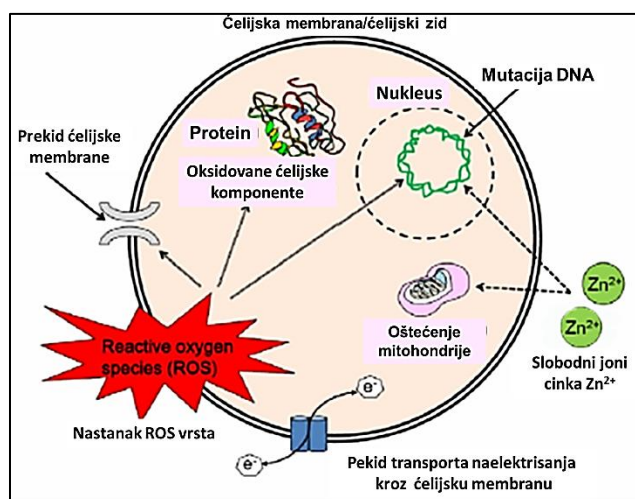
Prisustvo optimalne količine katalizatora (u slučaju ZnO) može pospešiti odvijanje reakcije disocijacije molekula H<sub>2</sub>O, čime se povećava broj slobodnih radikala u sistemu pa samim tim i stopa degradacije molekula polutanata. Koja je optimalna količina katalizatora zavisi od mnogo različitih faktora, od kojih su dva najznačajnija: frekvencija i snaga primenjenog ultrazvučnog polja. Izvesno je takođe, da sa povećanjem količine katalizatora raste stopa degradacije molekula polutanata ali samo do određenog, optimalnog nivoa nakon čega dalje povećanje količine katalizatora, tj. broja molekula onemogućava da molekuli polutanta apsorbuju neophodnu količinu energije koju prenose ultrazvučni talasi i koja je neophodna za njihovu degradaciju<sup>99,100</sup>.

### 1.4.3. Antibakterijska svojstva

Nanomaterijali se već čitavu deceniju uspešno koriste kao sastavna komponenta: krema za sunčanje, pasti za zube, dezinfekcionih sredstava, u procesu dezinfekcije vode, kao antibakterijski reagensi u industriji prehrambenih proizvoda, dok se poslednjih godina dosta radi i na ispitivanju njihovih antikancerogenih svojstva<sup>101,102</sup>. Antibakterijski reagensi se načelno mogu razvrstati u dve velike grupe: organske i neorganske. Kao veliki i najznačajniji nedostatak organskih antibakterijskih reagenasa smatraju se njihova nestabilnost, naročito pri visokim temperaturama i pritiscima, kao i visok stepen citotoksičnosti u odnosu na pojedine humane ćelije. Nasuprot njima, neorganski antibakterijski reagensi, posebno oksidi metala, pokazuju značajno veću stabilnost prilikom izlaganja visokim temperaturama, dok se kao njihova glavna prednost u odnosu na organske reagense ističe značajno manja toksičnost u odnosu na humane ćelije. Shodno navedenim činjenicama, od posebnog je interesa razvoj i primena neorganskih antimikrobnih reagenasa u odnosu na organske<sup>103</sup>. U tom kontekstu, primena neorganskih jedinjenja kao što su ZnO, TiO<sub>2</sub>, MgO i CaO je od velikog značaja pošto se ova jedinjenja smatraju bezbednim i netoksičnim u odnosu na ljude. CaO i MgO predstavljaju esencijelna jedinjenja neophodna za funkcionisanje ljudskog organizma<sup>104</sup>, dok se ZnO i TiO<sub>2</sub> uveliko koriste kao sastavne komponente preparata za ličnu higijenu, kao biomaterijali u dentalnim kompozitima<sup>105</sup> ili protetička pomagala u rekonstrukciji koštanog tkiva<sup>106</sup>.

Poslednjih godina posebno su intenzivirana ispitivanja antibakterijskih svojstava čestica ZnO, kako nanometarskih tako i mikrometarskih dimenzija. Preliminarni rezultati istraživanja pokazuju da nanometarske čestice ZnO<sup>107-112</sup> ispoljavaju značajno bolju antibakterijsku aktivnost u odnosu na mikrometarske forme. Tačan mehanizam delovanja ZnO nanočestica na ćelije bakterija nije u potpunosti razjašnjen, *Slika 1.18*. U literaturi se može pronaći nekoliko različitih teorija koje se bave proučavanjem ovog problema. Prvi pokušaji objašnjenja mehanizma delovanja čestica ZnO na ćelije dao je *Sawai et al.*<sup>113</sup>. Njegovo objašnjenje zasniva se na fotokatalitičkoj aktivaciji molekula ZnO usled čega dolazi do formiranja vodonik peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kao aktivne komponente, tj. nastajanja ROS radikala (*Reactive Oxygen Species*). Po drugoj teoriji, koji su predstavili *Brayner et al.*<sup>114</sup> i *Huang et al.*<sup>115</sup>, kao osnovni mehanizmi antibakterijskog delovanja čestica ZnO na ćelije

bakterija navode se dezorganizacija membrane i penetracija. Penetracija, tj. prolazak česica ZnO u unutrašnjost ćelije, prilikom njihovog kontakta sa ćelijskom membranom potvrđeno dovodi do smanjenja brzine rasta i umnožavanja ćelija. Treća u nizu teorija, zasniva se na pretpostavci citotoksičnog delovanja slobodnih jona cinka,  $Zn^{2+}$ , nastalih rastvaranjem molekula ZnO u vodi, na ćeliju bakterije<sup>116,117</sup>. Najmanje ispitanom teorijom smatra se koncept koji se zasniva na uticaju pH vrednosti sredine u kojoj se vrše ispitivanja antibakterijskog delovanja čestica ZnO<sup>118</sup>.



**Slika 1.18.** Ilustracija potencijalnih mehanizama delovanja nanočestica ZnO na ćeliju bakterije<sup>119</sup>.

Na osnovu rezultata dosadašnjih istraživanja utvrđeno je da veća koncentracija česica manjih dimenzija, koje poseduju veliku specifičnu površinu, povećavaju njihovu antibakterijsku efikasnost<sup>120-122</sup>. Pri tom se pretpostavlja da kristalna struktura i morfologija čestica imaju manji uticaj na antibakterijsku efikasnost ispitivanog antibakterijskog reagensa.

Međutim, istraživanja koja su sprovedli *Yamamoto et al.*<sup>121</sup> i *Sawai et al.*<sup>123</sup> pokazala su da metalni katjoni dobijeni iz praha kao i oštećenja na ćelijskim membranama nemaju značajnog uticaja na antibakterijsku aktivnost ispitivanog reagensa. U svojim rezultatima oni ističu da je nastajanje vodonik peroksida  $H_2O_2$  (ROS) i njegovo oslobađanje sa površine čestica ZnO od suštinskog značaja za njihovu antibakterijsku aktivnost, kao i da je prisustvo  $H_2O_2$  od izuzetnog značaja u inhibiciji rasta ćelija bakterija. Ipak, do danas nije

precizno definisan i usvojen mehanizam kojim čestice ZnO ili drugih oksidnih prahova deluju na ćelije određene bakterijske vrste.

Osnovni preduslov koji se mora ispuniti da bi se čestice ZnO mogle primenjivati kao antibakterijski reagensi ogleda se pre svega u činjenici da one ne ispoljavaju toksičnost u odnosu na humane ćelije. Neke od sprovedenih studija potvrdile su da su čestice ZnO pokazale toksičnost prema ćelijama T-limfocita u koncentracijama iznad 5 mM<sup>107</sup> i u odnosu na ćelije neuroblastoma u koncentracijama iznad 1,2 mM<sup>124</sup>. Ovi rezultati ukazuju da su za predstavljene koncentracije čestica ZnO one pokazale veću citotoksičnost prema ispitanim vrstama humanih ćelija u odnosu na ćelije bakterija. Ispitivanja na drugim humanim ćelijama kao što su na primer osteoblasti, pokazuju da nanočestice ZnO ne samo da ne pokazuju toksičnost već i da vrše proliferaciju, tj. stimulišu njihovu deobu<sup>125</sup>. Iz svih prethodno navedenih činjenica moguće je izvesti zaključak da kada se govori o citotoksičnosti čestica ZnO u odnosu na humane ćelije ne postoji opšti, generalni uticaj, već se njihova citotoksičnost mora razmatrati u odnosu na svaku pojedinačnu ćelijsku vrstu.

### 1.5. Primena prahova cink oksida i pregled stanja u oblasti

Zbog svojih specifičnih fizičko-hemijskih svojstava cink oksid predstavlja multifunkcionalni materijal koji pronalazi veoma široku primenu u različitim granama industrije. Neke od specifičnih osobina ZnO i oblasti primene date su u *Tabeli 1.2*.

**Tabela 1.2.** Uticaj veličine čestica na svojstva ZnO i mogućnosti njegove primene.

Svojstva materijala	Primena
Veći odnos površine prema zapremini, veća reaktivnost, poboljšana kinetika transporta naelektrisanja.	Kataliza, solarne ćelije, baterije, gasni senzori, skladištenje vodonika.
Veća električna otpornost sa smanjenjem veličine čestica.	Povećanje provodljivosti materijala.
Povećanje čvrstoće materijala sa smanjenjem veličine čestica.	Čvrsti premazi, tanki zaštitni slojevi.
Promena energije procepa	Optoelektronika.
Niže temperature topljenja i sinterovanja.	Proces sinterovanja materijala moguće je izvršiti na nižim temperaturama.

Kao tipični predstavnik poluprovodnika, cink oksid se može primenjivati u elektrohemiji poluprovodnika gde se u svojstvu elektrode koristi kao poluprovodnički materijal, zatim u fotohemiji kao i u oblasti katalize<sup>126,127</sup>.

Smatra se neizostavnim materijalom u proizvodnji varistora<sup>128,129</sup>. Varistori (*promenljivi otpornici*) predstavljaju tehnološki veoma značajne keramičke materijale koji zbog svojih električnih svojstava, pre svega nelinearne otpornosti, imaju veliku primenu u visoko-energetskim sistemima kao čvrsti reverzibilni prekidači (*reversible solid-state switches*). Pri uobičajenom radu, kada je napon koji dolazi do varistora niži od vrednosti karakterističnog napona prekidača, struja kroz varistor prolazi nepromenjena. U slučaju kada vrednost nailazećeg napona prevazilazi karakterističnu vrednost za dati varistor, npr. trenutno visok napon, tada varistor postaje visoko-provodni uređaj čija se uloga ogleda u mogućnosti skretanja toka struje da prolazeći kroz njega bude sprovedena najčešće do zemlje. Kada se vrednost napona ponovo ustali na nižim vrednostima od napona prekidača, varistor se vraća u svoje visoko-otporno stanje<sup>130</sup>. Cink oksidni varistori pokazuju visokotemperaturnu stabilnost i posebno izraženu otpornost na prisustvo vlage, elektronsko naelektrisanje i strujne udare.

Kao predstavnik poluprovodnika sa veoma širokim energetskim procepom, izraženom velikom transparentnosti (nema apsorpcije) u vidljivoj oblasti i luminiscentnim svojstvima u vidljivoj oblasti i bliskom UV delu spektra, cink oksid predstavlja materijal koji se može primenjivati u proizvodnji UV lasera, solarnih ćelija<sup>131</sup>, gasnih senzora<sup>132,133</sup>, optoelektronskih i elektroluminiscentnih transformatora<sup>134,135</sup> čije se performanse mogu dodatno unaprediti smanjenjem dimenzija čestica ispod 10 nm.

U procesu vulkanizacije gume cink oksid se koristi kao aktivator organskog katalizatora dok se akrilni kompoziti cink oksida dodaju u cilju poboljšanja mehaničkih karakteristika plastičnih materijala<sup>136</sup>.

Zahvaljujući visokom stepenu apsorpcije UV zračenja (iz UVA i UVB oblasti), cink oksid je pored TiO<sub>2</sub> postao nezamenljiva komponenta gotovo svih preparata za sunčanje kao i mnogih drugih kozmetičkih preparata, naročito onih koji se koriste za negu kože i kose<sup>137</sup>.

Veliki segment istraživanja usmeren je na ispitivanje antimikrobnih (*antibakterijskih, antivirogenih i antifungicidnih*) karakteristika cink oksidnih materijala, što bi moglo biti od izuzetnog značaja u rešavanju problema sve izraženije rezistentnosti bakterijskih vrsta na gotovo sve antibiotike koji se danas u medicini primenjuju. Cink oksid se koristi i kao sastavni deo medicinskih krema koje se koriste za lečenje sekundarnih bakterijskih kožnih infekcija, posebno kod beba i dece. Imajući u vidu činjenicu da ZnO predstavlja biokompatibilno, biodegradabilno i bezbedno jedinjenje za primenu u oblasti medicine i zaštite životne sredine, on se danas u velikoj meri koristi u procesima dezinfekcije otpadnih voda<sup>138-141</sup>. Njegova uloga ogleda se u sposobnosti inaktiviranja bakterija i virusa<sup>142,143</sup> iz vode kao i u procesu degradacije zagađivača u obliku pesticida, boja i isparljivih organskih jedinjenja pod uticajem odgovarajućeg zračenja<sup>144</sup>. Primenom različitih metoda, čestice ZnO inkorporirane su i uspešno testirane kao antimikrobni reagensi u brojnim materijalima koji se koriste u procesu pakovanja u prehrambenoj industriji. U njih se mogu ubrojati staklo<sup>145</sup>, polietilen male gustine (*low density polyethylene*, LDPE)<sup>146</sup>, polipropilen (PP)<sup>147</sup>, poliuretan (PU)<sup>148</sup>, papir<sup>149</sup>.

Imajući u vidu njegovu antibakterijsku i antifungicidnu aktivnost, cink oksid se nameće kao moguće rešenje u kreiranju materijala koji bi omogućili dugotrajno, pre svega bezbedno čuvanje hrane<sup>150-152</sup>. Sa stanovišta potrošača koji konzumiraju hranu upakovanu u nano-kompozitne materijale, od ključnog je značaja utvrditi da li postoji migracija nano-čestica iz sastava ambalaže u hranu. Ukoliko se analizama potvrdi da hrana sadrži nano-čestice poreklom iz ambalaže neophodno je odrediti njihovu koncentraciju i ispitati uticaj unošenja ovih čestica u organizam od usta do gastrointestinalnog trakta kroz obavezna *in-vivo* i *in-vitro* istraživanja<sup>153</sup>.

Zbog specifičnih optičkih svojstava materijali na bazi cink oksida se mogu koristiti kao biosenzori<sup>154</sup> i fluorescentni obeleživači ćelija u medicini i biologiji<sup>155,156</sup>.

Otpadne vode se mogu definisati kao mešavina vode i otpada iz stanova, javnih građevina, sa javnih površina i industrije. U svom sastavu sadrže komplekse složenih organskih jedinjenja. Industrijske otpadne vode su higijenski izuzetno značajne zbog sadržaja štetnih i toksičnih materija kojima se može zagađiti zemljište, voda i vazduh, a samim tim i ugroziti zdravlje ljudi. Katalitička svojstva ZnO<sup>157,158</sup> bez obzira da li se



odnose na katalitičku aktivnost materijala pod uticajem apsorbovanog Sunčevog zračenja (*fotokataliza*) ili pod uticajem ultrazvučnog polja (*sonokataliza*) kvalifikuju ovaj materijal kao potencijalno rešenje u proizvodnji filtera koji bi se mogli koristiti u procesu prečišćavanja pijaće vode.

Zbog izuzetnih potencijalnih mogućnosti primene cink oksida i konstantno rastuće potražnje za ovim materijalom na tržištu, problematika ekonomske, industrijske proizvodnje i konstantnog unapređenja njegovih svojstava predstavlja izuzetno aktuelnu temu u istraživačkim centrima.

Iako je tokom duge istorije izučavanja cink oksid pronašao primenu u potpuno različitim segmentima svakodnevnog života i industrije, kao što je u prethodnom delu ukratko opisano, poslednju deceniju obeležio je konstantan porast u broju naučnih publikacija iz oblasti sinteze i potencijalne primene ovog materijala. Tokom poslednjih desetak godina broj relevantnih publikacija koje se odnose na izučavanje ZnO postiže rekordan broj od više od 2000 radova godišnje, što znači da ukupan broj radova u ovom periodu prema podacima svetskih baza naučnih radova kao što su INSPECT ili *Web of science*<sup>159</sup> iznosi približno 26 000 radova.

Najintenzivnija istraživanja o mogućnostima primene ZnO i njegovih jedinjenja molekulske formule  $Zn_{1-x}A_xO$  (gde A može biti jedan od metalnih katjona Cd, Mg ili Be) u obliku nanostrukturnih čestica ili kvantnih tačaka, jesu istraživanja koja se odnose na primenu materijala na bazi ZnO u optoelektronici. Novi materijali bi u slučaju pozitivnih rezultata istraživanja mogli pronaći primenu u vidu dodatka ili potpune zamene GaN (galijum-nitridnih) uređaja koji su do sada imali izuzetno široku primenu. Očekuje se da bi novi materijal na čijem se razvoju intenzivno radi mogao da pokriva od zelene oblasti spektra (A=Cd), preko plave, do bliske UV oblasti (A= Mg ili Be) i na taj način unapredi razvoj poluprovodničkih svetlećih dioda tj. LED dioda (*Light-Emitting Diode*) ili poluprovodničkih laserskih dioda<sup>160,161</sup>. Glavni problem u ovim istraživanjima koji je neophodno prevazići predstavlja problem visoko-efikasnog i stabilnog *p*-dopiranja cink oksida<sup>162</sup>.

Još jedan od pravaca u kom se razvijaju istraživanja odnosi se na usavršavanje metoda kojima se podstiče samo-organizovani rast čestica ZnO, najčešće duž *c*-ose u obliku

nano-žica ili nano-štapića<sup>160,163</sup>. Ovakav tip struktura mogao bi značajno doprineti razvoju nanolasera<sup>159</sup>. Među najznačajnijim svojstvima na čijem se proučavanju i usavršavanju radi jeste razvijanje magnetnih struktura na bazi ZnO. Istraživanja se zasnivaju na mogućnosti dopiranja oksida cinka nekim od metalnih jona koji pokazuju magnetna svojstva među kojima su:  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  ili  $Ni^{2+}$ , ili čak dopiranjem ne magnetnim jonima kao što su  $Au^+$ ,  $Cu^{2+}$  i N koji imaju određene intersticijalne unutrašnje strukturne defekte<sup>164,165</sup>.

Među različitim vrstama nanostrukturnih poluprovodničkih materijala koji se tradicionalno koriste u proizvodnji solarnih ćelija ZnO poseduje nekoliko prednosti<sup>166,167</sup>. U one koje je potrebno posebno istaći spadaju:

- ❖ primena ZnO bezbedna je po ljude i okolinu zato što za razliku od tradicionalnih materijala ne sadrže toksična jedinjenja ili katjone teških metala kao što su CdS, CdSe, PbS;
- ❖ ZnO poseduje veliku pokretljivost elektrona ( $\sim 1000 \text{ cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ ) u pojedinačnoj čestici - najčešće nanožici, što je od ključnog značaja sa efikasan transport naelektrisanja i smanjenje gubitaka u procesu rekombinacije<sup>168</sup>;
- ❖ ZnO predstavlja materijal za čije su dobijanje razvijene brojne fizičko-hemijske metode sinteze u kojima se strogom kontrolom parametara procesa sinteze mogu kreirati različite morfologije i dimenzije čestica<sup>169</sup>;

ZnO je postao materijal od velikog interesa za razvoj foto-detektora<sup>170,171</sup>; lasera<sup>172,173</sup>; piezoelektričnih generatora<sup>174,175</sup>.

Veliki broj istraživanja sprovodi se u cilju primene ZnO kao gasnih senzora. Ona se smatraju ključnim istraživanjima sa stanovišta ekologije. Primena ZnO kao gasnih senzora zasniva se na svojstvu ovog materijala tj. njegove površine da poseduje vema izraženu osetljivost u provodljivosti u zavisnosti od adsorpcije/desorpcije molekula gasa iz okolne atmosfere<sup>176,177</sup>. Postoji veliki broj jedinjenja koja se mogu detektovati uz pomoć nano-žica ZnO kao gasnih senzora, a među najznačajnija spadaju:  $NO^{178}$ ,  $NO_2^{179}$ ,  $CO^{180}$ ,  $NH_3^{181}$ ,  $H_2^{182}$ ,  $O_2^{182}$  i  $C_2H_5OH^{179}$ .

Katalitička efikasnost nekog materijala nije presudno određena njegovim fizičko-hemijskim svojstvima već se kao dominantan parametar ističe veličina čestica od kojih je materijal izgrađen. Još je devedesetih godina prošlog veka *Henglein* potvrdio da se svojstva

nanomaterijala u značajnoj meri mogu razlikovati od svojstava istog kompaktnog materijala<sup>183</sup>. Imajući u vidu samo jedan parametar, veličinu čestice, može se reći da su na nano-nivou svojstva datog materijala određena kvantnim defektima i svojstvima površine čestica. Na taj način istraživanja koja se sprovode na nivou nanočestica pružaju mogućnost istraživačima da poboljšavaju fizička svojstva materijala kontrolišući elektronska energetska stanja preko kvantnih defekata i površinskih efekata.

# CILJ ISTRAŽIVANJA

---

## II

Poznato je da funkcionalna svojstva cink oksidnih prahova zavise od fizičko-hemijskih svojstava kao što su optička svojstva i specifična površina, a koja su određena strukturnim karakteristikama praha kao što su koje spadaju: fazni sastav, veličina kristalita, stepen kristaliničnosti, uređenje kristalne strukture tj. prisustvo defekata kao i morfologija čestica.

Naučni cilj ove doktorske disertacije predstavlja (1) ispitivanje mogućnosti kontrolisanja morfologije (oblika i dimenzija) čestica ZnO primenom različitih metoda sinteze (hidrotermalna, sonohemijska, mikrotalasna); (2) proučavanje funkcionalnih svojstava kao što su katalitička i antibakterijska, i (3) uspostavljanje korelacije između ispitivanih funkcionalnih svojstava i fizičko-hemijskih karakteristika (optičke karakteristike i specifična površina) uz poseban osvrt na fazni sastav, srednju veličinu i morfologiju čestica, kao i defekte u kristalnoj strukturi sintetisanih prahova ZnO.

U okviru ove disertacije biće ispitano da li je moguće u zavisnosti od primenjenog postupka sinteze, variranjem određenih reakcionih parametara kontrolisati morfologiju sintetisanih čestica. Tokom procesa hidrotermalne sinteze, promenom jonskog molarnog odnosa  $[Zn^{2+}]/[OH^-]$  u reakcionoj smeši, tj. pH vrednosti, od slabo bazne do jako bazne sredine, uz prisustvo odgovarajuće količine različitih površinski aktivnih reagenasa, ispitivaće se promena morfologije čestica ZnO. Uticaj energije primenjenog ultrazvučnog odnosno mikrotalasnog polja, na morfologiju čestica, koja se tokom sonohemijskog i mikrotalasnog procesiranja unosi u reakcioni sistem, ispitivaće se na identičnim reakcionim sistemima kao i u slučaju hidrotermalnog procesiranja.

Ispitivanje optičkih svojstava sintetisanih prahova tj. određivanje energije procepa, biće vršeno primenom UV-Vis difuziono-refleksione spektroskopije (DRS). Posebno će biti ispitivan uticaj oblika i dimenzija čestica na poboljšanja optičkih svojstava sintetisanih prahova ZnO. Veliki broj aktuelnih radova iz oblasti heterogene fotokatalize bavi se mogućnostima potencijalne primene ZnO u procesu degradacije različitih vrsta polutanata iz otpadnih industrijskih voda. Imajući u vidu činjenicu da samo 5 % Sunčeve svetlosti ima energiju veću od 3,2 eV, od posebnog je značaja razvijanje i usavršavanje materijala koji će biti katalitički aktivni i pod uticajem svetlosti iz vidljivog dela spektra. Jedan od takvih materijala potencijalno predstavlja i ZnO. Ispitivanje antibakterijskih svojstava sintetisanih

prahova, kao i komercijalnog praha cink oksida (u cilju poređenja), vršiće se na dve bakterijske ćelijske kulture. Variranjem koncentracija disperzija prahova ZnO kao i vremena tokom kog se ćelije bakterija izlažu njihovom delovanju biće ispitan uticaj oblika i veličina čestica na njihovu antibakterijsku aktivnost. Dobijeni rezultati antibakterijske aktivnosti sintetisanih prahova ZnO biće upoređeni sa aktivnošću komercijalnog ZnO praha.

***Cilj istraživanja ovog rada može se predstaviti sledećim tezama:***

- ❖ Dobijanje ZnO prahova primenom različitih fizičko-hemijskih metoda sinteze (hidrotermalnim, sonohemijskim i mikrotalasnim postupkom);
- ❖ Kreiranje čestica ZnO različite morfologije (oblika i dimenzija) modifikacijom reakcionih parametara;
- ❖ Ispitivanje optičke (apsorpcija u UV–Vis oblasti), antibakterijske (u odnosu na gram-pozitivne i gram-negativne bakterijske kulture) i katalitičke aktivnosti (foto- i sono-kataliza) prahova ZnO;
- ❖ Uspostavljanje korelacije između: karakteristika materijala ( fazni sastav, raspodela veličina i morfologija čestica, defekata u kristalnoj rešetki), fizičko-hemijskih svojstava (vrednosti energije procepa i specifične površine) i funkcionalnih svojstava (katalitičkih i antibakterijskih) sintetisanih prahova ZnO.

# **EKSPERIMENTALNI DEO**

---

## **III**

### 3.1. Postupci sinteze prahova cink oksida

#### 3.1.1. Hidrotermalno procesiranje prahova cink oksida

U postupku sinteze kristalnih prahova ZnO primenjeni su osnovni principi hidrotermalnog procesiranja. Svi eksperimenti sinteze ZnO prahova izvođeni su u *Parr*-ovom hidrotermalnom reaktoru sa mešanjem *Slika 3.1.*



**Slika 3.1.** *Parr*-ov reaktor korišćen u eksperimentima hidrotermalnog procesiranja.

Cilindar i glava reaktora izrađeni su od nerđajućeg čelika dok je unutrašnjost cilindra obložena teflonskom prevlakom. Reaktor poseduje mogućnost uvođenja željenog gasa kao i mogućnost uzorkovanja tokom odvijanja procesa sinteze. Postizanje zadate reakcione temperature vrši se pomoću spoljašnjih grejača. U unutrašnjosti reaktora nalaze se impelerska mešalica i kalem koji se koristi za uvođenje rashladne vode u reaktor.

U postupku hidrotermalne sinteze ZnO kao polazni materijali korišćeni su komercijalni prahovi: cink-acetat dihidrat  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (>99.5 %, *Merck*) i natrijum hidroksid NaOH (> 98 %, *Kemika*), dok je polivinil pirolidon PVP ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ )<sub>n</sub> (>99 %, *Sigma-Aldrich*) korišćen kao površinski aktivna komponenta (*caping agent*) čija je uloga bila da vezivanjem za površinu čestica ZnO spreči ili umanju njihovo međusobno slepljivanje, odnosno aglomeraciju. Sinteze prahova ZnO vršene su hidrotermalnim procesiranjem precipitata na konstantnoj temperaturi od 120 °C i pri pritisku od 1 bara, što predstavlja podkritični režim rada za dati sistem. U cilju kontrolisanja morfologije čestica u seriji izvedenih eksperimenata variran je molarni odnos jona  $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-]$  i to: 1:1; 1:2; 1:3; 1:3.5; 1:4 i 1:5. Na taj način podešavana pH vrednost reakcione smeše iznosila je redom: 8, 9, 10, 11, 12 i 13.

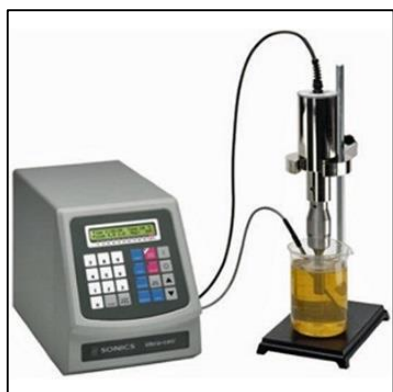


U tipičnoj eksperimentalnoj proceduri, 2,7463 g  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i 0,0574 g (5 mas.%) PVP je rastvoreno u 750 ml destilovane vode na magnetnoj mešalici sa grejačem pri temperaturi grejanja od 80 °C i brzini mešanja od 1000 rpm. Nakon rastvaranja  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i PVP pri identičnim reakcionim uslovima ukapavano je 500 ml rastvora NaOH odgovarajuće koncentracije brzinom od 1 kap/s usled čega je došlo do formiranja precipitata bele boje. Po ukapavanju celokupne zapremine NaOH, formirani precipitat je pažljivo prenet u posudu reaktora i započeto je sa hidrotermalnim procesiranjem na zadatoj temperaturi,  $T = 120$  °C, i brzini zagrevanja od 2 °C/min. Brzina mešanja u reaktoru iznosila je 400 rpm, dok je vreme trajanja sinteze bilo 72 h. Po isteku zadanog vremena, posuda reaktora je ostavljena da se ohladi do sobne temperature, nakon čega je reakcioni precipitat koji predstavlja proizvod reakcije odvojen centrifugiranjem na temperaturi od 22 °C i pri brzini 4000 rpm. Nakon centrifugiranja reakcioni proizvod je više puta ispiran najpre apsolutnim etanolom pa potom destilovanom vodom kako bi se uklonile sve zaostale nečistoće i ostavljen da se osuši u sušnici na temperaturi od 60 °C tokom 24 h.

U nastavku teksta hidrotermalno sintetisani prahovi ZnO označeni su: ZnO-8, ZnO-9, ZnO-10, ZnO-11, ZnO-12 i ZnO-13, pri čemu broj u oznakama predstavlja pH vrednost reakcionog sistema pri kojoj je izvršena sinteza.

Posebna serija prahova ZnO sintetisana je hidrotermalnim postupkom u prisustvu različitih površinski aktivnih reagenasa kako bi se ispitaio njihov uticaj na veličinu i morfologiju čestica. U te svrhe korišćeni su molekuli: polivinil alkohola (PVA), polivinil piroolidona (PVP) i poli  $\alpha, \gamma$ , L-glutaminske kiseline (PGA). Ostali parametri sinteze kao što su: vreme trajanja reakcije, temperatura u reakcionom sistemu i jonski molarni odnos  $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-]=3:1$  tj. pH vrednost 10, zadržani su konstantnim. U sva tri slučaja u reakcionom sistemu je unošena identična količina površinski aktivne komponente koja je iznosila 5 mas.%. U cilju poređenja rezultata o antibakterijskoj aktivnosti sintetisanih prahova ZnO ispitivana je i upoređivana antibakterijska aktivnost komercijalnog praha ZnO proizvođača *Sigma-Aldrich, Nemačka*.

### 3.1.2. Sonohemijско procesiranje prahova cink oksida



Jednu od industrijski potencijalno primenljivih metoda sinteze ZnO prahova predstavlja metoda sonohemijskog procesiranja. U seriji izvedenih eksperimenata sonohemijske sinteze ZnO prahova, korišćena je ultrazvučna sonda proizvođača *Sonics*, oznake VCX – 750, 20 kHz, 750 W, *Slika 3.2*.

**Slika 3.2.** *Ultrazvučni reaktor korišćen u eksperimentima sonohemijskog procesiranja.*<sup>g</sup>

Kao polazni reaktanti korišćeni su identični komercijalni prahovi kao i u eksperimentima hidrotermalnog procesiranja: cink-acetat dihidrat  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (>99.5 %, *Merck*), natrijum hidroksid NaOH (> 98 %, *Kemika*) i polivinil pirolidon PVP ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ )<sub>n</sub> (>99 %, *Sigma-Aldrich*), koji je i u ovom slučaju korišćen u svojstvu površinski aktivnog reagensa. Variranjem jonskih molarnih odnosa  $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-]$  od 1:1; 1:2; 1:3; 1:3.5; 1:4 do 1:5 podešavana je pH vrednost reakcione smeše redom: 8, 9, 10, 11, 12 i 13.

Primenjena eksperimentalna procedura može se opisati na sledeći način: najpre je u 100 ml destilovane vode, na magnetnoj mešalici pri brzini od 1000 rpm rastvoreno 1,0949 g  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i 0,0207 g (5 mas. %) PVP. Potom je u drugih 100 ml destilovane vode rastvorena odgovarajuća količina NaOH. U čašu sa rastvorenim cink acetatom i polivinil pirolidonom, brzinom od 1 kap/s, ukapavan je rastvor natrijum hidroksida. Tokom procesa ukapavanja, u čašu je uronjen vrh sonde na približno 5 mm od dna i tada je sonda puštena u rad, tj. na reakcioni sistem je delovano spoljašnjim ultrazvučnim poljem. Zadati parametri primenjenog ultrazvučnog polja bili su: amplituda snage 75 % (562 W) i pulsni režim rada: 2 s delovanja /1 s pauze. Vreme trajanja ultrazvučnog procesiranja u svim eksperimentima je bilo konstantno i iznosilo je 1 h. Po isteku zadatog vremena formirani precipitat odvojen je procesom centrifugiranja na temperaturi od 22 °C i pri brzini 4000

<sup>g</sup> <http://www.sonics.com/liquid-datasheet/VC505-750.pdf> (preuzeto 04.03.2014.)

rpm, nakon čega je više puta ispiran najpre apsolutnim etanolom pa potom destilovanom vodom da bi se uklonile zaostale nečistoće i potom je ostavljen da se osuši u sušnici na temperaturi od 60 °C tokom 24 h.

U daljem tekstu sonohemijski sintetisani prahovi ZnO označeni su kao: ZnO-8 SH, ZnO-9 SH, ZnO-10 SH, ZnO-11 SH, ZnO-12 SH i ZnO-13 SH. Broj u oznakama uzoraka i u ovom slučaju predstavlja pH vrednost reakcione smeše tokom sonohemijskog procesiranja.

### 3.1.3. Mikrotalasno procesiranje prahova cink oksida

U tipičnoj eksperimentalnoj proceduri kao polazni reaktanti korišćeni su komercijalni prahovi: cink-acetat dihidrat  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (>99.5 %, *Merck*) i natrijum hidroksid NaOH (> 98 %, *Kemika*), dok je polivinil piroolidon PVP  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$  (>99 %, *Sigma-Aldrich*) korišćen u funkciji površinski aktivnog reagensa u cilju spečavanja aglomeracije sintetisanih čestica ZnO. U 100 ml destilovane vode rastvoreno je 0,8977 g  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pri čemu je pH vrednost rastvora iznosila 7,5. Potom je u ovaj rastvor ukapavan rastvor NaOH dobijen rastvaranjem 1,4 g NaOH u 200 ml destilovane vode. Tokom procesa ukapavanja dolazi do formiranja belog precipitata dok je pH vrednost reakcione smeše nakon ukapavanja celokupne zapremine NaOH iznosila 13. Ukupna zapremina reakcione smeše podeljena je na dva jednaka dela od po 150 ml, pri čemu je prvi deo zapremine tretiran 5 min, a drugi deo zapremine 10 min u mikrotalasnom polju. Snaga primenjenog mikrotalasnog polja iznosila je 130 W. Po isteku zadatog vremena mikrotalasnog procesiranja, precipitat je ostavljen da se ohladi do sobne temperature nakon čega je centrifugiran na temperaturi od 22 °C tokom pri brzini od 4000 rpm. Formirani talog je više puta ispiran najpre apsolutnim etanolom, potom destilovanom vodom kako bi se uklonile zaostale nečistoće. Sintetisani prahovi ostavljeni su da se osuše na temperaturi od 60 °C tokom 24 h.

U nastavku teksta mikrotalasno sintetisani prahovi ZnO biće označeni ZnO-1 MW tretiran 5 min u mikrotalasnom polju i ZnO-2 MW tretiran 10 min u mikrotalasnom polju.

### 3.2. Metode karakterizacije

Da bi se utvrdio fazni sastav, kristalna struktura, morfologija i veličina čestica kao i specifična površina, neophodno je bilo izvršiti karakterizaciju sintetisanih prahova ZnO primenom sledećih metoda: rendgenskom difrakcijom na prahu (XRPD), Ramanskom i infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FT IC), skanirajućom elektronskom mikroskopijom na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM), visokorezolucionom transmissionom elektronskom mikroskopijom (HR TEM), metodom difrakcije laserske svetlosti na česticama uzorka (PSA) i BET metodom.

Za ispitivanje optičkih karakteristika prahova primenjena je metoda UV-Vis difuziono-refleksione spektroskopije (DRS), dok je katalitička aktivnost sintetisanih prahova ZnO testirana u procesu razgradnje toksične organske boje - metilensko plavo (*methylen blue*, MB) iz vodenog rastvora čija je promena koncentracije u odnosu na polaznu koncentraciju određivana primenom UV-Vis spektroskopije. U cilju ispitivanja potencijalne primene sintetisanih prahova ZnO u obliku antibakterijski aktivnih reagenasa ispitivana je njihova aktivnost na dve bakterijske ćelijske vrste metodom brojanja (*The colony count method*).

U ovom poglavlju u uokvirenom delu teksta dati su kratki izvodi iz teorijskih osnova korišćenih eksperimentalnih metoda.

#### 3.2.1. Metoda rendgenske difrakcije (XRD)

Difrakcija X-zračenja na kristalnom prahu predstavlja prvi korak u karakterizaciji sintetisanog uzorka i njen značaj je višestruk. Osnove ove metode zasnivaju se na difrakciji X-zraka sa kristalnih ravni ispitivanih prahova.

*Iako je sam proces difrakcije veoma složen, može se uopšteno reći da do difrakcije dolazi usled konstruktivne interferencije monohromatskog rendgenskog zračenja reflektovanog sa kristalnih ravni uzorka. Tom prilikom nastaje difraktovano zračenje samo ukoliko je zadovoljen uslov određen Bragovim zakonom (William Lawrence Bragg) koji je predstavljen jednačinom (3.1.):*

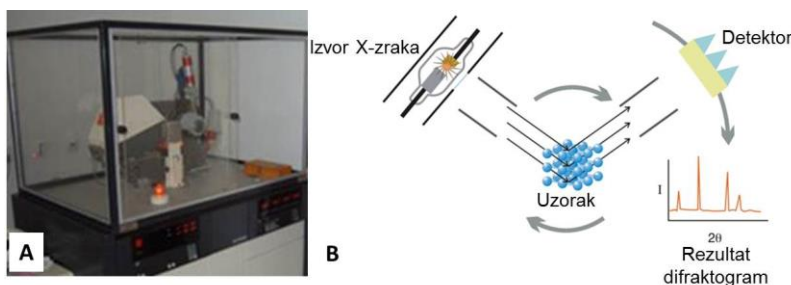
$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1.)$$

Primenom ove metode moguće je pre svega odrediti kvalitativni ali i kvantitativni sastav ispitivanog uzorka. S obzirom na činjenicu da svako kristalno jedinjenje ima jedinstven položaj refleksija, na osnovu snimljenih difraktograma moguće je korišćenjem neke od raspoloživih baza podataka o strukturi kristalnih jedinjenja, kao npr. ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) ili ICSD (*Inorganic Crystal Structure Base*) izvršiti pouzdanu identifikaciju faza koje su prisutne u uzorku. Na osnovu intenziteta snimljenih difrakcionih maksimuma (refleksija) moguće je izvršiti i kvantitativnu analizu uzorka tj. odrediti masene udele svake pojedinačne komponente u uzorku. Primenom metode rendgenostrukturne analize precizno se mogu odrediti strukturni i mikrostrukturni parametri (parametri rešetke, frakcione koordinate, veličine kristalita, mikronaprezanja i sl.). U te svrhe se koriste matematičke metode kao što je npr. *Rietveld*-ova punoprofilna analiza. Međutim zbog jednostavnosti, umesto komplikovanih metoda utajavanja strukture, neki od strukturnih parametara (kao što je veličina kristalita) mogu se izračunati korišćenjem jednostavne *Scherrer*<sup>184</sup>-ove jednačine (3.2):

$$b_{hkl} = 0.89\lambda / \beta_{1/2}\cos\theta \quad (3.2.)$$

gde  $\lambda$  predstavlja talasnu dužinu X-zraka,  $\beta_{1/2}$  – širinu na poluvisini difrakcionog maksimuma, dok  $\theta$  predstavlja ugao difrakcije.

Svi sintetisani prahovi ZnO analizirani su XRD metodom na uređaju tipa *Philips PW-1050* pomoću  $\text{CuK}_{\alpha 1.2}$  zračenja ( $\lambda=1,5418$  nm), scintilacionog NaJ detektora i Ni filtera. Napon između katode i anode u cevi iznosio je 40 kV, dok je jačina struje iznosila 20 mA. Difrakciona merenja su vršena u opsegu difrakcije  $2\theta$  od 10 do 70 ° sa korakom od 0,02 ° i vremenom trajanja ekspozicije 2 s po koraku, *Slika 3.3*. U procesu identifikacije formiranih faza korišćena je baza podataka JCPDS Card No. 36-1451 (ZnO)



**Slika 3.3.** A-Fotografija uređaja model *Philips PW-1050*; B- šematski prikaz metode.

### 3.2.2. Ramanska spektroskopija

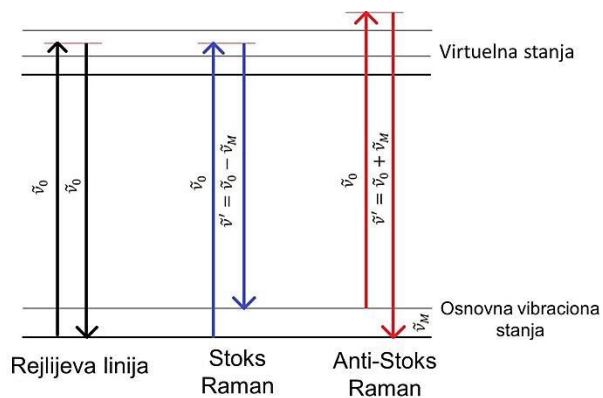
Ramanska spektroskopija predstavlja metodu koja je komplementarna XRD metodi, pri čemu je karakteriše značajno veća osetljivost zbog čega se često koristi za određivanje hemijskog i faznog sastava ispitivanog materijala, određivanje stepena naprezanja u hemijskim vezama, veličine kristalnih zrna, prisustva nečistoća, defekata rešetke i uređenja kristalne strukture uzoraka na tzv. kratkom dometu.

*Efekat ramanskog neelastičnog rasejanja svetlosti u tečnostima otkrio je još 1928. god. indijski fizičar Raman. On je zapazio da se u spektru rasejanog zračenja pored intenzivne linije koja ima identičnu frekvenciju kao i upadno zračenje, javljaju diskretne komponente (linije) na nižim i višim frekvencijama, znatno slabijeg intenziteta, koje su simetrično raspoređene u odnosu na liniju osnovne frekvencije<sup>185</sup>.*

*Ramanski spektri predstavljaju poseban vid molekulskih emisionih spektara koji nastaju rasejavanjem intenzivnog monohromatskog zračenja na molekulima jedinjenja. Ukoliko je frekvencija interagujućeg zračenja izvan oblasti frekvencije elektronskog prelaza molekula, govori se o normalnim ramanskim spektrima, dok ukoliko pripada oblasti frekvencija elektronske apsorpcije molekula govori se o rezonantnim ramanskim spektrima.*

*Ramanska spektroskopija predstavlja eksperimentalnu tehniku koja se zasniva na neelastičnom rasejanju, najčešće, laserske svetlosti talasne dužine na kojoj je dati materijal transparentan. Neelastično rasejanje znači da se frekvencija jednog dela fotona upadnog snopa monohromatske svetlosti menja tokom interakcije sa materijalom. Ukoliko se na uzorak, u određenom pravcu prosiranja, usmeri monohromatski snop elektromagnetskog zračenja čija frekvencija ne odgovara nekom rezonantnom prelazu, svetlost će uglavnom biti propuštena kroz uzorak u pravcu prostiranja. Manji deo svetlosti (1-5 %) u zavisnosti od indeksa pelamanja uzorka vratiće se u pravcu upadnog zraka kao reflektovana svetlost. Na kraju jedan manji deo svetlosne energije biće difuziono rasut u prostoru.*

*Frekvencija dela reemitovane svetlosti koja je pomerena levo ili desno u odnosu na početnu frekvenciju naziva se ramansko rasejanje, tj. Ramanov efekat, Slika 3.4. Na osnovu ovog efekata možemo dobiti pouzdane informacije o vibracionim, rotacionim i elektronskim prelazima malih energija u molekulima ispitivanog jedinjenja.*



**Slika 3.4.** Šematski prikaz Ramanskog efekta.

Za analizu sintetisanih prahova ZnO korišćena je tehnika mikro-ramanske spektroskopije. Ova metoda je nedestruktivna i primenljiva na sva fizička stanja uključujući i rastvore, umetničke predmete, biološke materijale i žive objekte. Njena velika prednost ogleda se u mogućnosti da se izbegne pojava fluorescencije kada se ona javlja u čvrstom uzorku i potiče od zaostalih organskih nečistoća. Kod primene ove metode mora se voditi računa o činjenici da je koncentracija svetlosti kroz svetlosni mikroskop tolika da može dovesti do termalnog razaranja uzorka ili odigravanja fotohemijske reakcije u uzorku. Imajući u vidu ovu činjenicu neophodno je brzo „odvesti” toplotu iz sistema što se najčešće vrši hlađenjem držača na kom je smešten uzorak ili smanjenjem snage primenjenog lasera.

Mikro-ramanski spektri ZnO prahova snimani su na sobnoj temperaturi, u intervalu talasnih brojeva  $50\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ , sa rezolucijom  $4\text{ cm}^{-1}$  (*DXR Raman microscope, Thermo Scientific*). Uzorci su ekscitovani primenom čvrste laserske diode  $\lambda=785\text{ nm}$ . Svaki spektar registrovan je nakon akvizicije 10 skanova.

Treba naglasiti da je ramanska spektroskopija komplementarna IC spektroskopiji. Potpuna slika o ispitivanom sistemu najčešće se dobija tek pošto se obe metode primene i potom izvrši analiza dobijenih rezultata.

### 3.2.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT IC)

*Infracrveno zračenje je po prirodi elektromagnetno zračenje, karakteristično po svojoj talasnoj dužini koja se nalazi u intervalu od 800 nm do 1 mm. Infracrvena spektroskopija predstavlja nedestruktivnu metodu koja se može koristiti u cilju kvalitativne i kvantitativne analize uzorka, određivanja kristalne strukture molekula, tj. uređenja atoma u kristalnoj rešetki molekula, ispitivanja globalne geometrije i detalja o načinu vezivanja atoma u molekulu. Na osnovu IC spektara mogu se dobiti podaci o mehanizmima odigravanja procesa, faznim transformacijama, o dinamici protona i protonskih vrsta u različitim materijalima, mogu se odrediti termodinamičke veličine i dr.*

*Osnovni uslov koji mora biti ispunjen da bi data vibracija bila aktivna u IC delu spektra jeste da proizvodi promenu dipolnog momenta. To praktično znači da bi molekul mogao da emituje ili apsorbuje infracrveno zračenje on mora posedovati različita naelektrisanja na krajevima veze oko koje osciluje.*

Analiziranje prahova ZnO rađeno je infracrvenom spektrofotometrijom pomoću uređaja BOMEM (*Hartmann & Braun*) primenom metode KBr pastile u intervalu talasnih brojeva  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . Rezolucija je iznosila  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.4. Skanirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM)

Skansirajuća elektronska mikroskopija predstavlja metodu koja koristeći fokusirani elektronski snop visokoenergetskih elektrona, tj. njihovu difrakciju sa površine uzorka, omogućava dobijanje uveličane slike posmatranog uzorka. Signal koji se dobija kao posledica interakcije elektronskog snopa sa uzorkom pruža informacije o morfologiji čestica i izgledu njegove površine. Nadogradnjom skansirajućeg elektronskog mikroskopa EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) komponentom, moguće je uraditi analizu hemijskog sastava na izabranoj površini uzorka pri čemu se ovo smatra posebno korisnom tehnikom za kvalitativno ili semikvantitativno određivanje.

Osnovni uslovi koji moraju biti ispunjeni da bi se dati uzorak mogao snimati skansirajućom elektronskom mikroskopijom su da je uzorak neisparljiv kako bi bilo moguće



postići i održati visoki vakuum unutar mikroskopa i da je uzorak elektroprovodljiv. Da bi se uzorci koji imaju malu elektroprovodljivost mogli snimati neophodno ih je najpre napariti nekim od provodnih materijala kao što su zlato, ugljenik ili neki drugi provodni metal ili legura. FE SEM mikroskopi koji rade u oblasti grubih vakuuma ne zahtevaju posebno naparavanje i pripremu uzoraka.

Morfologija čestica cink oksida ispitivana je primenom skanirajuće elektronske mikroskopije na principu emisije elektrona pod uticajem polja na uređaju tipa *SUPRA 35 VP Carl Zeiss*, *Slika 3.5*. Pre snimanja uzorci su najpre dispergovani u apsolutnom etanolu



tokom 30 min, nakon čega su procesom filtracije naneti na zlatom naparene polikarbonatne membrane. Nakon filtriranja i nanošenja uzorka, membrane su naparene ugljenikom, kako bi se obezbedila provodljivost. U cilju određivanja prosečne veličine čestica ZnO sa FE SEM fotografija primenjen je kompjuterski program *SemAfore digital slow scan image recording system* (JEOL, 4.01 demo verzija).

**Slika 3.5.** FE SEM mikroskop model *SUPRA 35 VP*<sup>h</sup>.

### **3.2.5. Visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HR TEM) sa elektronskom difrakcijom sa odabrane površine (SAED)**

Primenom ove metode moguće je rezolucijom reda veličine atomskih prečnika ispitivati neisparljive uzorke, njihove površine kao i kristalnu strukturu analizom difrakcionih slika koje nastaju prolaskom elektrona kroz uzorak. Jedna od najvećih prednosti ove metode jeste njena komplementarnost XRD metodi u cilju jasnog definisanja kristalne strukture uzorka. Kao potencijalni nedostatak metode, može se navesti potreba za provodnim uzorcima koji su izuzetno tanki čime bi se obezbedila mogućnost prolaska elektrona kroz ispitivani uzorak.

<sup>h</sup> <http://www.speciation.net/Database/Instruments> (preuzeto 01.04.2014.)

Elektronskom difrakcijom, kao i u slučaju difrakcije X-zraka, može se izvršiti kvalitativna analiza uzorka, tj. moguće je odrediti fazni sastav nepoznatog uzorka. Prednost elektronske difrakcije ogleda se u mogućnosti izbora dela površine uzorka sa kog će se vršiti difrakcija elektronskog snopa, dok se kod difrakcije X-zraka može govoriti samo o usrednjenjnoj slici koja se dobija difrakcijom elektrona sa površine čitavog uzorka.



**Slika 3.6.** HR TEM mikroskop model *JEOL 2100<sup>i</sup>*.

Sintetisani uzorci ZnO snimani su na visokorezolucionom transmisivnom elektronskom mikroskopu model *JEOL 2100* pri naponu ubrzanja elektrona od 200 kV, *Slika 3.6*. Svi analizirani uzorci su najpre ultrazvučno dispergovani u acetonu, potom deponovani na mrežaste bakarne nosače i na kraju napareni ugljenikom.

### 3.2.6. Metoda difrakcije laserske svetlosti na česticama (PSA)

Poznato je da mnoga fizičko-hemijska svojstva materijala zavise pre svega od veličine i raspodele veličina čestica od kojih je materijal izgrađen kao i od uniformnosti raspodele. Difrakcija laserske svetlosti na česticama uzorka predstavlja veoma pouzdanu i danas najčešće primenjivanu metodu u cilju određivanja raspodele veličina čestica u disperznim sistemima<sup>186</sup>.

Raspodela veličina čestica određuje se prema zapremini dok se dobijeni rezultati uz određene aproksimacije mogu prikazati i prema broju čestica. Sintetisanim prahovima ZnO srednja veličina čestica i njihova raspodela (izražena po zapremini) određivane su na laserskom uređaju za ispitivanje raspodele veličina čestica *Mastersizer 2000 Malvern Instruments Ltd., UK*, *Slika 3.7*.

<sup>i</sup> <http://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JEM-2100F.html> (preuzeto 05.06.2014.)



Slika 3.7. Uređaj za određivanje raspodele veličina čestica.

Uređaj radi na principu difrakcije crvene i plave svetlosti na česticama u pripremljenim disperzijama. Uređaj se sastoji od optičkog sistema i tri disperzione jedinice: jedne koja se koristi za karakterizaciju disperzija suvih prahova u vazduhu *Shirocco* i dve jedinice koje se koriste za karakterizaciju disperzija u tečnim disperzantima *HydroS* (standard) i *Hydro $\mu$ P* (micro precision) koja se koristi za rad sa malim količinama uzoraka. Optički sistem Mastersizer 2000 prvi je uređaj ove vrste koji može kontinualno da detektuje difraktovanu svetlost od  $0,01^\circ$  do  $130^\circ$ . Ovim sistemom se rutinski mogu karakterisati raspodele veličina čestica u opsegu od  $0,02 \mu\text{m}$  do  $2000 \mu\text{m}$ , bez menjanja sočiva i dodatne obrade rezultata. Optički sistem se sastoji od kućišta koje čine tri dela. U zadnjem delu nalazi se izvor crvene i plave svetlosti. Precizno detektovanje i merenje energije crvene i plave svetlosti difraktovane ispred i iza uzorka omogućeno je postavljanjem fokusnog sočiva u zadnjem delu. U središnjem delu jedinice smeštena je kasetna u koju se postavlja merna ćelija. U tom prostoru nalaze se dva detektora za svetlost difraktovanu pod velikim uglom. U prednjem delu smešten je niz detektora za merenje energije svetlosti difraktovane pod različitim uglovima i žični detektori koji su u osi sa sočivom. Niz od 52 detektora je postavljen logaritamski tako da se udaljenost između detektora povećava ka većim uglovima difrakcije, što poboljšava osetljivost za detekciju svetlosti difraktovane i sa krupnijih i sa sitnijih čestica. Kasetna za ćeliju konstruisana je tako da se ćelije lako mogu menjati u zavisnosti od disperzione jedinice koja se koristi. Osim toga, sistem ima potpuno automatizovano podešavanje optike što omogućava brzu optimizaciju pre svakog merenja.

### 3.2.7. Određivanje specifične površine prahova BET metodom

Specifična površina sintetisanih prahova ZnO određivana je BET metodom (*Brunauer Emmett i Teller*) koja se zasniva na fizičkoj adsorpciji molekula gasa na materijalu u čvrstom stanju. Eksperimentalni rad pri određivanju specifične površine ispitivanog uzorka BET metodom se bazira na fizisorpciji azota na niskim temperaturama (77 K) i odvija se u dve faze. Najpre je neophodno konstruisati dijagram i sa njega odrediti monoslojni kapacitet azota ( $n_m$ ), a potom i preračunati specifičnu površinu što zahteva poznavanje prosečne površine ( $\sigma$ ) koju zauzima svaki molekul u monosloju.

BET jednačina (3.3.) je u svojoj linearnoj formi predstavljena u obliku:

$$\frac{p/p^0}{n - \left(1 - p/p^0\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(p/p^0\right) \quad (3.3.)$$

Veličine  $p$  i  $p^0$  predstavljaju ravnotežni i saturacioni pritisak gasa na temperaturi adsorpcije,  $n$  predstavlja ukupnu količinu adsorbovanog gasa, dok se veličina  $n_m$  odnosi na količinu jednog adsorbovanog sloja (monosloja). Veličina  $C$  predstavlja BET konstantu.



Specifična površina (*Specific Surface Area - SSA*) prahova ZnO određivana je primenom standardne (BET) metode sa  $N_2$  adsorpciono-desorpcionih izoterma dobijenih na temperaturi od  $195.8\text{ }^\circ\text{C}$  na uređaju tipa *Micromeritics Gemini 2370 V5*, Norcross, GA, USA, Slika 3.8.

**Slika 3.8.** Uređaj za određivanje specifične površine prahova model *Micromeritics Gemini 2370 V5*.

### 3.2.8 Metoda induktivno spregnute plazme (ICP)

Metoda induktivno spregnute plazme sa atomskom emisionom spektroskopijom (ICP-AES) koristi induktivno spregnutu plazmu za formiranje pobuđenih atoma i jona koji emituju elektromagnetno zračenje na talasnim dužinama karakterističnim za pojedine

elemente. Prednosti ICP-AES metode ogledaju se u: odličnim granicama detekcije i linearnom dinamičkom opsegu, multi-elementnoj sposobnosti, niskoj hemijskoj interferenciji, kao i stabilnom i ponovljivom signalu. U nedostatke metode najčešće se ubrajaju: spektralne smetnje (veliki broj linija emisije), cena i operativni troškovi merenja i činjenica da analizirani uzorci obično moraju biti u rastvoru.

Uzorak se u obliku aerosola dovodi u visokotemperaturni ekscitacioni izvor. Usled gradijenta temperature dolazi do desolvatacije kapljica sola, zatim vaporizacije, raskidanja veza i ekscitacije atoma uzorka. Visokotemperaturni izvori kao što su plazma, električni luk ili plamen, imaju dovoljno energije da pobude atome koji prilikom povratka u osnovno stanje emituju energiju u vidu svetlosti. Pošto su elektronski prelazi prilikom ekscitacije diskretni, spektralne linije su uske. Pošto se svi atomi u uzorku ekscituju istovremeno i detekcija je takođe istovremena.

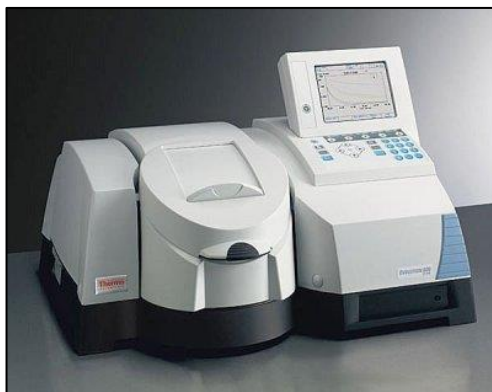
U ovom radu uzorci su ispitivani na uređaju tipa *iCAP 6300 Thermo Scientific* u opsegu talasnih dužina od 166 do 847 nm.

### **3.2.9. Ispitivanje optičkih svojstava prahova cink oksida metodom UV-Vis Difuziono-refleksione spektroskopije (UV-Vis DRS)**

Difuzno-refleksiona spektroskopija, DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*) predstavlja alternativnu metodu apsorpcionoj spektroskopiji u cilju dobijanja spektara jedinjenja u čvrstom stanju, pre svega prahova, čime se prevazilazi ograničenje apsorpcione spektroskopije koji se odnosi na ispitivanja jedinjenja u rastvoru. Dok ogledalska refleksija nastaje na glatkim površinama i ugao refleksije je jednak upadnom uglu, difuznu refleksiju karakteriše izotropna raspodela reflektovanog zračenja, i ona dominira pri uslovu da je veličina delića sredine reda veličine talasne dužine zračenja.

Za objašnjenje pojave difuzne refleksije najčešće se primenjuje fenomenološka teorija *Kubelke* i *Munka* (poglavlje 1.4.1.).

UV-Vis DRS spektri prahova cink oksida snimani su u intervalu talasnih dužina 300-800 nm na uređaju tipa *Evolution 600 UV-Vis spectrophotometer, Thermo Scientific*, *Slika 3.9.*

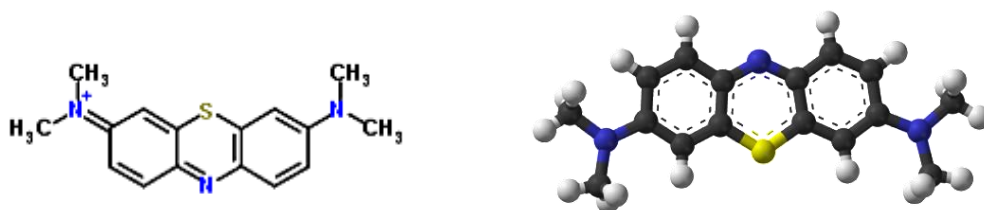


Slika 3.9. UV-Vis DRS spektrofotometar<sup>j</sup>.

Uticaj srednje veličine čestica i njihovog oblika na optička svojstva sintetisanih cink oksidnih prahova, određivan je merenjem refleksije i izračunavanjem vrednosti energetskih procepa na osnovu snimljenih difuziono-refleksionih spektara.

### 3.2.10. Ispitivanje katalitičkih svojstava prahova cink oksida metodom UV-Vis spektroskopije

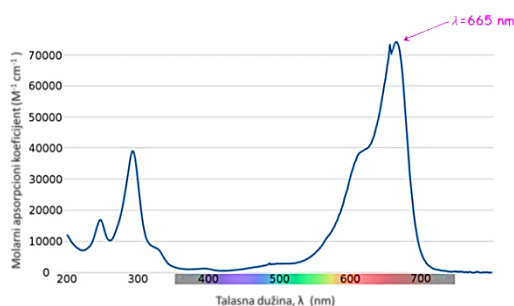
Na osnovu ispitanih optičkih karakteristika prahova ZnO analizirana su i njihova katalitička svojstava u procesu razgradnje nekih vrsta organskih jedinjenja (na primer organskih boja metilensko plavo, brilijantno zelena). U tom cilju urađena je serija eksperimenata u kojoj je kao kontrolna supstanca korišćena organska boja metilensko plavo MB koja se veoma često u svojstvu zagađivača može pronaći u otpadnim vodama iz fabrika tekstila, Slika 3.10.



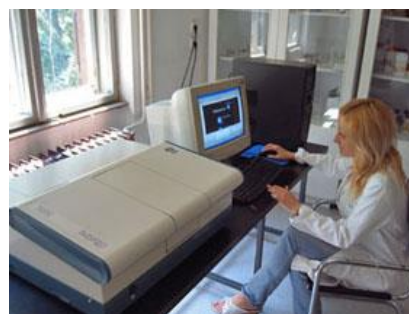
Slika 3.10. Struktura molekula metilenskog plavog, MB.

<sup>j</sup> <http://www.news-medical.net/Evolution-600-UV-Vis-Spectrophotometer-from-Thermo-Scientific>

U UV-Vis spektru jedinjenja metilensko plavo, prikazanom na *Slici 3.11*, ističu su dva složena apsorpciona maksimuma, pri čemu je maksimum koji se nalazi na talasnoj dužini od 665 nm značajno većeg intenziteta.



**Slika 3.11.** Apsorpcioni spektar boje metilensko plavo, MB<sup>k</sup>.



**Slika 3.12.** Uv-Vis spektrofotometar model Cintra 101.

Promena koncentracije boje MB u vodenom rastvoru određivana je na osnovu promene intenziteta apsorpcionog maksimuma pomoću UV-Vis spektrofotometrije na uređaju model *Cintra 101* u opsegu talasnih dužina od 300 do 800 nm, *Slika 3.12*.

U cilju određivanja nepoznate koncentracije ispitivanog rastvora MB, na osnovu očitanoog intenziteta apsorpcionog maksimuma iz snimljenog spektra, konstruisana je kalibraciona kriva  $A=f(C)$  za seriju rastvora MB poznatih koncentracija. Nakon snimanja apsorpcionih spektara utvrđeno je da koncentracije rastvora koje su veće od 10 ppm, ne pripadaju linearnom delu kalibracione krive. Imajući u vidu ovu činjenicu, izveden je zaključak da je u eksperimentalnom radu neophodno koristiti samo rastvore MB čija koncentracija ne prelazi 10 ppm. Jedino u tom slučaju je sa zadovoljavajućom pouzdanošću moguće pratiti promenu koncentracije boje tokom vremena i u prisustvu čestica ZnO.

Princip metode bio je sledeći: na samom početku rada snimljen je UV-Vis spektar polaznog rastvora boje MB. Na osnovu intenziteta apsorpcionog maksimuma očitanoog sa snimljenog spektra ( $\lambda = 665$  nm) sa kalibracione krive određena je polazna koncentracija rastvora. Potom je tokom foto- ili sono-katalitičkog postupka razgradnje boje u prisustvu čestica ZnO, po isteku određenog perioda vremena, sniman UV-Vis spektar i ponovo na

<sup>k</sup> [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Methylene\\_blue\\_absorption\\_spectrum.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Methylene_blue_absorption_spectrum.png) (Preuzeto 08.04.2014.)

osnovu položaja intenziteta apsorpcionog maksimuma ( $\lambda = 665 \text{ nm}$ ) očitavanjem sa kalibracione krive određivana trenutna koncentracija boje u rastvoru.

Procenat efikasnosti katalitičkog postupka razgradnje boje MB iz vodenih rastvora različitih koncentracija u prisustvu čestica ZnO moguće je izračunati primenom jednačine:

$$\eta = (1 - C/C_0) \cdot 100 \% \quad (3.4.)$$

gde  $\eta$  predstavlja katalitičku efikasnost (izraženu u %),  $C_0$  polaznu koncentraciju rastvora boje MB i  $C$  koncentraciju boje nakon određenog vremena odvijanja katalitičkog procesa razgradnje.

Primer eksperimenta u kom su ispitivana fotokatalitička svojstva praha ZnO može se opisati na sledeći način: u laboratorijskoj čaši je pomešano 50 mg praha ZnO-13 SH i 50 ml vodenog rastvora MB koncentracije 10 ppm. Ova disperzija je osvetljivana tj. aktivirana svetlošću lampe sa LED diodama snage 2,5 W i toplotom boje 6400 K, čija je uloga bila da simulira fokusirani snop Sunčeve svetlosti. Važno je istaći da je pre početka praćenja fotokatalitičkog procesa razgradnje boje MB, bilo neophodno uspostaviti apsorpciono /desorpcionu ravnotežu disperzije praha ZnO u vodenom rastvoru boje MB. Ravnoteža je postignuta tako što je sistem ZnO/MB ostavljen da se intenzivno meša na magnetnoj mešalici u mraku tokom 1 h. Nakon uspostavljanja ravnoteže započet je proces aktivacije čestica ZnO svetlosnim snopom. Po isteku perioda od 60, 120, 240 i 360 min svaki put je izdvajana identična zapremina alikvota od 3 ml koja je potom centrifugirana tokom 5 min pri brzini od 8000 rpm. Merenjem na UV-Vis spektrofotometru praćena je promena položaja maksimuma apsorpcione krive metilenskog plavog koji se nalazi na karakterističnoj talasnoj dužini od 665 nm. Na osnovu jednačine 3.4. određivanja je efikasnost fotokatalitičkog procesa razgradnje boje MB u prisustvu čestica ZnO-13 SH, tj. procenat razgrađene boje ispitivanog polaznog rastvora.

U slučaju sonokatalitičkog postupka razgradnje boje MB u prisustvu čestica ZnO, cilj sprovedene serije eksperimenata bio je da se za stvaranje aktivnih „super anjona”  $^*O_2^-$  ili molekula  $H_2O_2$  umesto energije Sunčeve svetlosti (simulacija lampom) iskoristi energija primenjenog spoljašnjeg ultrazvučnog polja. Parametri sonifikacije bili su: amplituda 20 %, snaga 150 W, intenzitet  $113 \text{ W/cm}^2$ , puls 01s/01s (1s rada/1s pauze), maksimalno efektivno



vreme delovanja 120 min. Vrh titanijske sonde uronjen je u disperziju koju su činili 50 mg praha ZnO i 50 ml vodenog rastvora boje MB koncentracije 10 ppm na visinu od približno 1 cm od dna čaše. Kao i u slučaju procesa fotokatalize, pre početka eksperimentalnog rada, u sistemu je na identičan način uspostavljena apsorpciono /desorpciona ravnoteža. Kontrolna vremena u slučaju reakcija sonokatalize bila su znatno kraća nego u slučaju reakcija fotokatalize i iznosila su: 5, 10, 20, 40, 60 i 120 min. Nakon isteka određenog perioda vremena uzimana je zapremina od 3 ml alikvota iz reakcione posude koja je centrifugirana pri brzini od 8000 rpm tokom 5 min. Nakon centrifugiranja sniman je UV-Vis spektar svakog pojedinačnog rastvora. Koncentracija nerazgrađene boje u sistemu određivana je na osnovu očitane vrednosti intenziteta apsorpcionog maksimuma na karakterističnoj talasnoj dužini od 665 nm.

### **3.2.11. Ispitivanje antibakterijske aktivnosti prahova cink oksida metodom brojanja kolonija - *Colony count method***

Mogućnost primene neorganskih antimikrobnih reagenasa je od posebnog značaja imajući u vidu njihove prednosti u odnosu na organske antimikrobne reagense. Ove prednosti se ogledaju pre svega u znatno većoj bezbednosti po okolinu i hemijskoj stabilnosti jedinjenja. U tom smislu, metalni oksidi kao što su na primer: TiO<sub>2</sub>, ZnO, MgO, i CaO predstavljaju poseban istraživački izazov pošto se njihova antimikrobna primena vezuje za visoki stepen bezbednosti uticaja na zdravlje ljudi. Ispitivanje antibakterijske aktivnosti sintetisanih prahova ZnO i uticaja veličine i morfologije čestica, vršena je metodom brojanja ćelijskih kolonija (*Colony count method*), *Slika 3.13*. Bakterijske ćelijske vrste koje su korišćene u ovim ispitivanjima pripadaju grupi: gram-pozitivnih bakterija<sup>1</sup> – *S. aureus* ATCC 25922 i gram-negativnih bakterija – *E. coli* ATCC 25923.

#### ***Uslovi uzgajanja bakterijskih ćelijskih linija***

Mikroorganizmi korišćeni u ovom segmentu ispitivanja, *S. aureus* i *E. coli*, uzgajane su u Trypton soju bujonu ili agaru uz dodatih 0,6 % v/v ekstrakta kvasca (TSYB

---

<sup>1</sup> Prema sastavu ćelijskog zida i bojenju postupkom po Gramu (metoda koju je predložio naučnik Hans Christian Gram 1884.g.) bakterije se dijele na: Gram-pozitivne i Gram-negativne. Gram-negativne bakterije imaju jedan sloj lipopolisaharida koji pokriva njihov ćelijski zid, dok Gram-pozitivne nemaju taj sloj, usljed čega se prve boje crveno, a druge ljubičasto.

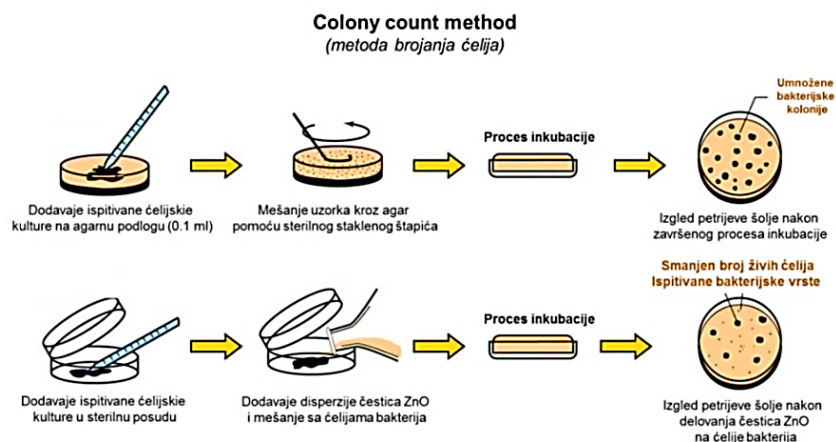
ili TSYA – *Institut za imunologiju i virusologiju*, Beograd). Rastvor kalijum hidrogen fosfatnog pufera (pH 7) u svojstvu tečnog medijuma korišćen je za kvantitativno određivanje antibakterijske aktivnosti čestica ZnO različitih morfologija i dimenzija. Tokom pripreme ćelijskih kultura, mikroorganizmi su uzgajani u TSBY na temperaturi od 37 °C i ostavljeni su preko noći (kasna ekspanzionalna faza rasta). Kontrolni brojevi živih ćelija u sojevima, *S. aureus* i *E. coli*, utvrđeni su nakon 24 h i iznosili su:  $2.1 \times 10^7$  CFU/mL i  $4.1 \times 10^7$  CFU/mL, redom.

Eksperimentalno određivanje smanjenja broja živih bakterijskih ćelija nakon izlaganja delovanju disperzija čestica sintetisanih prahova ZnO, vršeno je u tečnom puferskom sistemu metodom brojanja. Kvantitativna analiza antibakterijske aktivnosti prahova ZnO ispitivana je u rastvoru kalijum-hidrogen fosfatnog pufera ( $K_2HPO_4$ ) u neutralnoj sredini, pri vrednosti pH 7.

Procenat redukcije broja živih bakterijskih ćelija (R, %) je izračunat primenom jednačine (3.5.):

$$R, \% = \frac{CFU_{control} - CFU_{sample}}{CFU_{control}} \times 100\% \quad (3.5.)$$

u kojoj  $CFU_{control}$  i  $CFU_{sample}$  predstavljaju broj ćelijskih kolonija po mililitru zapremine za negativni kontrolni uzorak (bez prisustva čestica ZnO) i uzorak koji sadrži disperziju ZnO čestica karakterističnih dimenzija i morfologije, redom.



**Slika 3.13.** Šematski prikaz metode brojanja ćelija<sup>m</sup>.

<sup>m</sup> <http://202.204.115.67/jpkch/jpkch/2008/wswx/chapter%206.htm> (Preuzeto 11.03.2014.)

# REZULTATI

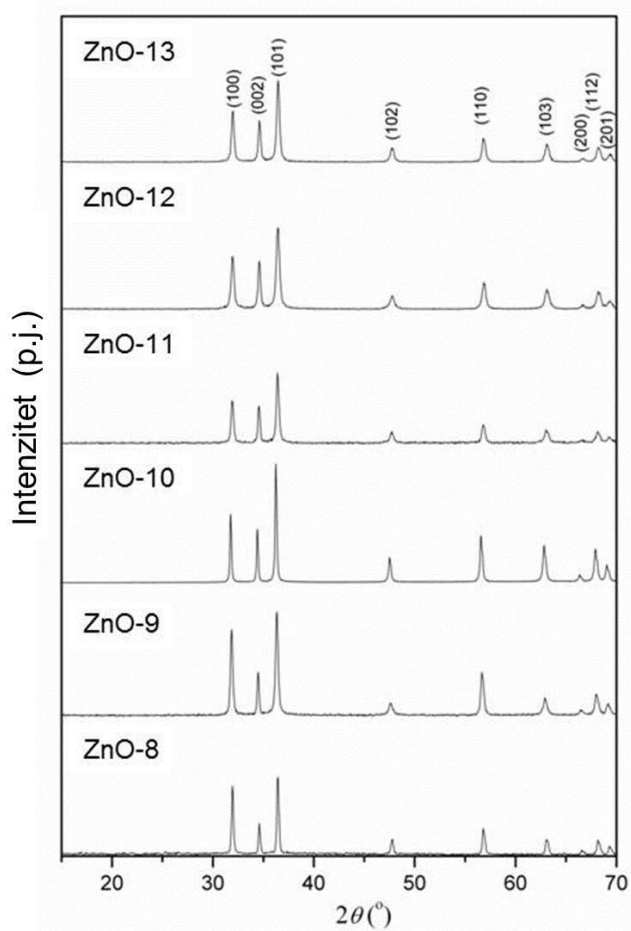
---

## IV

#### 4.1 Karakterizacija prahova cink oksida sintetisanih hidrotermalnom metodom

Karakterizacija prahova cink oksida izvršena je primenom sledećih eksperimentalnih metoda: primenom XRD metode izvršena je kvalitativna analiza tj. određen je fazni sastav sintetisanih prahova. Osim toga, na osnovu snimljenih difraktograma izračunati su: stepen kristaliničnosti, veličina kristalita, kao i parametri rešetke uzoraka ZnO. Skanirajućom elektronskom mikroskopijom utvrđena je morfologija i veličina primarnih čestica od kojih su izgrađeni sintetisani prahovi. Analiza kristalne strukture i defekata rešetke ZnO vršena je Ramanskom spektroskopijom. Optička svojstva materijala ispitivana su primenom UV-Vis DRS spektroskopije.

##### 4.1.1. Metoda rendgenske difrakcije (XRD)



Na *Slici 4.1.* prikazani su snimljeni difraktogrami prahova ZnO koji su sintetisani pri različitim pH vrednostima reakcionog sistema.

**Slika 4.1.** Difraktogrami prahova ZnO sintetisanih postupkom hidrotermalnog procesiranja.

Analizom difraktograma prikazanih na *Slici 4.1.* utvrđeno je da su svi sintetisani prahovi ZnO kristalne strukture, da pripadaju grupi heksagonalne simetrije, vurcicnog tipa<sup>187</sup>. Na snimljenim difraktogramima nije uočeno prisustvo refleksija koje potiču od bilo kakvih nečistoća, zaostalih neizreagovanih količina reaktanata ili prisustva nekog reakcionog intermedijera.

Da bi se utvrdilo na koji način promena pH vrednost reakcione smeše tj. jonski molarni odnos  $[Zn^{2+}]/[OH^-]$ , utiče na kristaliničnost čestica ZnO podaci dobijeni XRD metodom iskorišćeni su za izračunavanje parametara jedinične ćelije i veličina kristalita (*D*) duž kristalografskih pravaca  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 0]$  i  $[0\ 0\ 2]$  svih sintetisanih uzoraka. Parametri jedinične ćelije su izračunati upotrebom softverskog paketa LSUCRI, dok je srednja veličina kristalita (*D*) izračunata primenom Šererove jednačine<sup>184</sup>. Dobijeni rezultati predstavljeni su u *Tabeli 4.1.*

**Tabela 4.1.** Uslovi sinteze i karakteristike hidrotermalno procesiranih prahova ZnO.

Uzorak	Jonski molarni odnos		Konc. PVP, [M]	Veličina kristalita <i>D</i> , [nm]			Parametri jedinične ćelije, [Å]	Morfologija čestica (FE SEM)	Veličina čestica l-dužina, d-dijametar [nm]
	$[Zn^{2+}]$	$[OH^-]$		[100]	[010]	[002]			
ZnO-8	1	1	$2 \cdot 10^{-6}$	45	36,1	35,2	a=b=3,2456; c=5,2030	Mikronski štapići	l= 1000-7000; d= 300-1700
ZnO-9		2		38,4	28,4	30,1	a=b=3,2481; c=5,2062	Šestostrane prizme	l< 2000; d= 300-600
ZnO-10		3		40,5	34,4	38,2	a=b=3,2464; c=5,2019	Monokristali šestostrane prizme	l= 1000-2000; d= 200
ZnO-11		3,5		33,1	27,1	29,6	a=b=3,2431; c=5,1980	Elipsoidna submikronska	d= 200-500
ZnO-12		4		27,3	22,5	24,7	a=b=3,2409; c=5,1940	Nano-sfere	d= 200
ZnO-13		5		30,5	40,3	35,2	a=b=3,2420; c=5,1971	Nano-sfere	d= 30-50

Izračunate vrednosti parametara jedinične ćelije u dobroj su saglasnosti sa teorijskim vrednostima za kristalnu strukturu ZnO heksagonalne simetrije, vurcicnog tipa<sup>187</sup>. Utvrđeno je da izračunate veličine kristalita imaju veoma bliske vrednosti u svim uzorcima nezavisno od uslova sinteze, kao i da se one menjaju od 27 do 45 nm duž *a* pravca, 22 do 40 nm duž *b* pravca i 24 do 38 nm duž *c* pravca. Na osnovu XRD analize utvrđeno je da svi sintetisani prahovi cink oksida koji su izgrađeni od mikro- i nano-čestica,

predstavljaju čiste monofazne prahove, pripadaju vurcitrau tipu heksagonalne simetrije i da su veličine kristalita od kojih su čestice ZnO izgrađene nanometarskih dimenzija.

#### 4.1.2. Skanirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM)

Skansirajuća elektronska mikroskopija korišćena je u cilju utvrđivanja morfologije i veličine čestica hidrotermalno sintetisanih prahova ZnO. Rezultati skansirajuće elektronske mikroskopije prahova ZnO prikazani su na slikama 4.2.–4.13, pri različitim uvećanjima elektronskog mikroskopa. Na osnovu prikazanih fotografija jasno se može uočiti da postoji direktna zavisnost morfologije i veličine čestica ZnO u odnosu na zadate reakcione uslove, konkretno, jonskog molarnog odnosa  $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-]$ , odnosno pH vrednosti u reakcionom sistemu.

Na *Slikama 4.2. i 4.3.* predstavljene su fotografije uzorka ZnO-8, snimljene pri različitim uvećanjima mikroskopa. Uzorak ZnO-8, sintetisan pri jonskom molarnom odnosu  $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-] = 1:1$ , tj. pri pH vrednosti reakcione smeše 8, sastoji se od štapića mikronskih dimenzija, neuniformne raspodele veličina. Dužine štapića ZnO kreću se u intervalu od 1,4 do 7,1  $\mu\text{m}$ , dok se njihovi dijametri menjaju u intervalu od 300 nm do 1,7  $\mu\text{m}$ . Sa prikazanih slika može se uočiti da površina čestica uzorka ZnO-8 nije glatka, već da na njoj postoji veliki broj useka. Takođe, primećuje se da krajevi čestica nisu u potpunosti formirani, već deluju kao da su izlomljeni. Pažljivom analizom može se uočiti da mnoge od prikazanih čestica praha ZnO-8 imaju izgled bipoda, koji kao da su izrasli iz centralnog dela čestica sa karakterističnom, izraženom, granicom rasta (obeleženo crvenim elipsama na *Slici 4.3.*)<sup>188</sup>.

Hidrotermalnim procesiranjem pri molarnom odnosu  $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-]=1:2$ , odnosno pri pH 9, dolazi do promena u morfologiji i veličini čestica ZnO u odnosu na morfologiju čestica sintetisanih pri pH 8. Sintetisani prah ZnO-9 sastoji se od čestica koje imaju oblik šestougaoanih prizmi čiji krajevi nisu u potpunosti formirani. Uočava se takođe da su na njihovim krajevima delimično formirani vrhovi, nalik šestostranim piramidama (*Slike 4.4. i 4.5.*). Za razliku od uzorka ZnO-8, kod čestica uzorka ZnO-9 moguće je uočiti jasno povećanje u uniformnosti oblika i veličina čestica. Dimenzije čestica uzorka ZnO-9 su

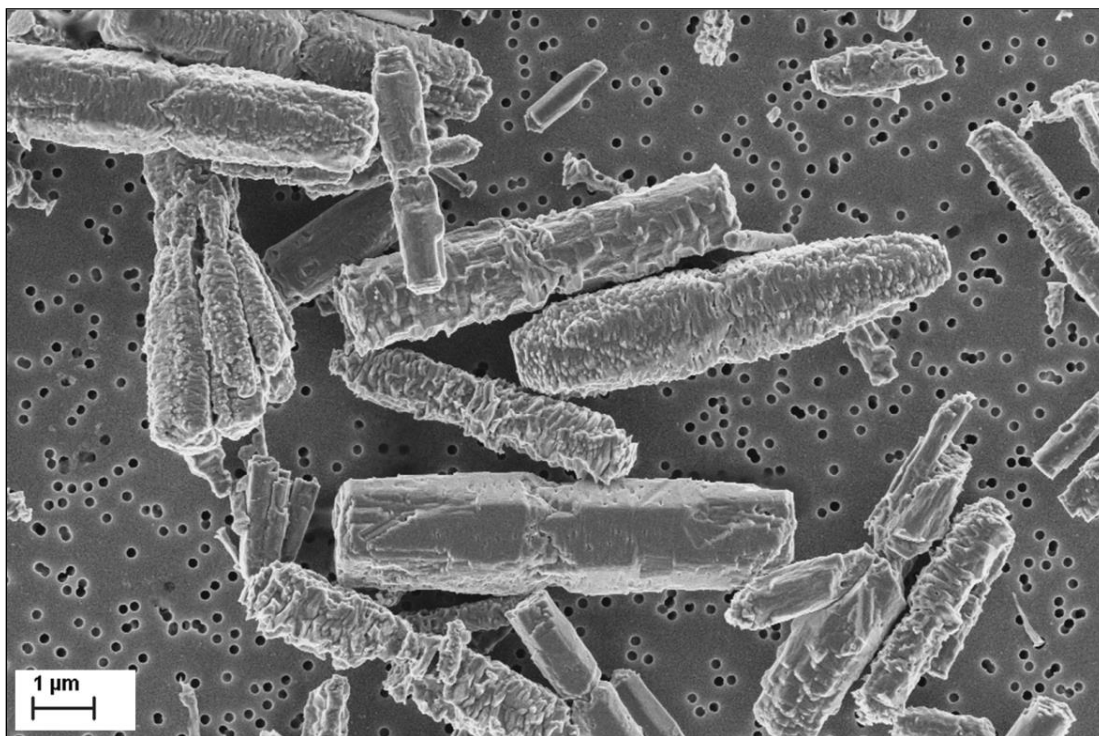
znatno manje u odnosu na uzorak ZnO-8, njihova dužina je ispod 2  $\mu\text{m}$ , dok se veličina dijametara kreće u opsegu od 300 do 600 nm.

Uporedo sa daljim porastom molarnog odnosa  $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-]$  na 1:3, odnosno povećanjem pH vrednosti u reakcionom sistemu na 10, dolazi do formiranja ZnO čestica potpuno pravilne geometrije i uniformne raspodele veličina. Sa *Slika 4.6.–4.7.* jasno se može uočiti da svaka pojedinačna čestica ZnO ima oblik geometrijski potpuno pravilne šestostrane prizme na čije se dve krajnje osnove nastavljaju pravilne šestostrane piramide sa potpuno formiranim vrhovima. Sve čestice ZnO su uniformnih veličina dužina 1–2  $\mu\text{m}$  dok dijametri čestica iznose približno 200 nm .

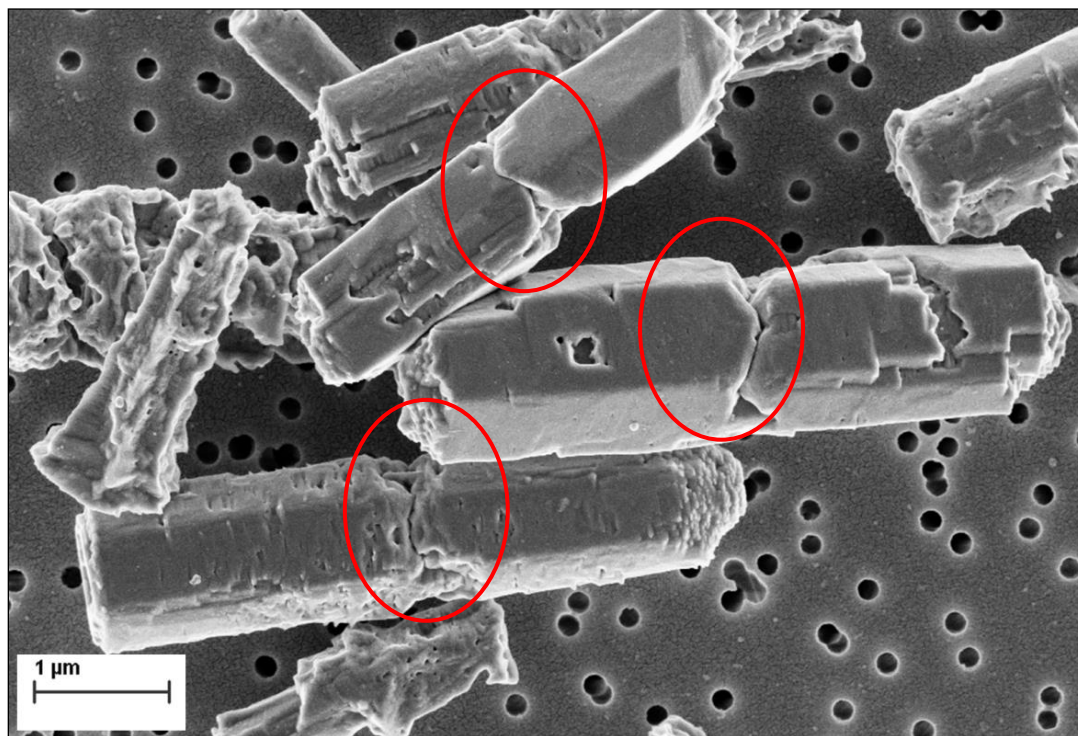
Promenom molarnog odnosa  $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-]$  na 1:3.5 (pH vrednost 11) dolazi do značajnih promena u morfologiji sintetisanih ZnO čestica. Uzorak ZnO-11, *Slike 4.8. i 4.9.*, izgrađen je od čestica elipsoidnih oblika, prosečnog dijametra od ~ 200 nm i dužine od ~ 500 nm. Uočava se izražena hrapavost površine čestica sa velikim brojem neravnina u vidu useka.

Kada je molarni odnos jona  $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-]$  podešen na 1:4, odnosno pH vrednost u reakcionom sistemu povećana na 12, sintetisan je prah ZnO-12 izgrađen od čestica sferične geometrije. Sa prikazanih fotografija može se uočiti da primarne čestice ZnO pokazuju tendenciju grupisanja u klastere (aglomerate) veličine od ~200 nm (*Slike 4.10. i 4.11.*).

Poslednji u nizu sintetisanih prahova ZnO je prah ZnO-13. Jonski molarni odnos  $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-]$  iznosio je 1:5 pri čemu je pH vrednost reakcione smeše bila 13. Sa *Slika 4.12. i 4.13.* može se uočiti da je ovaj prah ZnO izgrađen od čestica gotovo idealnog sfernog oblika, uniformne raspodele veličina i srednje vrednosti dijametara od 30 do 50 nm. Primarne čestice ovog praha pokazuju gotovo zanemarljivu tendenciju grupisanja u klastere u odnosu na čestice uzorka ZnO-12 koji je sintetisan pri nešto nižoj pH vrednosti, pH 12.

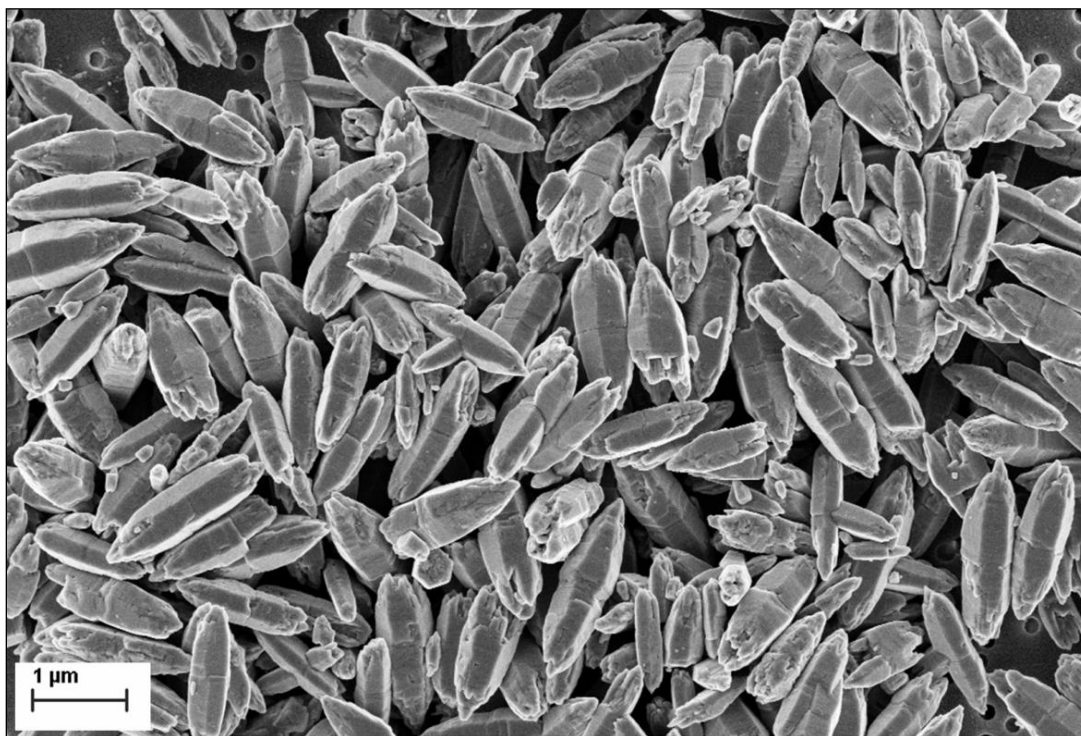


Slika 4.2. FE SEM fotografija praha ZnO-8.

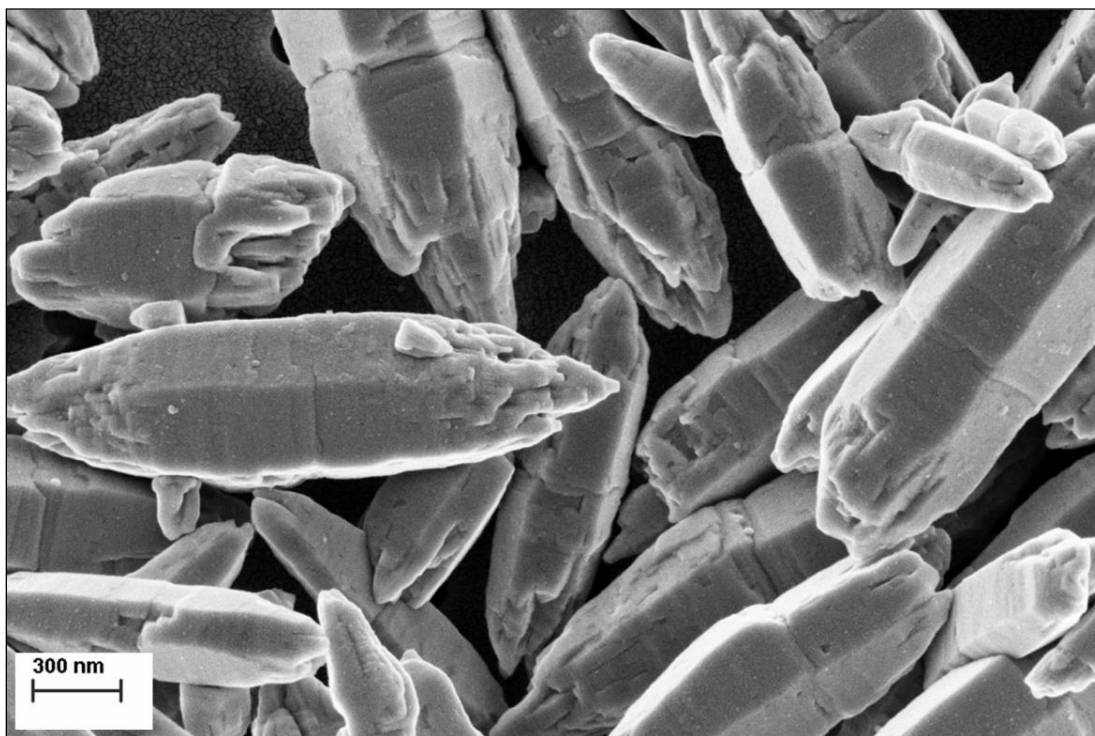


Slika 4.3. Uvećani prikaz bipodne forme čestica praha ZnO-8.

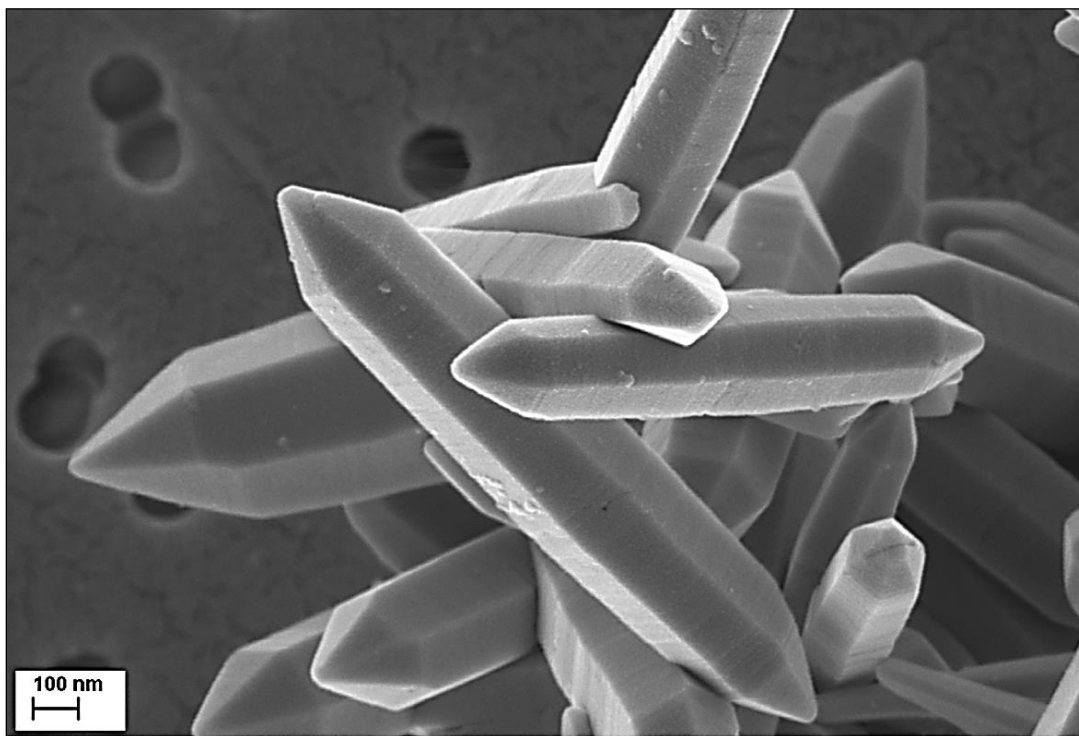




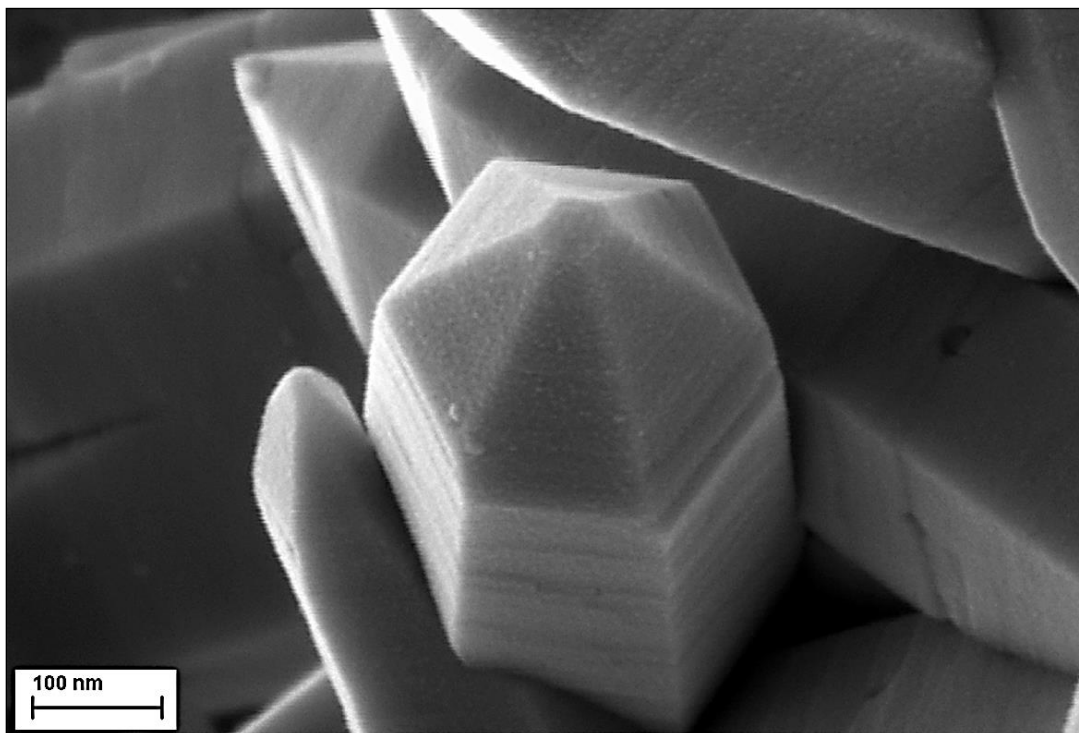
Slika 4.4. FE SEM fotografija praha ZnO-9.



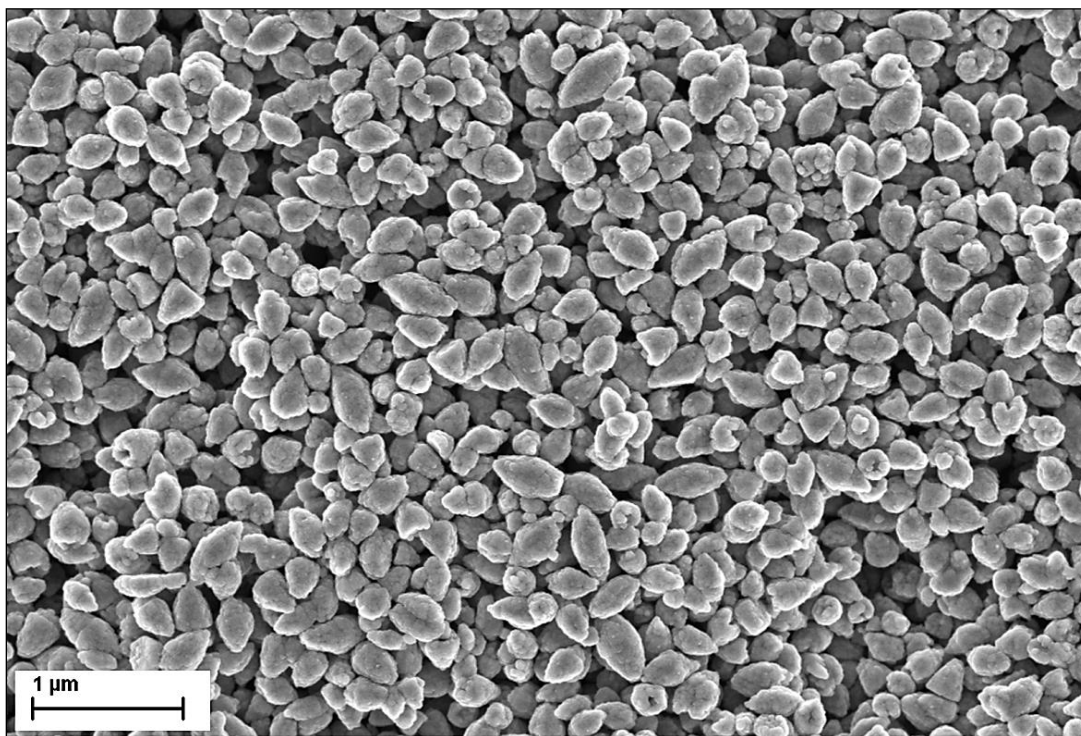
Slika 4.5. FE SEM fotografija praha ZnO-9, morfologija pojedinačnih čestica.



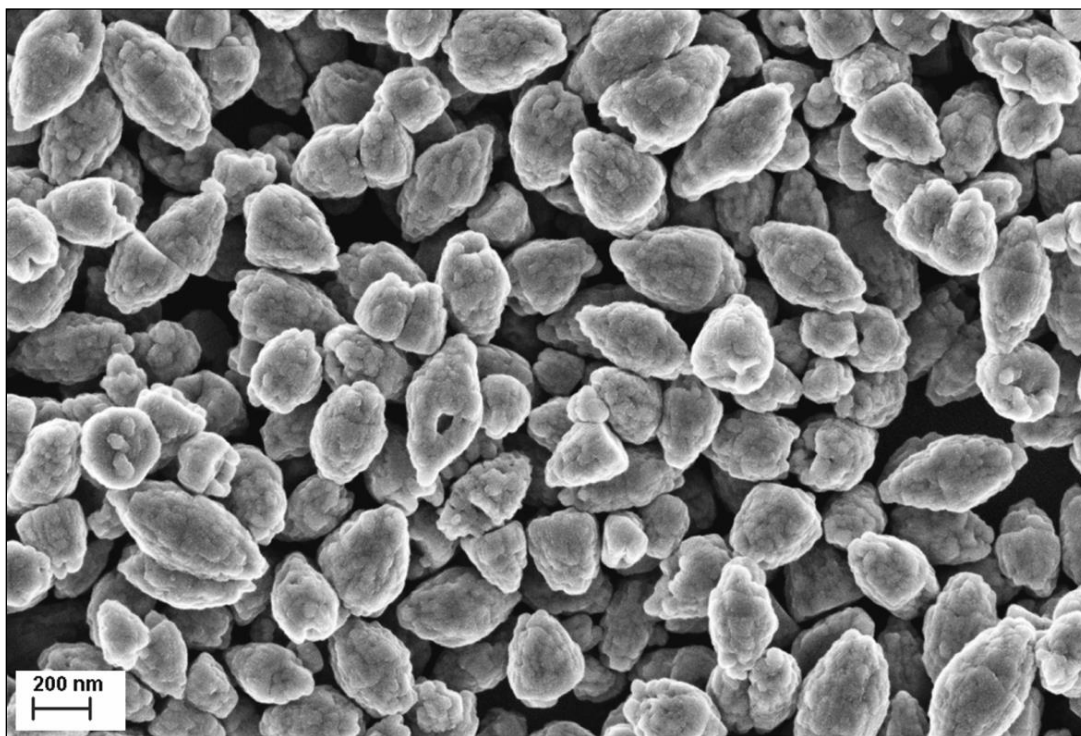
Slika 4.6. FE SEM fotografija praha ZnO-10.



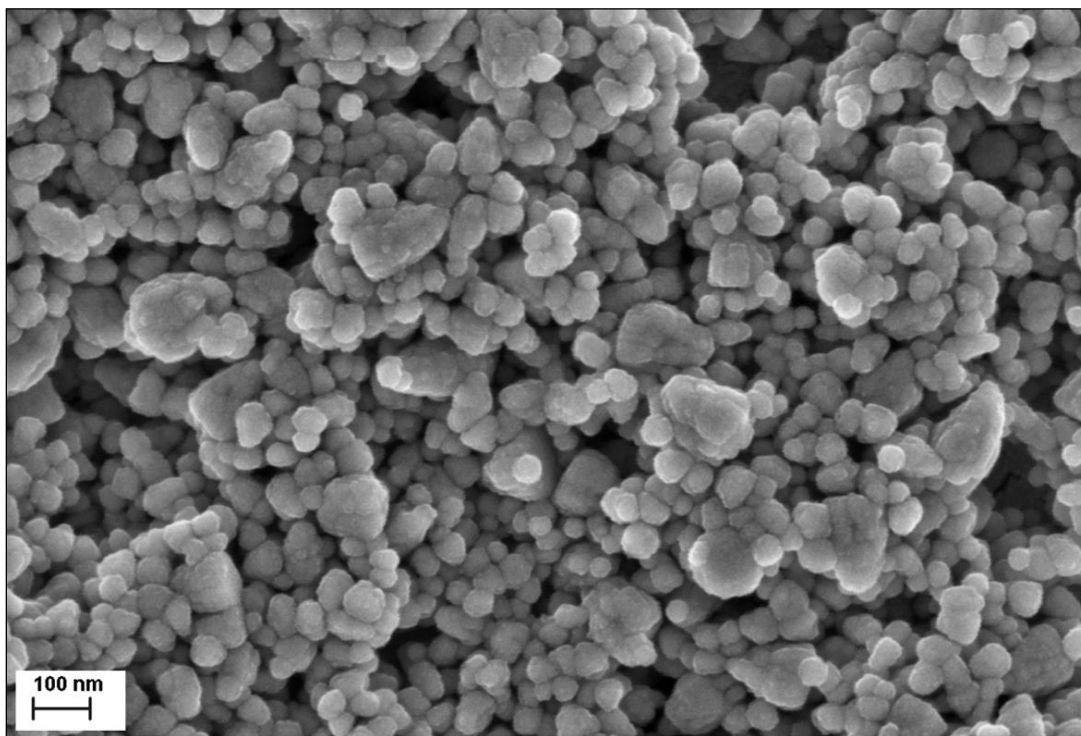
Slika 4.7. FE SEM fotografija praha ZnO-10, piramidalna forma vrha čestice.



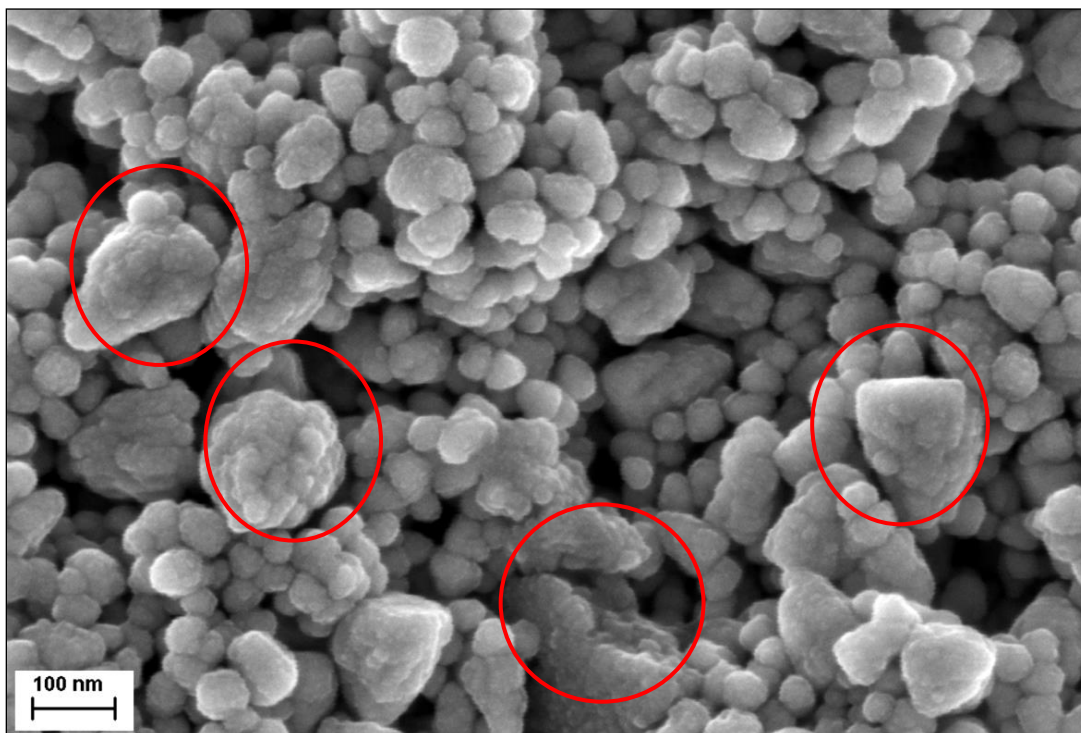
Slika 4.8. FE SEM fotografija praha ZnO-11.



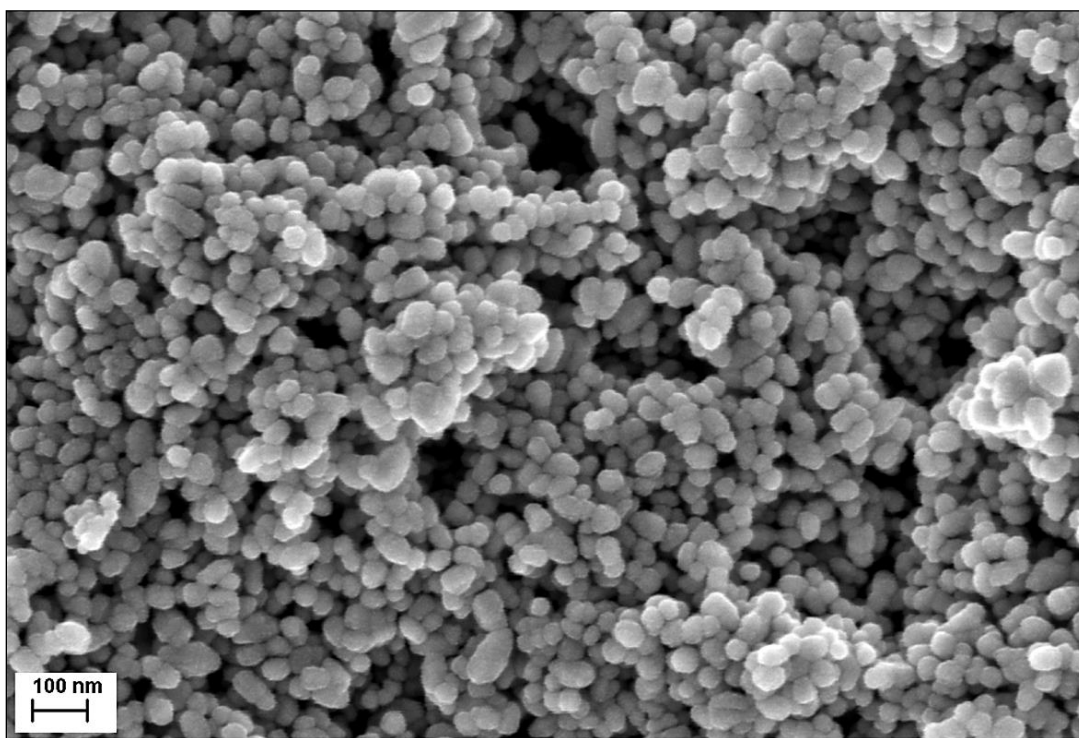
Slika 4.9. FE SEM fotografija praha ZnO-11, morfologija čestica.



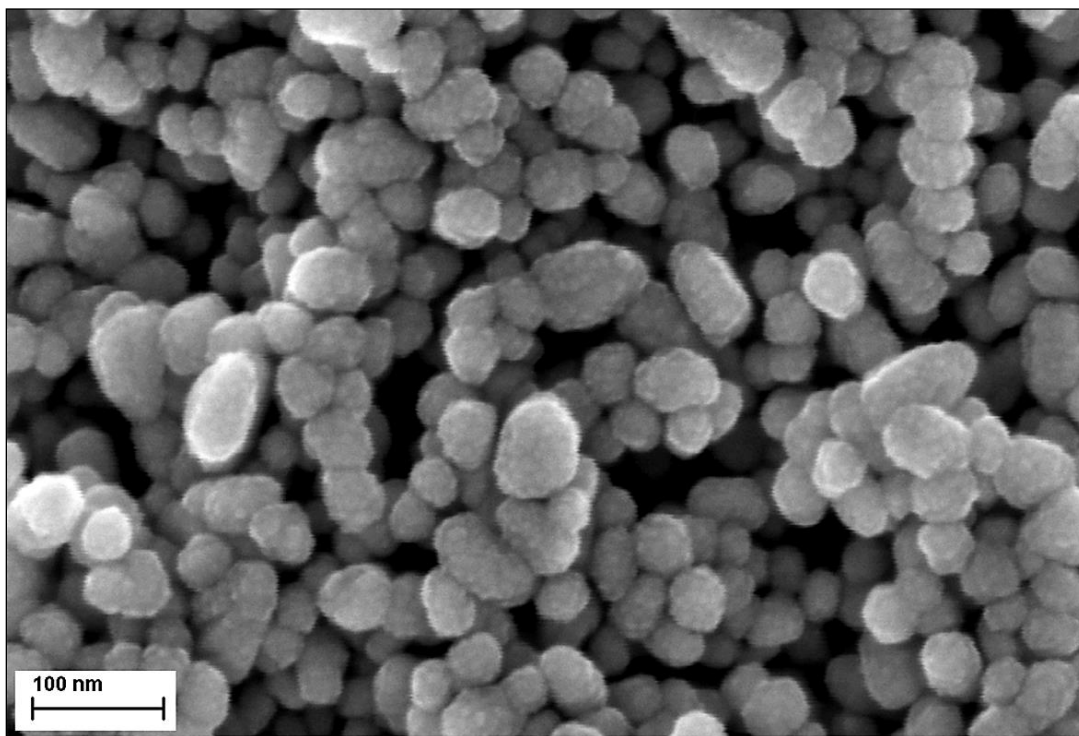
Slika 4.10. FE SEM fotografija praha ZnO-12.



Slika 4.11. FE SEM fotografija praha ZnO-12, pojava aglomeracije primarnih čestica.



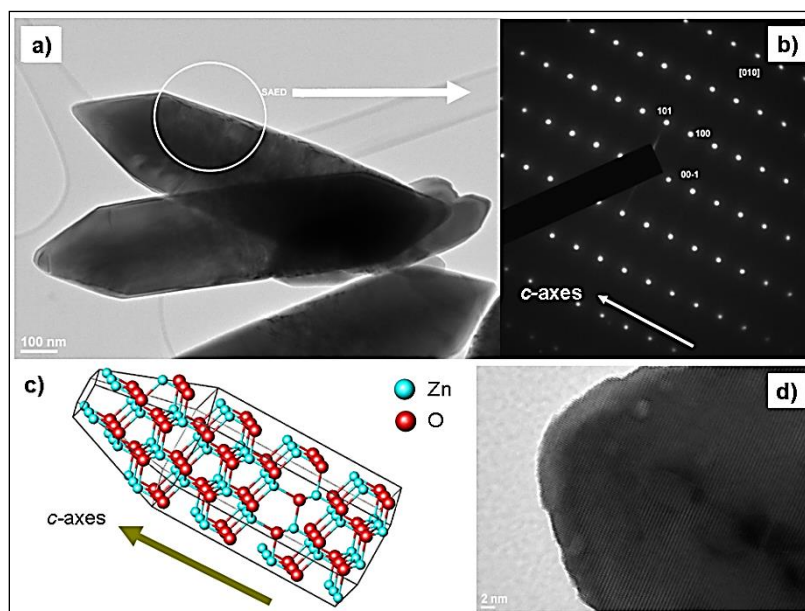
**Slika 4.12.** FE SEM fotografija praha ZnO-13.



**Slika 4.13.** FE SEM fotografija praha ZnO-13, sferična morfologija primarnih čestica.

### 4.1.3. Visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HR TEM) sa elektronskom difrakcijom sa odabranog polja (SAED)

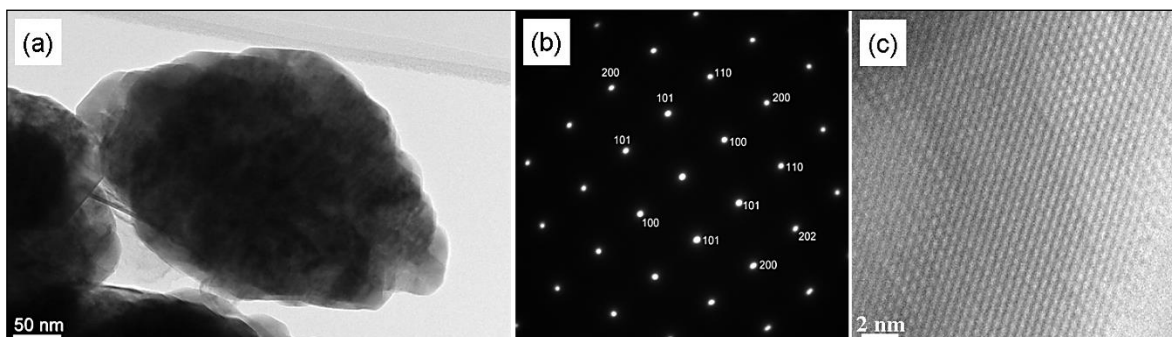
Za detaljnu mikrostrukturnu karakterizaciju upotrebom visokorezolucione transmissive elektronske mikroskopije (HR TEM) sa elektronskom difrakcijom sa odabranog polja (SAED) izabrane su tri tipične forme čestica ZnO sintetisanih hidrotermalnim procesiranjem: heksagonalni štapići mikrometarskih dimenzija ZnO-10, elipsoidne submikrometarske čestice ZnO-11 i nanosferne čestice ZnO-13.



**Slika 4.14.** Uzorak ZnO-10: (a) TEM slika, (b) elektronska difrakcija na kristalu, (c) model rasporeda atoma Zn i O u kristalnoj rešetki ZnO (d) HR TEM slika<sup>27</sup>.

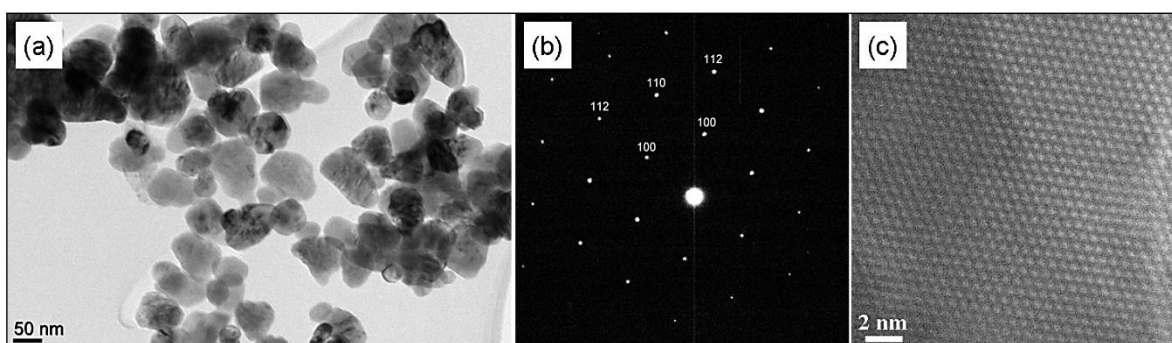
Slika 4.14. (a) predstavlja pojedinačne čestice ZnO snimljene transmisivnim elektronskim mikroskopom. Na slici je prikazan uzorak ZnO-10, koji je izgrađen od mikrometarskih, heksagonalnih prizmatičnih štapića jasno definisanih bočnih strana i ivica, pravilne geometrije, na čijim se krajevima nalaze potpuno formirane, pravilne šestostrane piramide. Opisana morfologija i veličina čestica uzorka ZnO-10 potvrđene su i skanirajućom elektronskom mikroskopijom (FE SEM, Slike 4.6–4.7). Elektronska difrakcija sa odabrane površine (SAED), Slika 4.14. (b), snimana duž  $[0\ 1\ 0]$  pravca potvrđuje da su mikronski štapići uzorka ZnO-10 pojedinačni monokristali, dok snimljeni

difrakcioni maksimum odgovara heksagonalnoj kristalnoj strukturi koja pripada  $P6_3mc$  grupi (No. 186).



**Slika 4.15.** Uzorak ZnO-11: (a) TEM slika, (b) elektronska difrakcija na kristalu, (c) HR TEM slika<sup>27</sup>.

Na *Slici 4.15.(a)* prikazana je pojedinačna čestica uzorka ZnO-11 snimljena transmisionom elektronskom mikroskopijom. Sa prikazane slike može se uočiti da je snimljena čestica submikronskih dimenzija od ~500 nm, elipsoidne morfologije i neravne površine. Elektronska difrakcija sa odabrane površine (SAED), *Slika 4.15. (b)* predstavljena svetlim tačkama, ukazuje da je snimljena čestica ZnO monokristal. Određeni difrakcioni maksimum odgovara visoko-kristalnoj heksagonalnoj fazi.



**Slika 4.16.** Uzorak ZnO-13: (a) TEM slika, (b) elektronska difrakcija na kristalu, (c) HR TEM slika<sup>27</sup>.

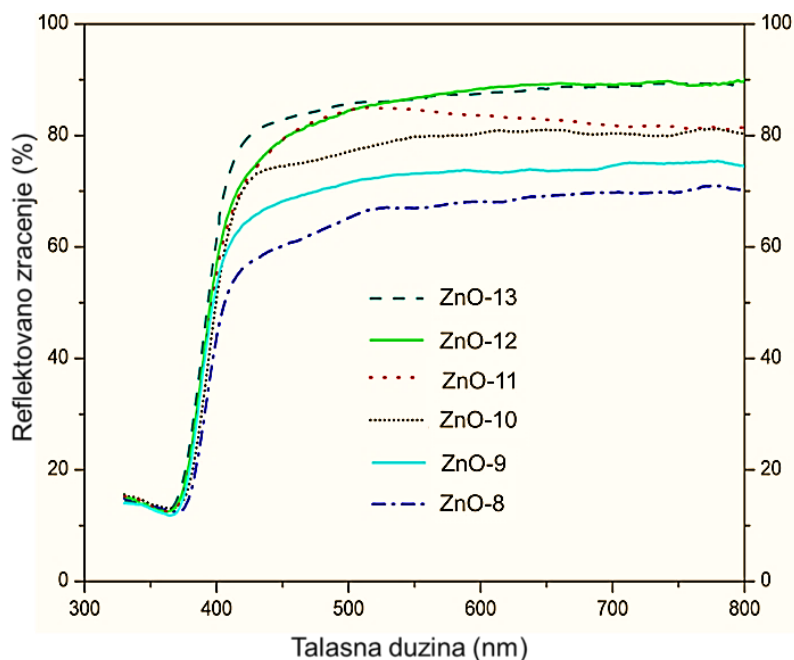
Na *Slici 4.16. (a)* predstavljene su čestice praha ZnO sintetisanog pri vrednosti pH 13. Sa slike se može uočiti da su čestice ZnO sferičnog oblika, dijametara od 50 do 70 nm bez uočljive tendencije ka aglomerisanju. Ovaj rezultat je u potpunoj saglasnosti sa

rezultatima dobijenim skanirajućom elektronskom mikroskopijom (FE SEM, *Slike 4.12–4.13*). Elektronska difrakcija sa odabrane površine (SAED), *Slika 4.16. (b)* potvrđuje da je uzorak ZnO-13 visoke kristaliničnosti i heksagonalne simetrije, vurcitnog tipa. Predstavljeni rezultati su u potpunoj saglasnosti sa rezultatima dobijenim XRD analizom.

Prikazani rezultati XRD, FE SEM i HR TEM analiza potvrđuju da se nano- kristaliti cink oksida mogu urediti u čestice različitih morfologija i veličina jednostavnom promenom reakcionih uslova kao što je jonski molarni odnos  $[Zn^{2+}]/[OH^-]$  tj. promenom pH vrednosti reakcione smeše, dok se reakciona temperatura i vreme trajanja reakcije sinteze zadržavaju nepromenjenim. Prethodno predstavljeni rezultati potvrđuju pretpostavku da alkalna sredina u reakcionom sistemu, odnosno velika koncentracija  $[OH^-]$  jona, predstavlja izuzetno važan parametar za kontrolu brzine kojom se odigrava rast određene ravni u kristalu ZnO<sup>189,190</sup>.

#### 4.1.4. Ispitivanje optičkih svojstava

Uticaj veličine i oblika čestica ZnO sintetisanih metodom hidrotermalnog procesiranja na optičke karakteristike, posebno na vrednost energije procepa ( $E_{bg}$ ) ispitivan je metodom UV–Vis difuziono - refleksione spektroskopije (DRS).



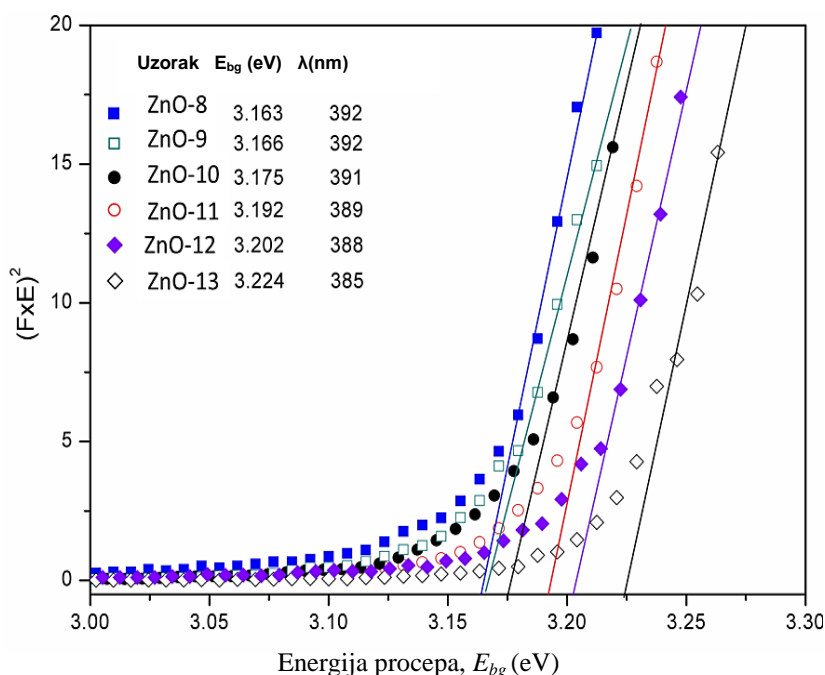
**Slika 4.17.** UV-Vis DRS spektri prahova cink oksida sintetisanih hidrotermalnim postupkom.



Dobijeni spektri tj. karakteristične refleksione krive  $R$ , sa apsorpcionom granicom blizu talasne dužine od 380 nm, ali sa jasno definisanim razlikama u procentima refleksije u vidljivoj oblasti spektra predstavljeni su na *Slici 4.17*.

Uzorak ZnO-8 izgrađen od mikrometarskih štapićastih formi pokazao je najniži procenat refleksije ( $\sim 70\%$ ), u poređenju sa submikrometarskim česticama praha ZnO-11 ( $\sim 80\%$ ) i nano-čestičnim prahovima ZnO-12 i ZnO-13 ( $\sim 90\%$ ). Uočena razlika u procentima refleksije u vidljivoj oblasti spektra ( $\%, R$ ), može se objasniti dužim optičkim putem koji svetlost prolazi kroz štapićasti oblik mikrometarske čestice, (uzorci ZnO-8 i ZnO-9), u odnosu na submikrometarske ili nanometarske (uzorci ZnO-10–ZnO-13), što kao rezultat ima veći apsorpcioni kapacitet<sup>27</sup>. Na osnovu ovih rezultata može se izvesti zaključak da procenat refleksije kristalnih čestica ZnO opada sa porastom njihove srednje veličine. Osim jasno uočljive razlike u visini platoa refleksionih krivih  $R(\%)$ , uticaj veličine i oblika čestica na apsorpcioni kapacitet u vidljivoj oblasti je potvrđen i pomeranjem refleksionih krivih ka višim vrednostima talasnih dužina od 385 do 392 nm sa povećanjem dimenzija čestica ZnO (crveno pomeranje).

Vrednosti energija procepa ( $E_{bg}$ ) kristala ZnO izračunate su primenom *Kubelka-Munk*-ove teorije, jednačina 1.4. Vrednosti  $E_{bg}$ , određena je ekstrapolacijom linearnog dela krivih  $[F(R) \times E]^2=0$ , što je prikazano na *Slici 4.18*.



**Slika 4.18.** Vrednosti  $E_{bg}$  hidrotermalno prodesiranih prahova ZnO u zavisnosti od veličine i morfologije čestica.

Na osnovu dobijenih rezultata, *Slika 4.18.*, utvrđeno je da vrednost  $E_{bg}$  opada sa povećanjem srednje veličine čestica ZnO od nanometarskih sfera do mikrometarskih štapića. Ovaj rezultat ukazuje na činjenicu da čestice mikronskih dimenzija apsorbuju veću količinu energije iz vidljive oblasti spektra što u velikoj meri određuje fotokatalitički potencijal sintetisanih prahova ZnO. Iz prikazanih rezultata može se uočiti da među sintetisanim prahovima ZnO postoji malo pomeranje u vrednosti  $E_{bg}$ , od 0,06 eV, prema crvenoj oblasti spektra. Određene vrednosti  $E_{bg}$  (eV) predstavljene su u okviru *Slike 4.18.*

Na osnovu predstavljenih rezultata može se zaključiti da hidrotermalno sintetisani prahovi ZnO, visokog stepena kristaliničnosti, heksagonalne, vurcitne strukture izgrađeni od kristalita dimenzija nekoliko desetina nanometara, pokazuju različite optičke karakteristike u zavisnosti od dimenzija i morfologije primarnih čestica ZnO. U poređenju sa kompaktnim ZnO materijalom, mikrometarske i nanometarske čestice pokazuju pomeranje u vrednosti  $E_{bg}$  ka crvenoj oblasti spektra za 0,20 eV, što znači povećanje procenta apsorpcije u vidljivom delu spektra (od  $\lambda=385$  nm za prah ZnO-13 do  $\lambda=392$  nm za prah ZnO-8).

#### 4.1.5. Ramanska spektroskopija

Cink oksid ima vurcitnu kristalnu strukturu koja se opisuje prostornom grupom  $P6_3mc$ . Prema teoriji grupa, pripisuju joj se sledeći optički modovi:

$$\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$$

gde su  $A_1$  i  $E_1$  polarni modovi, aktivni i u ramanskom i u infracrvenom spektru,  $E_2$  modovi ( $E_{2L}$  i  $E_{2H}$ ) su nepolarni i samo Raman-aktivni, dok su  $B_1$  tihi (*silent*) modovi. Najintenzivnija traka  $E_{2L}$  koja se nalazi blizu  $100 \text{ cm}^{-1}$  potiče od vibracija podrešetke atoma Zn u molekulu ZnO<sup>191</sup>. Trake koje se javljaju u blizini  $200$ ,  $320$  i  $380 \text{ cm}^{-1}$  potiču od  $2E_{2L}$ , akustičkog moda drugog reda  $E_{2H}-E_{2L}$  i transferzalno optičkog moda  $A_1$  simetrije, redom<sup>192</sup>. Dominantan, oštar pik, velikog intenziteta koji se nalazi na talasnom broju  $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$  predstavlja karakterističan pik rasejanja koji potiče od *Raman*-aktivnog dominantnog  $E_{2H}$  moda, vurcitnog heksagonalnog ZnO praha i potiče od vibracija kiseonika u molekulu<sup>192</sup>. Iz literature je poznato da prisustvo intenzivne  $E_{2H}$  trake u spektru upućuje na veoma dobru kristaliničnost ispitivanog uzorka<sup>193</sup>.

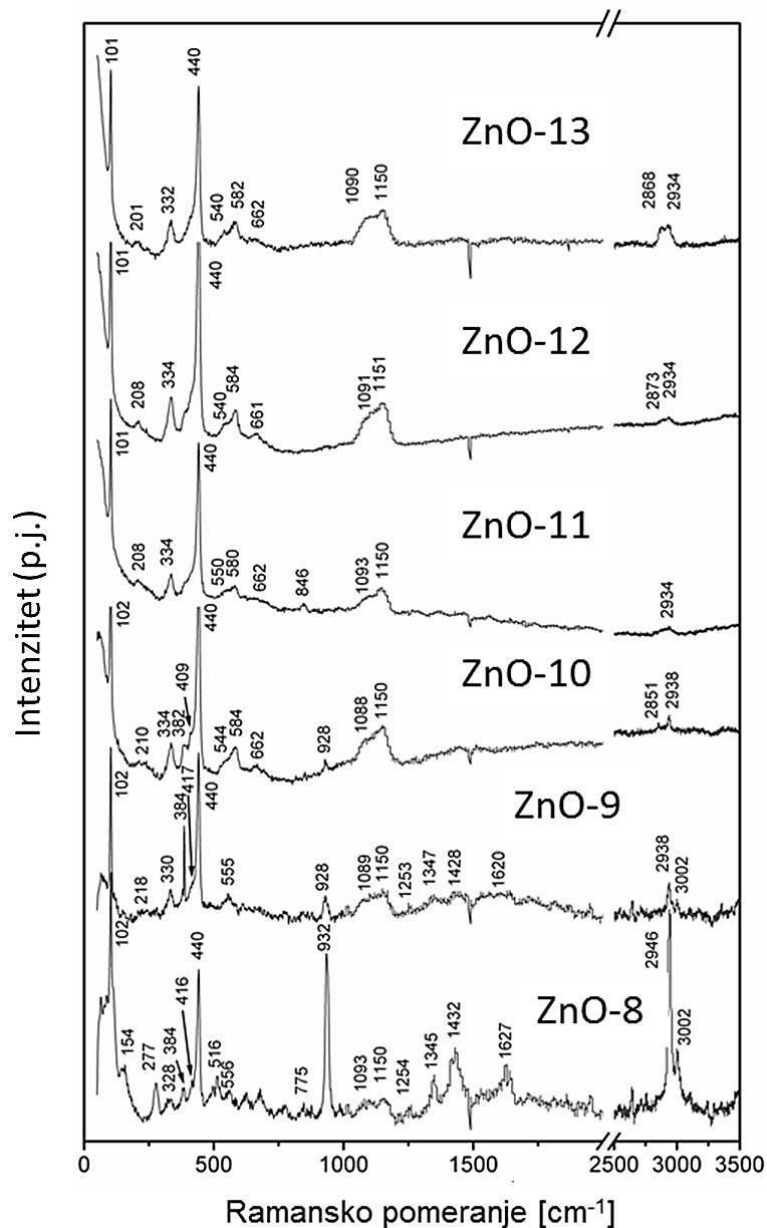
Na Slici 4.19. prikazani su ramanski spektri hidrotermalno sintetisanih prahova ZnO dok su u *Tabeli 4.2.* radi preglednijeg prikaza predstavljeni talasni brojevi traka u snimljenim spektrima kao i oznake modova od kojih date trake potiču.

Karakteristične trake koji se pojavljuju u ramanskim spektrima prahova ZnO, a mogu se pripisati vurcitnoj kristalnoj strukturi, su sledeći: najintenzivnija traka je  $E_{2L}$  koja se nalazi na talasnom broju  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  i potiče od vibracija podrešetke u kristalu  $\text{ZnO}^{191,194}$ . Trake koje se nalaze u blizini talasnih brojeva  $200, 320$  i  $380 \text{ cm}^{-1}$  potiču od  $2E_{2L}$  moda, akustičnog  $E_{2H}-E_{2L}$  moda drugog reda i  $A_1$  (TO) moda, redom<sup>192</sup>. U svim spektrima predstavljenim na *Slici 4.19.* može se uočiti oštra, dominantna traka velikog intenziteta koja se nalazi na talasnom broju  $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$  koja predstavlja karakterističnu traku rasejanja aktivnog  $E_{2H}$  moda vurcitnog, heksagonalnog ZnO i koja se pripisuje vibracijama atoma kiseonika<sup>192</sup>. Takođe, na osnovu podataka iz literature poznato je da prisustvo intenzivne trake  $E_{2H}$  moda u spektru potvrđuje veoma dobru kristaliničnost ispitivanog uzorka<sup>193</sup>, što je u ovom sličaju u saglasnosti sa rezultatima XRD analize dobijenim za sve hidrotermalno procesirane prahove ZnO. Traka optičkog fonona na  $542 \text{ cm}^{-1}$  pripisuje se LO modu  $A_1$  simetrije. Ova široka traka u ramanskom spektru zapravo se sastoji od dve trake, na  $571$  i  $584 \text{ cm}^{-1}$  koje potiču od  $A_1(\text{LO})$  i  $E_1(\text{LO})$  modova, redom. Postojanje  $A_1(\text{LO})$  i  $E_1(\text{LO})$  traka u ramanskom spektru ZnO posledica je nastajanja strukturnih defekata (kiseoničnih vakancija i intersticija Zn atoma). Naročito se prisustvo  $E_1(\text{LO})$  moda u spektrima povezuje sa navedenim efektima<sup>191</sup>. Široke ramanske trake na talasnim brojevima blizu  $1100$  i  $1150 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju optičkim višim harmonicima,  $2\text{LO}$  ( $A_1$  mod)<sup>195</sup>. Pik na talasnom broju  $1350 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na proces trostrukog fononskog rasejanja  $A_1(\text{TO}) + A_1(\text{LO}) + E_{2H}$ <sup>196</sup>. One ukazuju na postojanje druge faze ili faza u sistemu u kombinaciji sa nečistoćama koje su tokom hidrotermalnog procesiranja unete u sistem, i mogu se pripisati defektima rešetke i velikom broju nepravilno raspoređenih kristalnih ravni među ZnO česticama.

Trake koje nisu karakteristične za vurcitnu kristalnu strukturu i za koje se može pretpostaviti da potiču od molekula PVP su: vibracija simetričnog rasejanja koja se nalazi na talasnom broju  $758 \text{ cm}^{-1}$  i koja potiče od vibracija veza C–N u molekulu PVP, veoma intenzivna traka na  $934 \text{ cm}^{-1}$  koja potiče od vibracija prstena u molekulu PVP, asimetrična vibracija na  $1228 \text{ cm}^{-1}$  potiče od vibracija veza C–N, savijajuća vibracija na  $1421 \text{ cm}^{-1}$ ,

potiče od vibracija veza C–H, istežuća vibracija na  $1663\text{ cm}^{-1}$ , potiče od vibracija veza C–O i istežuća vibracija na  $2928\text{ cm}^{-1}$  koja potiče od vibracija veza C–H<sup>197</sup>.

Traka koja se nalazi na talasnom broju  $3006\text{ cm}^{-1}$  potiče od vibracija Zn i OH veze. Trake koje se nalaze na 154, 277, 516, između 620 i 680  $\text{cm}^{-1}$  nisu karakteristične za vurcitu kristalnu strukturu ZnO i koje potiču od defekata u kristalnoj strukturi molekula ZnO.



Slika 4.19. Ramanski spektri hidrotermalno procesiranih prahova ZnO.

Tabela 4.2. Položaj (talasni broj) i poreklo ramanskih traka u spektrima mikro i nano-čestica ZnO.

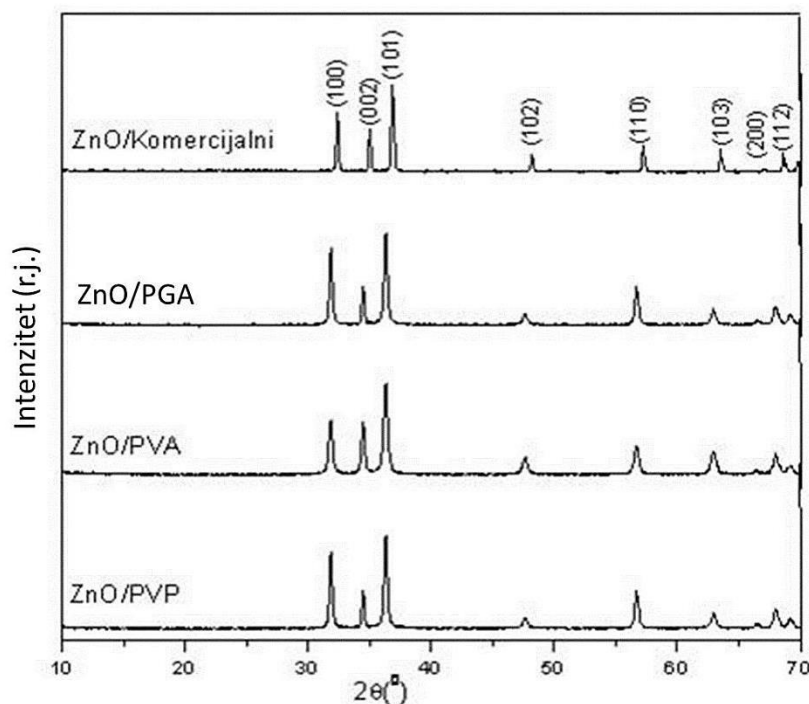
Oznaka		raman-sko pomeranje (cm <sup>-1</sup> )									
ZnO	PVP	Defekti	ZnO-8	ZnO-9	ZnO-10	ZnO-11	ZnO-12	ZnO13			
E <sub>2L</sub>		✓	108	102	102	101	101	101			
2E <sub>2L</sub>			154	218	210	208	208	201			
E <sub>2H</sub> , E <sub>2L</sub>		✓	277	330	334	334	334	332			
A <sub>1</sub> (TO)		✓	328	384	382	409	440	440			
E <sub>2H</sub>			384	417	440	440	440	440			
		Si	440	440	440	440	440	440			
		A <sub>1</sub> (LO) + E <sub>1</sub>	516	555	544, 584	550, 580	540, 584	540, 582			
		(LO)	556	664	662	662	661	662			
		✓	623, 678								
	C-N istezanje	✓	775								
			847			846					
2LO		✓	932	928	928						
A1 (2LO)			1093	1089	1088	1093	1091	1090			
			1150	1150	1150	1150	1151	1150			
A <sub>1</sub> (TO)+A <sub>1</sub> (LO)+E <sub>2H</sub>			1254	1253	1150	1150	1151	1150			
			1345	1347	1150	1150	1151	1150			
	C-H savijanje		1432	1428	1150	1150	1151	1150			
	C=O istezanje		1627	1620	2851, 2938	2934	2873, 2934	2868, 2934			
	C-H istezanje	Zn-OH	2946	2938							
			3002	3002							

## 4.2. Karakterizacija prahova cink oksida hidrotermalno procesiranih u prisustvu različitih površinski aktivnih reagenasa

U ovom poglavlju ispitivan je uticaj prisustva različitih vrsta površinski aktivnih reagenasa tokom procesa sinteze na morfologiju i dimenzije čestica cink oksida. U cilju karakterizacije sintetisanih prahova korišćene su sledeće metode: XRD metoda primenjena je u cilju određivanja faznog sastava i veličina kristalita svih sintetisanih prahova ZnO; morfologija i veličina čestica ZnO ispitana je primenom FE SEM metode, specifična površina prahova izmerena je primenom BET metode dok je antibakterijska aktivnost prahova ZnO ispitana metodom brojanja kolonija ćelija bakterijskih vrsta.

### 4.2.1. Metoda rendgenske difrakcije (XRD)

Na *Slici 4.20.* prikazani su difraktogrami prahova ZnO pripremljenih procesom hidrotermalne sinteze u prisustvu različitih površinski aktivnih reagenasa. Oznakom ZnO/PVP predstavljen je difraktogram praha ZnO sintetisanog u prisustvu molekula PVP. Sve refleksije na prikazanom difraktogramu su indeksirane kao heksagonalni vurcitni ZnO. Dobijeni rezultati su u potpunosti sa podacima za ZnO iz kristalografske baze JCPDS 36-145. Difraktogrami prahova ZnO sintetisanih u prisustvu PVA i PGA kao stabilizujućih reagenasa, redom, obeleženi su oznakama ZnO/PVA i ZnO/PGA. Na prikazanim difraktogramima može se uočiti da je u oba pomenuta slučaja došlo do formiranja čiste, heksagonalne, kristalne strukture ZnO. Na *Slici 4.20.* oznakom ZnO/Komercijalni, predstavljen je difraktogram komercijalnog praha ZnO (ZnO 99 %, *Sigma-Aldrich, Nemačka*).



**Slika 4.20.** Difraktogrami prahova ZnO dobijenih hidrotermalnim procesiranjem u prisustvu različitih površinski aktivnih reagenasa.

Analizirajući dobijene rezultate XRD analize može se uočiti da nezavisno od veličine čestica i njihovih oblika (FE SEM), svi sintetisani prahovi ZnO, imaju veoma slične difraktograme. Analizom položaja refleksija u snimljenim difraktogramima nije uočeno prisustvo refleksija za koje bi se moglo potvrditi da potiču od nečistoća prisutnih u finalnom reakcionom proizvodu. Ova činjenica ukazuje da svi sintetisani uzorci ZnO predstavljaju čiste, kristalne prahove, heksagonalne simetrije, vurtitnog tipa, nezavisno od vrste stabilizujućeg reagensa koji je korišćen tokom procesa sinteze.

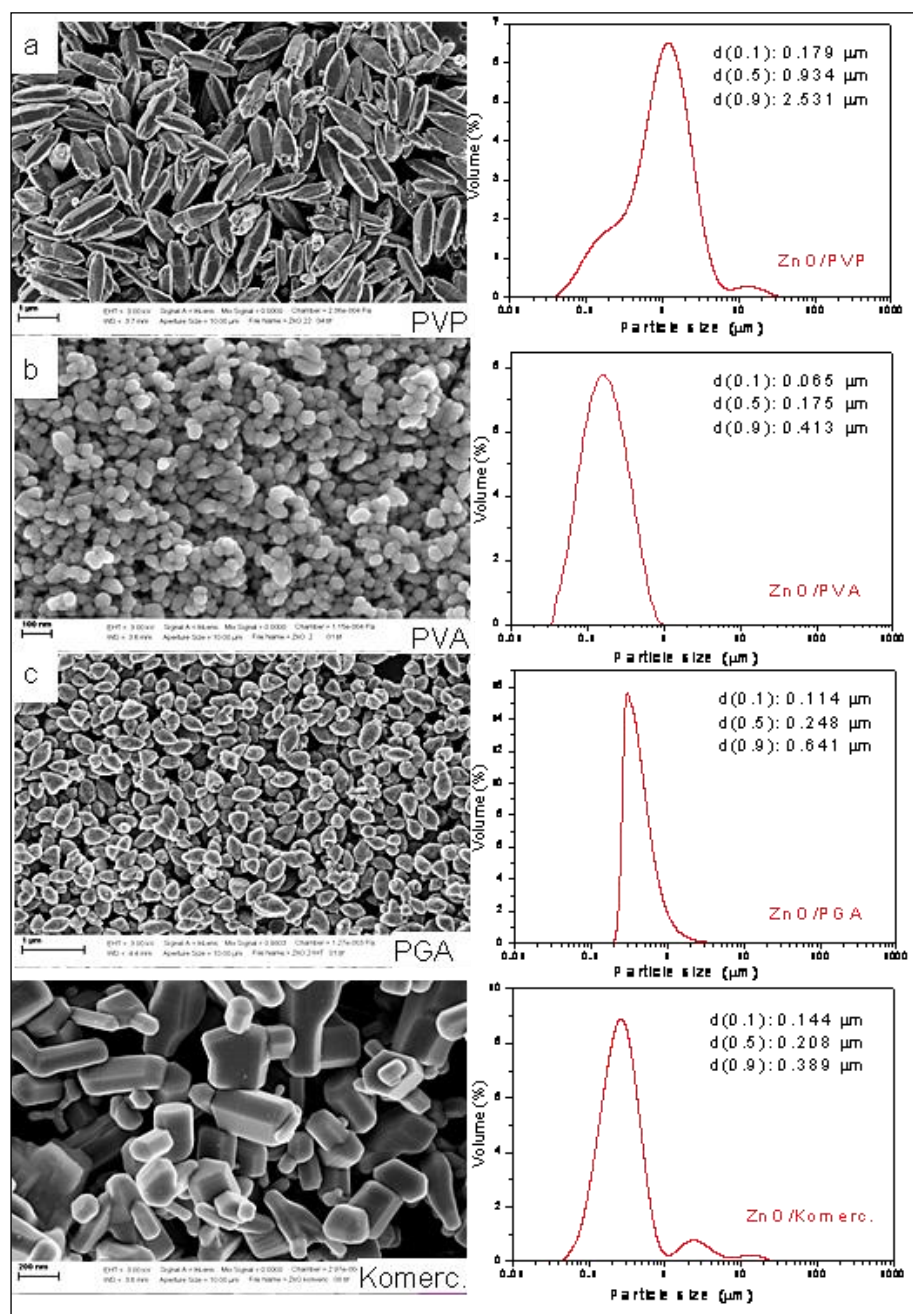
Detaljnijom analizom snimljenih difraktograma uočeno je da se menjaju relativni intenziteti pojedinih refleksija. Takođe, uočeno je da se menja odnos intenziteta refleksija [100]:[002]:[101] što je pripisano razlikama u preferentnom rastu duž određenih kristalografskih ravni u pojedinačnom kristalu, različitih uzoraka ZnO.

#### 4.2.2. Skanirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM) i difrakcija laserske svetlosti na česticama (PSA)

Analiza morfologije i određivanje raspodele veličina čestica ZnO sintetisanih hidrotermalnim postupkom, kao i komercijalnog praha ZnO, vršene su primenom skanirajuće elektronske mikroskopije i metode difrakcije laserske svetlost na česticama uzoraka (PSA). Dobijeni rezultati prikazani su na *Slici 4.21*. Na *Slici 4.21.(a)*, predstavljena je morfologija praha ZnO sintetisanog u prisustvu molekula PVP kao stabilizujućeg reagensa. Sa prikazane slike može se uočiti da je uzorak ZnO/PVP sačinjen od čestica oblika šestostranih prizmatičnih štapića na čijim se krajevima nalaze piramidalni vrhovi koji nisu u potpunosti formirani. Prosečna dužina ovih čestica iznosi  $\sim 1 \mu\text{m}$ , dok njihov prosečni dijametar iznosi  $\sim 100 \text{ nm}$ . Na *Slici 4.21.(b)* predstavljena je morfologija praha ZnO/PVA koji je sintetisan u prisustvu molekula PVA kao stabilizujućeg reagenasa. Veličina i oblik ovih čestica se veoma razlikuju od čestica uzorka ZnO/PVP. Ove rezultate moguće je objasniti različitim fizičko-hemijskim svojstvima jedinjenja PVP i PVA<sup>198-201</sup>, kao i načina na koji se njihovi molekuli vezuju za primarnu česticu ZnO. Na ovaj način moguće je direktno uticati na brzinu rasta duž određenih kristalografskih pravaca, a samim tim i na konačni oblik čestice ZnO. Kao što se sa *Slike 4.21.(b)* može videti, sve čestice ZnO su sferičnog, uniformnog oblika, veoma dobro dispergovane, bez uočljive aglomeracije, uske raspodele veličina. Srednja vrednost dijametara čestica iznosi  $\sim 30 \text{ nm}$ . Na *Slici 4.21.(c)* predstavljen je uzorak ZnO/PGA koji se sastoji od čestica elipsoidnih oblika, prosečne dužine 500–600 nm i prosečnog dijametara  $\sim 100 \text{ nm}$ . I u ovom slučaju može se uočiti velika uniformnost u obliku i dimenzijama čestica ZnO, kao i da među primarnim česticama ZnO nije prisutna pojava grupisanja u aglomerate. FE SEM fotografija komercijalnog praha ZnO predstavljen je na *Slici 4.21.(d)*. Sa slike se može uočiti da se komercijalni prah ZnO sastoji od čestica različitih, pravilnih i nepravilnih, prizmatičnih oblika, dimenzija od 100 do 400 nm, široke raspodele veličina.

Pripremljene disperzije su snimane u posebnoj jedinici uređaja *Mastersizer 2000* u kojoj se vrši snimanje tečnih disperzanata, nakon čega su dobijene krive raspodele veličina čestica prahova ZnO, rezultati su predstavljeni sa desne strane *Slike 4.21*.





**Slika 4.21.** FE SEM fotografije hidrotermalno procesiranih prahova ZnO (a) ZnO/PVP; (b) ZnO/PVA; (c) ZnO/PGA i (d) ZnO/Komerc. Desno su prikazane odgovarajuće raspodele veličina čestica ZnO izražene po zapremini<sup>152</sup>.

Na osnovu rezultata raspodele veličina čestica, prikazanih po zapremini, koji su predstavljeni u *Tabeli 4.3.*, za uzorak ZnO/PVP (*Slika 4.21.(a)*), 10 % čestica ( $d_{10}$ ) imaju dijemetre manje od 0,179  $\mu\text{m}$ , 50 % čestica ( $d_{50}$ ) su veličine približno 0,934  $\mu\text{m}$ , dok 90 %

( $d_{90}$ ) čestica ima dimenzije manje od 2,531  $\mu\text{m}$ . Rezultati raspodele veličina čestica praha ZnO/PVA nisu u potpunom slaganju sa dimenzijama čestica istog uzorka koje se mogu videti na snimcima skanirajuće elektronske mikroskopije.

Na osnovu *Slike 4.21.(b)* može se uočiti da je uzorak ZnO/PVA izgrađen od čestica sferičnog oblika, dijametara  $\sim 30$  nm, visoke uniformnosti, koje su fino dispergovane. Međutim, rezultati raspodele veličina čestica istog uzorka izgledaju značajno drugačije. Naime, rezultati pokazuju da 10 % čestica ima dijametre manje od 0,065  $\mu\text{m}$ , 50 % čestica su reda veličine približno 0,175  $\mu\text{m}$ , dok 90 % čestica ima dijametre manje od 0,413  $\mu\text{m}$ . Ovo neslaganje u rezultatima dve pomenute metode posledica je različitih principa na kojima se one zasnivaju. Naime, FE SEM analiza predstavlja statičku metodu koja se zasniva na posmatranju suvog praha ZnO/PVA na odgovarajućem nosaču instrumenta, dok metoda određivanja raspodele veličina čestica predstavlja dinamičku metodu u kojoj se ispituju disperzije prahova u izabranom medijumu (nosaču). Imajući u vidu činjenicu da submikrometarske i nanometarske čestice ZnO/PVA pokazuju tendenciju formiranja aglomerata, na ovaj način mogu se objasniti razlike u rezultatima raspodele veličina čestica i rezultata skanirajuće elektronske mikroskopije. Na osnovu rezultata raspodele veličina za uzorak ZnO/PGA (*Slika 4.21.(c)*), 10 % čestica je dimenzija manjih od 0,114  $\mu\text{m}$ , 50 % čestica je reda veličine približno 0,248  $\mu\text{m}$ , dok 90 % čestica predstavljaju one čestice čije dimenzije ne prelaze 0,641  $\mu\text{m}$ . Komercijalni prah ZnO, (*Slika 4.21.(d)*), sadrži 10 % čestica koje su manje od 0,144  $\mu\text{m}$ , 50 % čestica reda veličine 0,208  $\mu\text{m}$  dok 90 % čestica ima dimenzije manje od 0,308  $\mu\text{m}$ . Ovi rezultati su u potpunom slaganju sa rezultatima skanirajuće elektronske mikroskopije.

Specifična površina sintetisanih prahova ZnO određena je primenom BET metode. Dobijeni rezultati prikazani su u *Tabeli 4.3*.

**Tabela 4.3.** Raspodele veličina čestica po zapremini i izmerene vrednosti specifičnih površina prahova ZnO sintetisanih u prisustvu različitih površinski aktivnih reagenasa.

Uzorak	Raspodela veličina čestica			Specifična površina (SSA, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
	d <sub>0,1</sub> (μm)	d <sub>0,5</sub> (μm)	d <sub>0,9</sub> (μm)	
<b>ZnO/PVP</b>	0,179	0,934	2,531	<b>21,74</b>
<b>ZnO/PVA</b>	0,065	0,175	0,413	<b>25,70</b>
<b>ZnO/PGA</b>	0,114	0,248	0,641	<b>9,78</b>
<b>ZnO/Komerc.</b>	0,144	0,208	0,308	<b>4,47</b>

#### 4.2.3. Ispitivanje antibakterijske aktivnosti

U ovom delu rada, biće predstavljeni rezultati ispitivanja antibakterijske aktivnosti čestica ZnO dobijenih postupkom hidrotermalnog procesiranja u prisustvu različitih površinski aktivnih reagenasa, u zavisnosti od njihove veličine sa posebnim osvrtom na morfologiju čestica. Antibakterijska aktivnost prahova ZnO testirana je na dve bakterijske ćelijske linije: *Escherichia coli* ATCC 25923 (pripada grupi gram-negativnih bakterija) i *Staphylococcus aureus* ATCC 25922 (pripada grupi gram-pozitivnih bakterija). Visok procenat redukcije broja živih ćelija ispitivanih bakterija, nakon izlaganja dejstvu čestica ZnO, može biti od izuzetnog značaja naročito u prehrambenoj industriji u procesu pakovanja hrane ili za razvijanje novih tehnologija u procesu prečišćavanja pijaće vode.

#### 5.2.4. Rezultati antibakterijske aktivnosti prahova cink oksida

Izabrane bakterijske kulture tretirane su disperzijama hidrotermalno procesiranih prahova ZnO tj. česticama različitih dimenzija i morfologija. Koncentracije vodenih disperzija ZnO varirane su u opsegu od 1 do 5 mM, dok je period njihovog delovanja na ćelije bakterija iznosio 30 s, 5 min i 10 min. Na osnovu rezultata antibakterijske aktivnosti čestica ZnO može se zaključiti da je bakteriostatski efekat ispitivanih disperzija na ćelije *E. coli* relativno visok i u slučaju najnižih ispitivanih koncentracija (1 mM) i nakon veoma kratkog perioda vremena. Naime, posle 30 s kontakta sa disperzijom komercijalnog praha ZnO, procenat redukcije broja živih ćelija *E. coli*, *R*, iznosio je 45 %. Kada se uzmu u obzir sve izračunate vrednosti procenta redukcije broja živih ćelija nakon izlaganja delovanju disperzija prahova ZnO (za istu koncentraciju, 1 mM i identično vreme delovanja 30 s)

najniži procenat redukcije pokazao je uzorak ZnO/PVA tj. submikronske čestice elipsoidnog oblika. Nanosferne čestice ZnO, tj. uzorak ZnO/PVA, pokazao se kao najefikasniji u redukciji broja živih ćelija *E. coli*. Procenat redukcije *R*, za ovaj uzorak iznosio je 72 % nakon 30 s delovanja.

Produživanjem vremena delovanja disperzija ZnO sa 30 s na 10 min, za istu ispitivanu koncentraciju od 1 mM, redukcija broja živih ćelija *E. coli* porasla je na 72 % za komercijalni prah ZnO; 76 % za uzorak ZnO/PVA; dok je i dalje najviša vrednost procenta redukcije *R*, zabeležena nakon tretiranja bakterija *E. coli* disperzijom nanosfernih čestica uzorka ZnO/PVA, 84 %.

Povećanjem koncentracije disperzija čestica ZnO sa 1 mM na 5 mM, nakon 30 s delovanja, disperzija komercijalnog praha ZnO pokazala je najniži procenat redukcije broja živih ćelija, svega 75 %. Analizirajući samo rezultate sintetisanih prahova ZnO, najniži procenat redukcije broja živih ćelija dobijen je nakon njihovog izlaganja delovanju disperzije praha ZnO/PVA, 79 %, dok je najveći procenat redukcije pokazao uzorak ZnO/PVA, 86 %.

Produživanjem vremena delovanja disperzija ZnO na ćelije *E. coli* sa 30 s na 10 min, pri istoj koncentraciji od 5 mM, komercijalni prah ZnO još jednom je pokazao najniži procenat redukcije, 86 %. Među sintetisanim prahovima ZnO, uzorci ZnO/PVP i ZnO/PVA pokazali su najniži i ujedno gotovo identičan procenat redukcije broja ćelija *E. coli*, 90 %. Konačno, najbolja antibakterijska svojstva tj. najveći procenat redukcije broja živih ćelija, 94 % pokazao je prah ZnO/PVA izgrađen od nanosfernih čestica.

Dalje povećanje koncentracije disperzija prahova ZnO na 10 mM i produžavanje vremena delovanja na ispitivane bakterijske kulture (15 i 30 min) dovelo je do potpune inhibicije rasta živih ćelija *E. coli*. Uočeno je, međutim, da za razliku od hidrotermalno procesiranih prahova, u slučaju tretiranja komercijalnim prahom ZnO, nema potpune inhibicije rasta ćelija *E. coli*. Određeni broj živih ćelija može se uočiti i nakon delovanja disperzije koncentracije 10 mM i vremena delovanja od 30 min<sup>152</sup>.

Dobijeni rezultati koji potvrđuju značajnu redukciju broja živih ćelija bakterijske vrste *E. coli* nakon izlaganja i delovanja disperzija različitih čestica ZnO prikazani su u *Tabeli 4.4*.

**Tabela 4.4.** Rezultati antibakterijske aktivnosti čestica ZnO različitih dimenzija i morfologija na ćelijskoj liniji *E. coli* ATCC 25923. (*Number-N/N<sub>0</sub>*-broj živih ćelija, *R*-procenat redukcije broja živih ćelija *E. coli*.)

<i>E. coli</i>	Uzorak									
	C(mM)	Control (Number)	ZnO/PVA		ZnO/PGA		ZnO/PVP		ZnO/Komerc.	
			Number · 10 <sup>6</sup>	R (%)	Number · 10 <sup>6</sup>	R (%)	Number · 10 <sup>6</sup>	R (%)	Number · 10 <sup>6</sup>	R (%)
30 s	1	8.95·10 <sup>6</sup>	2.46 ± 0.09	72±1	4.22 ± 0.04	53±1	3.87 ± 0.03	57±1	4.94 ± 0.03	45±3
	2		2.18 ± 0.02	75±2	3.86 ± 0.04	57±1	2.54 ± 0.03	72±1	4.60 ± 0.03	49±1
	3		1.86 ± 0.03	79±1	2.67 ± 0.02	70±1	2.13 ± 0.03	76±1	3.82 ± 0.03	57±1
	4		1.55 ± 0.02	83±2	2.11 ± 0.05	76±2	1.92 ± 0.03	78±2	2.96 ± 0.05	67±2
	5		1.22 ± 0.02	86±2	1.85 ± 0.02	79±1	1.28 ± 0.02	86±2	2.23 ± 0.02	75±1
5 min	1	8.95·10 <sup>6</sup>	1.99 ± 0.02	78±1	3.34 ± 0.01	63±1	2.55 ± 0.05	72±1	3.74 ± 0.03	58±1
	2		1.87 ± 0.02	79±1	2.75 ± 0.04	69±1	2.02 ± 0.03	77±2	3.17 ± 0.02	64±1
	3		1.64 ± 0.03	82±2	2.20 ± 0.03	75±1	1.88 ± 0.03	79±2	2.98 ± 0.02	67±1
	4		1.07 ± 0.03	88±3	1.86 ± 0.03	79±2	1.76 ± 0.03	80±2	2.65 ± 0.02	70±1
	5		0.845 ± 0.003	90±1	1.13 ± 0.02	87±3	1.00 ± 0.06	89±2	2.13 ± 0.03	76±2
10 min	1	8.95·10 <sup>6</sup>	1.42 ± 0.03	84±2	2.13 ± 0.03	76±1	2.00 ± 0.02	78±1	2.51 ± 0.03	72±1
	2		1.31 ± 0.05	85±3	1.98 ± 0.03	78±2	1.64 ± 0.01	82±1	1.98 ± 0.03	78±2
	3		1.22 ± 0.02	86±2	1.50 ± 0.02	83±1	1.34 ± 0.03	85±2	1.65 ± 0.02	82±2
	4		0.7 ± 0.006	92±1	1.27 ± 0.03	86±3	1.28 ± 0.01	86±1	1.33 ± 0.02	85±3
	5		0.544 ± 0.004	94±1	0.904 ± 0.004	90±1	0.821 ± 0.004	89±1	1.22 ± 0.03	86±2

Ispitivanjem antibakterijske aktivnosti hidrotermalno procesiranih prahova ZnO i komercijalnog praha ZnO na bakterijskoj ćelijskoj liniji *S. aureus* 25922, istom metodom, dobijeni su rezultati (prikazani u *Tabeli 4.5.*) čije su vrednosti bliske vrednostima antibakterijske aktivnosti dobijenih u slučaju *E. coli*. Disperzije čestica ZnO sintetisanih hidrotermalnim postupkom, napravljene su u istim molarnim koncentracijama (1–5 mM) kao i u prethodno opisanoj seriji eksperimenata. Vremena tokom kojih je disperzijama čestica ZnO delovano na ćelije bakterijske linije *S. aureus* iznosila su 30 s, 5 i 10 min.

U slučaju disperzija najniže koncentracije (1 mM) i najkraćeg vremena kojim su tretirane ćelije *S. aureus* (30 s), čestice komercijalnog praha ZnO pokazale su najniži procenat redukcije broja živih ćelija, 56 %. Među sintetisanim prahovima ZnO, disperzija nanosfernih čestica uzorka ZnO/PVA pokazala je najnižu vrednost procenta redukcije R, 62 %; dok je najveća vrednost procenta redukcije, 73 %, uočena nakon delovanja disperzije čestica ZnO/PVP izgrađene od mikrometarskih heksagonalnih štapića. Produživanjem vremena delovanja disperzija ZnO na ćelije bakterija *S. aureus* sa 5 na 10 min, procenat redukcije broja živih ćelija za komercijalni prah ZnO porastao je na 71 %. U slučaju sintetisanih prahova ZnO, najniža antibakterijska aktivnost zabeležena je u slučaju disperzije ZnO/PGA izgrađene od elipsoidnih submikrometarskih čestica, 75 %. Disperzije uzoraka ZnO/PVP i ZnO/PVA pokazale su najviše i ujedno veoma bliske vrednosti procenta redukcije broja živih ćelija *S. aureus*, 88 %.

Povećanjem koncentracije sa 1 na 5 mM, pri identičnom vremenu tokom kog su čestice ZnO delovale na ćelije bakterija, 30 s, komercijalni prah ZnO je pokazao najnižu antibakterijsku aktivnost,  $R=78$  %. Među sintetisanim prahovima ZnO disperzija elipsoidnih čestica ZnO/PGA pokazala je najnižu antibakterijsku aktivnost, 80 %, dok je najveću vrednost procenta redukcije ćelija *S. aureus*, pokazao uzorak izgrađen od nanosfernih čestica ZnO/PVA, 98 %. Konačno, nakon 10 min delovanja 5 mM koncentracije disperzija ZnO na ćelije *S. aureus* komercijalni prah je još jednom potvrdio najnižu antibakterijsku aktivnost,  $R, 85$  %. U slučaju sintetisanih prahova ZnO najnižu vrednost procenta redukcije pokazala je disperzija ZnO/PGA, 86 %, dok je najviša antibakterijska aktivnost uočena delovanjem disperzije uzorka ZnO/PVA nano-sfernih čestica i njena vrednost  $R$  iznosila je 98 %<sup>152</sup>.

**Tabela 4.5.** Rezultati antibakterijske aktivnosti čestica ZnO različitih dimenzija i morfologija na ćelijskoj liniji *S. aureus* ATCC 25922. (*Number-N/N<sub>0</sub>*-broj živih ćelija, *R*-procenat redukcije broja živih ćelija *S. aureus*.)

<i>S. aureus</i>	Uzorak									
	C(mM)	Control (Number)	ZnO/PVA		ZnO/PGA		ZnO/PVP		ZnO/Komerc.	
			Number · 10 <sup>6</sup>	R (%)	Number · 10 <sup>6</sup>	R (%)	Number · 10 <sup>6</sup>	R (%)	Number · 10 <sup>6</sup>	R (%)
30 s	1	6.90·10 <sup>6</sup>	2.60 ± 0.02	62±1	2.27 ± 0.03	67±1	1.84 ± 0.02	73±1	3.04 ± 0.02	56±1
	2		1.86 ± 0.01	73±1	1.91 ± 0.02	72±1	1.48 ± 0.03	78±2	3.00 ± 0.03	57±1
	3		1.33 ± 0.02	81±1	1.89 ± 0.03	73±2	1.30 ± 0.02	81±2	2.75 ± 0.03	60±1
	4		1.14 ± 0.02	83±2	1.85 ± 0.02	73±1	1.19 ± 0.02	83±2	2.29 ± 0.03	67±1
	5		1.70 ± 0.02	98±2	1.35 ± 0.03	80±2	0.828 ± 0.002	88±1	1.53 ± 0.02	78±1
5 min	1	6.90·10 <sup>6</sup>	2.04 ± 0.03	70±2	1.98 ± 0.02	71±1	0.976 ± 0.002	86±1	2.53 ± 0.02	63±1
	2		1.22 ± 0.02	82±2	1.81 ± 0.02	74±1	0.952 ± 0.002	86±1	2.48 ± 0.04	64±2
	3		1.15 ± 0.02	83±2	1.51 ± 0.03	78±2	0.936 ± 0.003	86±1	2.00 ± 0.02	71±2
	4		0.880 ± 0.005	87±4	1.37 ± 0.02	80±1	0.928 ± 0.003	87±1	1.46 ± 0.03	79±1
	5		0.118 ± 0.004	98±2	1.10 ± 0.02	84±2	0.776 ± 0.003	89±1	1.22 ± 0.01	82±2
10 min	1	6.90·10 <sup>6</sup>	0.808 ± 0.002	88±1	1.73 ± 0.03	75±2	0.800 ± 0.002	87±1	1.97 ± 0.03	71±1
	2		0.670 ± 0.002	90±2	1.58 ± 0.02	77±2	0.736 ± 0.004	89±1	1.61 ± 0.02	77±1
	3		0.520 ± 0.001	92±1	1.37 ± 0.02	80±2	0.624 ± 0.002	91±1	1.50 ± 0.04	78±2
	4		0.376 ± 0.003	94±1	1.22 ± 0.03	82±2	0.456 ± 0.003	93±1	1.14 ± 0.03	83±2
	5		0.106 ± 0.001	98±1	0.982 ± 0.003	86±1	0.224 ± 0.003	97±2	1.04 ± 0.03	85±3

Dobijeni rezultati antibakterijske aktivnosti čestica ZnO različitih dimenzija i morfologija koji su analizirani u prethodno opisanom delu (*Tabele 4.4. i 4.5.*) mogu se uporediti sa publikovanim rezultatima (*Tabela 4.6.*). Na osnovu iznetih činjenica može se sa velikom pouzdanosti tvrditi da su dobijeni rezultati u saglasnosti sa rezultatima drugih istraživačkih grupa dobijenih izučavanjem antibakterijske aktivnosti prahova ZnO.

**Tabela 4.6.** Usporedna analiza postojećih rezultata antibakterijske aktivnosti prahova ZnO.

Veličina čestica	Morfologija	R(%) - redukcija broja živih ćelija		Autori	Ref.
		<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>		
l (800 nm) d (55-70 nm)	nanoštapići	100	—	<i>K. H. Tam et al.</i>	202
l >1 μm d ≈150 nm	nanožice	83,3	—	<i>X. Wang et al.</i>	187
d (300 nm)	submikronske čestice	100	88	<i>G. Applerot et al.</i>	145
d (8 nm) d (< 1 μm)	nanočestice	—	95 50	<i>N. Jones et al.</i>	203
HAP l (~100 nm) ZnO d (~30nm)	nanoštapići HAP/ZnO	99,45	95,65	<i>G. Zhou et al.</i>	204
d (25-40) nm	nanosfere	93	63	<i>M. Banoee et al.</i>	205



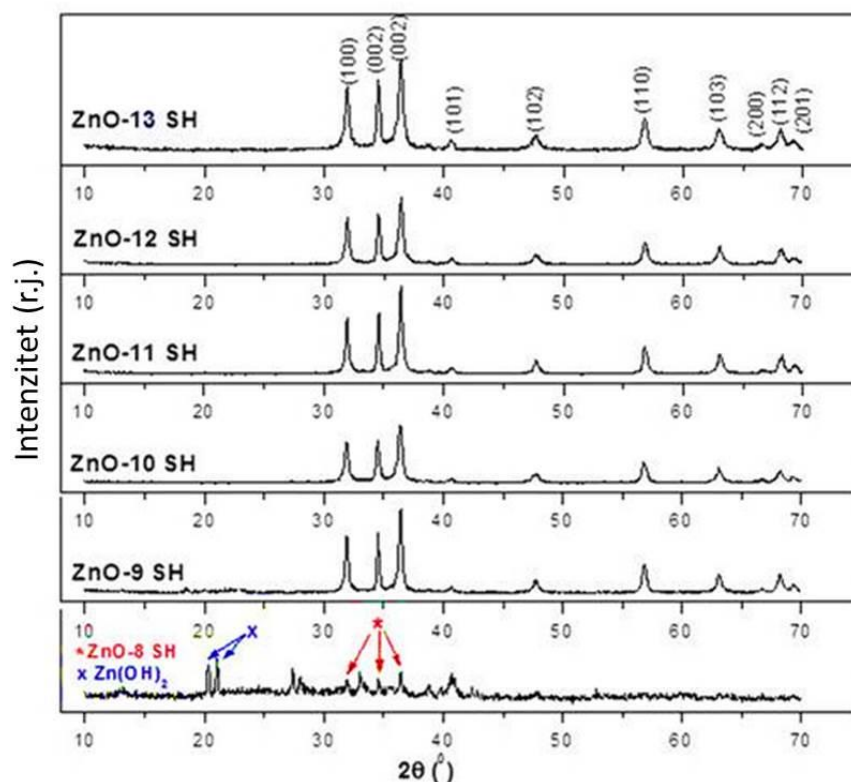
### 4.3. Karakterizacija sonohemijski procesiranih prahova cink oksida

U cilju karakterizacije sonohemijski sintetisanih prahova ZnO korišćene su sledeće metode: XRD metoda primenjena je u cilju određivanja faznog sastava i veličina kristalita svih sintetisanih prahova ZnO; morfologija i veličina čestica ZnO ispitana je primenom FE SEM metode; u cilju kvalitativne analize prahova primenjena je metoda IC spektroskopije; stepen čistoće sintetisanih prahova ZnO utvrđen je metodom induktivno spregnute plazme (ICP analiza), dok su optička svojstva ZnO prahova ispitivana UV –Vis DRS metodom.

#### 4.3.1. Metoda rendgenske difrakcije (XRD)

Kao i u slučaju prahova ZnO sintetisanih postupkom hidrotermalnog procesiranja (poglavlje 4.1.1.), metodom difrakcije X-zraka na prahu izvršena je identifikacija faza tj. kvalitativna analiza prahova ZnO sintetisanih sonohemijskim postupkom. Snimljeni difraktogrami predstavljeni su na *Slici 4.22*.

Rezultati XRD analize potvrdili su da uzorak ZnO-8 SH ne predstavlja u potpunosti čist, monofazni prah ZnO, već da su u tom sistemu prisutne i druge faze. Analizom položaja refleksija na snimljenom difraktogramu za koje se pouzdano može potvrditi da ne potiču od ZnO, utvrđeno je da potiču od jedinjenja koje je identifikovano kao cink hidroksid, Zn(OH)<sub>2</sub>. Pretpostavlja se da ovo jedinjenje nastaje kao intermedijer tokom procesa sinteze ZnO, tj. da hemijska reakcija sinteze ZnO nije završena do kraja, najverovatnije usled granično niske pH vrednosti u reakcionom sistemu (pH 8) pri kojoj je moguće formiranje molekula ZnO u kombinaciji sa kratkim vremenom trajanja postupka procesiranja (1 h). U svim ostalim analiziranim slučajevima, na osnovu snimljenih difraktograma potvrđeno je da su u procesu sonohemijske sinteze pri pH vrednostima reakcione smeše većim od 8 sintetisani čisti, kristalni, monofazni prahovi ZnO, heksagonalne simetrije, vurcitnog tipa. Na snimljenim difraktogramima ovih prahova nisu uočene refleksije za koje se može utvrditi da potiču od intermedijera ili drugih jedinjenja tj. nečistoća. Identifikacija kristalnih faza u prahovima ZnO sintetisanih ultrazvučnim procesiranjem izvršena je upoređivanjem položaja snimljenih refleksija sa podacima objavljenim u kristalografskoj bazi JCPDS.



**Slika 4.22.** Difraktogrami prahova ZnO sintetisanih sonohemijskim procesiranjem.

Na osnovu rezultata dobijenih XRD analizom izračunati su parametri rešetke jedinične ćelije i veličina kristalita ( $D$ ) duž kristalografskih pravaca  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 0]$  i  $[0\ 0\ 2]$  svih uzoraka. Parametri jedinične ćelije su izračunati primenom softverskog paketa LSUCRI, dok je srednja veličina kristalita ( $D$ ) izračunata primenom Šererove jednačine<sup>184</sup>.

Utvrđeno je da izračunate veličine kristalita prahova ZnO sintetisanih ultrazvučnim procesiranjem imaju veoma slične vrednosti i da se one kreću u intervalu od 32 do 35 nm duž  $a$ -pravca i  $\sim 52$  nm duž  $c$ -pravca. Veličine kristalita ZnO određene na osnovu snimljenih difraktograma veoma su sličnih vrednosti i kreću se u intervalu od 20 do 30 nm, *Tabela 4.7*. Uočeno je da će se formirani kristaliti u zavisnosti od pH vrednosti reakcionog sistema tokom sonohemijskog procesiranja organizovati u čestice različitih dimenzija; od par stotina nanometara (submikronske elipsoidne forme) pri pH 9, do tridesetak nanometara (nano-sfere) pri pH 13, *Slike 4.23.–4.34*.

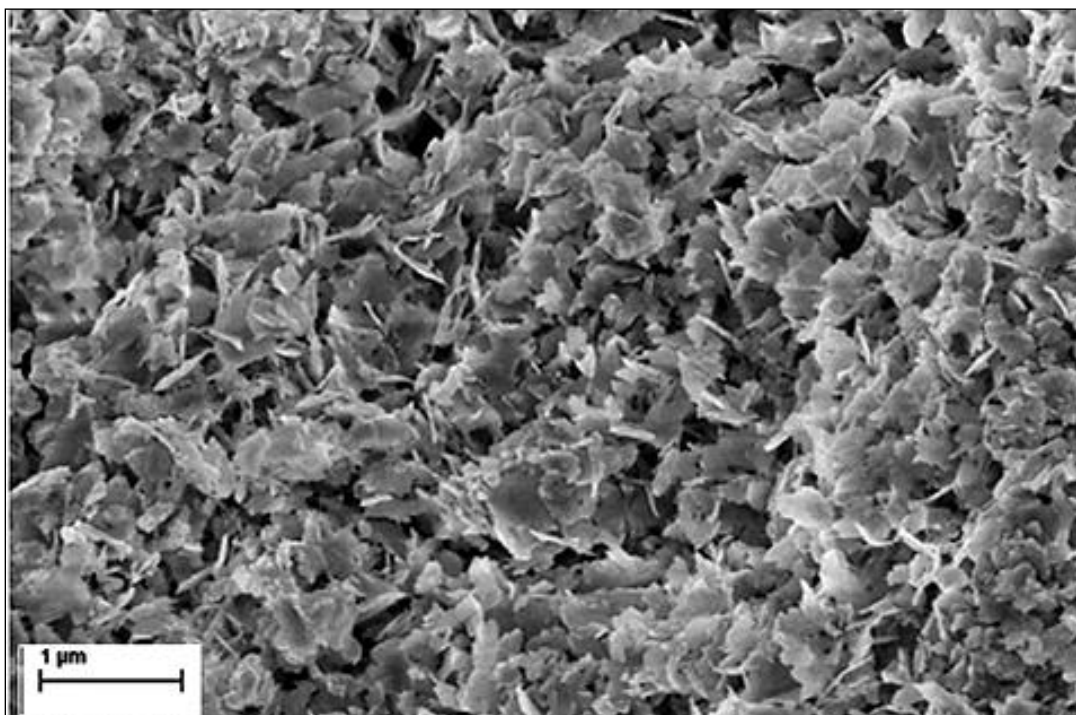
**Tabela 4.7.** Uslovi sinteze i karakteristike sonohemijski procesiranih prahova ZnO.

Uzorak	Jonski molarni odnos		Konc. PVP, [M]	Veličina kristalita D, [nm]			Parametri jedinične ćelije, [Å]	Morfologija čestica (FE SEM)	Veličina čestica l-dužina, d-dijametar [nm]
	[Zn <sup>2+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]		[100]	[010]	[002]			
ZnO-9 SH	1	2	2·10 <sup>-6</sup>	27,4	20,9	21,7	a=b=3.2412; c=5.1943	Elipsoidna-submikronska	l= 500; d= 100-150
ZnO-10 SH		3		26,5	20,8	22,2	a=b=3.2460; c=5.2027	Elipsoidna-submikronska	l= 200; d= 100-150
ZnO-11 SH		3.5		21,8	17,8	19,2	a=b=3.2470; c=5.2041	Sferna (aglomeracija)	d= 200
ZnO-12 SH		4		20,6	17,0	17,9	a=b=3.2501; c=5.1113	Nano-sfere	d= 100
ZnO-13 SH		5		14,3	16,8	17,3	a=b=3.2426; c=5.1990	Nano-sfere	d= 30

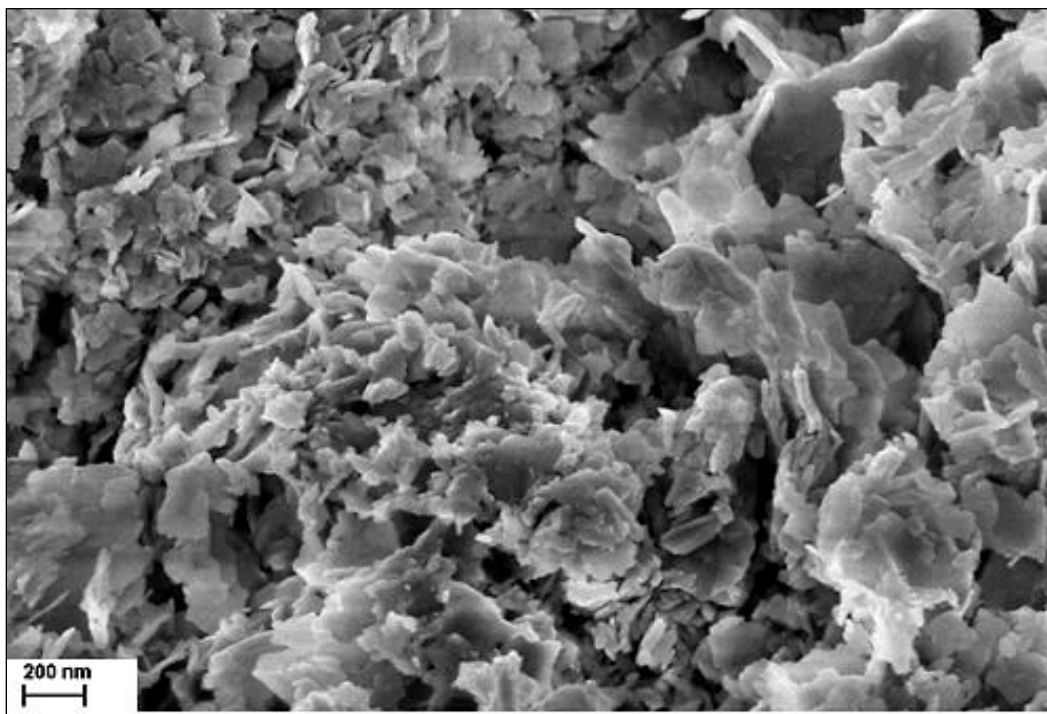
#### 4.3.2. Skanirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM)

U cilju ispitivanja uticaja parametara sinteze tj. snage primenjenog ultrazvučnog polja 560 W i pH vrednosti polazne reakcione smeše (tj. jonskog molarnog odnosa  $[Zn^{2+}]/[OH^-]$  u reakcionom sistemu) na morfologiju i veličinu čestica prahova ZnO sintetisanih sonohemijskim postupkom, primenjena je skanirajuća elektronska mikroskopija.

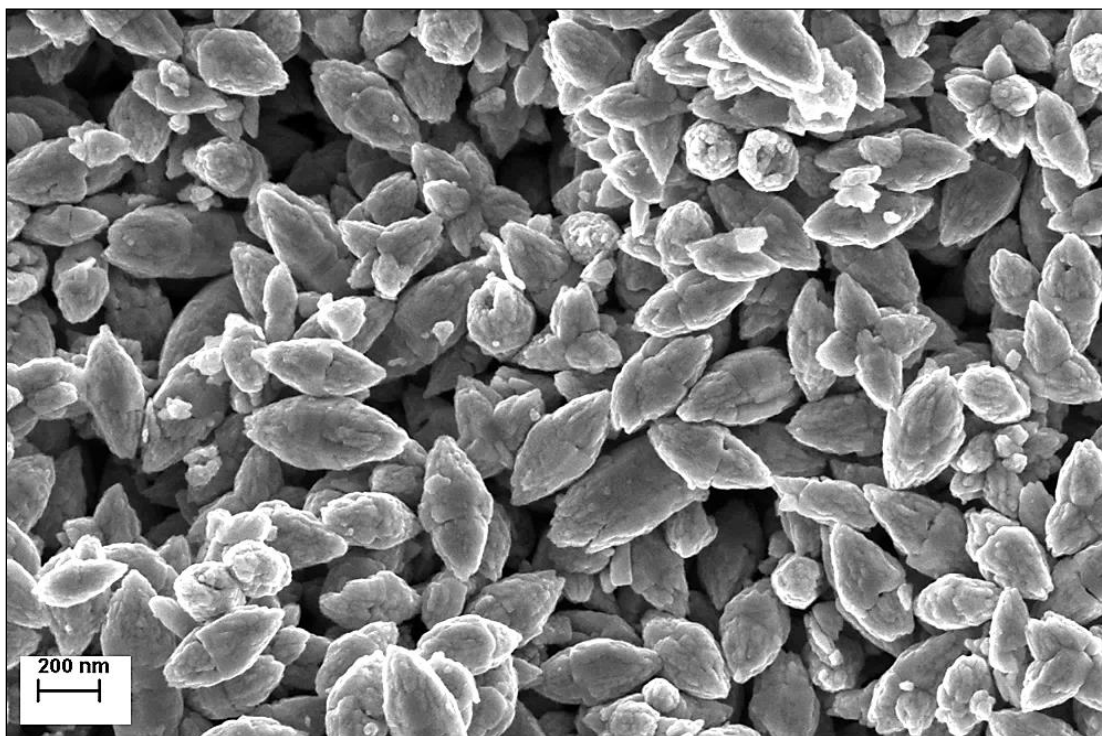
Na *Slikama 4.23.–4.34.* predstavljene su fotografije sonohemijski sintetisanih prahova ZnO pri različitim pH vrednostima reakcione smeše, u intervalu od 8 do 13.



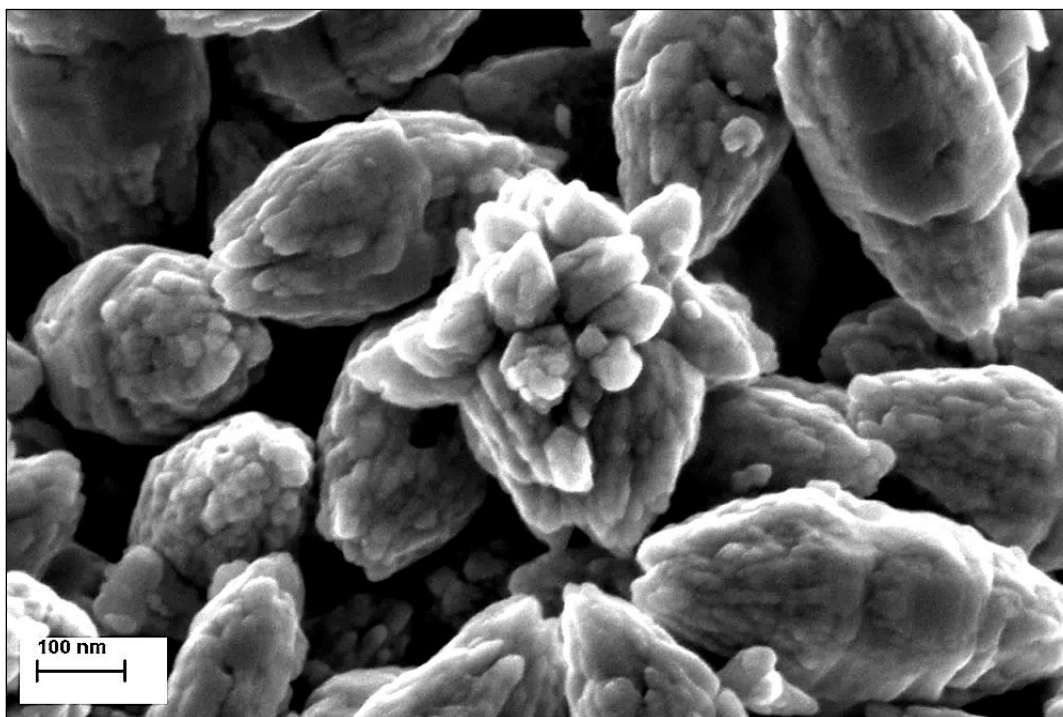
Slika 4.23. FE SEM fotografija praha ZnO-8 SH.



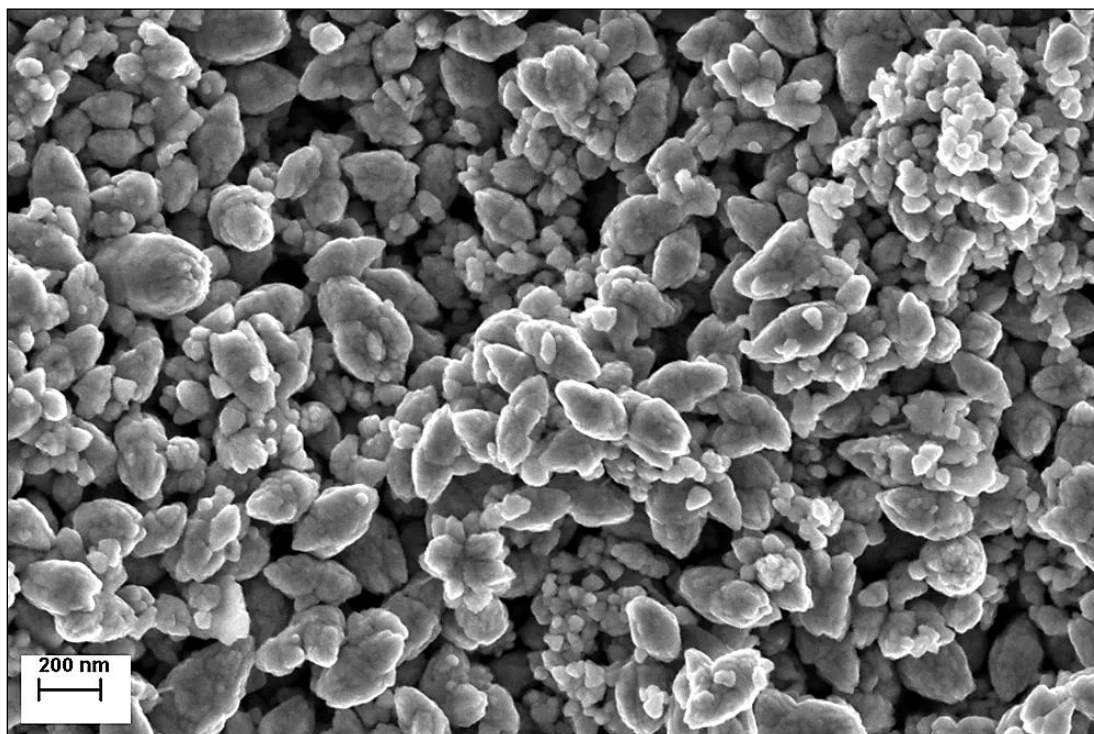
Slika 4.24. FE SEM fotografija praha ZnO-8 SH, ljuspasta struktura čestica.



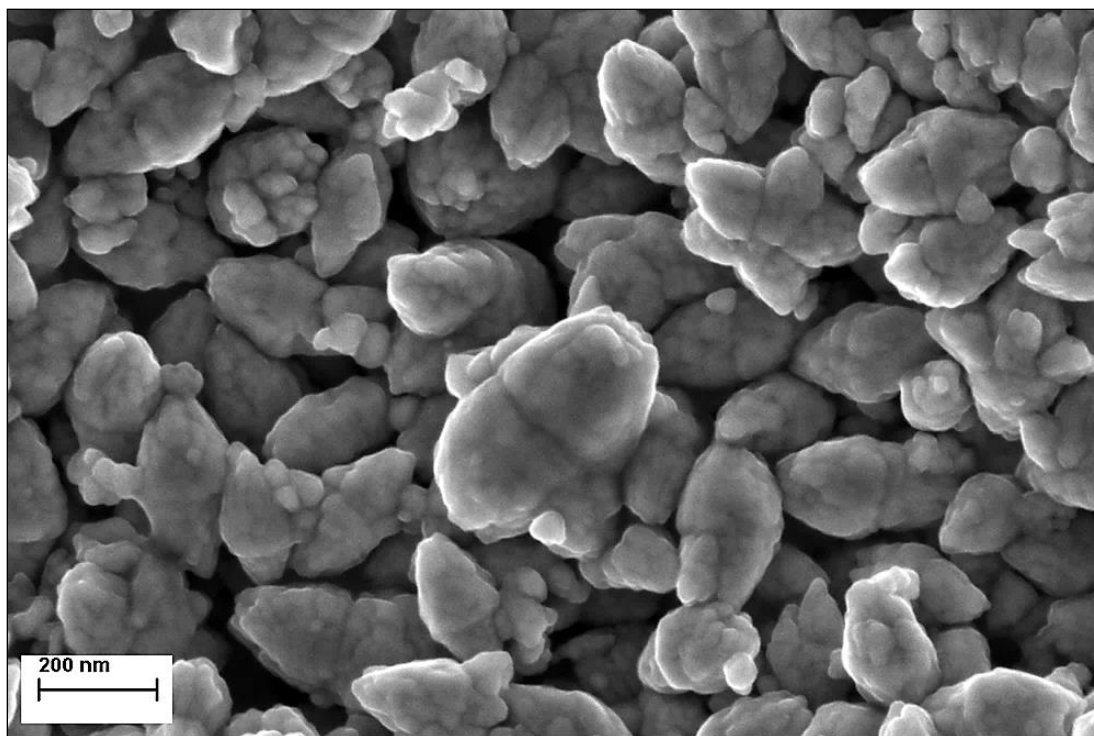
Slika 4.25. FE SEM fotografija praha ZnO-9 SH.



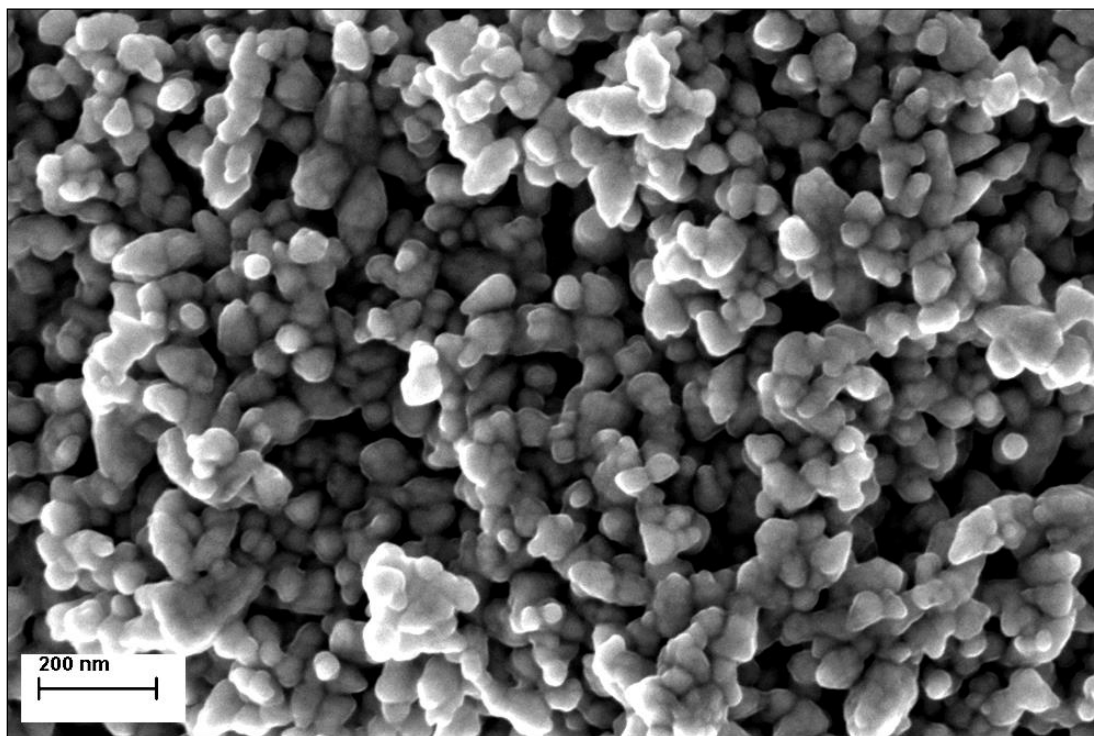
Slika 4.26. FE SEM fotografija praha ZnO-9 SH, morfologija pojedinačnih čestica.



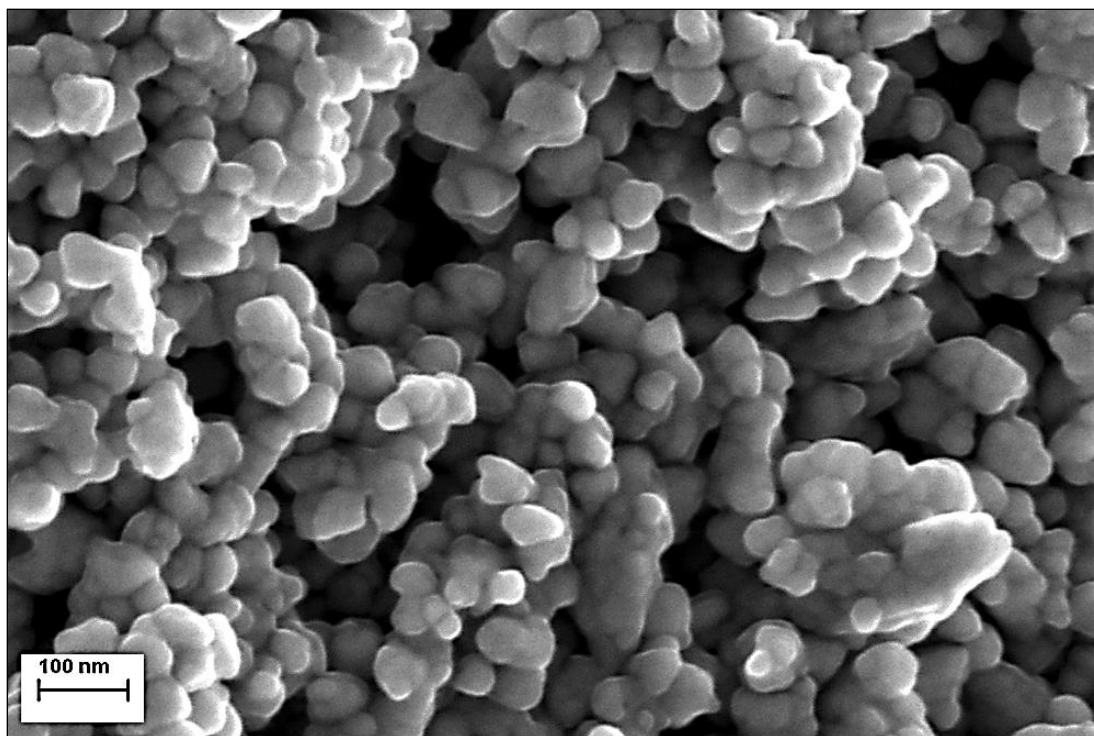
**Slika 4.27.** FE SEM fotografija praha ZnO-10 SH.



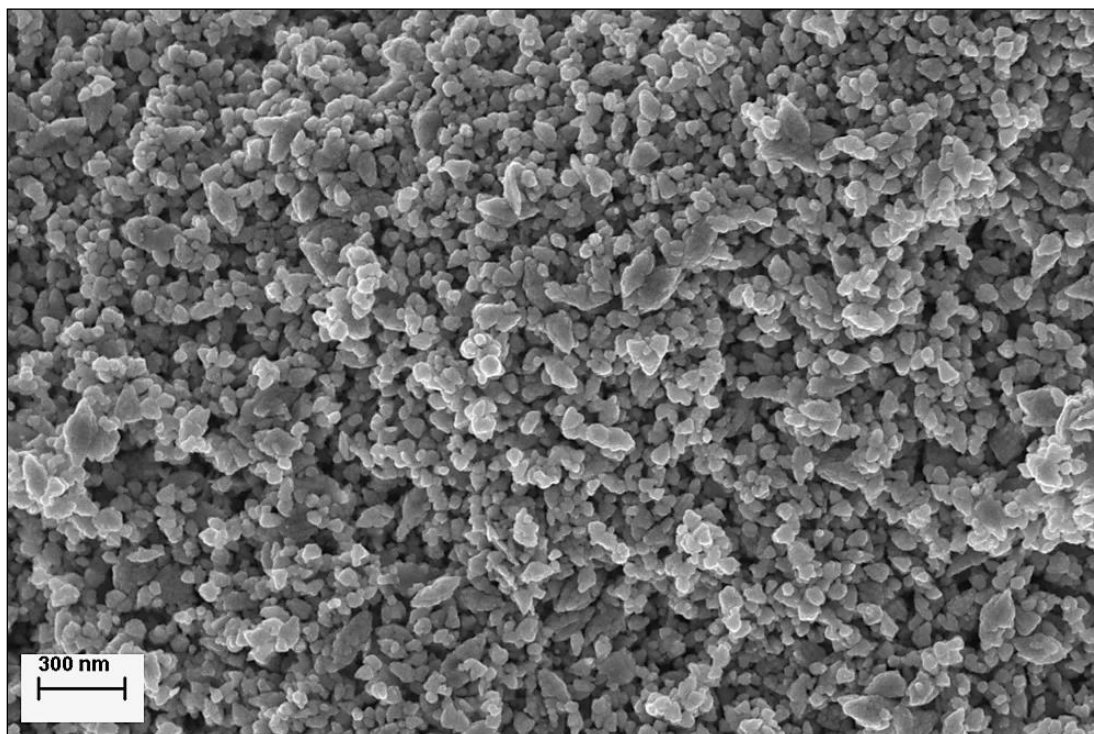
**Slika 4.28.** FE SEM fotografija praha ZnO-10 SH, morfologija pojedinačnih čestica.



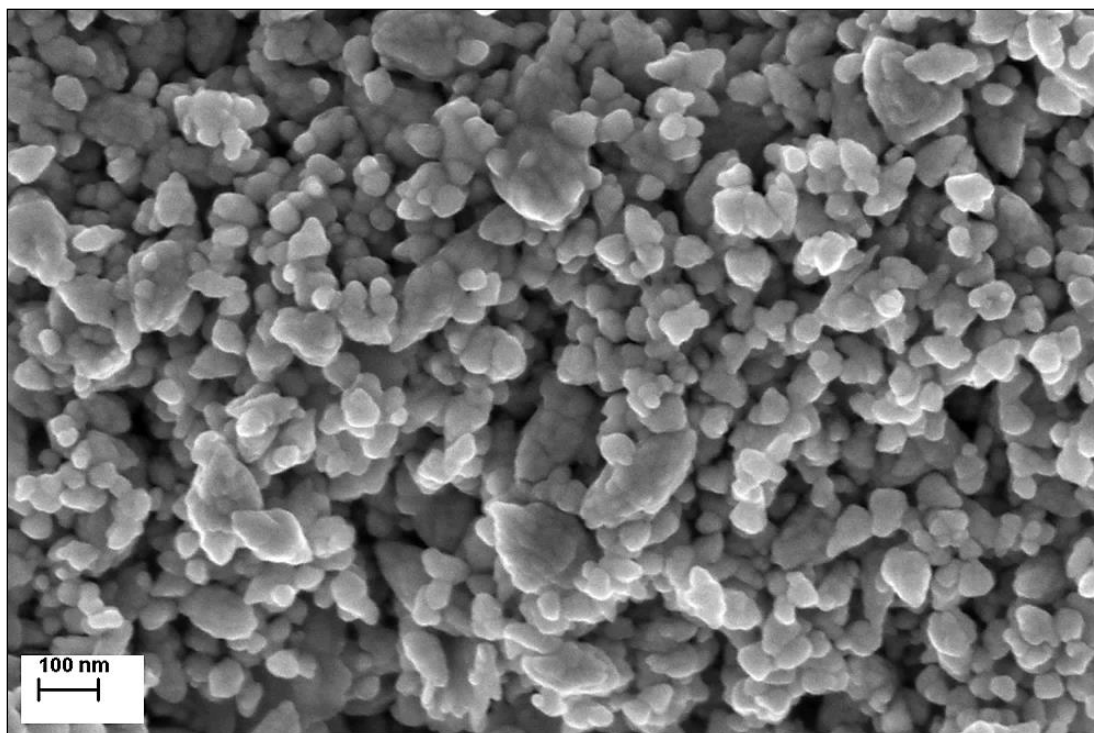
Slika 4.29. FE SEM fotografija praha ZnO-11 SH.



Slika 4.30. FE SEM fotografija praha ZnO-11 SH, morfologija čestica.

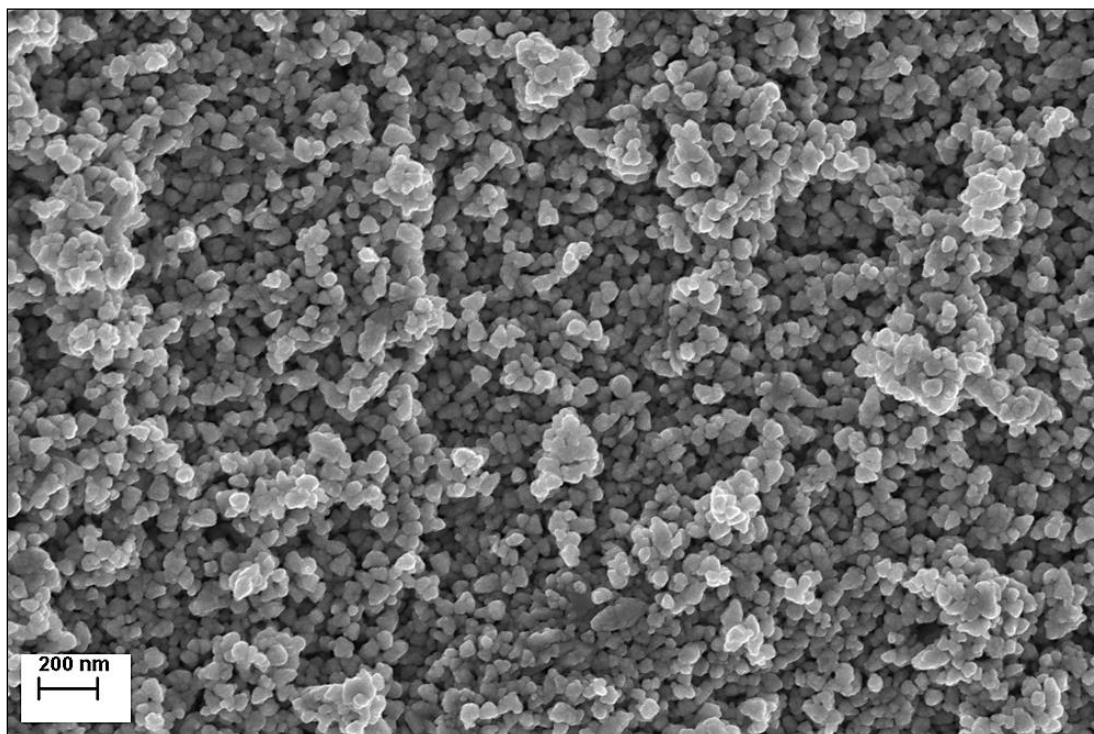


Slika 4.31. FE SEM fotografija praha ZnO-12 SH.

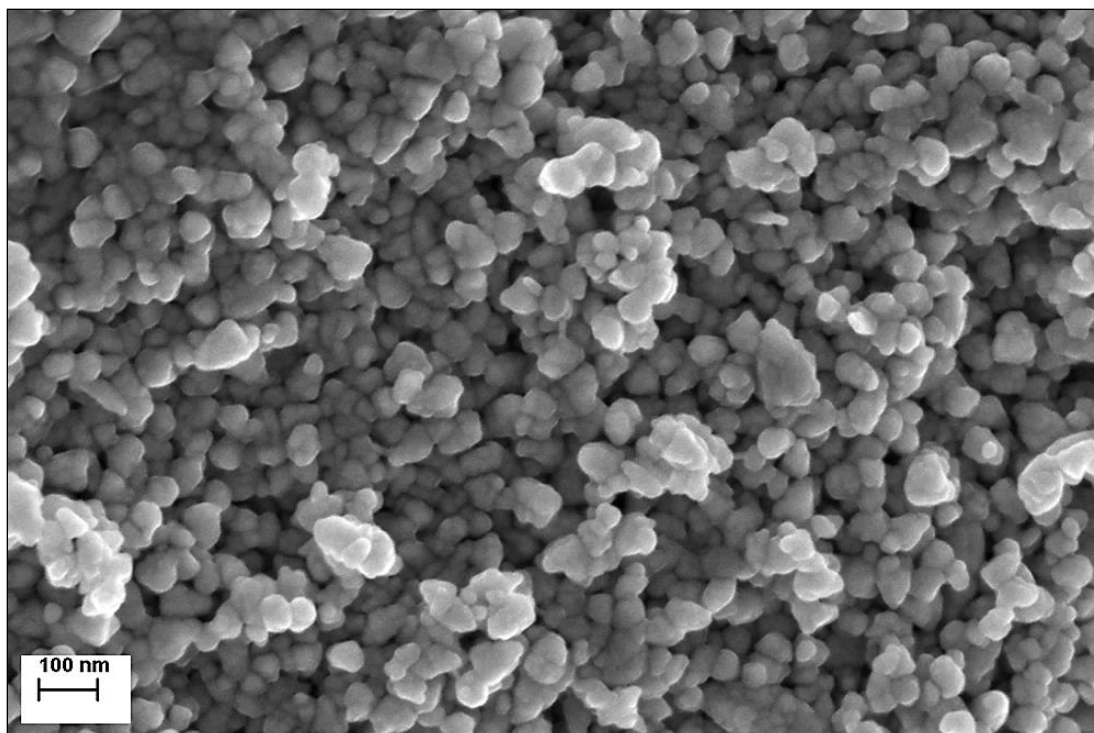


Slika 4.32. FE SEM fotografija praha ZnO-12 SH, morfologija čestica.





Slika 4.33. FE SEM fotografija praha ZnO-13 SH.



Slika 4.34. FE SEM fotografija praha ZnO-13 SH, morfologija čestica.

Na *Slikama 4.23.* i *4.24.* predstavljene su fotografije uzorka ZnO-8 SH, koji je sintetisan pri najnižoj pH vrednosti reakcione smeše, pH 8, tj. pri jonskom molarnom odnosu  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{OH}^-]=1:1$ . Analizom rezultata elektronske mikroskopije uzorka ZnO-8 SH uočava se nepravilna, ljušpasta, slojevita struktura, nedefinisanog geometrijskog oblika i veličine čestica.

Povećanjem pH vrednosti polazne reakcione smeše na pH 9,  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{OH}^-]=1:2$ , sintetisan je čist prah ZnO pri čemu nije uočeno prisustvo nečistoća ili zaostalih reakcionih intermedijera na snimljenim difraktogramima. Morfologija i veličina čestica ovog uzorka prikazane su na *Slikama 4.25.* i *4.26.* Analizom rezultata elektronske mikroskopije može se uočiti da je uzorak ZnO-9 SH izgrađen od submikronskih čestica ZnO, elipsoidne morfologije čija je prosečna dužina nešto manja od 500 nm, a čiji se dijametri kreću u intervalu 100–150 nm. Površina čestica ZnO je hrapava sa velikim brojem neravnina i useka. Takođe se sa prikazanih *Slika 4.25.* i *4.26.* može uočiti postojanje fenomena tzv. *bipodnih* čestica, tj. pojave da dve čestice imaju zajedničku osnovu sa koje rastu u suprotnim smerovima. U analiziranom uzorku može se uočiti visok stepen u uniformnosti oblika i veličina čestica.

Povećanjem pH vrednosti polazne reakcione smeše na pH 10,  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{OH}^-]=1:3$ , sintetisan je prah ZnO-10 SH čije su FE SEM fotografije prikazane na *Slikama 4.27.* i *4.28.* Uniformnost u veličini i morfologiji čestica ovog uzorka je znatno manja u odnosu na uzorak ZnO-9 SH. Pored velikog broja čestica ZnO među kojima se i dalje može primetiti dominantna elipsoidna morfologija, detaljnom analizom snimljenih fotografija uočava se postojanje frakcije sferičnih čestica znatno manjih dimenzija. Naime, može se reći da su u slučaju uzorka ZnO-10 SH prisutne dve frakcije čestica ZnO, jedna - koja je dominantna i koju čine elipsoidne forme dužine ~ 200 nm i dijametara ~ 150 nm, i druga - znatno manje zastupljena frakcija, koju sačinjavaju sferične čestice dijametara ~ 100 nm. Kao i u slučaju prethodno opisanog praha (ZnO-9 SH) i uzorak ZnO-10 SH je izgrađen od čestica čija površina nije glatka već hrapava sa izraženim neravninama i koje istovremeno pokazuju tendenciju formiranja bipodnih struktura ZnO.

Daljim povećanjem pH vrednosti reakcione smeše na pH 11,  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{OH}^-]=1:3,5$ , sintetisan je prah kod kog se mogu uočiti značajne promene u morfologiji i veličini čestica

ZnO. U poređenju sa prethodno analiziranim uzorcima ZnO-9 i ZnO-10 SH, kod kojih je među česticama ZnO dominirala elipsoidna bipodna forma, u slučaju uzorka ZnO-11 SH rezultati skanirajuće elektronske mikroskopije su pokazali da je ova forma čestica ZnO značajno manje zastupljena i da u strukturi uzorka dominiraju čestice sferične morfologije, dijametara ~ 30–50 nm, *Slike 4.29.* i *4.30.* Osim toga, sa prikazanih fotografija može se jasno uočiti izražena tendencija njihovog međusobnog grupisanja u aglomerate dimenzija ~ 200 nm.

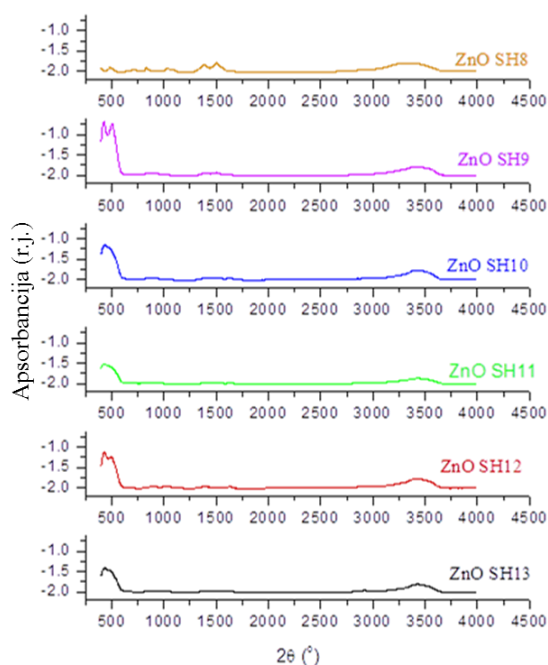
Porastom pH vrednosti polazne reakcione smeše na pH 12,  $[Zn^{2+}]/[OH^-]=1:4$ , može se uočiti dominantno prisustvo sferičnih oblika ZnO čestica. Na *Slikama 4.31.* i *4.32.* prikazane su fotografije uzorka ZnO-12 SH na kojima su prikazane sferične čestice srednjih dijametara ~ 30 nm. Takođe se uočava izražena tendencija grupisanja primarnih čestica ZnO u aglomerate veličine ~100 nm, ali se istovremeno može primetiti porast broja neaglomerisanih, pojedinačnih čestica ZnO.

Pri najvišoj ispitivanoj vrednosti pH 13,  $[Zn^{2+}]/[OH^-]=1:5$ , sintetisani prah ZnO je u potpunosti izgrađen od čestica geometrijski gotovo idealnog sfernog oblika, dijametara ~ 30 nm, *Slike 4.33.* i *4.34.* Na snimljenim fotografijama nije uočeno prisustvo značajnijeg broja aglomerata pa se može reći da je u uzorku ZnO-13 SH aglomeracija primarnih čestica ZnO svedena na zanemarljiv nivo.

#### 4.3.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT IC)

Na *Slici 4.37.* predstavljeni su FT IC spektri sonohemijski sintetisanih prahova ZnO. Poređenjem snimljenih FT IC spektara može se uočiti da postoji razlika u spektru praha ZnO koji je sintetisan pri najnižoj pH vrednosti (pH 8) u odnosu na spektre ostalih prahova ZnO. Na osnovu prethodno urađene XRD analize (*Slika 4.22.*) potvrđeno je da pri tim reakcionim uslovima nije sintetisana čista, kristalna faza ZnO već da je u uzorku dominantna kristalna faza cink hidroksida,  $Zn(OH)_2$  koja predstavlja reakcioni intermedijer. Na prikazanim spektrima ostalih uzoraka ZnO može se uočiti prisustvo dominantne trake na talasnom broju ~  $3400\text{ cm}^{-1}$  koja potiče od istežućih vibracija u O–H grupa u molekulima vode za koje se pretpostavlja da su adsorbovani na površini čestica  $ZnO^{206}$ . Trake koje se nalaze u blizini talasnog broja  $1400\text{ cm}^{-1}$  najverovatnije potiču od vibracija

N–H grupa u molekulima PVP-a ( $C_6H_9NO$ )<sub>n</sub>, dok se za pik koji je uočen na talasnom broju  $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  smatra da potiče od asimetričnih vibracija C=O grupa iz reakcionog prekursora cink-acetata dihidrata koja se superponira sa vibracijom N–H veza u molekulima PVP<sup>207</sup>. Široka traka koja se nalazi na talasnim brojevima nižim od  $500\text{ cm}^{-1}$  i čije se prisustvo može uočiti u spektrima svih snimljenih uzoraka (za koje je XRD analizom utvrđeno da predstavljaju čiste kristalne prahove ZnO), potiče od karakterističnog istežanja veze Zn–O u molekulu ZnO<sup>208</sup>.

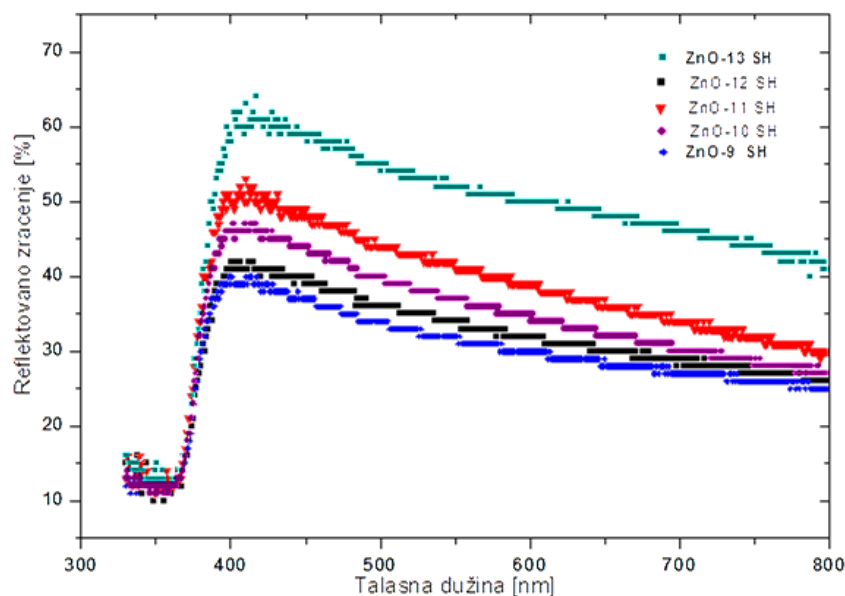


**Slika 4.37.** FT–IR spektri prahova ZnO sintetisanih metodom sonohemijskog procesiranja.

#### 4.3.4. Ispitivanje optičkih svojstava

Ispitivanje uticaja veličine i morfologije ultrazvučno procesiranih prahova ZnO na optičke karakteristike, posebno na vrednosti apsorpcionog kapaciteta i energije procepa ( $E_{bg}$ ) ispitivan je UV-Vis DRS metodom.

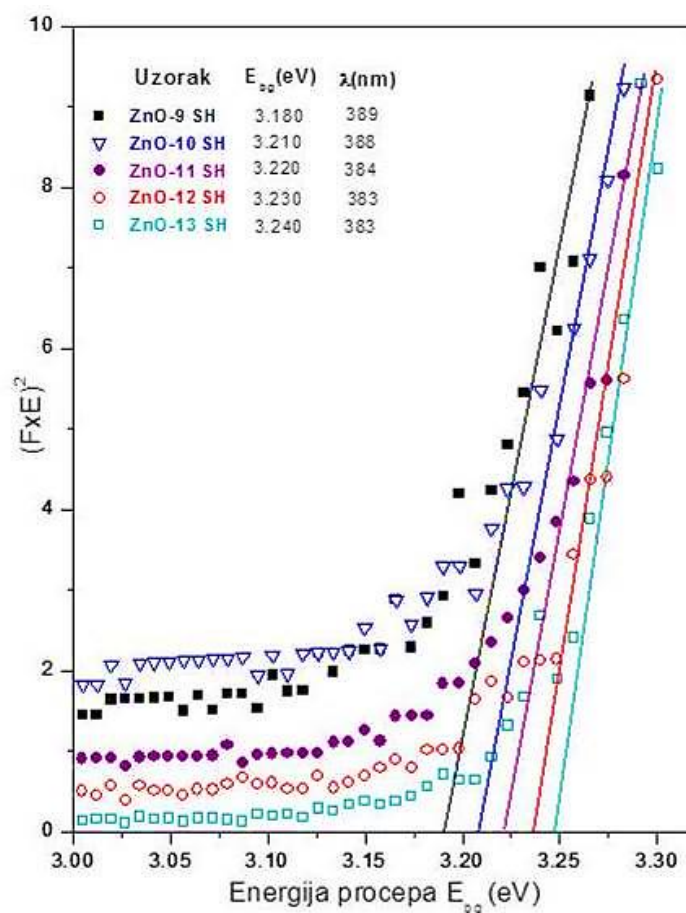
Snimljeni spektri prikazani su na *Slici 4.38.* karakterističnim refleksionim krivama  $R$ , sa apsorpcionom granicom blizu talasne dužine koja je karakteristična za molekul ZnO ali sa jasno uočljivom razlikom u procentima u vidljivoj oblasti spektra.



**Slika 4.38.** UV-Vis difuziono-refleksioni spektri prahova ZnO dobijenih sonohemijskim procesiranjem.

Na osnovu rezultata skanirajuće elektronske mikroskopije, *Slike 4.25.–4.34*, utvrđeno je da je uzorak ZnO-9 SH izgrađen od čestica submikrometarskih, elipsoidnih formi, uniforme raspodele veličina i morfologije. Ovaj uzorak je pokazao i najniži procenat refleksije od ~ 40 %, u poređenju sa česticama uzorka ZnO-10 SH čije su veličine ~ 200 nm, a koje su pokazale procenat refleksije ~ 55 %, i nanosfernim česticama prahova ZnO-12 SH i ZnO-13 SH čiji su dijametri ~ 50 nm i čiji procenat refleksije  $R$  iznosi ~ 60 %.

Uočena razlika u procentima refleksije u vidljivoj oblasti spektra ( $\%$ ,  $R$ ), može se objasniti dužim optičkim putem koji svetlost prolazi kroz submikronske elipsoidne čestice, (uzorci ZnO-9 SH i ZnO-10 SH), u odnosu na nano-čestice (uzorci ZnO-12 SH i ZnO-13 SH), što kao posledicu ima veći apsorpcioni kapacitet<sup>27</sup>. Osim izražene razlike u visini platoa refleksionih krivih  $R$  ( $\%$ ), uticaj veličine i morfologije čestica na apsorpcioni kapacitet u vidljivoj oblasti je potvrđen i pomeranjem refleksionih krivih ka višim vrednostima talasnih dužina (crveno pomeranje), od 383 nm za prah ZnO-13 SH do 389 nm za prah ZnO-9 SH.



**Slika 4.38.** Vrednosti energije procepa ( $E_{bg}$ ) sonohemijski procesiranih prahova ZnO u zavisnosti od veličine i morfologije čestica.

Vrednosti energija procepa ( $E_{bg}$ ) ZnO prahova izračunate su primenom *Kubelka-Munk*-ove metode. Ekstrapolacijom linearnog dela krivih  $[F(R) \times E]^2 = 0$  određene su vrednosti  $E_{bg}$ , kao što je i prikazano na *Slici 4.38*.

#### 4.3.5. Rezultati ICP analize

Poznato je da tokom ultrazvučnog procesiranja reakcione smeše usled unošenja velike količine energije primenjenog ultrazvučnog polja dolazi do velikog broja sudara formiranih čestica sa sondom i da zbog toga treba voditi računa o mogućnosti abrazije (trošenja) vrha sonde što može dovesti do unošenja nečistoća u uzorak. Imajući to u vidu, od posebne je važnosti ispitati koncentraciju atoma Zn u ispitivanom uzorku kao i koncentraciju atoma Ti koji čini sastavnu komponentu materijala (legure) od koje je vrh

sonde napravljen. Ispitivane koncentracije atoma Zn i Ti izražene su kao maseni udeli u procentima i prikazane su u Tabeli 4.8. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je u slučaju svih ultrazvučno procesiranih prahova ZnO, maseni udeo atoma cinka ujednačen i da se izmerena vrednost kreće u intervalu od 64 do 71 masenih procenata, nezavisno od reakcionih uslova, tj. pH vrednosti reakcione smeše. Analiza masenog udela atoma Ti koji predstavlja nečistoću unetu u reakcioni sistem abrazijom vrha sonde tokom sonohemijskog tretiranja reakcione smeše, potvrdila je da je u svim analiziranim prahovima uneta gotovo identičana količina titanijuma nezavisno od pH vrednosti reakcione smeše.

**Tabela 4.8.** Rezultati ICP analize sonohemijski procesiranih prahova cink oksida.

Uzorak	Masa uzorka (g)	Atomski udeo Zn (%)	Atomski udeo Ti (%)
ZnO-8 SH	0.0167	70	5.57
ZnO-9 SH	0.0498	68	5.87
ZnO-10 SH	0.1250	69	4.64
ZnO-11 SH	0.0637	64	5.97
ZnO-12 SH	0.0763	68	5.26
ZnO-13 SH	0.0257	71	5.36

#### 4.3.6. Katalitička svojstva prahova cink oksida

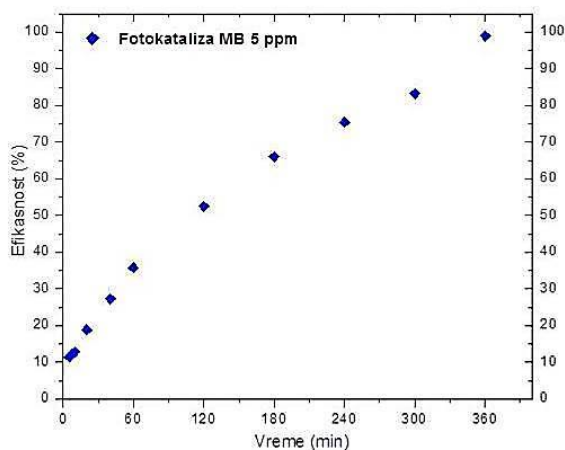
##### 4.3.6.1. Fotokatalitička svojstva

U cilju ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti praha ZnO, korišćen je prah sintetisan postupkom sonohemijskog procesiranja, obeležen oznakom ZnO-13 SH, izgrađen od uniformnih, sfernih čestica čiji se dijometri kreću u intervalu od 30 do 50 nm. Morfologija čestica ZnO prikazana je na *Slikama 4.33.* i *4.34.*

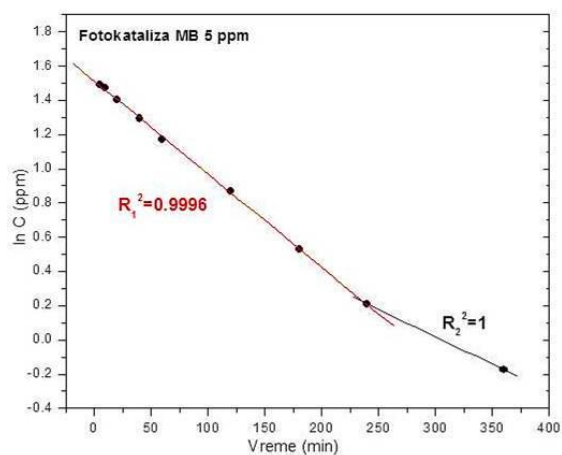
Analizom dobijenih rezultata (predstavljani na *Slici 4.39.*) potvrđeno je da je u slučaju rastvora MB koncentracije 5 ppm, po isteku 360 min, došlo do razgradnje gotovo čitave polazne koncentracije boje. Takođe je uočeno i pomeranje položaja apsorpcionog maksimuma snimljenog spektra ka talasnim dužinama manjim od 665 nm. Ova činjenica je od posebnog značaja zato što pomeranje apsorpcionog maksimuma u snimljenom spektru ukazuje da je došlo do promene u hemijskom sastavu analiziranog sistema tj. do razgradnje molekula MB. Na *Slici 4.40.* prikazana je kriva kojom je predstavljena zavisnost promene koncentracije polaznog rastvora boje MB (5 ppm) tokom procesa razgradnje pod uticajem

čestica uzorka ZnO-13 SH u funkciji vremena. Na prikazanom dijagramu uočavaju se dve oblasti u kojima postoji linearna zavisnost između promene koncentracije boje i vremena. Prva oblast se nalazi u intervalu vremena od početka praćenja procesa razgradnje boje do 240 min, dok se druga oblast nalazi u intervalu od 240 do 360 min. U svakoj od navedenih oblasti određene su i prikazane vrednosti faktora pouzdanosti,  $R^2$ .

Sa dijagrama prikazanog na *Slici 4.40.* može se uočiti da na početku procesa razgradnje boje funkcija  $\ln C = f(t)$  pokazuje gotovo idealnu linearnu zavisnost,  $R_1^2 = 0,9996$ . Nakon isteka 240 min, dolazi do značajne promene u izgledu funkcije  $\ln C = f(t)$ , tj. dolazi do promene nagiba prave, što ukazuje na činjenicu da je u ispitivanom sistemu najverovatnije došlo do promene mehanizma po kom se odigrava proces fotokatalitičke razgradnje boje. U intervalu vremena od 240 do 360 min uočava se linearna zavisnost funkcije  $\ln C = f(t)$ , određena vrednost faktora pouzdanosti iznosi  $R_2^2 = 1$ .



**Slika 4.39.** Efikasnost procesa razgradnje boje MB koncentracije 5 ppm pod uticajem čestica praha ZnO-13 SH.



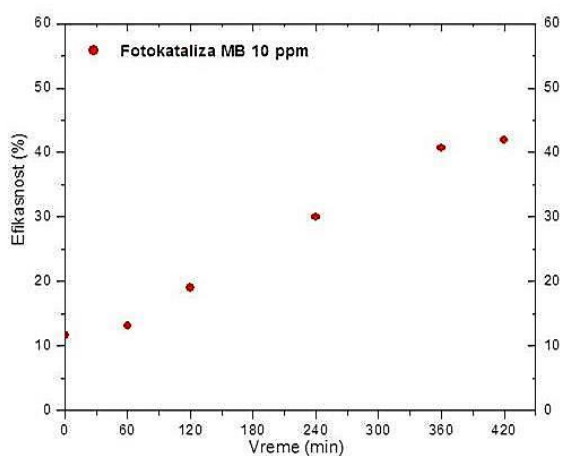
**Slika 4.40.** Promena koncentracije rastvora MB 5 ppm u funkciji vremena tokom procesa razgradnje u prisustvu čestica praha ZnO-13 SH.

Povećanjem koncentracije rastvora boje MB sa 5 na 10 ppm, pri identičnoj količini praha ZnO-13 SH (50 mg), nakon isteka 420 min, praćenjem promene položaja apsorpcionog maksimuma uočeno je da dolazi do saturacije u procesu razgradnje boje. Izračunato je da maksimalna efikasnost razgradnje boje iznosi približno 42 %, *Slika 4.41.*

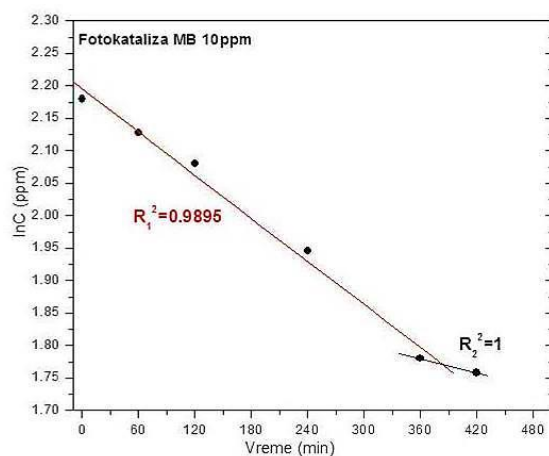
Dijagram predstavljen na *Slici 4.42.* prikazuje promenu koncentracije polaznog rastvora boje MB (10 ppm) u funkciji vremena tokom fotokatalitičkog procesa razgradnje pod uticajem čestica uzorka ZnO-13 SH. Slično kao i u prethodno opisanom eksperimentu



(MB 5 ppm), reakcija razgradnje boje iz rastvora polazne koncentracije 10 ppm počinje da se odvija po jednom mehanizmu (reakcija prvog reda) kada funkcija  $\ln C = f(t)$  pokazuje linearnu zavisnost. Nakon isteka 360 min dolazi do promene mehanizma po kom se odigrava proces razgradnje MB što se na dijagramu uočava kao promene nagiba prave  $\ln C = f(t)$ . Određeni su faktori pouzdanosti linearne zavisnosti funkcije  $\ln C = f(t)$ . U vremenskom intervalu od početka praćenja fotokatalitičkog procesa razgradnje boje do 360 min faktor pouzdanosti  $R_1^2$  iznosi 0,9895, dok u vremenskom intervalu od 360 do 420 min njegova vrednost iznosi  $R_2^2=1$ .



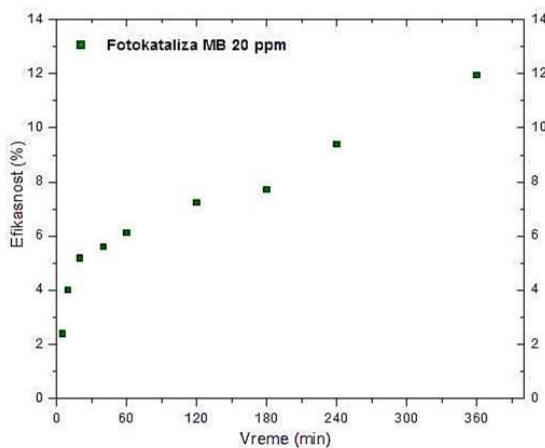
**Slika 4.41.** Efikasnost procesa razgradnje boje MB koncentracije 10 ppm pod uticajem čestica praha ZnO-13 SH.



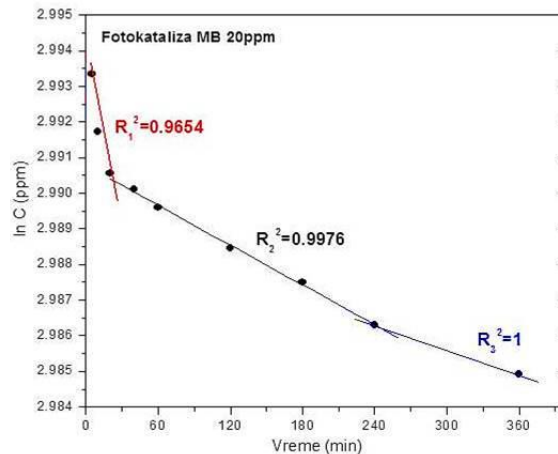
**Slika 4.42.** Promena koncentracije rastvora MB 10 ppm u funkciji vremena tokom procesa razgradnje u prisustvu čestica uzorka ZnO-13 SH.

U slučaju maksimalne ispitivane koncentracije rastvora MB od 20 ppm, nakon isteka 360 min, ponovo se može uočiti da dolazi do saturacije u procesu razgradnje boje, pri čemu su rezultati pokazali da je procenat efikasnosti razgradnje u ovom slučaju značajno manji i iznosi svega 14 %, *Slika 4.43*. Na *Slici 4.44*, prikazan je dijagram promene koncentracije polaznog rastvora boje MB (20 ppm) u funkciji od vremena tokom fotokatalitičkog procesa razgradnje u prisustvu čestica uzorka ZnO-13 SH. I u ovom eksperimentu funkcija  $\ln C = f(t)$  pokazuje linearnu zavisnost ali u različitim vremenskim intervalima praćenja procesa razgradnje boje. Naime, najveći procenat razgradnje boje MB iz polaznog rastvora odigrava se upravo u okviru prvih 30 min fotokatalitičkog procesa razgradnje. Nakon isteka 30 min prava  $\ln C = f(t)$  menja svoj nagib i nastavlja da opada takođe lineranom zavisnošću do isteka 240 min, ukazujući da je u analiziranom sistemu

došlo do promene mehanizma po kom se odvija proces razgradnje ispitivane boje, MB. I u poslednjoj analiziranoj oblasti, od 240 do 360 min, takođe se uočava linearna zavisnost funkcije  $\ln C = f(t)$ . Za svaki od pomenutih intervala vremena u kojima je praćena promena koncentracije boje određeni su faktori puzdanosti i njihove vrednosti iznose redom:  $R_1^2=0,9654$ ,  $R_2^2=0,9976$  i  $R_3^2=1$ .



**Slika 4.43.** Efikaenost procesa razgradnje boje MB koncentracije 20 ppm pod uticajem čestica praha ZnO-13 SH.



**Slika 4.44.** Promena koncentracije rastvora MB 20 ppm u funkciji vremena tokom procesa razgradnje u prisustvu čestica uzorka ZnO-13 SH.

Na osnovu dobijenih rezultata može se potvrditi da proces degradacije boje MB iz vodenog rastvora, iniciran delovanjem hidroksil radikala ( $\text{OH}^\bullet$ ) i anjona ( $\text{O}_2^\bullet$ ) nastalih fotokatalitičkim delovanjem čestica ZnO u rastvoru boje, predstavlja reakciju prvog reda.

Integralni oblik kinetičke jednačine za brzinu reakcije prvog reda čijom primenom se može odrediti vrednost konstante brzine reakcije razgradnje boje MB, dat je jednačinom:

$$[C] = [C_0]e^{-kt} \quad (4.1)$$

gde  $C_0$  predstavlja polaznu koncentraciju reaktanta,  $C$  je koncentracija reaktanta u trenutku vremena  $t$ ,  $k$  je konstanta brzine date hemijske reakcije, dok promenljiva  $t$  predstavlja vreme. Vreme polureakcije (ili poluvreme reakcije),  $t_{1/2}$ , predstavlja vreme za koje se koncentracija reagujuće supstance smanji na polovinu od polazne vrednosti. Za reakcije prvog reda, vreme polureakcije se može izračunati primenom jednačine:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (4.2)$$

Primenom jednačina 4.1. i 4.2. izračunate su vrednosti konstanti brzina fotokatalitičkih reakcija razgradnje metilenskog plavog i vremena polureakcija za ispitivane koncentracije rastvora od 5, 10 i 20 ppm. Dobijeni rezultati su prikazani u *Tabeli 4.9.*

**Tabela 4.9.** Vrednosti konstanti brzina fotokatalitičkih procesa razgradnje boje MB iz rastvora različitih koncentracija i odgovarajuća vremena polureakcija u prisustvu čestica uzorka ZnO-13 SH.

Rastvor boje MB (ppm)	Vreme polureakcije, $t_{1/2}$ (min)	Konstanta brzine procesa razgradnje boje $k_1$ , ( $s^{-1}$ )	Vreme (min)	Konstanta brzine procesa razgradnje boje $k_2$ , ( $s^{-1}$ )	Vreme (min)	Konstanta brzine procesa razgradnje boje $k_2$ , ( $s^{-1}$ )	Vreme (min)
5	42,3	$9,73 \cdot 10^{-5}$	240	$8,26 \cdot 10^{-5}$	240-360	—	—
10	71,7	$2,42 \cdot 10^{-5}$	360	$2,16 \cdot 10^{-5}$	360-420	—	—
20	27,8	$4,29 \cdot 10^{-6}$	20	$6,53 \cdot 10^{-7}$	20-240	$4,99 \cdot 10^{-7}$	240-360

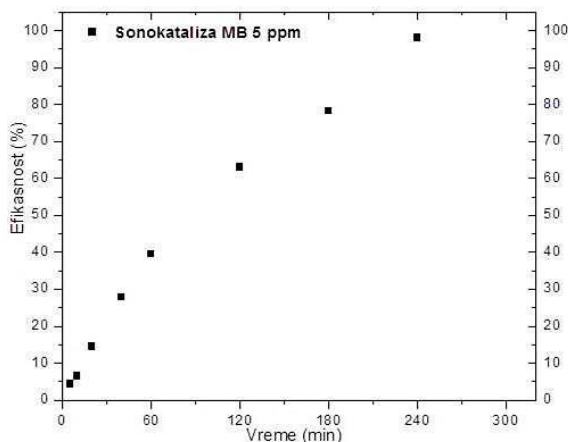
#### 4.3.6.2. Sonokatalitička svojstva

Ispitivanje mogućnosti potencijalne primene prahova ZnO u svojstvu katalizatora tokom procesa razgradnje MB, vršeno je i ispitivanjem efikasnosti procesa *heterogene sonokatalize*.

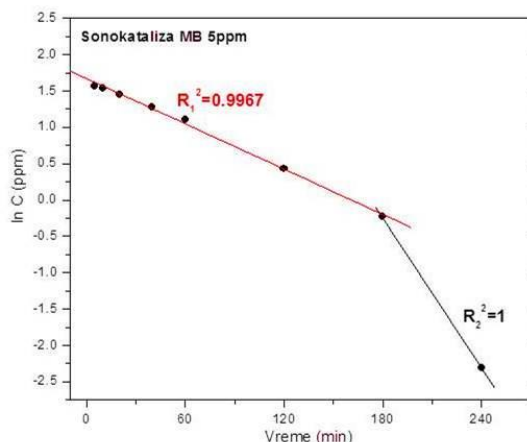
Analizom snimljenih spektara uočena je promena u izgledu apsorpcionog spektra, tj. uočeno je da tokom procesa razgradnje boje dolazi do značajnog pomeranja apsorpcionog maksimuma ka manjim talasnim dužinama, kao i da dolazi do promene boje polazne disperzije od svetlo plave (sa početka eksperimenta) do plavo-zelene po isteku 120 min. Kao i u slučaju procesa fotokatalize (poglavlje 4.3.6.1.) razgrađeno je više od 40 % polazne koncentracije metilenskog plavog ali u ovom slučaju za značajno kraći vremenski period. Primenom jednačine 4.5. izračunata je efikasnost sonokatalitičkog procesa razgradnje boje MB u prisustvu čestica ZnO-13 SH.

Rezultati efikasnosti procesa razgradnje boje MB u prisustvu 50 mg praha ZnO-13 SH koji su dobijeni primenom metode heterogene sonokatalize pokazali su da je za koncentraciju MB od 5 ppm nakon isteka 240 min došlo do potpune razgradnje boje tj. efikasnost procesa iznosi gotovo 100 %, *Slika 4.45.* Na *Slici 4.46.* prikazan je dijagram

promene koncentracije polaznog rastvora boje MB (5 ppm) u funkciji od vremena tokom sonokatalitičkog procesa razgradnje pod uticajem čestica praha ZnO-13 SH.



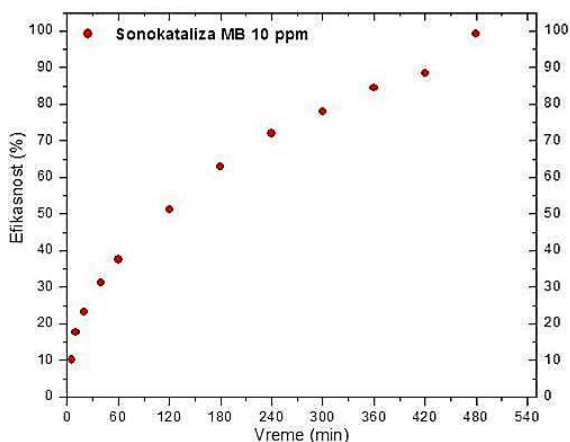
**Slika 4.45.** Efikasnost sonokatalitičkog procesa razgradnje boje MB koncentracije 5 ppm pod uticajem čestica praha ZnO-13 SH.



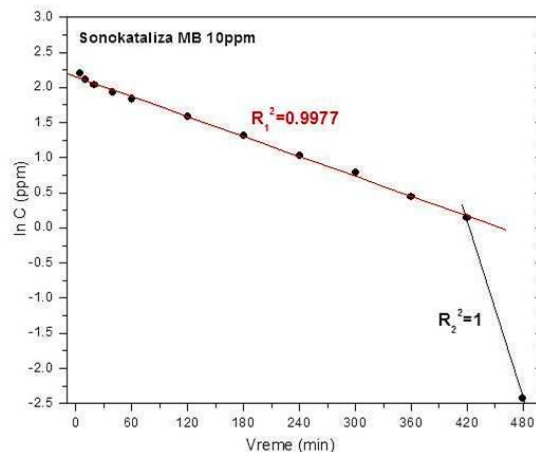
**Slika 4.46.** Promena koncentracije rastvora MB 5 ppm u funkciji vremena tokom procesa razgradnje u prisustvu čestica uzorka ZnO-13 SH.

Sa dijagrama predstavljenog na *Slici 4.46*. uočava se da na početku sonokatalitičkog procesa razgradnje boje do 180 min, funkcija  $\ln C = f(t)$  pokazuje gotovo idealnu linearnu zavisnost,  $R_1^2 = 0,9967$ . Međutim, nakon isteka 180 min dolazi do promene nagiba prave, što ukazuje na činjenicu da je u ispitivanom sistemu došlo do promene mehanizma reakcije sonokatalitičke razgradnje boje. U intervalu od 180 do 240 min uočava se linearna zavisnost funkcije  $\ln C = f(t)$ , određena vrednost faktora pouzdanosti iznosi  $R_2^2 = 1$ .

Povećanjem koncentracije rastvora MB na 10 ppm, pri identičnoj količini praha ZnO-13 SH od 50 mg uočeno je da po isteku 480 min, i u ovom slučaju dolazi do potpune razgradnje boje MB, tj. procenat efikasnosti sonokatalitičkog procesa iznosi 100 %, *Slika 4.47*. Dijagram promene koncentracije polaznog rastvora boje MB (10 ppm) u funkciji od vremena tokom sonokatalitičkog procesa razgradnje pod uticajem čestica praha ZnO-13 SH prikazan je na *Slici 4.48*.



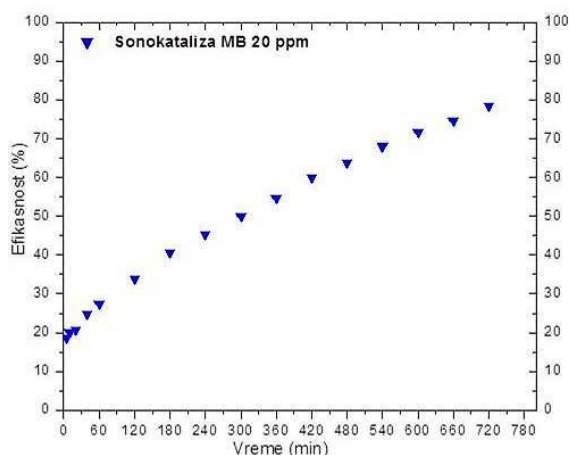
**Slika 4.47.** Efikasnost sonokatalitičkog procesa razgradnje boje MB koncentracije 10 ppm pod uticajem čestica praha ZnO-13 SH.



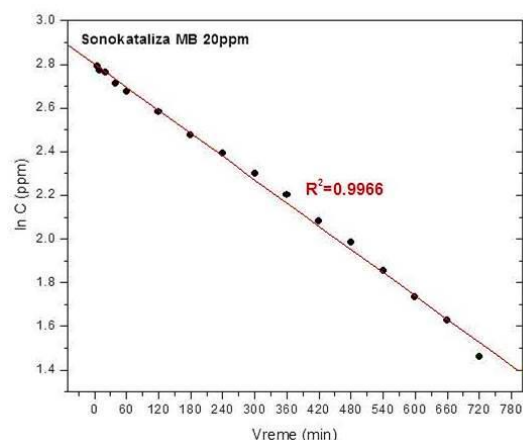
**Slika 4.48.** Promena koncentracije rastvora MB 5 ppm u funkciji vremena tokom procesa razgradnje u prisustvu čestica uzorka ZnO-13 SH.

Sonokatalitički proces razgradnje boje iz rastvora polazne koncentracije 10 ppm odvija po jednom mehanizmu do 420 min kada funkcija  $\ln C = f(t)$  pokazuje linearnu zavisnost. U ovom vremenskom intervalu određena vrednost faktora pouzdanosti iznosi 0,9977. Nakon isteka 420 min dolazi do promene mehanizma po kom se odigrava proces razgradnje boje na šta ukazuje promena nagiba prave  $\ln C = f(t)$ . Određena vrednost faktora pouzdanosti linearne zavisnosti funkcije  $\ln C = f(t)$  u vremenskom intervalu od 420 do 480 min iznosi  $R_2^2=1$ .

Poslednji u nizu eksperimenata urađen je pri maksimalnoj polaznoj koncentraciji rastvora boje MB od 20 ppm, uz količinu praha ZnO-13 SH od 50 mg u ispitivanoj disperziji. Uočeno je da po isteku 720 min, kriva efikasnosti dostiže plato tj. dolazi do saturacije u procesu razgradnje boje i da izračunati procenat efikasnosti iznosi ~ 80 %, *Slika 4.49*. Pri relativno visokim koncentracijama boje postupkom heterogene sonokatalize nije moguće postići njenu potpunu razgradnju u prisustvu ispitivanih čestica ZnO. *Slika 4.50*, predstavlja dijagram promene koncentracije polaznog rastvora boje MB (20 ppm) u funkciji od vremena tokom sonokatalitičkog procesa razgradnje pod uticajem čestica ZnO-13 SH.



**Slika 4.49.** Efikasnost sonokatalitičkog procesa razgradnje boje MB koncentracije 20 ppm pod uticajem čestica praha ZnO-13 SH.



**Slika 4.50.** Promena koncentracije rastvora MB 20 ppm u funkciji vremena tokom procesa razgradnje u prisustvu čestica uzorka ZnO-13 SH.

Sa dijagrama prikazanog na *Slici 4.50.* uočava se da funkcija  $\ln C = f(t)$  pokazuje linearnu zavisnost u čitavom intervalu vremena tokom kog je praćen proces razgradnje boje. Određena vrednost faktora pouzdanosti iznosi  $R^2=0,9966$ .

U *Tabeli 4.10.* prikazane su vrednosti konstanti brzina za reakcije degradacije rastvora boje MB različitih polaznih koncentracija (5, 10 i 20 ppm) izračunate primenom jednačine 4.1, kao i vrednosti vremena polureakcija izračunatih primenom jednačine 4.2.

**Tabela 4.10.** Vrednosti konstanti brzina sonokatalitičkih procesa razgradnje boje MB iz rastvora različitih koncentracija i odgovarajuća vremena polureakcija u prisustvu čestica uzorka ZnO-13 SH.

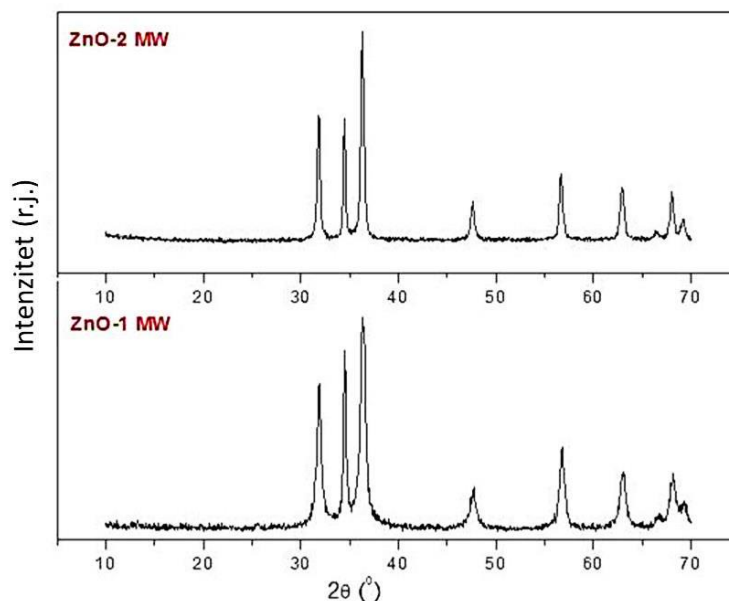
Rastvor boje MB (ppm)	Vreme polureakcije, $t_{1/2}$ (min)	Konstanta brzine procesa razgradnje boje $k_1$ , ( $s^{-1}$ )	Vreme (min)	Konstanta brzine procesa razgradnje boje $k_2$ , ( $s^{-1}$ )	Vreme (min)
5	42,5	$1,7 \cdot 10^{-4}$	180	$2,27 \cdot 10^{-4}$	180-240
10	70,3	$8,57 \cdot 10^{-5}$	420	$1,64 \cdot 10^{-4}$	420-480
20	325	$3,55 \cdot 10^{-5}$	720	—	—

#### 4.4. Karakterizacija mikrotalasno procesiranih prahova cink oksida

##### 4.4.1. Metoda rendgenske difrakcije (XRD)

Metodom difrakcije X-zraka na prahu, izvršena kvalitativna analiza prahova ZnO sintetisanih mikrotalasnim procesiranjem. Snimljeni difraktogrami predstavljeni su na *Slici 4.51*. U zavisnosti od vremena tokom kog je reakcioni sistem bio izložen delovanju mikrotalasnog zračenja u procesu sinteze, uzorci su obeležavani oznakama: ZnO-1 MW i ZnO-2 MW (poglavlje 3.1.3.). Analizom rezultata XRD prahova (*Slika 4.51.*) utvrđeno je da su u oba eksperimenta sintetisani čisti, kristalni prahovi ZnO, heksagonalne simetrije. Na snimljenim difraktogramima reakcionog proizvoda nije uočeno prisustvo refleksija koje bi ukazivale na postojanje nečistoća, reakcionih intermedijera ili zaostale količine nekog od reaktanata.

Identifikacija kristalnih faza u prahovima ZnO sintetisanih metodom mikrotalasnog procesiranja izvršena je upoređivanjem položaja refleksija sa podacima objavljenim u kristalografskoj bazi JCPDS<sup>201</sup>.



**Slika 4.51.** Difraktogrami prahova ZnO-1 MW i ZnO-2 MW.

Na osnovu rezultata dobijenih XRD metodom izračunati su parametri rešetke jedinične ćelije i veličina kristalita ( $D$ ) duž kristalografskih pravaca  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 0]$  i  $[0\ 0\ 2]$  za oba sintetisana praha ZnO.

Utvrđeno je da izračunate veličine kristalita oba uzorka mikrotalasno sintetisanih prahova ZnO imaju veoma bliske vrednosti i da one iznose  $\sim 32$  nm duž  $a$  pravca; odnosno 50 i 52 nm duž  $c$  pravca za prahove ZnO-2 MW i ZnO-1 MW, redom, *Tabela 4.11*.

Rezultati skanirajuće elektronske mikroskopije su u potpunoj saglasnosti sa izračunatim vrednostima, pošto se dimenzije čestica ZnO očitane sa snimljenih fotografija nalaze u intervalu od par desetina nanometara (nanosfere), *Slike 4.52. – 4.55*.

**Tabela 4.11.** Uslovi sinteze i karakteristike mikrotalasno procesiranih prahova ZnO.

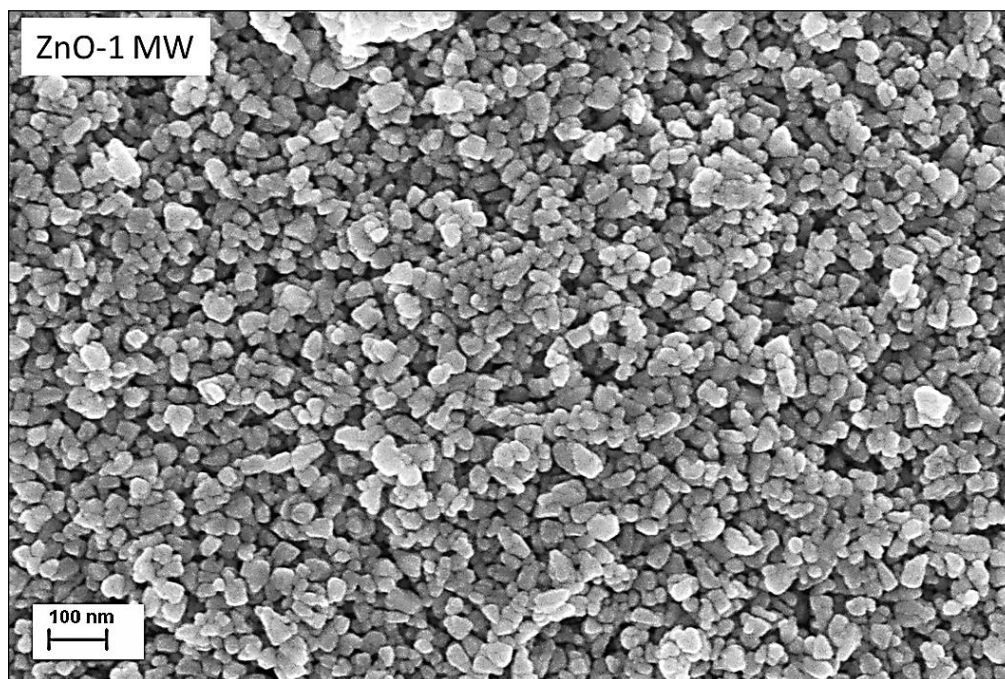
Uzorak	Jonski molarni odnos		Konc. PVP, [mas. %]	Veličina kristalita D, [nm]			Parametri jedinične ćelije, [Å]	Morfologija čestica (FE SEM)	Dijametar čestica [nm]
	[Zn <sup>2+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	PVP	[100]	[010]	[002]			
ZnO-1 MW	1	5	5	14,6	12,8	13,7	a=b=3,2483; c=5,2079	Nano-sfere (aglomeracija)	100
ZnO-2 MW				14,4	12,1	13			

#### 4.4.2. Skanirajuća elektronska mikroskopija na principu emisije elektrona pod uticajem polja (FE SEM)

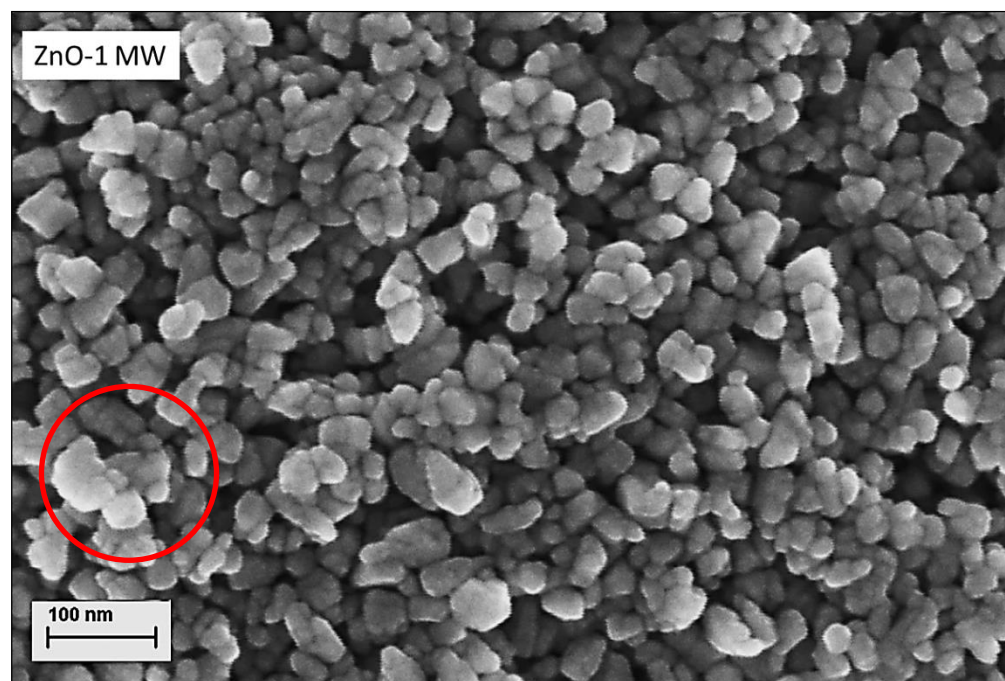
Na *Slikama 4.52. i 4.53.* predstavljene su fotografije praha ZnO-1 MW, sintetisanog u mikrotalasnom polju tokom 5 min. Analizom prikazanih rezultata može se uočiti visok stepen uniformnosti u dimenzijama i obliku čestica ZnO. Iako primarne čestice ZnO poseduju sferičnu morfologiju i imaju dijemetre reda veličine od 30 nm, na prikazanim snimcima moguće je uočiti učestalu tendenciju njihovog grupisanja u aglomerate dimenzija od približno 100 nm, obeleženo crvenim krugom na *Slici 4.53*.

Na *Slikama 4.54. i 4.55.* prikazane su fotografije praha ZnO-2 MW koji je sintetisan u mikrotalasnom polju tokom 10 min. Slično kao i kod uzorka ZnO-1 MW, može se uočiti da je uzorak ZnO-2 MW izgrađen od nano-sfernih čestica, uniformnih oblika, veoma uske raspodele veličina. Dijametri ovih čestica su reda veličine od 20 do 30 nm.

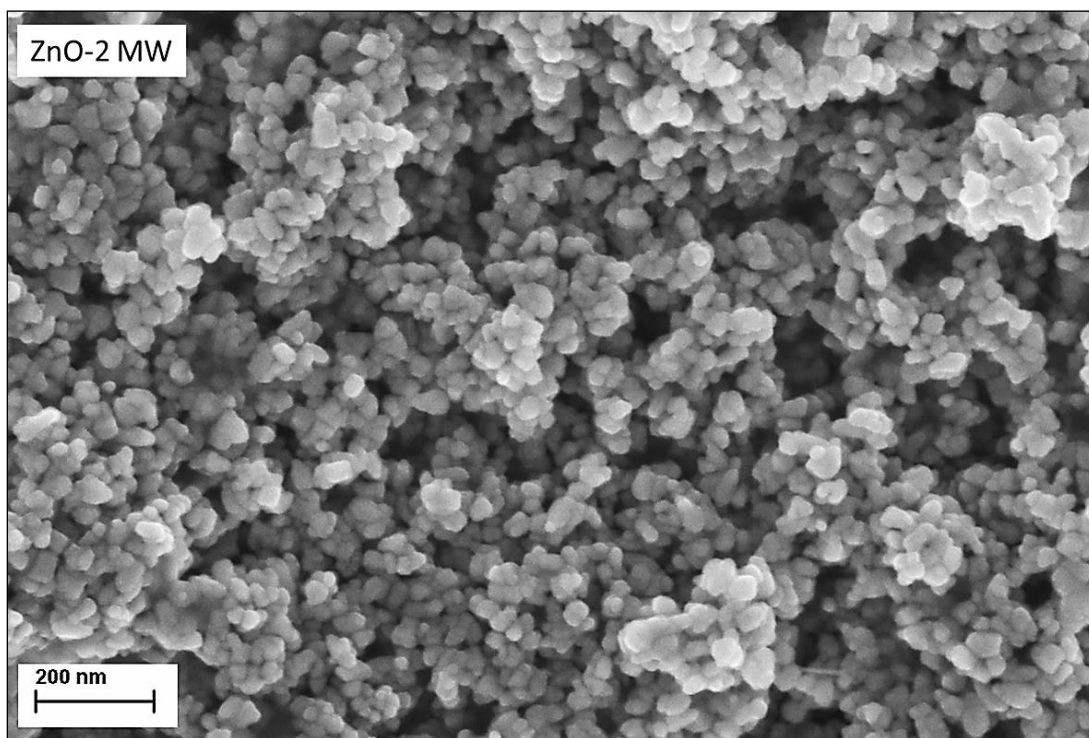




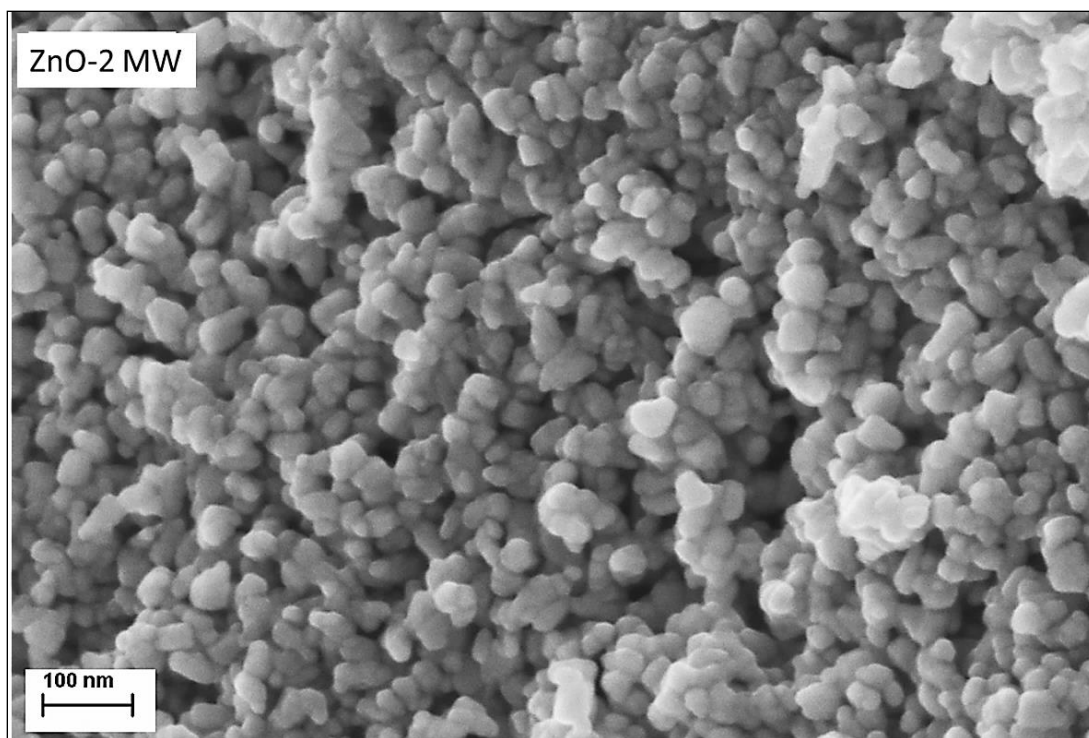
Slika 4.52. FE SEM fotografija praha ZnO-1 MW.



Slika 4.53. FE SEM fotografija praha ZnO-1 MW, prikaz formiranih aglomerata.



Slika 4.54. FE SEM fotografija praha ZnO-2 MW.

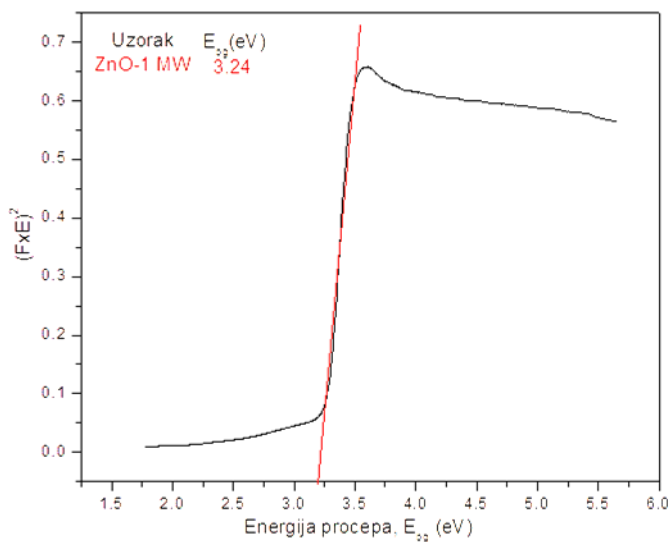


Slika 4.55. FE SEM fotografija praha ZnO-2 MW pri većem uvećanju mikorskopa.

#### 4.4.3. Ispitivanje optičkih svojstava prahova cink oksida

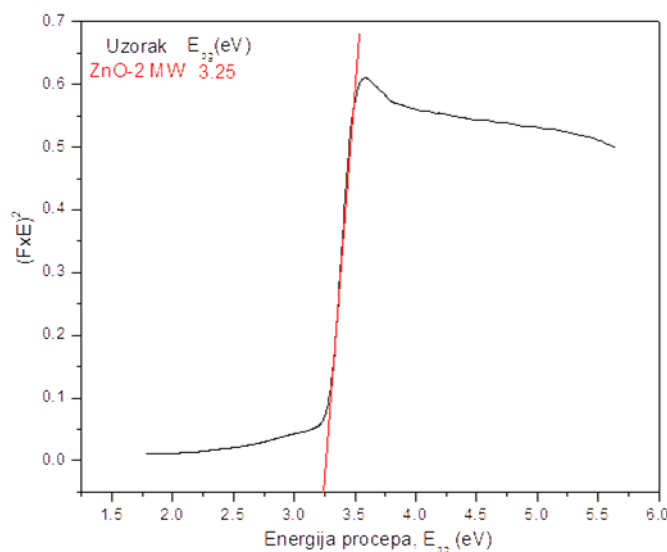
Kao i u prethodno opisanim eksperimentima, uticaj veličine i morfologije čestica prahova ZnO dobijenih postupkom mikrotalasnog procesiranja na njihova optička svojstva ispitivan je metodom UV-Vis difuziono-refleksione spektroskopije. Vrednosti energija procepa ( $E_{bg}$ ) za prahove ZnO-1 MW i ZnO-2 MW određene su primenom *Kubelka-Munk*-ove teorije. Dobijeni rezultati predstavljeni su na *Slikama 4.56.* i *4.57.*

Na *Slici 4.56.* prikazana je *Kubelka-Munk*ova funkcija (jednačina 4.4.) u funkciji od energije procepa ( $E_{bg}$ ) u molekulu uzorka ZnO-1 MW. Vrednosti  $E_{bg}$ , određena je ekstrapolacijom linearnog dela krive  $[F(R) \times E]^2 = 0$ , kao što je prikazano na *Slici 4.56.* U poređenju sa kompaktnim materijalom nano-sferne čestice ZnO koje su sintetisane mikrotalasnim procesiranjem pokazuju promenu u vrednosti energije procepa ( $E_{bg} = 3,24$  eV) ka crvenoj oblasti spektra za 0,13 eV. Ovi rezultati potvrđuju da dolazi do povećanja apsorpcionog kapaciteta u vidljivoj oblasti spektra u slučaju uzorka ZnO-1 MW.



**Slika 4.56.** Vrednosti energije procepa ( $E_{bg}$ ) uzorka ZnO-1 MW.

Na *Slici 4.57.* prikazana je *Kubelka-Munk*-ova funkcija u funkciji od energije procepa ( $E_{bg}$ ) za uzorak ZnO-2 MW. I u ovom slučaju, vrednost  $E_{bg}$  uzorka ZnO-2 MW, određena je ekstrapolacijom linearnog dela krive  $[F(R) \times E]^2 = 0$ . Na ovaj način određena vrednost  $E_{bg}$  iznosi 3,24 eV, identično kao i za uzorak ZnO-1 MW.

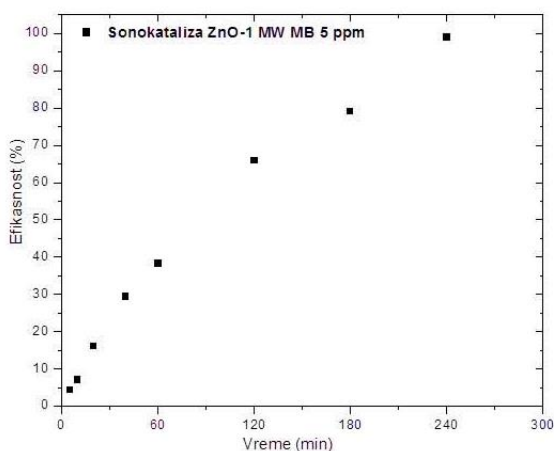


**Slika 4.57.** Vrednosti energije procepa ( $E_{bg}$ ) uzoraka ZnO-2 MW.

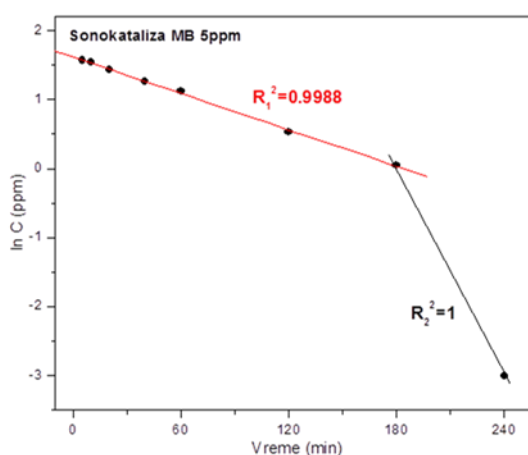
#### 4.4.4. Sonokatalitička svojstva mikrotalasno procesiranih prahova cink oksida

Na osnovu rezultata serije eksperimenata u kojima su ispitivana katalitička svojstva sonohemijski procesiranih prahova ZnO u zavisnosti od veličine i morfologije čestica (poglavlje 4.3.6.2.), identični princip primenjen je i na prahove ZnO-1 MW i ZnO-2 MW sintetisane mikrotalasnim postupkom. Imajući u vidu činjenicu da su rezultati efikasnosti procesa degradacije boje MB iz vodenih rastvora bili značajno bolji u slučaju sonokatalitičke aktivacije prahova ZnO u odnosu na efikasnost istog procesa postupkom fotokatalitičke aktivacije, u daljem eksperimentalnom radu su ispitivana samo sonokatalitička svojstva mikrotalasno procesiranih prahova ZnO. Efikasnost sonokatalitičkog procesa razgradnje boje MB u prisustvu čestica prahova ZnO-1 MW i ZnO-2 MW računata je primenom jednačine 4.5.

Analizom rezultata koji su dobijeni u procesu heterogene sonokatalize boje MB u prisustvu 50 mg praha ZnO-1 MW utvrđeno je da pri koncentraciji rastvora boje od 5 ppm nakon isteka 240 min, dolazi do potpune razgradnje boje tj. efikasnost procesa razgradnje iznosi gotovo 100 %, *Slika 4.58*. Na *Slici 4.59* prikazana je kriva zavisnosti promene koncentracije polaznog rastvora boje MB (5 ppm) tokom sonokatalitičkog procesa razgradnje pod uticajem čestica uzorka ZnO-1 MW u funkciji od vremena.



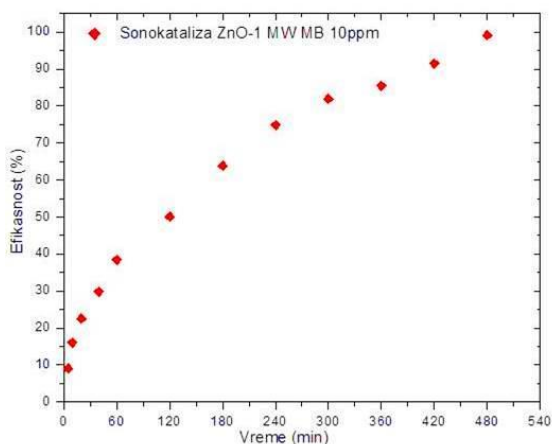
**Slika 4.58.** Efikasnost sonokatalitičkog procesa razgradnje boje MB koncentracije 5 ppm pod uticajem čestica praha ZnO-1 MW.



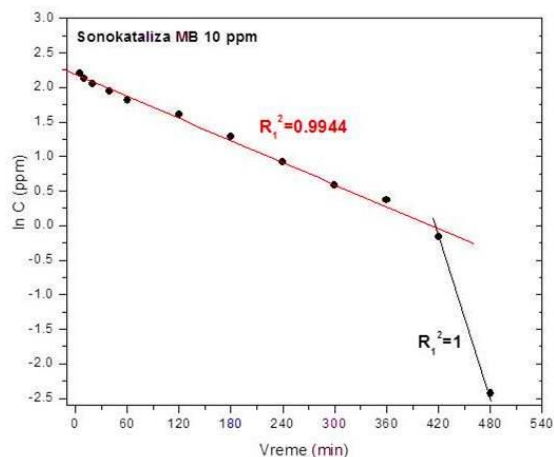
**Slika 4.59.** Promena koncentracije rastvora MB 5 ppm u funkciji vremena tokom procesa razgradnje u prisustvu čestica uzorka ZnO-1 MW.

Sa dijagrama predstavljenog na *Slici 4.59*. uočava se da na početku procesa razgradnje boje do 180 min, funkcija  $\ln C = f(t)$  pokazuje gotovo idealnu linearnu zavisnost, određena vrednost faktora pouzdanosti iznosi  $R_1^2 = 0,9988$ . Nakon isteka 180 min, dolazi do velike promene u nagibu prave  $\ln C = f(t)$ . U intervalu od 180 do 240 min ponovo se uočava linearna zavisnost funkcije  $\ln C = f(t)$ , određena vrednost faktora pouzdanosti iznosi  $R_2^2 = 1$ .

Sa povećanjem koncentracije polaznog rastvora MB na 10 ppm, pri identičnoj količini praha (50 mg) ZnO-1 MW, uočeno ja da nakon isteka 480 min i u ovom slučaju dolazi do potpune razgradnje boje MB, tj. procenat efikasnosti sonokatalitičkog procesa razgradnje iznosi ~ 100 %, *Slika 4.60*. Dijagram promene koncentracije boje u funkciji od vremena prikazan je na *Slici 4.61*. Kao i u prethodno opisanim eksperimentima tokom procesa sonokatalitičke razgradnje boje polazne koncentracije od 10 ppm, očajavaju se dve oblasti u kojima funkcija  $\ln C = f(t)$  pokazuje linearnu zavisnost. Prva oblast je oblast od početka praćenja procesa razgradnje boje do 420 min dok druga oblast obuhvata vremenski interval od 420 do 480 min. Određeni faktori pouzdanosti  $R^2$ , iznose redom:  $R_1^2 = 0,9944$  i  $R_2^2 = 1$ .

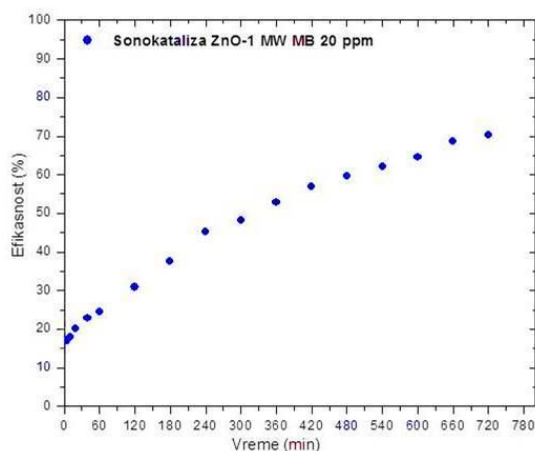


**Slika 4.60.** Efikasnost sonokatalitičkog procesa razgradnje boje MB koncentracije 10 ppm pod uticajem čestica praha ZnO-1 MW.

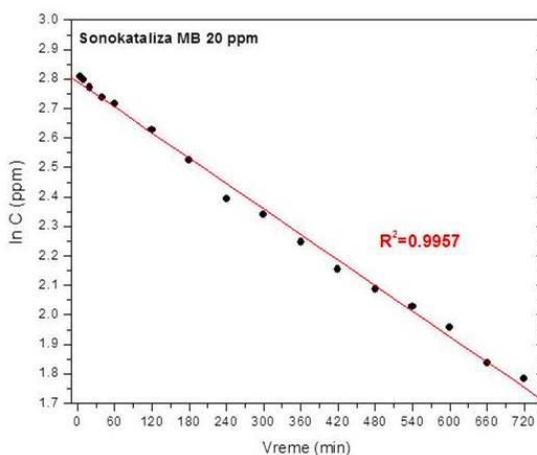


**Slika 4.61.** Promena koncentracije rastvora MB 10 ppm u funkciji vremena tokom procesa razgradnje u prisustvu čestica uzorka ZnO-1 MW.

Poslednji u seriji eksperimenata urađen je pri maksimalnoj koncentraciji rastvora boje MB od 20 ppm i nepromenjenoj količini praha ZnO-1 MW (50 mg) u ispitivanoj disperziji. Uočeno je da po isteku 720 min, kriva efikasnosti dostiže svoj maksimum (plato) tj. dolazi do zaustavljanja procesa razgradnje boje, pri čemu procenat efikasnosti dostiže vrednost od ~ 70 %, *Slika 4.62*. Posebno je analizirana promena koncentracije rastvora boje tokom vremena. Dobijeni rezultati su prikazani na *Slici 4.63*.



**Slika 4.62.** Efikasnost sonokatalitičkog procesa razgradnje boje MB koncentracije 20 ppm pod uticajem čestica praha ZnO-1 MW.



**Slika 4.63.** Promena koncentracije rastvora MB 20 ppm u funkciji vremena tokom procesa razgradnje u prisustvu čestica uzorka ZnO-1 MW.

Sa dijagrama prikazanog na *Slici 4.63.* uočava se da funkcija  $\ln C = f(t)$  pokazuje linearnu zavisnost u čitavom intervalu vremena (do 720 min) tokom kog je praćen proces razgradnje boje. Određena vrednost faktora pouzdanosti iznosi  $R^2=0,9957$ .

U *Tabeli 4.12.* predstavljene su vrednosti konstanti brzina za reakcije sonokatalitičke degradacije boje MB iz vodenih rastvora polaznih koncentracija 5, 10 i 20 ppm u prisustvu čestica ZnO-1 MW. Konstante brzine reakcija za rastvore određene koncentracije izračunate su primenom jednačine 4.1, dok su vrednosti vremena polureakcija izračunate primenom jednačine 4.2.

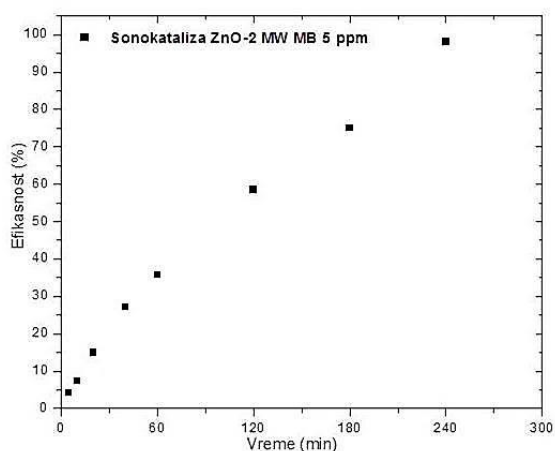
**Tabela 4.12.** Vrednosti konstanti brzina sonokatalitičkih procesa razgradnje boje MB iz rastvora različitih koncentracija i odgovarajuća vremena polureakcija u prisustvu čestica uzorka ZnO-1 MW.

Rastvor boje MB (ppm)	Vreme polureakcije, $t_{1/2}$ (min)	Konstanta brzine procesa razgradnje boje $k_1$ , ( $s^{-1}$ )	Vreme (min)	Konstanta brzine procesa razgradnje boje $k_2$ , ( $s^{-1}$ )	Vreme (min)
5	36,1	$1,45 \cdot 10^{-4}$	180	$3,20 \cdot 10^{-4}$	180-240
10	70,3	$9,77 \cdot 10^{-5}$	420	$1,64 \cdot 10^{-4}$	420-480
20	411,3	$2,8 \cdot 10^{-5}$	720	—	—

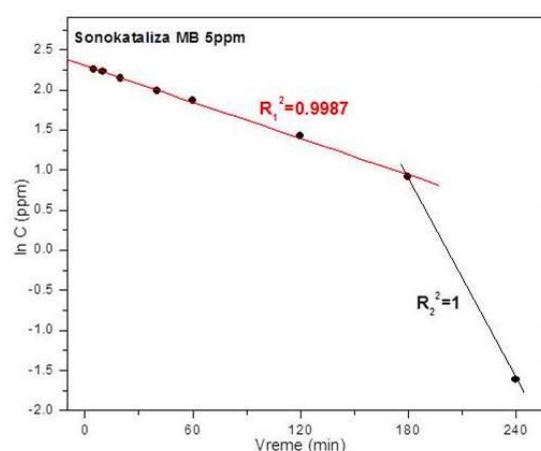
Sa prikazanih dijagrama može se uočiti da je u slučaju rastvora MB koncentracija od 5 i 10 ppm moguće primenom sonokatalitičkog procesa uspešno razgraditi svu količinu boje iz polaznih rastvora, dok je u slučaju viših koncentracija, kao što je na primer rastvor MB od 20 ppm, ostvarena samo delimična razgradnja boje od  $\sim 70\%$ .

U sledećoj seriji eksperimenata, pri identičnim eksperimentalnim uslovima kao i u slučaju praha ZnO-1 MW, ispitana je sonokatalitička aktivnost praha ZnO-2 MW, sintetisanog mikrotalasnim postupkom.

Na *Slici 4.64.* prikazana je kriva efikasnosti razgradnje MB iz rastvora koncentracije 5 ppm u prisustvu nano-sfernih čestica uzorka ZnO-2 MW. Nakon isteka 240 min (4h), analizom dijagrama efikasnosti razgradnje, utvrđeno je da dolazi do potpunog razlaganja MB, tj. da efikasnost sonokatalitičkog procesa u prisustvu čestica ZnO dostiže maksimalnih 100 %. Promena koncentracije ispitivanog rastvora MB u funkciji od vremena predstavljena je dijagramom prikazanim na *Slici 5.70.*



**Slika 4.64.** Efikasnost sonokatalitičkog procesa razgradnje boje MB koncentracije 5 ppm pod uticajem čestica praha ZnO-2 MW.

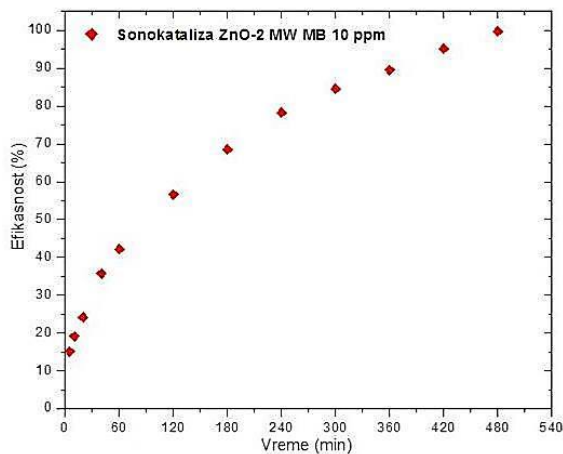


**Slika 4.65.** Promena koncentracije rastvora MB 5 ppm u funkciji vremena tokom procesa razgradnje u prisustvu čestica uzorka ZnO-2 MW.

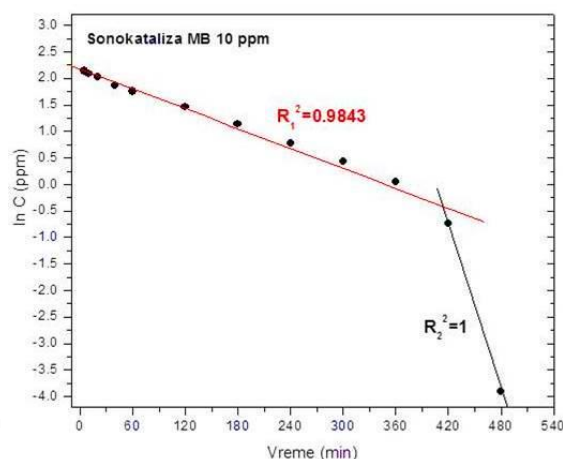
Na Slici 4.65. dat je grafički prikaz funkcije  $\ln C = f(t)$ . U prvoj oblasti od početka praćenja procesa degradacije boje do 180 min uočava se linearna zavisnost promene koncentracije boje sa vremenom, određena vrednost faktora pouzdanosti iznosi  $R_1^2 = 0,9987$ . U vremenskom intervalu od 180 do 240 min uočava se promena u nagibu prave  $\ln C = f(t)$ , odnosno dolazi do promene u mehanizmu po kom se odvija proces degradacije boje. Vrednost određenog faktora pouzdanosti za ovaj vremenski interval iznosi  $R_2^2 = 1$ .

U slučaju kada je sonokatalitička aktivnost praha ZnO-2 MW ispitivana za rastvor MB koncentracije 10 ppm (Slika 4.66.) uočeno je da i u ovom slučaju dolazi do potpunog razlaganja polazne količine boje, ali za značajno duži period vremena, 480 min. Karakteristična kriva promene koncentracije polaznog rastvora boje (10 ppm) u funkciji od vremena trajanja procesa razgradnje prikazana je na Slici 4.67. Linearna zavisnost funkcije  $\ln C = f(t)$  u različitim vremenskim intervalima potvrđena je određenim vrednostima faktora pouzdanosti  $R^2$ . U prvom intervalu vremena ispitivanja procesa razgradnje boje do 180 min vrednost faktora pouzdanosti iznosi  $R_1^2 = 0,9843$ , dok je za vremenski interval od 180 do 240 min njegova vrednost  $R_2^2 = 1$ .



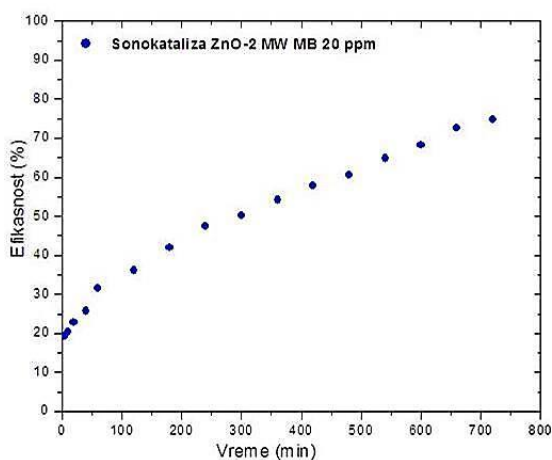


**Slika 4.66.** Efikasnost sonokatalitičkog procesa razgradnje boje MB koncentracije 10 ppm pod uticajem čestica praha ZnO-2 MW.

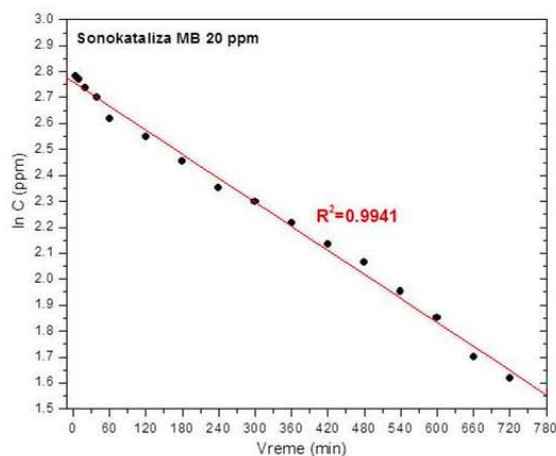


**Slika 4.67.** Promena koncentracije rastvora MB 10 ppm u funkciji vremena tokom procesa razgradnje u prisustvu čestica uzorka ZnO-2 MW.

Pri maksimalnoj ispitivanoj koncentraciji rastvora MB, 20 ppm, efikasnost procesa razgradnje boje u prisustvu čestica ZnO-2 MW nije dostigla maksimalnih 100 %, već je procenat efikasnosti razgradnje u ovom eksperimentu iznosio ~ 75 %, *Slika 4.68*.



**Slika 4.68.** Efikasnost sonokatalitičkog procesa razgradnje boje MB koncentracije 20 ppm pod uticajem čestica praha ZnO-2 MW.



**Slika 4.69.** Promena koncentracije rastvora MB 20 ppm u funkciji vremena tokom procesa razgradnje u prisustvu čestica uzorka ZnO-2 MW.

Dijagram zavisnosti promene polazne koncentracije boje (20 ppm) sa vremenom trajanja sonokatalitičkog procesa razgradnje prikazana je na *Slici 4.69*. U čitavom intervalu vremena (do 720 min) tokom kog je praćena promena koncentracije boje iz polaznog

rastvora uočava se linearna zavisnost funkcije  $\ln C = f(t)$  pri čemu određena vrednost faktora pouzdanosti iznosi  $R^2=0,9941$ .

U *Tabeli 4.13.* prikazane su vrednosti konstanti brzina za reakcije degradacije rastvora boje MB različitih polaznih koncentracija (5, 10 i 20 ppm) izračunate primenom jednačine 4.1, kao i vrednosti vremena polureakcija izračunatih primenom jednačine 4.2.

**Tabela 4.13.** Vrednosti konstanti brzine sonokatalitičkog procesa razgradnje boje MB različitih koncentracija i vreme polureakcije u prisustvu čestica uzorka ZnO-2 MW.

Rastvor boje MB (ppm)	Vreme polureakcije, $t_{1/2}$ (min)	Konstanta brzine procesa razgradnje boje $k_1$ , ( $s^{-1}$ )	Vreme (min)	Konstanta brzine procesa razgradnje boje $k_2$ , ( $s^{-1}$ )	Vreme (min)
5	42,5	$6,42 \cdot 10^{-5}$	180	$2,23 \cdot 10^{-4}$	180-240
10	70,3	$1,2 \cdot 10^{-4}$	420	$2,16 \cdot 10^{-4}$	420-480
20	325	$3,19 \cdot 10^{-5}$	780	—	—

## **Diskusija rezultata**

---

### **V**

Prahovi ZnO sintetisani su primenom hidrotermalnog, sonohemijskog i mikrotalasnog postupka sinteze. Pokazano je da je u zavisnosti od zadatih parametara, pre svega pH vrednosti reakcione smeše, odnosno jonskog molarnog odnosa  $[Zn^{2+}]/[OH^-]$ , kao i primenom različitih vrsta površinski aktivnih reagenasa (PVP, PVA ili PGA) u cilju modifikacije površine čestica i suzbijanja pojave aglomeracije, moguće u značajnoj meri kontrolisati oblik i veličinu sintetisanih čestica ZnO. Navedenim metodama sinteze uspešno su sintetisani prahovi ZnO nanometarskih–sfernih, submikrometarskih–elipsoidnih i mikrometarskih–štapićastih formi. Nanometarske, sferične čestice ZnO prosečnog dijametara ~ 50 nm dobijene su primenom svih ispitivanih metoda sinteze samo ukoliko je pH vrednost u reakcionom sistemu iznosila 12 ili 13. Od posebnog je značaja istaći uočeno smanjenje tendencije primarnih čestica ZnO za grupisanje u aglomerate ukoliko je u reakcionom sistemu prisutna određena količina neke od površinski aktivnih supstanci kao što su npr. molekuli PVA.

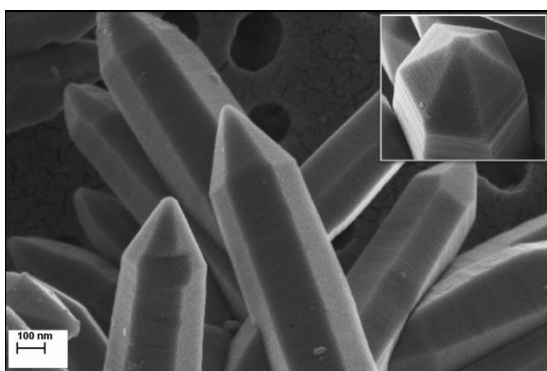
### 5.1. Hidrotermalno procesirani prahovi cink oksida

Primenom hidrotermalnog postupka sinteze, variranjem pH vrednosti u reakcionom sistemu, pri konstantnim vrednostima temperature i vremena trajanja sinteze, sintetisane su čestice ZnO različitih dimenzija i morfologije. Na osnovu rezultata XRD-a primenom *Scherrer*-ove jednačine izračunati su parametri jedinične ćelije za svaki sintetisani uzorak ZnO. Vrednosti izračunatih veličina kristalita su veoma bliske za sve uzorke ZnO i kreću se od 27 do 45 nm duž *a* -pravca, od 22 do 40 nm duž *b* –pravca i od 24 do 38 nm duž *c* –pravca. Utvrđeno je da se stepen kristaliničnosti menja od 80 % za čestice ZnO mikrometarskih dimenzija do 93 % u slučaju nano-sfernih čestica. Morfologija i veličina čestica ispitivana je skanirajućom elektronskom mikroskopijom. Analizom dobijenih rezultata potvrđeno je da postoji direktna zavisnost između pH vrednosti reakcione smeše i morfologije i veličine sintetisanih čestica ZnO. Polazeći od slabo baznih reakcionih uslova (pH 8 i 9) pri kojima dolazi do formiranja geometrijski nepravilnih, mikrometarskih štapićastih formi, zatim reakcionih uslova srednje jake baznosti (pH 10) pri kojoj se formiraju monokristali ZnO geometrijski idealnih oblika, šestostranih prizmi sa piramidalnim vrhovima na oba kraja čestice, preko submikrometarskih elipsoidnih formi

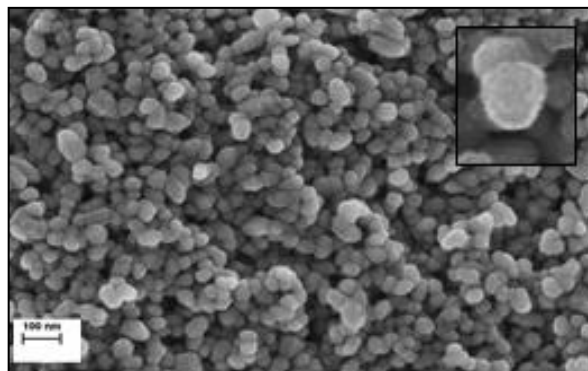
koje nastaju pri pH vrednosti 11, do gotovo idealnih sfernih čestica, nanometarskih dimenzija, pri najvišim pH vrednostima 12 i 13. Ovi rezultati su u potpunoj korelaciji sa ranije publikovanim rezultatima koji potvrđuju da je koncentracija  $[\text{OH}]^-$  jona u reakcionom sistemu od izuzetnog, može se reći i od ključnog značaja u procesu nastajanja kristalita ZnO i formiranja konačnog oblika i dimenzija čestica<sup>189,209</sup>.

Poseban set eksperimenata urađen je u cilju ispitivanja uticaja prisustva različitih površinski aktivnih reagenasa na morfologiju i veličinu čestica ZnO. U tu svrhu izabran je sistem u kom je pH vrednost reakcione smeše iznosila 10 (kao bazna sredina srednje jačine), u svojstvu površinski aktivnih reagenasa izabrana su tri različita jedinjenja PVP, PVA i PGA, dok su ostali parametri sinteze, kao što su temperatura i vreme trajanja reakcije, zadržani konstantnim.

Analizom fotografija dobijenih skanirajućom elektronskom mikroskopijom (*Slika 4.21.*), može se uočiti postojanje značajnih razlika u morfologiji i dimenzijama čestica ZnO sintetisanih prahova. Može se pretpostaviti da su uočene razlike posledica izbora i primene različitih vrsta površinski aktivnih reagenasa tokom procesa sinteze<sup>201,210-212</sup>. Dva granična slučaja morfologije sintetisanih čestica ZnO su: štapićasti oblici, mikrometarskih dimenzija (sintetisani u prisustvu molekula PVP) i nano-sferni oblici čestica ZnO (sintetisani u prisustvu molekula PVA). Poznato je da molekuli PVP u funkciji površinski stabilizujućeg reagensa inhibiraju rast čestice duž  $[1\bar{0}10]$  kristalografskog pravca, a podstiču rast duž  $[0001]$  kristalografskog pravca što kao posledicu ima formiranje izduženih kristalnih oblika<sup>201</sup>. Štapićasta morfologija čestica ZnO sintetisanih metodom hidrotermalnog procesiranja (pri pH 10), posledica je različitih brzina rasta kristala duž određenog kristalografskog pravca tj. različitih brzina formiranja određenih kristalnih ravni. Poznato je da su brzine rasta kristala duž određenog pravca pri hidrotermalnim uslovima sledeće:  $V[0001] > V[1011] > V[1010]$ . Veća brzina rasta kristala duž određenog kristalografskog pravca znači da će se ta kristalna ravan formirati sporije<sup>213,214</sup>. Ovu činjenicu je moguće iskoristiti kao objašnjenje zaoštrenih, piramidalnih struktura, na krajevima čestica ZnO duž  $c$ -ose,  $[0001]$  pravac, *Slika 5.1.*



Slika 5.1. Izgled piramidalnih vrhova čestica ZnO.



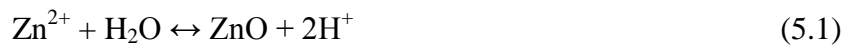
Slika 5.2. Morfologija sfernih čestica ZnO.

Pri pH vrednosti 10, molekul PVA kao *amfifilni polimer*<sup>n</sup> poseduje izraženu tendenciju da se adsorbuje na površini molekula  $\text{ZnO}^{215}$ . U okruženju visoke koncentracije slobodnih  $\text{OH}^-$  grupa u reakcionom sistemu, ovaj molekul ima sposobnost da se preko velikog broja vodoničnih veza vezuje za supstrat (u ovom slučaju kristal ZnO) formirajući na taj način fizičku barijeru za rast kristala duž određenog pravca, tj. duž kristalnih ravni za koje se molekuli PVA vezuju. Usled toga dolazi do formiranja sferičnih oblika čestica ZnO kao što je slučaj u uzorku ZnO/PVA čija je FE SEM fotografija predstavljena na Slici 5.2.

Uslovi u reakcionom sistemu koji direktno utiču na proces formiranja kristalita i određuju konačnu morfologiju čestica ZnO, mogu se kontrolisati podešavanjem koncentracije reaktanata, temperature u sistemu kao i pH vrednosti reakcione smeše. Analizom predstavljenih rezultata u ovom radu, može se zapaziti da parametar čijom se promenom u najvećoj meri utiče na formiranje određene kristalne faze u reakcionom sistemu predstavlja pH vrednost reakcione smeše. Ukoliko se pH vrednost reakcionog sistema nalazi u intervalu od 6 do 9, tada će doći do formiranja dominantne  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  faze. Vurcitna, kristalna struktura molekula ZnO nastaje ukoliko se pH vrednost reakcione smeše nalazi u intervalu 9–13<sup>216</sup>.

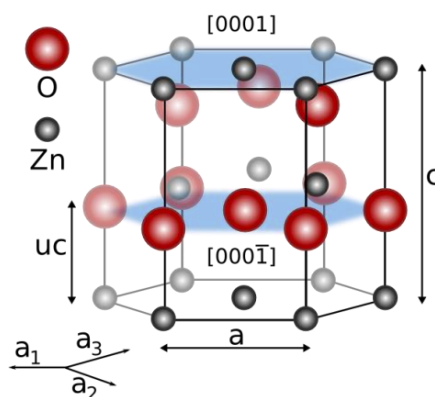
Tokom procesa formiranja kristala ZnO, u reakcionom sistemu najpre dolazi do stvaranja kompleksnog anjona  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Ravnoteža u sistemu  $\text{ZnO}-\text{H}_2\text{O}$  može se predstaviti sledećim jednačinama (5.1.–5.5):

<sup>n</sup> **Amfifil** (od grč. ἀμφίς, amphis: oba i φίλια, philia: ljubav, prijateljstvo) termin je za opisivanje hemijskog jedinjenja koje poseduje hidrofilna (voli vodu, polarna) i lipofilna (voli masnoću) svojstva. Takvo jedinjenje se naziva amfifilnim ili amfipatičnim.



Porast temperature dovodi do dehidratacije prikazanih kompleksa (jednačine 5.4 i 5.5.). S obzirom na činjenicu da osnovna jedinica građe iz koje se formira kristal ZnO,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  nosi negativno naelektrisanje, brzina i način rasta kristala ZnO u mnogome zavise od izbora površinski stabilizujućeg reagensa koji se koristi u procesu sinteze<sup>198</sup>.

Zbog visoke rastvorljivosti u uslovima hidrotermalnog procesiranja, brzina rasta kristala ZnO je znatno smanjena, usled čega formirane čestice ZnO imaju veći stepen kristaliničnosti i pravilnu poliedarsku geometrijsku formu. Pojedinačni kristal ZnO je polarne prirode sa pozitivno naelektrisanom kristalnom ravni  $[0001]$  u kojoj su raspoređeni katjoni  $\text{Zn}^{2+}$  i negativno naelektrisanom kristalnom ravni  $[000\bar{1}]$  u kojoj se nalaze anjoni  $\text{O}^{2-}$ , *Slika 5.3*. Svaki pojedinačni atom Zn smešten je u centru tetraedra i okružen je sa četiri atoma O.

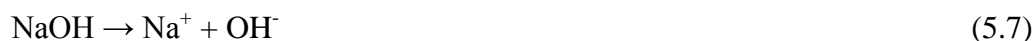
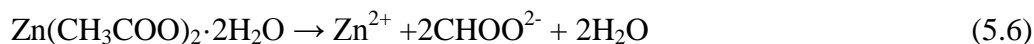


**Slika 5.3.** Jedinična ćelija u kristalu ZnO<sup>o</sup>.

Polarne ravni sa polarnim dipolima su termodinamički manje stabilne od nepolarnih, usled čega teže da se preurede i smanje površinsku energiju. Na osnovu eksperimentalnih rezultata dobijenih u postupku hidrotermalne sinteze i podataka koji se

<sup>o</sup> <http://www.theochem.ruhr-uni-bochum.de/~joerg.behler/zno.htm> (Preuzeto 18.05.2014.)

moгу pronaći u literaturi, pretpostavljeni mehanizam rasta čestica ZnO, različite morfologije, može se objasniti kao posledica heterogene nukleacije i naknadnog rasta kristala duž određenog kristalnog pravca. U predstavljenim eksperimentima katjoni cinka  $Zn^{2+}$  i hidroksilni anjoni  $OH^-$  dobijeni su procesom hidratacije cink-acetata dihidrata i natrijum hidroksida, jednačine 5.6 i 5.7:



Mehanizam formiranja čestica ZnO iz prekursorskog rastvora najčešće se u literaturi opisuje najpre formiranjem jedinične ćelije kristala koja može biti ili  $Zn(OH)_2$  ili  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  u zavisnosti od pH vrednosti reakcionog rastvora i temperature u sistemu<sup>217-220</sup>. Rast čestica ZnO iz rastvora  $Zn(OH)_2$  opisuje se najčešće mehanizmom rastvaranja i ponovnog nastajanja.

Iako se u literaturi može pronaći više teorija o potencijalnom mehanizmu formiranja čestica ZnO iz  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  jona, mehanizam rasta ZnO iz jediničnih ćelija  $Zn(OH)_2$ – $[Zn(OH)_4]^{2-}$ , koji su predložili *J. Xie et al.*<sup>219</sup>, moguće je primeniti samo ukoliko je jonski molarni odnos  $[Zn]^{2+}:[OH]^-$  u opsegu od 1:4 do 1:7. Pomenuti mehanizam predstavljen je jednačinama 5.8–5.11:



Cink hidroksid  $Zn(OH)_2$  predstavlja amfoterno jedinjenje čija rastvorljivost zavisi od zadatih uslova hidrotermalnog procesiranja: pH vrednosti i temperature u reakcionoj posudi. Porast vrednosti ova dva parametara dovodi po povećanja rastvorljivosti  $Zn(OH)_2$  i do nastajanja kompleksnog anjona  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . Kompleksni joni  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  predstavljaju jedinične ćelije rasta kristala koje pokazuju svojstva polarona<sup>p</sup> zbog strukturnih karakteristika tetraedra. Kao centralni jon u tetraedru,  $Zn^{2+}$  ima asimetričnu poziciju.

<sup>p</sup> Elektron (šupljina) zajedno sa najbližim okruženjem (polarizacionim poljem) predstavljaju polaronm.



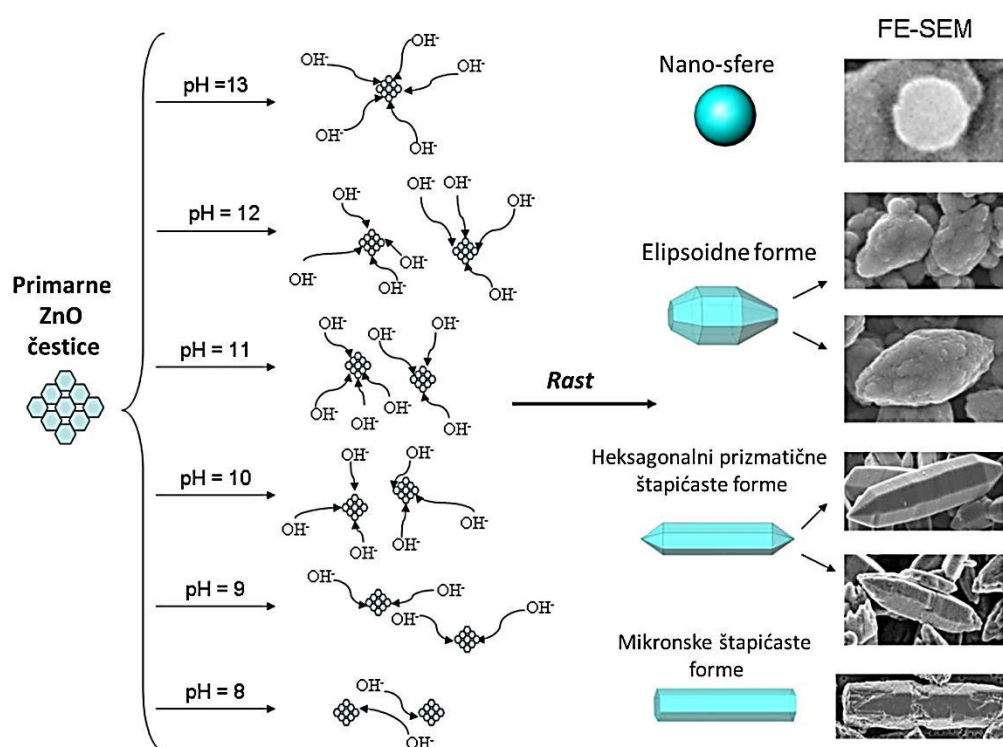
Temena tetraedra u kojima su smeštene  $\text{OH}^-$  grupe predstavljaju negativno naelektrisani deo kristala, dok ravni tetraedra predstavljaju pozitivno naelektrisane delove čije naelektrisanje potiče od jona  $\text{Zn}^{2+}$ . Važno je napomenuti da koncentracija  $\text{OH}^-$  jona u rastvoru ima veliki uticaj na brzinu i način rasta pojedinačnih ravni kristala.

U neutralnim ili slabo baznim reakcionim uslovima, polazni molekuli  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  se slabo rastvaraju. Rastvoreni molekuli  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  se nalaze u formi  $\text{ZnO}_2^{2-}$  jona u neutralnoj ili u formi  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  jona u slabo baznoj reakcionoj sredini. Jedinične ćelije rasta,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , koje poseduju svojstva polarona, mogu se inkorporirati na pozitivno ili negativno naelektrisanim ravnima kristala zahvaljujući interakciji dipola. Kao posledica ovog svojstva, brzina rasta kristala duž dve polarne kristalne ravni  $[0001]$  i  $[000\bar{1}]$  je velika, usled čega dolazi do njihovog nestajanja u finalnoj fazi rasta (pojava piramidalnih vrhova na krajevima kristala, *Slika 5.1*). Suprotno, brzina rasta kristala duž kristalnih ravni  $[1010]$  i  $[10\bar{1}0]$  je sporija što za posledicu ima da se ove dve ravni znatno sporije formiraju (bočne strane prizme u konačnom obliku kristala, *Slika 5.1*). Morfologija čestica  $\text{ZnO}$  koje su sintetisane pri ovakvim reakcionim uslovima predstavljena je geometrijski idealnim šestostranim prizmama na čijim se suprotnim krajevima nalaze šestostrane, geometrijski pravilne piramide, *Slike 4.6–4.7*.

U jako baznim rastvorima ( $\text{pH} > 10$ ) i pri relativno visokim reakcionim temperaturama ( $T = 120^\circ\text{C}$ ), rastvoreni molekuli  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  su kompleksirani slobodnim  $\text{OH}^-$  jonima usled čega dolazi do formiranja  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  kompleksa koji nosi negativno naelektrisanje. Veoma je značajno istaći da visoka koncentracija zaostalih  $\text{OH}^-$  jona u reakcionom rastvoru ima veliki uticaj na brzinu rasta kristalnih ravni. Pozitivno naelektrisana kristalna ravan  $[0001]$  okupirana je jonima  $\text{Zn}^{2+}$ , usled čega se za nju lako vezuju zaostali  $\text{OH}^-$  joni iz rastvora što dovodi do promene prirode naelektrisanja te kristalne ravni. Štaviše, usled velikog afiniteta  $\text{OH}^-$  jona da se adsorbuju duž kristalnih ravni  $[0001]$  i  $[01\bar{1}\bar{1}]$ , brzine rasta kristala duž ovih pravca će biti značajno sporije u odnosu na ostale kristalne pravce u kristalu. Morfologija čestica koje se formiraju u jako baznoj sredini je zbog opisanog  $[01\bar{1}\bar{1}]$ , fenomena direktno uslovljena sporim rastom duž dva pomenuta kristalna pravca  $[0001]$  i pa su formirane čestice  $\text{ZnO}$  oblika skraćenih prizmi, elipsoidnih formi ili sferičnog oblika<sup>194</sup>. Na osnovu prikazanih rezultata (*Slike 4.2.-4.13.*), morfologija čestica

sintetisanih pri ovim reakcionim uslovima može se opisati na sledeći način: od elipsoidnih čestica submikrometarskih dimenzija (*Slike 4.8. i 4.9.*) sintetisanih pri pH vrednosti 11, do fino dispergovanih, sfernih, nanometarskih čestica ZnO (*Slike 4.10–4.13.*) dobijenih pri pH vrednosti 12 i 13.

Na *Slici 5.4.* predstavljena je šema napred opisanog mehanizma rasta čestica ZnO pri različitim pH vrednostima u reakcionom sistemu tokom postupka hidrotermalnog procesiranja.



**Slika 5.4.** Prikaz pretpostavljenog mehanizma formiranja čestica ZnO pri različitim pH vrednostim u reakcionom sistemu<sup>27</sup>.

Iako rezultati XRD i TEM analize pokazuju visok stepen uređenosti kristalne strukture mikro- i nano-čestica ZnO koje pripadaju vrcitnom tipu simetrije, rezultati ramanske spektroskopije ukazuju na postojanje izvesnog broja defekata kristalne rešetke ZnO u uzorcima koji su sintetisani hidrotermalnim postupkom. Analizom snimljenih ramanskih spektara potvrđeno je da je površina pojedinih čestica ZnO modifikovana molekulima PVP, tj. da u svim ispitivanim prahovima ZnO postoji određeni udeo molekula

PVP. Na osnovu prisustva karakterističnih traka u ramanskim spektrima, rast bipodnih čestica koje dominiraju u uzorcima ZnO-8, ZnO-9 i ZnO-10, može se objasniti postojanjem defekata u kristalnoj rešetki i prisustva nečistoća koje je u ispitivanim uzorcima potvrđeno<sup>221</sup>.

Rezultati ispitivanja optičkih svojstava hidrotermalno sintetisanih prahova ZnO potvrđuju da prahovi ZnO pokazuju malo pomeranje u vrednosti energije procepa  $E_{bg}$ , od približno 0,2 eV prema crvenoj oblasti spektra, u odnosu na kompaktni ZnO materijal. Ukoliko se izvrši poređenje eksperimentalno određene vrednosti energije procepa u slučaju hidrotermalno sintetisanih uzoraka ZnO, može se uočiti da se ove vrednosti menjaju u intervalu od 3,22 eV za nanosferne čestice uzorka ZnO-12, do 3,16 eV za mikrometarske, štapićaste forme čestica ZnO-8, *Slika 4.18*.

Na osnovu dobijenih rezultata moguće je izvesti zaključak da mikrometarske štapićaste čestice ZnO ispoljavaju sposobnost apsorpcije veće količine svetlosti u odnosu na submikrometarske i nanometarske čestice, tj. da optička svojstva mikrometarskih i nanokristalnih čestica ZnO posebno zavise od njihove veličine i morfologije. U skladu sa rezultatima ramanske spektroskopije razlika u vrednosti energije procepa od 0,2 eV, za koju je potvrđeno da postoji između sintetisanih čestica ZnO i kompaktnog materijala, može se objasniti na osnovu dva fenomena<sup>222</sup>:

*1. Postojanja defekata u kristalnoj rešetki ZnO kao što su nečistoće, kiseonične vakancije i intersticije atoma cinka.*

*2. Povećanja osetljivosti površine čestica ZnO adsorbovanim molekulima PVP pošto njihovo prisustvo dodatno povećava procenat apsorpcije svetlosti iz vidljive oblasti.*

Analiza rezultata koji se odnose na ispitivanje antibakterijske aktivnosti čestica ZnO pokazala je da uzorak za koji je izmerena najveća vrednost specifične površine i za koji je visokorezolucionom elektronskom mikroskopijom utvrđeno da je izgrađen od sferičnih čestica najmanjih dijametara, ~30 nm (ZnO/PVA), pokazuje i najveću antibakterijsku aktivnost<sup>223-225</sup>.

Takođe, može se uočiti da postoji direktna veza između izmerene vrednosti specifične površine ispitivanih prahova ZnO i njihove antibakterijske efikasnosti. Prva

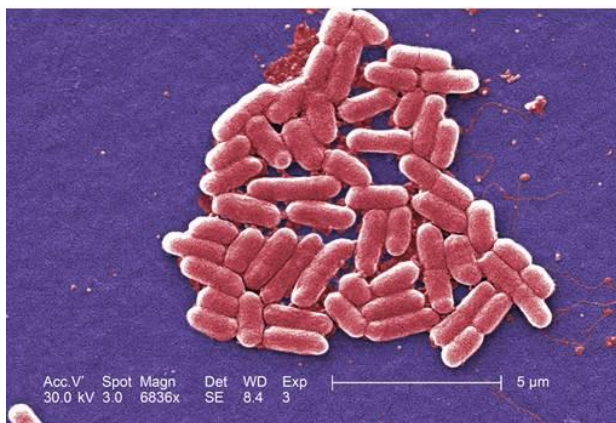
ispitivanja antibakterijskih svojstava čestica ZnO, koja je sprovedla grupa istraživača *Sawai et al.*<sup>224</sup>, pokazala su da vodonik peroksid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koji se oslobađa sa površine čestica ZnO predstavlja molekul koji poseduje veoma izražena citotoksična svojstva. Na osnovu ovih rezultata, pretpostavlja se da upravo molekul H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u značajnoj meri doprinosi antibakterijskoj aktivnosti sintetisanih prahova. U skladu sa tim pretpostavlja se da broj, tj. koncentracija molekula H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koji se oslobađaju sa površine čestica ZnO raste sa povećanjem:

- ❖ koncentracije praha u disperziji
- ❖ vrednosti njegove specifične (slobodne) površine i
- ❖ vremena delovanja na ispitivane ćelije bakterija.

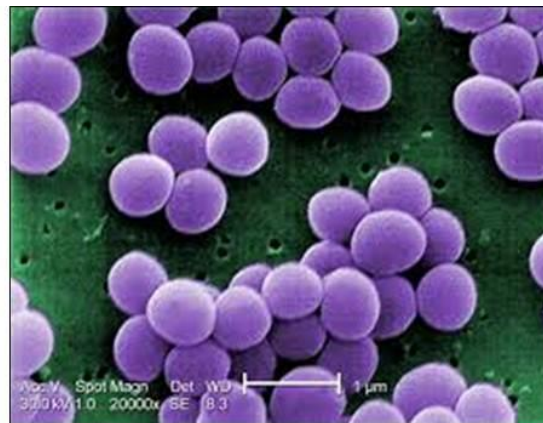
Analizom rezultata specifičnih površina uzoraka određenih BET metodom, (*Tabela 4.3.*), može se uočiti proporcionalna zavisnost između izmerene vrednosti specifične površine prahova ZnO i smanjenja broja živih ćelija ispitivane bakterijske kulture tj. njihove antibakterijske aktivnosti. Smanjenjem vrednosti specifične površine prahova ZnO od 25,70 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> za uzorak ZnO/PVA do 4,47 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> za komercijalni prah ZnO, uočeno je da i procenat antibakterijske aktivnosti ovih prahova takođe opada, tj. procenat redukcije broja živih ćelija *E. coli* opada od 94 % za uzorak ZnO/PVA do 86 % za komercijalni prah ZnO. U slučaju bakterijske vrste *S. aureus*, procenat redukcije broja živih ćelija opada sa 98 % za uzorak ZnO/PVA na 85 % u slučaju komercijalnog praha ZnO. Na osnovu dobijenih rezultata antibakterijske aktivnosti prahova ZnO može se zaključiti da su ćelije bakterijske vrste *S. aureus* značajno osetljivije i da pokazuju veći procenat letalnosti tokom izlaganja disperzijama čestica ZnO u odnosu na ćelije bakterijske vrste *E. Coli*<sup>216</sup>.

Uticaj morfologije čestica ZnO na njihovu antibakterijsku aktivnost potpuno drugačije se ispoljava na različitim ćelijskim kulturama. U slučaju ćelija *E. coli*, uočeno je da prahovi ZnO sintetisani u prisustvu molekula PVP i PVA čije se izmerene vrednosti specifične površine razlikuju više od 100 %, pokazuju gotovo identične vrednosti procenta redukcije broja živih ćelija *E. coli*, dok je u slučaju ćelija *S. aureus* uočeno da antibakterijska aktivnost čestica ZnO u mnogome zavisi i proporcionalna je vrednostima specifične površine prahova ZnO. Na osnovu ovih rezultata čini se da antibakterijsku

aktivnost čestica ZnO treba razmatrati uzimajući u obzir i oblik i dimenzije ćelija ispitivane bakterijske kulture.



**Slika 5.5.** Oblik i dimenzije ćelija *E. coli*<sup>q</sup>.



**Slika 5.6.** Oblik i dimenzije ćelija *S. aureus*<sup>r</sup>.

Ćelije *E. coli* imaju izduženi, elipsoidni oblik, njihova veličina se kreće i do nekoliko mikrometara (Slika 5.5.), pa je zato verovatnije da će se veliki broj čestica dijametra nekoliko desetina nanometara koje su sferičnog oblika (uzorak ZnO/PVA) znatno lakše približiti i ostvariti kontakt sa ćelijskim zidom bakterije. Ova činjenica može biti iskorišćena u cilju objašnjenja rezultata koji potvrđuju da elipsoidne submikrometerske čestice ZnO/PGA uzorka imaju sličan procenat redukcije broja živih ćelija *S. aureus* kao i uzorak ZnO/PVP koji sačinjavaju mikronske štapićaste forme ZnO. U slučaju ćelija *S. aureus*, koje su sfernog oblika dijametara od par stotina nanometara do 1 mikrometra (Slika 5.6.), efekat morfologije čestica ZnO na njihovu antibakterijsku aktivnost nije izražen u toj meri kao u slučaju ćelija *E. coli*. Kod ove bakterijske vrste (*S. aureus*) uočava se da je procenat redukcije broja živih ćelija direktno proporcionalan vrednosti izmerene specifične površine ZnO prahova. Naime, srazmerno sa porastom slobodne površine čestica ZnO raste i broj, tj. koncentracija molekula H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oslobođenih sa te površine koji u interakciji sa ćelijama ispitivane bakterijske vrste deluju toksično.

<sup>q</sup> <http://www.britannica.com/blogs/2011/06/evil-coli/> (Preuzeto 18.06.2013.)

<sup>r</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Staphylococcus\\_aureus](http://en.wikipedia.org/wiki/Staphylococcus_aureus) (Preuzeto 18.06.2013.)

## 5.2. Sonohemijiski procesirani prahovi cink oksida

Sonohemijiskim postupkom sinteze tj. delovanjem energije primenjenog spoljašnjeg ultrazvučnog polja na reakcionu smešu koja se sastojala od cink-acetata dihidrata  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , natrijum hidroksida NaOH i polivinil piroolidona PVP  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$  (korišćen u svojstvu površinski aktivnog reagensa) sintetisani su čisti, kristalni prahovi cink oksida. Promenom pH vrednosti reakcionog sistema tj. jonskog molarnog odnosa  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{OH}^-]$ , u intervalu od 8 do 13, pri konstantnoj jačini primenjenog ultrazvučnog polja, vremenu trajanja procesa sinteze i temperaturi u reakcionom sistemu, sintetisano je šest uzoraka: ZnO-8 SH, ZnO-9 SH, ZnO-10 SH, ZnO-11 SH, ZnO-12 SH i ZnO-13 SH.

Na osnovu rezultata XRD analize potvrđeno je da jedino uzorak ZnO-8 SH ne predstavlja čist, kristalni prah ZnO, već da su u analiziranom prahu prisutne i određene količine neizreagovanih reaktanata kao i formirani reakcioni intermedijer  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Dobijene rezultate moguće je objasniti činjenicom da hemijska reakcija sinteze ZnO nije u potpunosti dovedena do kraja, najverovatnije usled kombinacije nedovoljno visoke pH vrednosti u sistemu<sup>216</sup> i kratkog vremena procesiranja, usled čega je tokom procesa sinteze došlo do formiranja reakcionog intermedijera. Povećanjem pH vrednosti reakcione smeše sa 8 na 9, kao i pri višim pH vrednostima, u ostalim izvedenim eksperimentima snimljeni difraktogrami potvrđuju da su sintetisani čisti, kristalni prahovi ZnO, heksagonalne simetrije, vurcitnog tipa. Na osnovu rezultata XRD primenom *Scherrer*-ove jednačine izračunati su parametri jedinične ćelije za svaki pojedinačni prah ZnO. Vrednosti izračunatih veličina kristalita su veoma bliske za sve sintetisane uzorke i kreću se od 14 do 27 nm duž *a* -pravca, od 17 do 21 nm duž *b* -pravca i od 17 do 23 nm duž *c* -pravca. Stepen kristaliničnosti analiziranih uzoraka se menja od 20 % za elipsoidne čestice submikronskih dimenzija do 9,5 % kod nanosfernih čestica.

Morfologija i veličina sonohemijiski sintetisanih čestica ZnO ispitivana je visoko rezolucionom skanirajućom elektronskom mikroskopijom. Na osnovu prikazanih rezultata može se uočiti da za razliku od hidrotermalnog postupka gde je kontrolom parametara sinteze, tj. promenom koncentracije hidroksilnih jona  $[\text{OH}^-]$  u reakcionom rastvoru, moguće značajno uticati na morfologiju i dimenzije čestica  $\text{ZnO}$ <sup>208,226</sup>, tokom procesa sonohemijske sinteze to nije slučaj.

Razlika u morfologiji između čestica uzoraka sintetisanih hidrotermalnim i sonohemijskim procesiranjem objašnjena je velikom razlikom u energiji koja se tokom procesa sinteze unosi u reakcioni sistem. Preciznije, usled velike snage ultrazvučnog polja kojim se tokom postupka sonohemijske sinteze deluje na reakcionu smešu (560 W) dolazi do pojave niza fenomena:

*1. Delimične razgradnje tj. raskidanja veza u molekulima PVP, površinski aktivne komponente čija se funkcija ogleda u tome da vezivanjem za kristalne ravni čestice ZnO utiče na brzinu rasta duž pojedinih kristalografskih pravaca (preferentni rast duž c-ose) i nemogućnosti da u potpunosti ispuni svoju namenu u procesu sinteze .*

*2. Usled velike energije koja se primenjenim ultrazvučnim poljem unosi u reakcioni sistem onemogućen je rast štapićastih formi čestica (rast duž c-ose, tj. pravca [0001]), već u sintetisanim prahovima dolazi do „lomljenja” krajeva, smanjenja dimenzija čestica, usled čega su u svim sonohemijski sintetisanim prahovima dominantne elipsoidne i sferične forme čestica ZnO.*

XRD analiza je pokazala da uzorak ZnO-8 SH ne predstavlja monofazni ZnO prah, što je potvrđeno i rezultatima infracrvene spektroskopije, naime, u FT IC spektru uzorka ZnO-8 SH nije uočena, za ZnO, tipična široka traka na oko  $500\text{ cm}^{-1}$ .

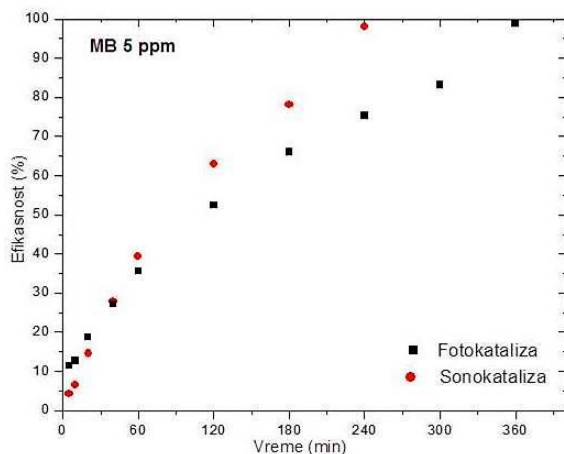
Ispitivanjem optičkih svojstava sintetisanih prahova ZnO, metodom UV-Vis difuziono-refleksione spektroskopije, potvrđeno je kao i u slučaju procesa hidrotermalne sinteze, da čestice ZnO najvećih dimenzija (uzorak ZnO-9 SH submikronske elipsoidne forme) pokazuju najniži procenat refleksije tj. najviši procenat apsorpcije u vidljivoj oblasti spektra. Dobijeni rezultat je posledica najdužeg optičkog puta koji snop svetlosti prelazi putujući kroz česticu ZnO, što je direktno proporcionalno količini apsorbovanog zračenja.

U eksperimentima predstavljenim u poglavlju 4.3.6 ispitivana je efikasnost procesa razgradnje organske boje, metilensko plavo (MB), u prisustvu čestica ZnO sintetisanih sonohemijskim postupkom, primenom dve metode: *heterogene fotokatalize* i *heterogene sonokatalize*. U cilju ispitivanja katalitičke aktivnosti praha ZnO na proces razgradnje boje, u obe serije eksperimenata korišćen je prah ZnO srednje veličine čestica od približno 50 nm (ZnO-13 SH) i to: 50 mg praha ZnO u 100 ml vodenog rastvora MB različitih koncentracija 5, 10 i 20 ppm tokom 720 min.

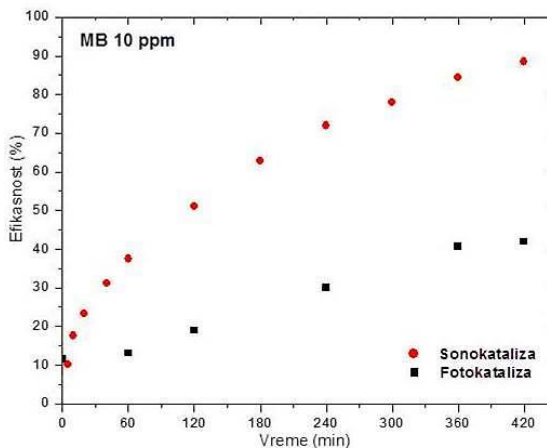
Na osnovu predstavljenih rezultata fotokatalitičkih i sonokatalitičkih svojstava prahova ZnO, moguće je izvesti zaključak da prahovi sintetisani sohonemijskim postupkom u skladu sa ispitanim optičkim svojstvima tj. aktivnosti koju pokazuju u vidljivom delu spektra (mogućnost apsorpcije u vidljivoj oblasti), ispoljavaju veoma dobra katalitička svojstva tokom procesa razgradnje molekula boje. U cilju utvrđivanja funkcionalnosti sintetisanih prahova i njihove potencijalne primene, važno je uporediti rezultate ispitanih foto- i sono-katalitičkih svojstava čestica ZnO.

Na *Slikama 5.7.–5.9.* uporedno su predstavljene krive efikasnosti procesa razgradnje boje MB iz rastvora različitih koncentracija (5, 10 i 20 ppm) u prisustvu nanosfernih čestica uzorka ZnO-13 SH u uslovima aktivacije:

- ❖ Sunčevom svetlosti – simulacija lampom sa LED diodama (● -fotokataliza)
- ❖ Primenjenog spoljašnjeg ultrazvučnog polja (■ -sonokataliza).



**Slika 5.7.** Uporedni prikaz foto- i sonokatalitičke efikasnosti razgradnje boje MB konc. 5ppm.

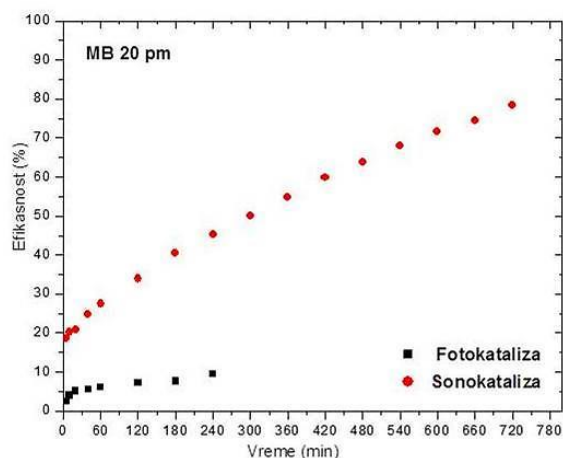


**Slika 5.8.** Uporedni prikaz foto- i sonokatalitičke efikasnosti razgradnje boje MB konc. 10ppm.

Efikasnosti procesa razgradnje boje MB koncentracije 5 ppm primenom fotokatalitičke i sonokatalitičke metode prikazane je na *Slici 5.7.* Na osnovu međusobnog odnosa krivih kojima je prikazana efikasnost ispitivanih procesa može se uočiti da u oba slučaja dolazi do potpune razgradnje boje (efikasnost procesa iznosi 100 %), kao i da je sonokatalitičkim postupkom taj rezultat postignut u znatno kraćem vremenskom periodu (240 min) u odnosu na proces fotokatalize gde je potpuna razgradnja molekula boje postignuta za 360 min. Povećanjem koncentracije rastvora boje sa 5 na 10 ppm, razlika u



efikasnosti dva ispitivana katalitička procesa u prisustvu čestica ZnO pokazala se još izraženijom, *Slika 5.8*. Procesom sonokatalize razgrađeno je približno 90 % polazne koncentracije MB, dok je taj procenat u slučaju procesa fotokatalize značajno niži, svega 40 %. U oba ispitana slučaja eksperimenti su izvođeni tokom jednakih vremenskih perioda, 420 min. Konačno, pri najvišoj ispitivanoj koncentraciji rastvora MB od 20 ppm, postupak fotokatalitičke razgradnje boje nije dao zadovoljavajuće rezultate. Svega 10 % od polazne količine boje razgrađeno je tokom perioda vremena od 240 min. Sonokatalitičkim postupkom razgradnje u prisustvu čestica ZnO, nakon 720 min, razgrađeno je približno 80 % od polazne koncentracije MB, *Slika 5.9*.



**Slika 5.9.** Uporedni prikaz foto- i sono-katalitičke efikasnosti razgradnje boje MB konc. 20ppm.

Objašnjenje ovako značajne razlike u efikasnosti procesa razgradnje boje primenom dve opisane metode ogleda se u činjenici da svi sintetisani prahovi ZnO pokazuju malu optičku aktivnost u vidljivom delu spektra. U slučaju fotokatalitičkog procesa apsorbovana količina Sunčeve energije nije dovoljna da dovede do pobuđivanja elektrona sa viših energetskih nivoa i stvaranja aktivnih hidroksilnih vrsta čije se prisustvo u sistemu smatra neophodnim u procesu degradacije molekula boje. Tokom sonokatalitičkog procesa razgradnje molekula MB u prisustvu čestica ZnO, delovanjem spoljašnjim ultrazvučnim poljem snage 150 W, u ispitivani sistem se unosi značajno veća količina energije u odnosu na Sunčevu energiju tokom fotokatalitičkog procesa. Energija primenjenog ultrazvučnog polja koja se unosi u reakcioni sistem koji sadrži molekule ZnO predstavlja dovoljnu

količinu energije kojom se obezbeđuje pobuđivanje elektrona sa viših energetske nivoa u molekulima ZnO zatim dolazi do njihove relaksacije i stvaranja aktivnih hidroksilnih vrsta neophodnih za potpunu razgradnju molekula boje, MB.

### 5.3. Mikrotalasno procesirani prahovi cink oksida

Postupkom sinteze koji se zasniva na delovanju mikrotalasnog zračenja snage 130 W na reakcionu smešu u određenim vremenskim intervalima (5 i 10 min), sintetisani su prahovi cink oksida.

Rezultati XRD metode, potvrdili su da i jedan i drugi ispitivani uzorak predstavljaju čiste, dobro iskristalisane, monofazne prahove ZnO. Analizom snimljenih difraktograma finalnih reakcionih proizvoda, nije uočeno prisustvo refleksija za koje se može potvrditi da potiču od nečistoća, reakcionih intermedijera ili zaostale količine reaktanata. Oba praha, ZnO-1 MW i ZnO-2 MW, pripadaju vurcitra tipu, heksagonalne simetrije.

Veličina i morfologija čestica utvrđene su na osnovu fotografija snimljenih skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Analizom dobijenih rezultata potvrđeno je da su oba praha izgrađena od nano-sfernih čestica dijametara 20–50 nm, uske raspodele veličina, uniformne, sferične morfologije. Osim toga, uočeno je da čestice uzorka koji je tokom 5 min bio izložen delovanju mikrotalasnog zračenja ZnO-1 MW, pokazuju tendenciju grupisanja u aglomerate dok ova pojava nije uočena među česticama praha koji je u mikrotalasnom polju tretiran 10 min, ZnO-2 MW.

Rezultati difuziono-refleksione spektroskopije mikrotalasno procesiranih prahova ZnO su pokazali da energije procepa ispitivanih uzorka, određene sa dijagrama na kojima su predstavljene *Kubelka-Munk-ove* krive (*Slike 4.56. i 4.57.*), imaju identične vrednosti,  $E_{bg} = 3,24$  eV. Dobijeni rezultati mogu se objasniti izuzetnom sličnosti koja postoji u morfologiji i dimenzijama primarnih čestica ZnO u oba mikrotalasno sintetisana praha. Dužina optičkog puta koji svetlost prođe kroz čestice ZnO oba uzorka gotovo je identična, što za posledicu ima sličan refleksioni, tj. apsorpcioni kapacitet uzorka.

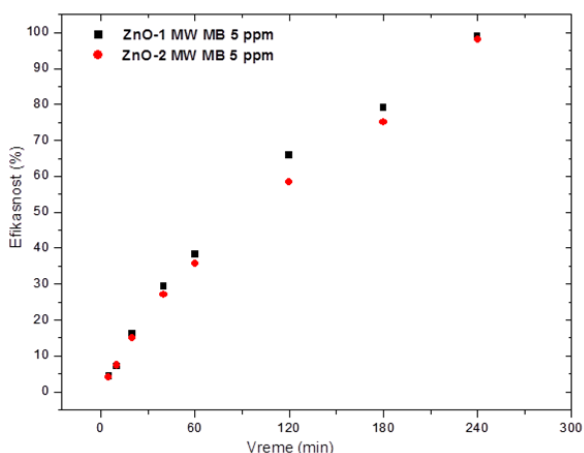
Poređenjem ovih rezultata sa vrednosti energije procepa ( $E_{bg}$ ) uzorka ZnO-13 SH (koji je sintetisan postupkom sonohemijskog procesiranja), koja je takođe određena sa dijagrama *Kubelka-Munk-ove* krive (*Slika 4.38.*), može se uočiti da su ove vrednosti

identične, iznose  $E_{bg} = 3,24$  eV. Važno je napomenuti da je uzorak ZnO-13 SH izgrađen od čestica dijametara približno 30 nm i da je njihova morfologija gotovo idealno sferna bez uočljive tendencije grupisanja u aglomerate (*Slike 4.33. i 4.34.*).

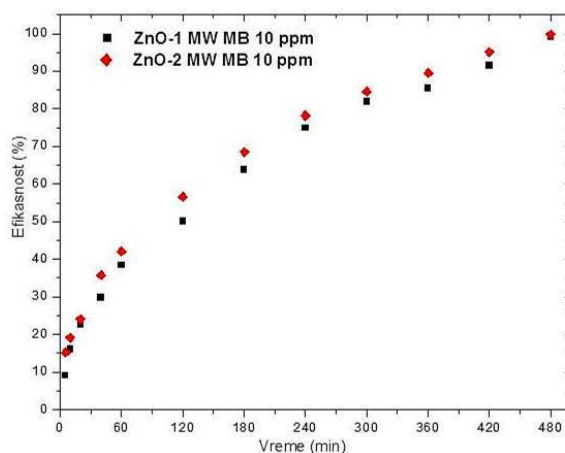
Sonokatalitička svojstva prahova ZnO-1 MW i ZnO-2 MW ispitivana kroz dve serije eksperimenata praćenjem promene koncentracije rastvora boje MB (5, 10 i 20 ppm) u prisustvu 50 mg praha ZnO. Proces razgradnje boje iniciran je delovanjem ultrazvučnog polja sonde na čestice ZnO pri čemu dolazi do oslobađanja reaktivnih peroksidnih vrsta. Promena koncentracije nerazgrađene količine boje u rastvoru kontrolisana je na osnovu promene intenziteta maksimuma apsorpcionih krivih na talasnoj dužini  $\lambda = 665$  nm.

Na osnovu pojedinačnih rezultata sonokatalitičke aktivnosti prahova ZnO sintetisanih mikrotalasnim postupkom (efikasnosti procesa razgradnje boje), moguće je izvršiti uporednu analizu za svaku ispitanu koncentraciju boje. Najpre su upoređeni rezultati efikasnosti procesa razgradnje za rastvore MB koncentracije 5 ppm. Rezultati su prikazani na *Slici 5.10.*

Sa prikazanih dijagrama (*Slike 5.10.–5.12.*) u slučaju oba analizirana praha ■–ZnO-1 MW i ●–ZnO-2 MW, može se uočiti se da se potpuna razgradnja boje (100 %) iz rastvora koncentracije 5 ppm postiže u identičnim vremenskim intervalima (240 min). Na *Slici 5.11.* prikazani su rezultati sonokatalitičke aktivnosti prahova ZnO-1 MW i ZnO-2 MW u slučaju rastvora MB koncentracije 10 ppm. Kao i u prethodno opisanim eksperimentima, potvrđena je gotovo identična efikasnost procesa razgradnje boje (praćenjem promene koncentracije) tokom 240 min. Takođe se može uočiti da postoji veoma malo odstupanje krive efikasnosti (nešto veći procenat razgradnje boje) za prah ZnO-2 MW u odnosu na prah ZnO-1 MW.

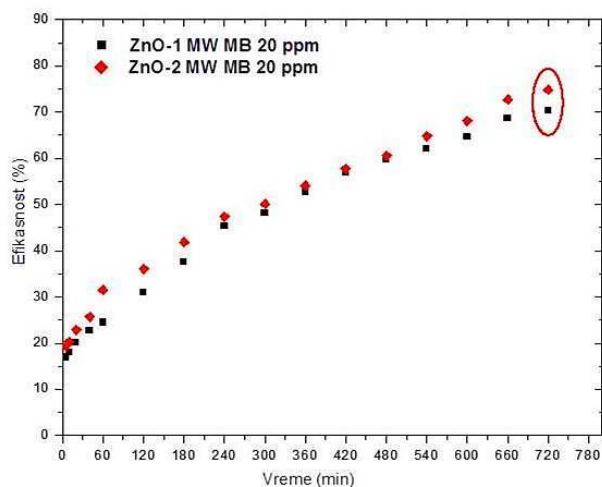


**Slika 5.10.** Uporedni prikaz sonokatalitičke efikasnosti razgradnje boje MB konc. 5ppm za prahove ZnO-1 MW i ZnO-2 MW.



**Slika 5.11.** Uporedni prikaz sonokatalitičke efikasnosti razgradnje boje MB konc. 10 ppm za prahove ZnO-1 MW i ZnO-2 MW.

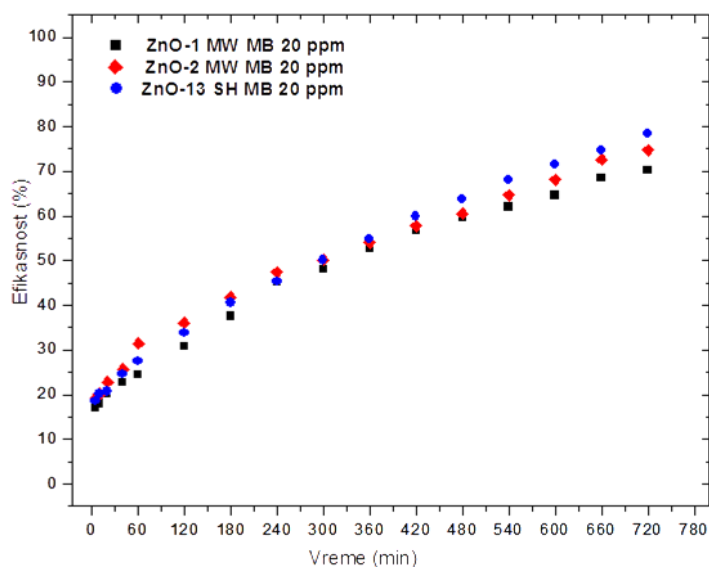
Pri najvišoj ispitivanoj koncentraciji rastvora boje, 20 ppm, analizom uporedno prikazanih dijagrama, razlika u procentu efikasnosti procesa razgradnje za ispitivane prahove je uočljivo veća. U slučaju prahova ZnO-1 MW i ZnO-2 MW ta razlika iznosi nekoliko procenata u korist uzorka ZnO-2 MW što se može tumačiti kao posledica činjenice da su u drugom prahu čestice ZnO fino dispergovane i da na fotografijama dobijenim skanirajućom elektronskom mikroskopijom nije uočeno prisustvo aglomerata (*Slike 4.54. i 4.55.*). Kao posledica ne postojanja aglomerata čestica u prahu ZnO-2 MW može se pretpostaviti da je i vrednost specifične površine ovog uzorka veća, što se smatra ključnim faktorom u procesu nastajanja slobodnih peroksidnih radikala koji učestvuju u procesu razgradnje molekula boje, *Slika 5.12.*



**Slika 5.12.** Uporedni prikaz sonokatalitičke efikasnosti razgradnje boje MB konc. 20 ppm za prahove ZnO-1 MW i ZnO-2 MW.

Imajući u vidu prikazane rezultate koji se odnose na ispitivanje sonokatalitičke aktivnosti prahova ZnO sintetisanih različitim metodama sinteze, potvrđeno je da efikasnost procesa razgradnje rastvora boje MB različitih koncentracija zavisi kako od morfologije i dimenzija čestica ZnO, tako i od pojave njihove aglomeracije u prahovima ZnO. U cilju potvrde ove pretpostavke, od posebnog je značaja izvršiti poređenje rezultata sonokatalitičke aktivnosti prahova ZnO izgrađenih od čestica gotovo identične morfologije i veličina, koji su sintetisani primenom različitih postupaka sinteze (npr. sfernih čestica čiji se dijometri kreću u opsegu od 20 do 50 nm). Kao model sistem korišćeni su prahovi ZnO-13 SH čija je morfologija prikazana na Slikama 4.33-4.34; i prahovi ZnO-1 MW i ZnO-2 MW čija je morfologija prikazana na Slikama 4.52-4.55.

Poređenjem krivih efikasnosti sonokatalitičkih procesa razgradnje ispitivanog polutanta tj. boje MB, u prisustvu čestica prahova ZnO-13 SH, ZnO-1 MW i ZnO-2 MW, moguće je objasniti i potvrditi iznetu pretpostavku, *Slika 5.13*.



**Slika 5.13.** Uporedni prikaz sonokatalitičke efikasnosti razgradnje boje MB konc. 20 ppm za prahove ZnO-1 MW, ZnO-2 MW i ZnO-13 SH.

Na *Slici 5.13.* uporedno su predstavljene krive efikasnosti procesa razgradnje boje MB iz rastvora najviše ispitivane koncentracije, 20 ppm, u funkciji vremena tokom kog je praćen sonokatalitički proces.

Sonohemijski sintetisan prah ZnO-13 SH, izgrađen od uniformnih, nanosfernih čestica, najmanjih dijametara 20–50 nm, među kojima nije uočena pojava aglomeracije, pokazao je najbolja sonokatalitička svojstva, tj. najveću efikasnost u procesu razgradnje boje, MB. Drugi po efikasnosti jeste prah ZnO-2 MW, sintetisan mikrotalasnim postupkom, takođe izgrađen od nanometarskih, sferičnih, neaglomerisanih čestica ZnO, dijametara ~50 nm. Dok je najmanji procenat efikasnosti razgradnje boje iz ispitivanog rastvora, pokazao prah ZnO-1 MW izgrađen od čestica slične morfologije i dimenzija kao i dva prethodno opisana praha (ZnO-13 SH i ZnO-2 MW), sa tom razlikom što su čestice ovog praha sporadično grupisane u aglomerate dimenzija par stotina nanometara. Moguće je pretpostaviti da je usled pojave aglomeracije u uzorku ZnO-1 MW, smanjena slobodna površina sa koje dolazi do stvaranja i oslobađanja slobodnih peroksidnih radikala neophodnih u procesu razgradnje molekula boje, čime se objašnjava najmanji procenat efikasnosti ispitivanog procesa. Na osnovu predstavljenih rezultata jasno se uočava postojanje direktne zavisnosti između efikasnosti procesa razgradnje i veličine, morfologije i stepena aglomeracije čestica u prahovima ZnO.

#### 5.4. Ipitivanje kinetike sonokatalitičkih procesa razgradnje boje metilensko plavo

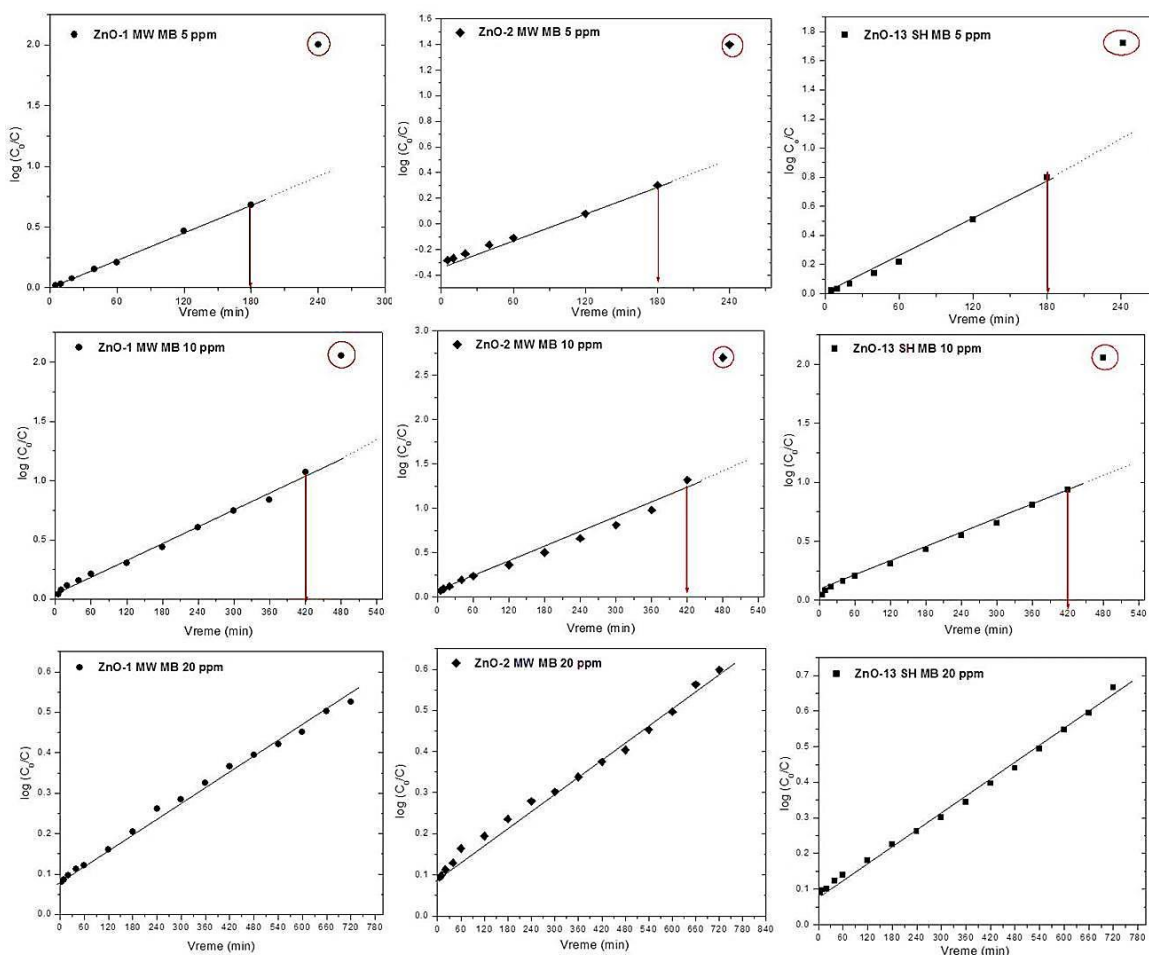
Heterogeno-katalitičke reakcije degradacije praćene su odigravanjem niza paralelnih, složenih procesa kao što su fizisorpcija na površini katalizatora ili hemijske reakcije koje se odigravaju na površini katalizatora i posledica su procesa degradacije polutanta i formiranja reakcionih koprodukata tj. intermedijera u formi organskih i neorganskih kiselina, metala, aldehida, halogenida<sup>243</sup>. Zbog složenosti procesa veoma je teško precizno odrediti i opisati mehanizam po kom se odigravaju reakcije degradacije u prisustvu heterogenog katalizatora. Imajući u vidu sve pomenuto, za opisivanje kinetike reakcija degradacije najčešće se primenjuju jednostavni kinetički modeli kao što su kinetički model reakcije prvog reda ili *Langmuire-Hinshelwood-ov* model<sup>227-229</sup>.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata o efikasnosti procesa degradacije boje MB iz rastvora različitih koncentracija u prisustvu čestica uzorka ZnO-1 MW, primenom kinetičkog modela za brzinu reakcije prvog reda na *Slici 5.14.*, prikazana je funkcija zavisnosti  $\log (C_0/C) = f(t)$ . U datoj matematičkoj funkciji veličina  $C_0$  predstavlja polaznu koncentraciju rastvora boje (5,10 ili 20 ppm),  $C$  je koncentracija ispitivane boje u datom trenutku vremena, dok parametar  $t$  predstavlja period vremena u kom se prati efikasnost procesa degradacije. U slučaju reakcija prvog reda funkcija  $\log (C_0/C) = f(t)$  pokazuje linearnu zavisnost, međutim eksperimentalni rad u kom su ispitivani sintetisani prahovi ZnO dao je nešto drugačije rezultate.

U slučaju rastvora boje najniže ispitivane koncentracije od 5 ppm (*Slika 5.14*), grafik  $\log (C_0/C) = f(t)$  pokazuje linearnu zavisnost sve do tačke izmerene na pretposljednem kontrolnom vremenu (180 min). U ovoj tački dolazi do odstupanja od linearnog trenda i do naglog skoka u vrednostima efikasnosti procesa degradacije boje i vrednosti funkcije  $\log (C_0/C)$  (kontrolno vreme 240 min). Sličan trend uočen je i tokom eksperimentalnog rada sa rastvorom boje koncentracije 10 ppm (*Slika 5.14.*). I u ovom slučaju je na pretposljednem kontrolnom vremenu (420 min) uočeno odstupanje od linearnog trenda funkcije  $\log (C_0/C) = f(t)$  i nagli porast u procentu efikasnosti degradacije boje na poslednjem kontrolnom vremenu.

U slučaju rastvora boje najviše ispitivane koncentracije 20 ppm, dobijeni eksperimentalni rezultati su u potpunoj saglasnosti sa pretpostavljenim mehanizmom reakcija prvog reda, *Slika 4.14*. Funkcija  $\log (C_0/C) = f(t)$  pokazuje linearnu zavisnost tokom čitavog ispitivanog perioda vremena.

Pretpostavljeni kinetički model reakcija prvog reda ispitan je i za sintetisane prahove ZnO-2 MW i ZnO-13 SH. I u ovom slučaju analizirana je funkcija  $\log (C_0/C) = f(t)$ , *Slika 5.14*. Analizom dobijenih rezultata može se uočiti gotovo identično ponašanje sistema (ZnO-2 MW i ZnO-13 SH) u radu sa rastvorima boje MB koncentracija 5, 10 i 20 ppm kao i u slučaju čestica praha ZnO-1 MW.



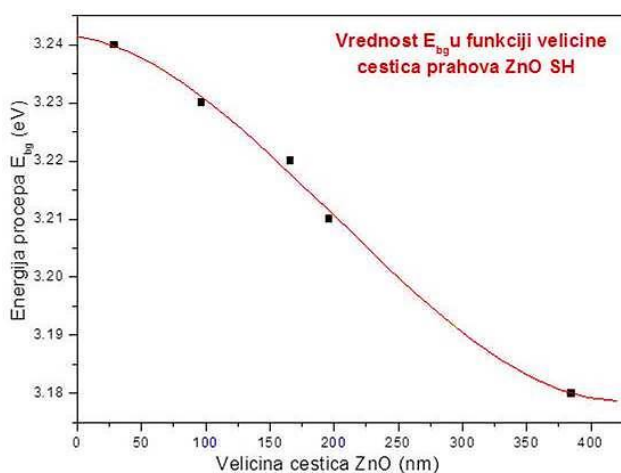
**Slika 5.14.** Grafički prikaz funkcije  $\log(C_0/C) = f(t)$  za rastvore boje MB koncentracija 5, 10 i 20 ppm u prisustvu čestica prahova ZnO-1 MW, ZnO-2 MW i ZnO-13SH.

Uočena odstupanja od linearne zavisnosti funkcije  $\log(C_0/C) = f(t)$  moguće je objasniti pretpostavkom da u određenom trenutku vremena tj. u odgovarajućim tačkama na graficima, dolazi do promene u mehanizmu po kom se odigrava proces degradacije boje. Takođe je potrebno istaći složenost hemijske reakcije degradacije i u nastavku rada na ispitivanju ovog problema ispitati mogućnost formiranja različitih intermedijernih jedinjenja<sup>230</sup> koja mogu interagovati sa molekulima boje i koja osim čestica ZnO doprinose bržem i efikasnijem odigravanju procesa degradacije.



## 5.5 Matematička zavisnost funkcionalnih svojstava i fizičko-hemijskih karakteristika sintetisanih prahova ZnO

Na kraju, ideja je bila da se utvrdi da li se i kojom matematičkom funkcijom može opisati korelacija ispitivanih funkcionalnih svojstava i fizičko-hemijskih karakteristika sintetisanih prahova cink oksida.



Na *Slici 5.15.* prikazana je promena energije procepa u zavisnosti od veličine čestica sonohemijski procesiranih prahova ZnO. Ova zavisnost je fitovana sa nekoliko matematičkih funkcija i utvrđeno je da se najbolji fit ( $R^2=0,9963$ ) postiže polinomom trećeg reda. Polinom trećeg reda izražava se jednačinom 5.12.

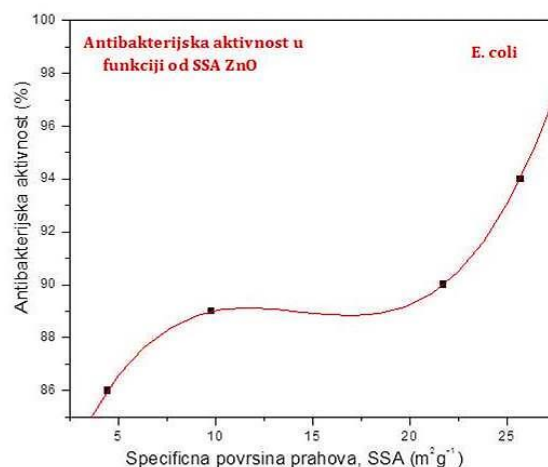
**Slika 5.15.** Zavisnost energije procepa  $E_{bg}$  u funkciji od veličine čestica uzorka ZnO-13 SH.

$$Y = A + B_1X + B_2X^2 + B_3X^3 \quad (5.12.)$$

**Tabela 5.1.** Vrednost parametara i procenjene greške u polinomu trećeg reda datog jednačinom 5.12. kojim je opisana zavisnost energije procepa od veličine čestica ZnO.

<i>Parametar</i>	<i>Vrednost</i>	<i>Greška</i>	<i>t-vrednost</i>	<i>Prob&gt; t </i>
<b>A</b>	3.24151	0.006	540.55179	0.00118
<b>B1</b>	-3.6108E-5	1.66047E-4	-0.21746	0.86368
<b>B2</b>	-8.85623E-7	1.09992E-6	-0.80517	0.56845
<b>B3</b>	1.46548E-9	1.8497E-9	0.79228	0.57346

Na *Slici 5.16.* prikazana je promena antibakterijske aktivnosti prahova ZnO u zavisnosti od specifične površine korišćenih prahova. Antibakterijska aktivnost ispitivana je u odnosu na ispitivanu ćelijsku vrstu *E. coli*. Ova zavisnost je takođe fitovana različitim matematičkim funkcijama, i kao i u prethodnom slučaju, pri čemu je utvrđeno da se najbolji fit ( $R^2=1$ ) postiže polinomom trećeg reda, jednačina 5.12.



**Slika 5.16.** Zavisnost antibakterijske aktivnosti od veličine čestica hidrotermalno procesiranih prahova ZnO.

**Tabela 5.2.** Vrednost parametara i procenjene greške u polinomu trećeg reda datog jednačinom 5.12. kojim je opisana zavisnost antibakterijske aktivnosti od veličine čestica ZnO.

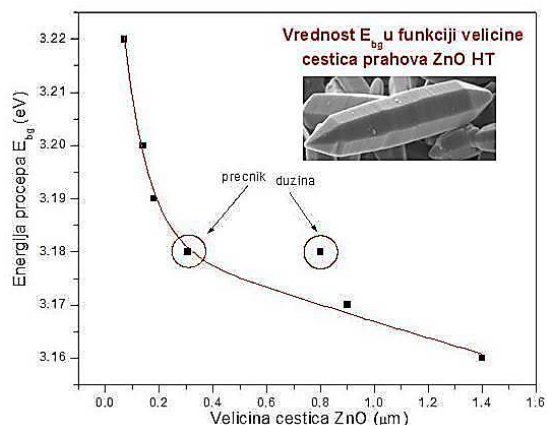
<i>Parametar</i>	<i>Vrednost</i>	<i>Greška</i>
<b>A</b>	78.40304	0
<b>B1</b>	2.39534	0
<b>B2</b>	-0.17378	0
<b>B3</b>	0.00405	0

U slučaju prahova cink oksida koji su sintetisani postupkom hidrotermalnog procesiranja, funkciju koja prikazuje zavisnost energije procepa  $E_{bg}$  od veličine čestica, *Slika 5.17.*, nije moguće opisati polinomom trećeg reda kao u slučaju sonohemijski procesiranih prahova, već eksponencijalnom funkcijom koja je data jednačinom 5.13.

$$Y = Ae^{-Ax} \quad (5.13.)$$

**Tabela 5.2.** Vrednost parametara i procenjene greške u eksponencijalnoj funkciji prikazanoj jednačinom 5.13. kojom je opisana zavisnost energije procepa od veličine čestica ZnO.

Parametar	Vrednost	Greška
<b>A</b>	4.17911	3.79703



**Slika 5.17.** Zavisnost energije procepa  $E_{bg}$  od veličine čestica hidrotermalno procesiranih prahova ZnO.

Razlika u matematičkoj zavisnosti između funkcionalnih svojstava i fizičko-hemijskih karakteristika hidrotermalno i sonohemijski procesiranih prahova cink oksida može se objasniti time što se sonohemijski procesirani prahovi cink oksida međusobno razlikuju samo po srednjoj veličini čestica, dok kod hidrotermalno procesiranih prahova osim promene u srednjoj veličini čestica postoji značajna promena i u njihovom obliku (od mikrometarski štapića do nanosfernih čestica). Prema tome, polinomom trećeg reda može se opisati zavisnost u onom slučaju kada postoji promena samo u srednjoj veličini čestica, dok se u onim slučajevima kada postoji promena i u srednjoj veličini čestica i u njihovom obliku, korelacija funkcionalnih svojstava i fizičko-hemijskih karakteristika prahova cink oksida može opisati eksponencijalnom funkcijom.

U predstavljenim matematičkim funkcijama (jednačine 5.12. i 5.13.) fizički smisao parametara (koeficijenata) A i B nije moguće precizno definisati. Veličina čestica kojom je definisana promenljiva X, prikazana na *Slikama 5.15. i 5.17.*, predstavljena u korelaciji sa energijom procepa prahova ZnO (promenljiva Y), zavisi od niza parametara koji su definisani postupkom sinteze (pH vrednost reakcione smeše, energija spoljašnjeg polja koja se unosi u sistem, vreme trajanja sinteze, temperatura koja se postiže u reakcionoj posudi i dr.). U drugom prikazanom slučaju *Slika 5.16.*, vrednost specifične površine prahova ZnO (promenljiva X) u korelaciji sa antibakterijskim aktivnostima prahova ZnO (promenljiva Y), koeficijent A takođe nema jasan fizički smisao već zavisi od niza parametara kao što su: veličina čestica, njihova morfologija, stepen aglomeracije i dr.

# ZAKLJUČAK

---

## VI

Primenom hidrotermalnog, sonohemijskog i mikrotalasnog postupka sintetisani su prahovi cink oksida. Ispitivana su neka od svojstava sintetisanih prahova kao što su: fazni sastav, morfologija, srednja veličina čestica i njihova raspodela, parametri jedinične ćelije, defekti u strukturi kristalne rešetke, specifična površina. Ispitivana su funkcionalna svojstva sintetisanih prahova cink oksida, preciznije njihova optička, katalitička i antibakterijska svojstva. Uspostavljena je korelacija između ispitivanih fizičko-hemijskih karakteristika i funkcionalnih svojstava sintetisanih prahova.

Utvrđeno je da se promenom pH vrednosti reakcionog sistema kao i primenjene metode sinteze može uticati na fizičko-hemijske karakteristike sintetisanih prahova ZnO a na taj način i na njihovu funkcionalnost.

Primenom hidrotermalnog procesiranja i variranjem pH vrednost reakcione smeše, sintetisane su čestice kontrolisane morfologije i veličina. Utvrđeno je da se veličina i morfologija čestica menjaju od mikrometarskih štapićastih formi (pH 8–10), preko submikrometarskih elipsoidnih čestica (pH 11) do nanosfernih čestica (pH 12–13). Takođe je utvrđeno da se morfologija i veličina čestica ZnO mogu menjati tokom hidrotermalnog procesiranja na konstantnoj vrednosti pH (10) variranjem površinski aktivne komponente. U zavisnosti da li su korišćeni PVA, PGA ili PVP, sintetisane su: nanosferne čestice dijametara ~ 50 nm (PVA), čestice ZnO elipsoidne morfologije, submikronskih veličina ~ 200–300 nm (PGA), dok su mikrometarske štapićaste forme sintetisane u prisustvu molekula PVP.

Analizom optičkih svojstava sintetisanih prahova ZnO uočene su karakteristične refleksione krive, sa apsorpcionom granicom na oko 380 nm (vidljiva oblast spektra), ali sa jasno definisanom razlikom u procentu apsorpcije u vidljivoj oblasti spektra. Prah ZnO-8, izgrađen od mikrometarskih štapićastih čestica, pokazao je najniži procenat refleksije zračenja u vidljivoj oblasti, (~ 70%), u poređenju sa submikrometarskim oblicima uzorak ZnO-11 (~ 80%) i nano-čestičnim prahovima ZnO-12 i ZnO-13 (~ 90 %). Takođe je uočeno da u refleksionim spektrima hidrotermalno sintetisanih prahova ZnO postoji malo pomeranje u vrednosti energije procepa ( $E_{bg}$ ) reda veličine 0,06 eV ka crvenoj oblasti spektra, kao i da vrednost  $E_{bg}$  opada sa povećanjem srednje veličine čestica od nanosfera do mikrometarskih štapića. U poređenju sa kompaktnim materijalom ZnO, i mikrometarske i

nanosferne čestice koje su sintetisane postupkom hidrotermalnog procesiranja pokazuju pomeranje vrednosti  $E_{bg}$  ka crvenoj oblasti spektra za 0,20 eV, što znači povećanje procenta apsorpcije u vidljivoj oblasti. Izražena fotosenzibilnost sintetisanih prahova ZnO u vidljivoj oblasti spektra može se objasniti postojanjem defekata u kristalnoj strukturi koji potiču od vakancija atoma Zn i intersticija atoma O, kao i prisustvom određene količine PVP čiji su molekuli adsorbovani po površini čestica ZnO, a što je utvrđeno ramanskom spektroskopijom.

Antibakterijska svojstva sintetisanih prahova ZnO ispitivana delovanjem na dve bakterijske ćelijske vrste: *Escherichia coli* ATCC 25923 (grupa gram-negativnih bakterija) i *Staphylococcus aureus* ATCC 25922 (grupa gram-pozitivnih bakterija) primenom metode brojanja kolonija pokazala je da prah ZnO izgrađen od nanosfernih čestica, relativno velike specifične površine  $25,70 \text{ gm}^{-1}$ , pokazuje najveći procenat redukcije broja živih ćelija tj. najbolju antibakterijsku aktivnost u slučaju ćelija *Escherichia coli*, dok je najbolju antibakterijsku aktivnost u slučaju ćelija *Staphylococcus aureus* pokazao prah ZnO izgrađen od heksagonalnih mikronskih štapićastih formi. Nešto manju aktivnost među sintetisanim prahovima pokazao je prah ZnO izgrađen od čestica elipsoidnih oblika submikronskih veličina. Svi sintetisani prahovi ZnO potvrdili su veću antibakterijsku aktivnost u poređenju sa ispitivanim komercijalnim prahom ZnO. Analizom dobijenih rezultata uspostavljena je sledeća korelacija između antibakterijske aktivnosti prahova ZnO i njihovih fizičko-hemijskih karakteristika: prah ZnO izgrađen od čestica najmanjeg srednjeg dijametra, gotovo idealnog sfernog oblika, za koji je utvrđeno da ima najveću vrednost specifične površine ima najveći antibakterijski potencijal. Upravo specifična površina nano-sfernog praha ZnO može se smatrati jednim od najznačajnijih parametara koji utiču na antibakterijsku aktivnost, pre svega zbog količine reaktivnih kiseoničnih radikala koji se sa slobodne površine oslobađaju i koji utiču na metabolizam ćelije, tj. na njen životni vek. Posebno je razmatran uticaj oblika i dimenzija ćelija ispitivanih bakterijskih vrsta i njihova povezanost sa morfologijom i veličinom čestica analiziranih prahova ZnO. Utvrđeno je da uzajamni odnos ovih parametara određuje broj čestica ZnO koje će biti u mogućnosti da ostvare kontakt sa ćelijskim zidom bakterije i oslobađanjem reaktivnih kiseoničnih radikala deluju na njegovu degradaciju. Potvrda ove pretpostavke

ogleda se u dobijenim rezultatima koji ukazuju da prah sačinjen od najsitnijih sfernih čestica pokazuje značajnu razliku u antibakterijskoj aktivnosti (~ 5 % veću aktivnost) delovanjem na ćelije *E. coli* (izdužene, štapićaste forme, mikronskih dimenzija) u odnosu kada je njime delovano na ćelije *S. aureus* (sferne, submikronske forme).

Sonohemijskim postupkom sinteze polazeći od identičnih reaktanata kao i u slučaju hidrotermalnog postupka sintetisani su prahovi cink oksida. U zavisnosti od pH vrednosti reakcionog sistema morfologija i dimenzije sintetisanih čestica ZnO razlikovala se polazeći od submikrometarskih elipsoidnih formi ZnO-9 SH (~ 300 nm) do sfernih čestica ZnO-13 SH, dijametara ~ 20–50 nm. ICP analiza je pokazala da se u svakom od uzoraka nalazi oko 5 masenih % Ti, što je uslovljeno samom metodom procesiranja.

Ispitivanjem optičkih svojstava prahova ZnO utvrđeno je da submikrometarske čestice pokazuju niži procenat refleksije (~ 40 %), u poređenju sa nano-sfernim česticama (~60 %). Dobijeni rezultati potvrđuju da čestice najvećih dimenzija imaju najveći apsorpcioni kapacitet u vidljivoj oblasti spektra.

Ispitivana su katalitička svojstva sonohemijski sintetisanih prahova ZnO; primenjene su dve metode heterogena fotokataliza i heterogena sonokataliza. Kao model sistem korišćen je vodeni rastvori organske boje, metilenskog plavog (MB) različitih koncentracija. Rezultati *fotokatalitičke aktivnosti* nanosfernog praha ZnO pokazali su 100 % efikasnosti pri razgradnji boje MB u koncentraciji od 5 ppm. Sa povećanjem koncentracije boje smanjuje se efikasnost procesa razgradnje u istom vremenskom periodu. *Sonokatalitička aktivnost* sonohemijski procesiranih prahova ZnO pod uticajem primenjenog ultrazvučnog polja ispitivana je na identičnim koncentracijama vodenih rastvora boje MB kao i fotokatalitička aktivnost. U ovom slučaju za rastvore MB koncentracija 5 i 10 ppm ostvarena je potpuna razgradnja boje iz rastvora, tj. 100 % efikasnosti, dok se sa povećanjem koncentracije rastvora MB smanjuje efikasnost procesa razgradnje u istom vremenskom periodu.

Metodom mikrotalasnog procesiranja polazeći od identičnih reaktanata kao u eksperimentima hidrotermalnog i sonohemijskog postupka sinteze, pod uticajem primenjenog mikrotalasnog polja snage 130 W, pri konstantnoj pH vrednosti reakcione smeše 13, variranjem vremena trajanja sinteze 5 i 10 min, sintetisani su prahovi cink

oksida. U oba slučaja sintetisane su nano-sferne čestice ZnO dijametara od 20 do 50 nm, ali je utvrđeno da sa povećanjem vremena mikrotalasnog procesiranja dolazi do smanjenja tendencije grupisanja primarnih čestica u aglomerate.

Rezultati ispitivanja optičkih svojstava mikrotalaso procesiranih prahova ZnO pokazali su da u slučaju oba sintetisana praha ZnO postoji pomeranje vrednosti energija procepa od 0,13 eV tj.  $E_{bg}$  je 3,24 eV u odnosu na literaturni podatak od 3,37 eV (karakteristična za kompaktn materijal). Vrednost  $E_{bg}$  od 3,24 eV ukazuje na značajno poboljšanje optičkih svojstva prahova ZnO u vidljivom delu spektra.

Katalitička aktivnost prahova cink oksida ispitivana je primenom heterogene sonokatalize. U eksperimentima su korišćeni rastvori boje MB različitih koncentracija. U zavisnosti od veličine, morfologije i stepena aglomeracije čestica ZnO uočeno je da efikasnost procesa razgradnje od 100 % pokazuju oba praha ZnO za rastvore boje nižih koncentracija, dok se sa povećanjem koncentracije rastvora boje efikasnost procesa razgradnje smanjuje tokom istog vremenskog perioda. Takođe, uočena je veća sonokatalitička aktivnost neaglomerisanih čestica praha cink oksida. Ova činjenica navodi na zaključak da pojava aglomeracije primarnih čestica ZnO negativno utiče na sonokatalitičku aktivnost sintetisanog praha, tj. da smanjuje efikasnost procesa razgradnje boje MB.

Dobijeni rezultati ukazuju na postojanje korelacije između efikasnosti procesa razgradnje boje, energije kojom se inicira nastajanje slobodnih radikalskih vrsta iz molekula ZnO (ultrazvučna i energija Sunčevog zračenja), kao i oblika i srednje veličine čestica i stepena njihove aglomeracije.

Nezavisno od primenjene metode sinteze svi prahovi ZnO pokazuju optičku aktivnost u vidljivoj oblasti spektra. Energija Sunčevog zračenja kojom se u procesu heterogene fotokatalize vrši pobuđivanje elektrona iz valentne u provodnu zonu molekula ZnO nije dovoljna da inicira oslobađanje velike količine slobodnih hidroksilnih radikala koji učestvuju u procesu razgradnje molekula boje. Kao posledica ove činjenice efikasnost procesa razgradnje boje iz rastvora različitih koncentracija je značajno manja u odnosu na efikasnost procesa heterogene sonokatalize. Delovanjem spoljašnjeg ultrazvučnog polja se molekulima ZnO predaje dovoljno velika količina energije kojom se obezbeđuje



pobuđivanje većeg broja elektrona iz valentne zone. Usled toga u sistemu dolazi do oslobađanja veće koncentracije hidroksilnih radikala sa površine molekula ZnO što rezultira znatno većim procentom efikasnosti procesa razgradnje boje. Potvrđeno je da prahovi ZnO izgrađeni od sfernih čestica najmanjih dijametara (20–50 nm), u kojima nije uočena pojava aglomeracije među česticama pokazuju najbolja katalitička svojstva u procesu razgradnje organske boje, MB. Ovu činjenicu moguće je objasniti kao posledicu oslobađanja velikog broja hidroksilnih radikala sa njihove slobodne površine koji iniciraju raskidanje hemijskih veza u molekulima MB. Pojava aglomeracije među primarnim česticama ZnO dovodi do smanjenja specifične površine praha što za posledicu ima oslobađanje značajno manje koncentracije slobodnih hidroksilnih radikala i smanjene efikasnosti procesa razgradnje boje.

# LITERATURA

---

## VII

**LITERATURA:**

1. B. Sieber, A. Addad, S. Szunerits, R. Boukherroub. Stacking faults-induced quenching of the UV luminescence in ZnO. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 3033–3038 (2010).
2. D. Raoufi. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. *Renew. Energy* **50**, 932–937 (2013).
3. L. Xu, X. Li, Y. Chen, F. Xu. Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method with different thickness. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 4031–4037 (2011).
4. O. Milosević, D. Uskoković, B. Jordović. Preparation of fine spherical ZnO powders by an ultrasonic spray pyrolysis method. *Mater. Lett.* **19**, 165–170 (1994).
5. A. Dodd, T. Tsuzuki, M. Saunders. A comparative evaluation of the photocatalytic and optical properties of nanoparticulate ZnO synthesised by mechanochemical processing. *J. Nanoparticle Res.* **10**, 243–248 (2008).
6. D. Polsongkram, P. Chamninok, S. Pukird, L. Chow, O. Lupan, G. Chai. Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method. *Phys. B Condens. Matter* **403**, 3713–3717 (2008).
7. S. D. Gopal Ram, M. Anbu Kulandainathan, G. Ravi. On the study of pH effects in the microwave enhanced rapid synthesis of nano-ZnO. *Appl. Phys. A* **99**, 197–203 (2009).
8. M.M. Demir, I. Lieberwirth, G. Wagner. Precipitation of monodisperse ZnO nanocrystals via acid-catalyzed esterification of zinc acetate. *J. Mater. Chem.* **16**, 2940–2947 (2006).
9. R. Honga, J. Qian, H. Li, T. Pan. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **119**, 71–81 (2006).
10. L.L. Hench, J.K. West. The sol-gel process. *Chem. Rev.* **90**, 33–72 (1990).
11. W. Xu, G. Liu, S.F. Lu, S.X. Kang, S.Y. Zhou, Y. Zhang. Photocatalytic degradation in aqueous solution using quantum-sized ZnO particles supported on sepiolite. *J. Colloid Interface Sci.* **351**, 210–216 (2010).
12. L. Znaidi. Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. *Mater. Sci. Eng. B* **174**, 18–30 (2010).

13. L. Spanhel, M.A. Anderson. Semiconductor clusters in the sol-gel process: Quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2826–2833 (1991).
14. M. Breedon, M.B. Rahmani, S.H. Keshmiri, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh. Aqueous synthesis of interconnected ZnO nanowires using spray pyrolysis deposited seed layers. *Mater. Lett.* **64**, 291–294 (2010).
15. F. Zahedi, R.S. Dariani. Effect of precursor concentration on structural and optical properties of ZnO microrods by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* **520**, 2132–2135 (2012).
16. D.E. Motaung, G.H. Mhlongo, I. Kortidis, S.S. Nkosi, G.F. Malgas, B.W. Mwakikunga, S. Ray, G. Kiriakidis. Structural and optical properties of ZnO nanostructures grown by aerosol spray pyrolysis: Candidates for room temperature methane and hydrogen gas sensing. *Appl. Surf. Sci.* **279**, 142–149 (2013).
17. L. Shen, B. Ningzhong, Y. Kazumichi, D. Kazunari, G. Arunava, G. Craig. Direct synthesis of ZnO nanoparticles by a solution-free mechanochemical reaction. *Nanotechnology* **17**, 5117–5123 (2006).
18. W. Ao, J. Li, H. Yang, X. Zeng, X. Ma. Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline. *Powder Technol.* **168**, 148–151 (2006).
19. A. Tadjarodi, M. Izadi, M. Imani. Synthesis and characterization of the special ZnO nanostructure by mechanochemical process. *Mater. Lett.* **92**, 108–110 (2013).
20. A. Čeliković, Lj. Kandić, M. Zdujić, D. Uskoković. Synthesis of ZnO and ZrO<sub>2</sub> powders by mechanochemical processing. *Mater. Sci. Forum* **555**, 279–284 (2007).
21. E. Avvakumov, N. Kosova, M. Senna in *Soft Mechanochemical Synthesis: A Basic for New Chemical Technologies*, 39–52 (2002).
22. T. Tsuzuki, P.G. McCormick. ZnO nanoparticles synthesised by mechanochemical processing. *Scr. Mater.* **44**, 1731–1734 (2001).
23. A. Stanković, Lj. Veselinović, S.D. Škapin, S. Marković, D. Uskoković. Controlled mechanochemically assisted synthesis of ZnO nanopowders in the presence of oxalic acid. *J. Mater. Sci.* **46**, 3716–3724 (2011).
24. R. Aghababazadeh, A. Mirhabibi, M. Tamizifar, B. Mazinani. ZnO nanoparticles synthesised by mechanochemical processing. *J. Phys. Conf. Ser.* **26**, 312–314 (2006).

25. K. Byrappa, T. Adschiri. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **53**, 117–166 (2007).
26. Z. Stojanović, Lj. Veselinović, S. Marković, N. Ignjatović, D. Uskoković. Hydrothermal synthesis of nanosized pure and cobalt-exchanged hydroxyapatite. *Mater. Manuf. Process.* **24**, 1096–1103 (2009).
27. A. Stanković, Z. Stojanović, Lj. Veselinović, S.D. Škapin, I. Bračko, S. Marković, D. Uskoković. ZnO micro and nanocrystals with enhanced visible light absorption. *Mater. Sci. Eng. B* **177**, 1038–1045 (2012).
28. H. Zhang, D. Li, X. Ma, S. Li, D. Que. Controllable growth of ZnO microcrystals by a capping-molecule-assisted hydrothermal process. *Cryst. Growth Des.* **5**, 547–550 (2005).
29. C. Wang, E. Wang, L. Gao, Z. Kang, C. Tian, Y. Lan, C. Zhang. Controllable synthesis of ZnO nanocrystals via a surfactant-assisted alcohol thermal process at a low temperature. *Mater. Lett.* **59**, 2867–2871 (2005).
30. H. Zhang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, D. Que, D. Yang. Low temperature synthesis of flowerlike ZnO nanostructures by cetyltrimethylammonium bromide-assisted hydrothermal process. *J. Phys. Chem. Part B Condens. Matter, Mater. Surfaces, Interfaces Biophys.* **108**, 3955–3958 (2004).
31. L.S. Cavalcante, M. Siu Li, E. Longo, J.A. Varela, J.C. Sczancoski. *b*-ZnMoO<sub>4</sub> microcrystals synthesized by the surfactant-assisted hydrothermal method: Growth process and photoluminescence properties. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **396**, 346–351 (2012).
32. K.S. Suslick, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, S.B. Choe. Sonochemical synthesis of amorphous iron. *Nature* **353**, 414–416 (1991).
33. Z. Eren. Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: a review. *J. Environ. Manage.* **104**, 127–141 (2012).
34. I. Oller, S. Malato, J. Sánchez-Pérez. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review. *Sci. Total Environ.* **409**, 4141–4166 (2011).
35. S. Vajnhandl, M. Le Marechal. Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes. *Dye. Pigment.* **65**, 89–101 (2005).
36. B.P. Barber, S.J. Putterman. Observation of synchronous picosecond sonoluminescence. *Nature* **352**, 318–320 (1991).

37. R. Hiller, B.P. Barber, S.J. Putterman. Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1182–1184 (1992).
38. K.S. Suslick, R.E. Cline, D.A. Hammerton. The sonochemical hot spot. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5641–5642 (1986).
39. A. Gedanken. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrason. Sonochem.* **11**, 47–55 (2004).
40. N.R. Panda, D. Sahu, B.S. Acharya. Ultrasound assisted synthesis and properties of ZnO: Nanorods and micro flowers. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**, 6977–6986 (2012).
41. M. Karimi, M. Ezzati, S. Akbari, M.B. Lejbini. ZnO microparticles, ZnO nanoparticles and Zn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O nanoparticles toward ethanol vapor sensing: A comparative study. *Curr. Appl. Phys.* **13**, 1758–1764 (2013).
42. Ji-Y. Oh, S.C. Lim, S.D. Ahn, S.S. Lee, K-Ik. Cho, J.B. Koo, R. Choi, M. Hasan. Facile one-step synthesis of magnesium-doped ZnO nanoparticles: Optical properties and their device applications. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46**, 285101 (2013).
43. Z. Khorsand, A. Majid, W.H. Abod, H.Z. Wang, Y. Ramin, A. Moradi Golsheikh, Z.F. Ren. Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures. *Ultrason. Sonochem.* **20**, 395–400 (2013).
44. K.D. Bhatte, D.N. Sawant, D.V. Pinjari, A.B. Pandit, B.M. Bhanage. One pot green synthesis of nano sized zinc oxide by sonochemical method. *Mater. Lett.* **77**, 93–95 (2012).
45. S. Cho, K.H. Lee, S.H. Jung. Morphology-controlled growth of ZnO nanostructures using microwave irradiation: From basic to complex structures. *J. Phys. Chem. C* **112**, 12769–12776 (2008).
46. I. Bilecka, P. Elser, M. Niederberger. Kinetic and thermodynamic aspects in the microwave-assisted synthesis of ZnO nanoparticles in benzyl alcohol. *ACS Nano* **3**, 467–477 (2009).
47. Z. Jing, J. Zhan. Fabrication and gas-sensing properties of porous ZnO nanoplates. *Adv. Mater.* **20**, 4547–4551 (2008).
48. Z.L.S Seow, V. Thavasi, R. Jose, S. Ramakrishna, G.W. Ho, A.S.W. Wong. Controlled synthesis and application of ZnO nanoparticles, nanorods and nanospheres in dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology* **20**, 045604 (2009).

49. C. Zhu, B. Lu, Q. Su, E. Xie, W. Lan. A simple method for the preparation of hollow ZnO nanospheres for use as a high performance photocatalyst. *Nanoscale* **4**, 3060–3064 (2012).
50. D. Tsivion, M. Schwartzman, R. Popovitz-Biro, E. Joselevich. Guided growth of horizontal ZnO nanowires with controlled orientations on flat and faceted sapphire surfaces. *ACS Nano* **6**, 6433–6445 (2012).
51. F. Solís-Pomar, E. Martínez, M. Meléndrez, E. Pérez-Tijerina. Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 524–535 (2011).
52. Z.L. Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, R829–R858 (2004).
53. L. Wang, K. Chen, L. Dong. Synthesis of exotic zigzag ZnO nanoribbons and their optical, electrical properties. *J. Phys. Chem. C* **114**, 17358–17361 (2010).
54. Y. Qiu, S. Yang. ZnO nanotetrapods: Controlled vapor-phase synthesis and application for humidity sensing. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1345–1352 (2007).
55. D. Yuan, G.S. Wang, Y. Xiang, Y. Chen, X.Q. Gao, G. Lin. Optical properties and formation mechanism of radial ZnO hexagonal nanoprism clusters. *J. Alloys Compd.* **478**, 489–492 (2009).
56. W. Zhao, X. Song, Z. Yin, C. Fan, G. Chen, S. Sun. Self-assembly of ZnO nanosheets into nanoflowers at room temperature. *Mater. Res. Bull.* **43**, 3171–3176 (2008).
57. J.B. Baxter, E.S. Aydil, F. Wu. Growth mechanism and characterization of zinc oxide hexagonal columns. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3797–3799 (2003).
58. L. Liao, D.H. Liu, C. Liu, D.F. Wang, W.Z. Song. Self-assembly of aligned ZnO nanoscrews: Growth, configuration, and field emission. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 83106 (2005).
59. L. Vayssieres. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. *Adv. Mater.* **15**, 464–466 (2003).
60. Y. Jiang, J. Liu, Z.Y. Xie, C.S. Lee, S.T. Lee, X.M. Meng. Hydrogen-assisted thermal evaporation synthesis of ZnO nanoribbons on a large Scale. *Adv. Mater.* **15**, 323–327 (2003).

61. H. Yan, M. Law, R. He, K. Knutsen, J.R. McKinney, J. Pham, R. Saykally, P. Yang. ZnO nanoribbon microcavity lasers. *Adv. Mater.* **15**, 1907–1911 (2003).
62. D. Calestani, R. Mosca, A. Zappettini, M.C. Carotta, V. Di Natale, L. Zanotti. Growth of ZnO tetrapods for nanostructure-based gas sensors. *Sensors Actuators B Chem.* **144**, 472–478 (2010).
63. V.A.L. Roy, W.K. Chan, J. Gao, H. F. Lui, C. Surya. Luminescent and structural properties of ZnO nanorods prepared under different conditions. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 141–144 (2003).
64. M.K. Kavitha, P.C. Haripadmam, P. Gopinath, B. Krishnan, H. John. Effect of morphology and solvent on two-photon absorption of nano zinc oxide. *Mater. Res. Bull.* **48**, 1967–1971 (2013).
65. L. Wu, Y. Wu. Synthesis and optical characteristic of ZnO nanorod. *J. Mater. Sci.* **42**, 406–408 (2007).
66. S.Y. Li, C.Y. Lee, T.Y. Tsenga, P. Lin. Field emission and photofluorescent characteristics of zinc oxide nanowires synthesized by a metal catalyzed vapor-liquid-solid process. *J. Appl. Phys.* **95**, 3711–3716 (2004).
67. B.D. Yao, N. Wanga, Y.F. Chan. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 757–759 (2002).
68. W.D. Yu, X.D. Gao, X.M. Li. Self-catalytic synthesis and photoluminescence of ZnO nanostructures on ZnO nanocrystal substrates. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2658–2660 (2004).
69. L.E. Greene, J. Goldberger, F. Kim, J.C. Johnson, Y. Zhang, R.J. Saykally, P. Yang. Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays. *Angew. Chemie International Ed.* **42**, 3031–3034 (2003).
70. S.A. Studenikin, M. Cocivera, N. Golego. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis. *J. Appl. Phys.* **84**, 2287–2294 (1998).
71. P. Kubelka, F. Munk. Ein Beitrag zur Optic der Farbanstriche. *Zeitschrift fur Tech. Phys.* **12**, 593–620 (1931).
72. M. Khayet, A.Y. Zahrim, N. Hilal. Modelling and optimization of coagulation of highly concentrated industrial grade leather dye by response surface methodology. *Chem. Eng. J.* **167**, 77–83 (2011).



73. Z. Haiying, H. Hongtao, Z. Yi, C. Donghui, Q. Jingyu. Advanced treatment of the output-stream of biological leachate treatment by appropriate combination of coagulation/flocculation and oxidation. *Waste Manag. Res.* **30**, 99–105 (2012).
74. M.S. Oncel, A. Muhcu, E. Demirbas, M.A. Kobya. A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* **1**, 989–995 (2013).
75. U. Tezcan, E. Ozel. Electrocoagulation of yogurt industry wastewater and the production of ceramic pigments from the sludge. *Sep. Purif. Technol.* **120**, 386–391 (2013).
76. L. Joseph, L.K. Boateng, R.V. Flora, Y.G. Park, A. Son, M. Badawy, Y. Yoon. Removal of bisphenol A and 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials and powdered activated carbon. *Sep. Purif. Technol.* **107**, 37–47 (2013).
77. G. Mezohegyi, F.P. van der Zee, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. *J. Environ. Manage.* **102**, 148–64 (2012).
78. D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.C.M. Beenackers. Photocatalytic degradation for environmental applications - A review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77**, 102–116 (2002).
79. Q.D. Truong, T.H. Le, T. Kimura, S. Yin, T. Sato, Y.C. Ling. Hierarchical ZnO nanostructures: controlling the synthesis and photocatalytic decomposition of nitrogen monoxide. *RSC Adv.* **3**, 19154 (2013).
80. Z.D. Meng, L. Zhu, J.G. Choi, C.Y. Park, W.C. Oh. Sonocatalytic degradation of Rhodamine B in the presence of C<sub>60</sub> and CdS coupled TiO<sub>2</sub> particles. *Ultrason. Sonochem.* **19**, 143–150 (2012).
81. K. Hayat, M.A. Gondal, M.M. Khaled, Z.H. Yamani, S. Ahmed. Laser induced photocatalytic degradation of hazardous dye (Safranin-O) using self synthesized nanocrystalline WO<sub>3</sub>. *J. Hazard. Mater.* **186**, 1226–1233 (2011).
82. D. Jing, L. Guo. WS<sub>2</sub> sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> for efficient photocatalytic hydrogen production from water under visible light irradiation. *Catal. Commun.* **8**, 795–799 (2007).
83. J. Sundaramurthy, P.S. Kumar, M. Kalaivani, V. Thavasi, S.G. Mhaisalkar. Superior photocatalytic behaviour of novel 1D nanobraid and nanoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structures. *RSC Adv.* **2**, 8201 (2012).

84. F. Chen, X. Shen, Y. Wang, J. Zhang. CeO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system catalytic oxidation mechanism study via a kinetics investigation to the degradation of acid orange 7. *Appl. Catal. B Environ.* **121-122**, 223–229 (2012).
85. P. Eskandari, F. Kazemi, Z. Zand. Photocatalytic reduction of aromatic nitro compounds using CdS nanostructure under blue LED irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **274**, 7–12 (2014).
86. M. Sharma, T. Jain, S. Singh, O.P. Pandey. Photocatalytic degradation of organic dyes under UV–Visible light using capped ZnO nanoparticles. *Sol. Energy* **86**, 626–633 (2012).
87. M. Rauf, M. Meetani, S. Hisaindee. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. *Desalination* **276**, 13–27 (2011).
88. M. Behnajady, N. Modirshahla. Nonlinear regression analysis of kinetics of the photocatalytic decolorization of an azo dye in aqueous TiO<sub>2</sub> slurry. *Photochem. Photobiol. Sci.* **5**, 1078–1081 (2006).
89. V.K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, T. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, S. Sikarwar. Photocatalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO<sub>2</sub>/UV in aqueous suspensions. *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* **32**, 12–17 (2012).
90. M.A. Oturan, N. Oturan, M.C. Edelahe, F.I. Podvorica, K. Kacemi. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. *Chem. Eng. J.* **171**, 127–135 (2011).
91. S. Zhang, H. Tian, S. Zhang, X. Wu, L. Song, J. Ye, Q. Wei. Enhanced sonocatalytic activity, kinetic analysis, and sonocatalytic mechanism for silver phosphate by Br modifying with ionic liquids. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 3536–3543 (2013).
92. M. Ahmad, E. Ahmed, Z.L. Hong, W. Ahmed, A. Elhissi, N.R. Khalid. Photocatalytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of Rhodamine B using ZnO/CNTs composites photocatalysts. *Ultrason. Sonochem.* **21**, 761–773 (2014).
93. K. Okitsu, K. Iwasaki, Y. Yobiko, H. Bandow, R. Nishimura, Y. Maeda. Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: A new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes. *Ultrason. Sonochem.* **12**, 255–262 (2005).

94. H. Ghodbane, O. Hamdaoui. Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride. *Ultrason. Sonochem.* **16**, 455–461 (2009).
95. Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, S. Bhatia. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination* **277**, 1–14 (2011).
96. L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy. Sonochemistry: Science and engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 1215–1249 (1999).
97. P.R. Gogate, S. Mujumdar, J. Thampi, A.M. Wilhelm, A.B. Pandit. Destruction of phenol using sonochemical reactors: scale up aspects and comparison of novel configuration with conventional reactors. *Sep. Purif. Technol.* **34**, 25–34 (2004).
98. J. Wang, Y. Jiang, Z. Zhang, X. Zhang, T. Ma, G. Zhang, G. Zhao, P. Zhang, Y. Li. Investigation on transition crystal of ordinary rutile TiO<sub>2</sub> powder and its sonocatalytic activity. *Ultrason. Sonochem.* **14**, 246–252 (2007).
99. J. Wang, T. Ma, Z. Zhang, X. Zhang, Y. Jiang, D. Dong, P. Zhang, Z. Li. Investigation on the sonocatalytic degradation of parathion in the presence of nanometer rutile titanium dioxide catalyst. *J. Hazard. Mater.* **137**, 972–980 (2006).
100. J. Wang, Y. Jiang, Z. Zhang, X. Zhang, T. Ma, G. Zhang, G. Zhao, P. Zhang, Y. Li. Investigation on the sonocatalytic degradation of acid red B in the presence of nanometer TiO<sub>2</sub> catalysts and comparison of catalytic activities of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> powders. *Ultrason. Sonochem.* **14**, 545–551 (2007).
101. J. Lee, S. Mahendra, P.J. Alvarez. Nanomaterials in the construction industry : A Review of their applications. *ACS Nano* **4**, 3580-3590 (2010).
102. T. Kim, T. Hyeon. Applications of inorganic nanoparticles as therapeutic agents. *Nanotechnology* **25**, 012001 (2014).
103. M.J. Hajipour, K.M. Fromm, A.A. Ashkarran, D. Jimenez de Aberasturi, I.R. de Larramendi, T. Rojo, V. Serpooshan, W.J. Parak, M. Mahmoudi. Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends Biotechnol.* **30**, 499–511 (2012).
104. M. Roselli, A. Finamore, I. Garaguso, M.S. Britti, E. Mengheri Biochemical and molecular actions of nutrients zinc oxide protects cultured enterocytes from the damage induced by Escherichia coli *J. Nutrion* **1**, 4077–4082 (2003).

105. B. Aydin Sevinç, L. Hanley. Antibacterial activity of dental composites containing zinc oxide nanoparticles. *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* **94**, 22–31 (2010).
106. N. Saha, K. Keskinbora, E. Suvaci, B. Basu. Sintering, microstructure, mechanical, and antimicrobial properties of HAP-ZnO biocomposites. *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* **95**, 430–440 (2010).
107. K.M. Reddy, K. Feris, J. Bell, D.G. Wingett, C. Hanley, A. Punnoose. Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 2139021–2139023 (2007).
108. L.K. Adams, D.Y. Lyon, P.J.J. Alvarez. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO water suspensions. *Water. Res.* **40**, 3527–3532 (2006).
109. R.K. Dutta, B.P. Nenavathu, M.K. Gangishetty, V.R. Reddy. Studies on antibacterial activity of ZnO nanoparticles by ROS induced lipid peroxidation. *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **94**, 143–150 (2012).
110. S. Nair, A. Sasidharan, V.V. Divya Rani, D. Menon, S. Seema, K. Manzoor, S. Raina. Role of size scale of ZnO nanoparticles and microparticles on toxicity toward bacteria and osteoblast cancer cells. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **20 Suppl 1**, S2 35–41 (2009).
111. S. Singh, K.C. Barick, D. Bahadur. Shape-controlled hierarchical ZnO architectures: photocatalytic and antibacterial activities. *Cryst. Eng. Comm.* **15**, 4631–4635 (2013).
112. M. Ramani, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan. From zinc oxide nanoparticles to microflowers: A study of growth kinetics and biocidal activity. *Mater. Sci. Eng. C* **32**, 2381–2389 (2012).
113. J. Sawai. Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *J. Microbiol. Methods* **54**, 177–182 (2003).
114. R. Brayner, N. Brivois, S. Djediat, M.F. Benedetti, F. Fiévet. Toxicological impact studies based on Escherichia coli bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium. *Nano Lett.* **6**, 866–870 (2006).
115. Z. Huang, X. Zheng, D. Yan, G. Yin, X. Liao, Y. Kang, Y. Yao, D. Huang, B. Hao. Toxicological effect of ZnO nanoparticles based on bacteria. *Langmuir* **24**, 4140–4144 (2008).

116. F. Heidenau, W. Mittelmeier, R. Detsch, M. Haenle, F. Stenzel, G. Ziegler, H. Gollwitzer. A novel antibacterial titania coating: metal ion toxicity and in vitro surface colonization. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **16**, 883–888 (2005).
117. N.J. Rogers, S.C. Apte, G.E. Batley, G.E. Gadd, P.S. Casey. Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl<sub>2</sub> to a freshwater microalga (pseudokirchneriella subcapitata): The importance of particle solubility. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 8484–8490 (2007).
118. L. Zhang, Y. Ding, M. Povey, D. York. ZnO nanofluids- A potential antibacterial agent. *Prog. Nat. Sci.* **18**, 939–944 (2008).
119. A.J. Huh, Y.J. Kwon. Nanoantibiotics: A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era. *J. Control. Release* **156**, 128–145 (2011).
120. K.R. Raghupathi, R.T. Koodali, A.C. Manna. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. *Langmuir* **27**, 4020–4028 (2011).
121. O. Yamamoto. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 643–646 (2001).
122. S. Makhluf, R. Dror, Y. Nitzan, Y. Abramovich, R. Jelinek, A. Gedanken. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline MgO and its use as a bactericide. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1708–1715 (2005).
123. J. Sawai, S. Shoji, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan, M. Shimizu. Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry. *J. Ferment. Bioeng.* **86**, 521–525 (1998).
124. H.A. Jeng, J. Swanson. Toxicity of metal oxide nanoparticles in mammalian cells. *J. Environ. Sci. Heal. Part A Toxic Hazard. Subst. Environ. Eng.* **41**, 2699–2711 (2006).
125. G. Colon, B.C. Ward, T.J. Webster. Increased osteoblast and decreased Staphylococcus epidermidis functions on nanophase ZnO and TiO<sub>2</sub>. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **78**, 595-604 (2006).
126. N. Karst, G. Rey, B. Doisneau, H. Roussel, R. Deshayes, V. Consonni, C. Ternon, D. Bellet. Fabrication and characterization of a composite ZnO semiconductor as electron transporting layer in dye-sensitized solar cells. *Mater. Sci. Eng. B* **176**, 653–659 (2011).

127. E. Guillén, L.M. Peter, J. Anta. Electron transport and recombination in ZnO-based dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C* **115**, 22622–22632 (2011).
128. E. Savary, S. Marinel, F. Gascoin, Y. Kinemuchi, J. Pansiot, R. Retoux. Peculiar effects of microwave sintering on ZnO based varistors properties. *J. Alloys Compd.* **509**, 6163–6169 (2011).
129. A. Sedky, T.A. El-Brolossy, S.B. Mohamed. Correlation between sintering temperature and properties of ZnO ceramic varistors. *J. Phys. Chem. Solids* **73**, 505–510 (2012).
130. D.R. Clarke. Varistor Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **502**, 485–502 (1999).
131. A. Omar, H. Abdullah. Electron transport analysis in zinc oxide-based dye-sensitized solar cells: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **31**, 149–157 (2014).
132. S.J. Pearton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Prog. Mater. Sci.* **50**, 293–340 (2005).
133. Q. Wan, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, C.L. Lin. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3654–3656 (2004).
134. Ü. Özgür, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 1–103 (2005).
135. H. Kind, B. Messer, M. Law, P. Yang. Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches. *Adv. Mater.* **14**, 158–160 (2002).
136. S. Sahoo, A. Ganguly, J.J. George, A.K. Bhowmick. Effect of zinc oxide nanoparticles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **105**, 2407–2415 (2007).
137. N. Serpone, A. Albini, D. Dondi. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and sun care products. *Inorganica Chim. Acta* **360**, 794–802 (2007).
138. Z. Liu, T. Cui, J. Li, J. Zhang, T. Chen, X. Wang, X. Liang. Photocatalysis of two-dimensional honeycomb-like ZnO nanowalls on zeolite. *Chem. Eng. J.* **235**, 257–263 (2014).

139. Z. Chen, N. Zhang, Y.J. Xu. Synthesis of graphene–ZnO nanorod nanocomposites with improved photoactivity and anti-photocorrosion. *Cryst. Eng. Comm.* **15**, 3022 - 3030 (2013).
140. Z. Han, L. Liao, Y. Wu, H. Pan, S. Shen, J. Chen. Synthesis and photocatalytic application of oriented hierarchical ZnO flower-rod architectures. *J. Hazard. Mater.* **217-218**, 100–106 (2012).
141. T. Xu, L. Zhang, H. Cheng, Y. Zhu. Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study. *Appl. Catal. B Environ.* **101**, 382–387 (2011).
142. Y. Yang, C. Zhang, Z. Hu. Impact of metallic and metal oxide nanoparticles on wastewater treatment and anaerobic digestion. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **15**, 39-48 (2013).
143. A. Sapkota, A.J. Anceno, S. Baruah, O.V. Shipin, J. Dutta. Zinc oxide nanorod mediated visible light photoinactivation of model microbes in water. *Nanotechnology* **22**, 215703 (2011).
144. Y. Zhang, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, D.Y. Goswami. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. *J. Nanomater.* **2012**, 1–22 (2012).
145. G. Applerot, N. Perkas, G. Amirian, O. Girshevitz, A. Gedanken. Coating of glass with ZnO via ultrasonic irradiation and a study of its antibacterial properties. *Appl. Surf. Sci.* **256**, S3–S8 (2009).
146. A. Emamifar, M. Kadivar, M. Shahedi, Z.S. Soleimanian. Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of *Lactobacillus plantarum* in orange juice. *Food Control* **22**, 408–413 (2011).
147. N. Lepot, M.K. Van Bael, R.H. Van Den, J.D. Haen, R. Peeters, D. Franco, J. Mullens. Influence of incorporation of ZnO nanoparticles and biaxial orientation on mechanical and oxygen barrier properties of polypropylene films for food packaging applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **120**, 1616-1623 (2010).
148. J.H. Li, R.Y. Hong, M.Y. Li, H.Z. Li, Y. Zheng, J. Ding. Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. *Prog. Org. Coatings* **64**, 504–509 (2009).
149. V. Prasad, A.J. Shaikh, A. Kathe, D.K. Bisoyi, A.K. Verma, N. Vigneshwaran. Functional behaviour of paper coated with zinc oxide–soluble starch nanocomposites. *J. Mater. Process. Technol.* **210**, 1962–1967 (2010).

150. L.K. Adams, P.J.J. Alvarez, D.Y. Lyon. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO water suspensions. *Wate Res.* **40**, 3527–3532 (2006).
151. L. Zhang, Y. Ding, M. Povey, D. York. Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). *J. Nanoparticle Res.* **9**, 479–489 (2007).
152. A. Stanković, S. Dimitrijević, D. Uskoković. Influence of size scale and morphology on antibacterial properties of ZnO powders hydrothermally synthesized using different surface stabilizing agents. *Coll. Surf. B Biointerf.* **102**, 21–28 (2013).
153. C. Silvestre, D. Duraccio, S. Cimmino. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Prog. Polym. Sci.* **36**, 1766–1782 (2011).
154. Y.C. Shen, C.H. Yang, S.W. Chen, S.H. Wu, T.L. Yang, J.J. Huang. IGZO thin film transistor biosensors functionalized with ZnO nanorods and antibodies. *Biosens. Bioelectron.* **54**, 306–310 (2014).
155. M. He, Z. Huang, X. Yan, X. Liao, G. Yin, A. Duan, J. Gu. Label-free detection of hepatocellular carcinoma markers based on photoluminescence of antibody-conjugated ZnO arrays. *J. Biomed. Nanotechnol.* **9**, 2024–2033 (2013).
156. H. Wang, D. Wingett, M.H. Engelhard, K. Feris, K.M. Reddy, P. Turner, J. Layne, C. Hanley, J. Bell, D. Tenne, C. Wang, A. Punnoose. Fluorescent dye encapsulated ZnO particles with cell-specific toxicity for potential use in biomedical applications. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **20**, 11–22 (2009).
157. Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, X. Wang, T. Ding. Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance. *Appl. Catal. B Environ.* **105**, 335–345 (2011).
158. M. Raula, M.H. Rashid, T.K. Paira, E. Dinda, T.K. Mandal. Ascorbate-assisted growth of hierarchical ZnO nanostructures: sphere, spindle, and flower and their catalytic properties. *Langmuir* **26**, 8769–8782 (2010).
159. C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt. 65 years of ZnO research - old and very recent results. *Phys. Status Solidi* **247**, 1424–1447 (2010).
160. H. Dong, Y. Liu, J. Lu, Z. Chen, J. Wang, L. Zhang. Single-crystalline tower-like ZnO microrod UV lasers. *J. Mater. Chem. C* **1**, 202–206 (2013).



161. X. Wang, M. Liao, Y. Zhong, J.Y. Zheng, W. Tian, T. Zhai, C. Zhi, Y. Ma, J. Yao, Y. Bando, D. Golberg. ZnO hollow spheres with double-yolk egg structure for high-performance photocatalysts and photodetectors. *Adv. Mater.* **24**, 3421–3425 (2012).
162. B. Chavillon, L. Cario, A. Renaud, F. Tessier, F. Cheviré, M. Boujtita, Y. Pellegrin, E. Blart, A. Smeigh, L. Hammarström, F. Odobel, S. Jobic. P-type nitrogen-doped ZnO nanoparticles stable under ambient conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 464–470 (2012).
163. B. Weintraub, Z. Zhou, Y. Li, Y. Deng. Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications. *Nanoscale* **2**, 1573–1587 (2010).
164. Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Y. Kawazoe. Magnetic properties of transition-metal-doped  $Zn_{1-x}T_xO$  (T=Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) thin films with and without intrinsic defects: A density functional study. *Phys. Rev. B* **79**, 115407 (2009).
165. L.B. Shi, Y. Fei. A study on defect formation and magnetic properties of nitrogen-doped ZnO nanowires by the first principles. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3105–3112 (2012).
166. Z. Dong, X. Lai, J.E. Halpert, N. Yang, L. Yi, J. Zhai, D. Wang, Z. Tang, L. Jiang. Accurate control of multishelled ZnO hollow microspheres for dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Adv. Mater.* **24**, 1046–1049 (2012).
167. L. Li, T. Zhai, Y. Bando, D. Golberg. Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells. *Nano Energy* **1**, 91–106 (2012).
168. W.I. Park, J.S. Kim, G.C. Yi, M.H. Bae, H.J. Lee. Fabrication and electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5052 (2004).
169. A.B. Djurišić, X. Chen, Y.H. Leung, A.N. Ching. ZnO nanostructures: Growth, properties and applications. *J. Mater. Chem.* **22**, 6526 (2012).
170. B. Liu, Z. Wang, Y. Dong, Y. Zhu, Y. Gong, S. Ran, Z. Liu, J. Xu, Z. Xie, D. Chen, G. Shen. ZnO-nanoparticle-assembled cloth for flexible photodetectors and recyclable photocatalysts. *J. Mater. Chem.* **22**, 9379 (2012).
171. N.K. Hassan, M.R. Hashim, N.K. Allam. Low power UV photodetection characteristics of cross-linked ZnO nanorods/nanotetrapods grown on silicon chip. *Sensors Actuators A Phys.* **192**, 124–129 (2013).
172. D. Vanmaekelbergh, L.K. van Vugt. ZnO nanowire lasers. *Nanoscale* **3**, 2783–2800 (2011).

173. Q. Xu, R. Hong, H. Huang, Z. Zhang, X. Chen, Z. Wu. Enhanced band-gap emission in ZnO Nanocaves by two-step thermal oxidation Zn film. *Mater. Lett.* **91**, 139–141 (2013).
174. C.J. Hu, Lin, H. Yu, C.W. Tang, M.Y. Tsai, W.K. Hsu, H.F. Kuo. ZnO-coated carbon nanotubes: Flexible piezoelectric generators. *Adv. Mater.* **23**, 2941–2945 (2011).
175. A. Wei, L. Pan, W. Huang. Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors. *Mater. Sci. Eng. B* **176**, 1409–1421 (2011).
176. M. Chen, Z. Wang, D. Han, F. Gu, G. Guo. High-sensitivity NO<sub>2</sub> gas sensors based on flower-like and tube-like ZnO nanomaterials. *Sensors Actuators B Chem.* **157**, 565–574 (2011).
177. L. Wang, Y. Kang, X. Liu, S. Zhang, W. Huang, S. Wang. ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection. *Sensors Actuators B Chem.* **162**, 237–243 (2012).
178. V.P. Verma, S. Das, S. Hwang, H. Choi, M. Jeon, W. Choi. Nitric oxide gas sensing at room temperature by functionalized single zinc oxide nanowire. *Mater. Sci. Eng. B* **171**, 45–49 (2010).
179. C.W. Na, H.S. Woo, I.D. Kim, J.H. Lee. Selective detection of NO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH using a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-decorated ZnO nanowire network sensor. *Chem. Commun. (Camb)*. **47**, 5148–5150 (2011).
180. J.Y. Park, Y.K. Park, S.S. Kim. Formation of networked ZnO nanowires by vapor phase growth and their sensing properties with respect to CO. *Mater. Lett.* **65**, 2755–2757 (2011).
181. V.A. Minh, L.A. Tuan, T.Q. Huy, V.N. Hung, N.V. Quy. Enhanced NH<sub>3</sub> gas sensing properties of a QCM sensor by increasing the length of vertically orientated ZnO nanorods. *Appl. Surf. Sci.* **265**, 458–464 (2013).
182. J.J. Hassan, M.A. Mahdi, C.W. Chin, H. Abu-Hassan, Z.A. Hassan. A high-sensitivity room-temperature hydrogen gas sensor based on oblique and vertical ZnO nanorod arrays. *Sensors Actuators B Chem.* **176**, 360–367 (2013).
183. A. Henglein. Small-particle research: Physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem. Rev.* **89**, 1861–1873 (1989).
184. A.L. Patterson. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.* **56**, 978–982 (1939).

185. A. Antić-Jovanović in *Molekulska Spektroskopija* 181–212 , Fakultet za fizičku hemiju, (2002).
186. Z. Stojanović, S. Marković, D. Uskoković. Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti. *Teh. – Novi Mater.* **19**, 1–15 (2010).
187. X. Wang, F. Yang, W. Yang, X. Yang. A study on the antibacterial activity of one-dimensional ZnO nanowire arrays: effects of the orientation and plane surface. *Chem. Commun. (Camb).* **42**, 4419–4421 (2007).
188. H. Jiang, J. Hu, F. Gu, C. Li. Self-assembly of solid or tubular ZnO rods into twinning microprisms via a hydrothermal route. *J. Alloys Compd.* **478**, 550–553 (2009).
189. W.Y. Wu, W.Y. Kung, J.M. Ting. Effect of pH Values on the morphology of zinc oxide nanostructures and their photoluminescence spectra. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 699–703 (2011).
190. B. Wang, E. Shi, W. Zhong, Z.B. Yin, B. Wang, W. Zhong, Y. Zhiwen. Morphological characteristics of ZnO crystallites under hydrothermal conditions. *Chinese Sci. Bull.* **42**, 1041–1046 (1997).
191. E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M. Callahan. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* **75**, 165202 (2007).
192. R.S. Zeferino, M.B. Flores, U. Pal. Photoluminescence and Raman scattering in Ag-doped ZnO nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **109**, 014308 (2011).
193. R. Jothilakshmi, V. Ramakrishnan, R. Thangavel, J. Kumar, A. Sarua, M. Kuball. Micro-Raman scattering spectroscopy study of Li-doped and undoped ZnO needle crystals. *J. Raman Spectrosc.* **40**, 556–561 (2009).
194. K.F. Lin, H.M. Cheng, H.C. Hsu, W.F. Hsieh. Band gap engineering and spatial confinement of optical phonon in ZnO quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 263117 (2006).
195. A. Kaschner, U. Habocek, M. Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, A. Zeuner, H.R. Alves, D.M. Hofmann, B.K. Meyer. Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1909 (2002).
196. J. Zhao, X. Yan, Y. Yang, Y. Huang, Y. Zhang. Raman spectra and photoluminescence properties of In-doped ZnO nanostructures. *Mater. Lett.* **64**, 569–572 (2010).

197. M. De Veij, P. Vandenabeele, T. De Beer, J.P. Remon, L. Moens. Reference database of Raman spectra of pharmaceutical excipients. *J. Raman Spectrosc.* **40**, 297–307 (2009).
198. R. Brayner, N. Brivois, S. Djediat, M.F. Benedetti, F. Fiévet. Toxicological impact studies based on Escherichia coli bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium. *Nano Lett.* **6**, 866–870 (2006).
199. H.A. Jeng, J. Swanson. Toxicity of metal oxide nanoparticles in mammalian cells. *J. Environ. Sci. Heal. Part A Toxic Hazard. Subst. Environ. Eng.* **41**, 2699–2711 (2006).
200. G. Colon, T.J. Webster, B.C. Ward. Increased osteoblast and decreased Staphylococcus epidermidis functions on nanophase ZnO and TiO<sub>2</sub>. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **78a**, 595–604 (2006).
201. S.F. Wei, Q. Jiang, J.S. Lian. Controlling growth of ZnO rods by polyvinylpyrrolidone (PVP) and their optical properties. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 6978–6984 (2009).
202. K.H. Tam, A.B. Djurišić, C.M.N. Chan, Y.Y. Xi, C.W. Tse, Y.H. Leung, W.K. Chan, F.C.C. Leung. Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. *Thin Solid Films* **516**, 6167–6174 (2008).
203. N. Jones, B. Ray, K.T. Ranjit, A.C. Manna. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS Microbiol. Lett.* **279**, 71–76 (2008).
204. G. Zhou, Y. Li, W. Xiao, L. Zhang, Y. Zuo, J. Xue, J.A. Jansen. Synthesis, characterization, and antibacterial activities of a novel nanohydroxyapatite/zinc oxide complex. *J. Biomed. Mater. Res. A* **85**, 929–937 (2008).
205. S. Seif, Z.E. Nazari, P. Jafari-Fesharaki, H.R. Shahverdi, A. Moballegh, K.M. Moghaddam, A.R. Shahverdi. ZnO nanoparticles enhanced antibacterial activity of ciprofloxacin against Staphylococcus aureus and Escherichia coli. *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* **93**, 557–561 (2010).
206. M. Salavati-Niasari, N. Mir, F. Davar. ZnO nanotriangles: Synthesis, characterization and optical properties. *J. Alloys Compd.* **476**, 908–912 (2009).
207. X.L. Cheng, H. Zhao, L.H. Huo, S. Gao, J.G. Zhao. ZnO nanoparticulate thin film: preparation, characterization and gas-sensing property. *Sensors Actuators B Chem.* **102**, 248–252 (2004).

208. I.A. Siddiquey, T. Furusawa, M. Sato, N.M. Bahadur, M.M. Alam, N. Suzuki. Sonochemical synthesis, photocatalytic activity and optical properties of silica coated ZnO nanoparticles. *Ultrason. Sonochem.* **19**, 750–755 (2012).
209. B. Wang, W. Zhong, Y. Zhiwen. Morphological characteristics of ZnO crystallites under hydrothermal conditions. *Chinese Sci. Bull.* **42**, 1041–1046 (1997).
210. S. Bai, D. Li, W. Yang, P. Yang, Z. Liu, A. Chen, C.L. Chung. Different morphologies of ZnO nanorods and their sensing property. *Sensors Actuators B* **146**, 129–137 (2010).
211. Y.F. Yuan, H.M. Wu, Y.Z. Yang, D.Q. Shi, X.B. Zhao. Electrochemical performance and morphology evolution of nanosized ZnO as anode material of Ni–Zn batteries. *Electrochim. Acta* **51**, 3632–3636 (2006).
212. M. Yoshitake, K. Kunihiro, K. Naoto. Morphology control of ZnO crystalline particles in aqueous solution. *Electrochim. Acta* **53**, 171–174 (2007).
213. S. Cho, K.H. Lee, S. Cho, K.H. Lee. Solution-based epitaxial growth of ZnO nanoneedles on single-crystalline Zn plates. *Cryst. Growth Des.* **10**, 1289–1295 (2010).
214. W.J. Li, W.Z. Zhong, Z.W. Yin, E.W. Shi. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *J. Cryst. Growth* **203**, 186–196 (1999).
215. E. Chiellini, B. Politi, R. Solaro, A. Corti. The effect of crystal morphology and mill type on milling induced crystal disorder. *Eur. J. Pharm. Sci.* **27**, 19–26 (2006).
216. Z. Zhang, J. Mu. Hydrothermal synthesis of ZnO nanobundles controlled by PEO–PPO–PEO block copolymers. *J. Colloid Interface Sci.* **307**, 79–82 (2007).
217. D.V. Goia, M. Jitianu. Zinc oxide colloids with controlled size, shape, and structure. *J. Colloid Interface Sci.* **309**, 78–85 (2007).
218. Q. Xiao, S. Huang, J. Zhang, C. Xiao, X. Tan. Sonochemical synthesis of ZnO nanosheet. *J. Alloys Compd.* **459**, L18–L22 (2008).
219. J. Xie, P. Li, Y. Wang, Y. Wei. Synthesis of needle- and flower-like ZnO microstructures by a simple aqueous solution route. *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 112–116 (2009).
220. S. Yamabi, H. Imai. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. *J. Mater. Chem.* **12**, 3773–3778 (2002).

221. M. Bitenc, G. Dražić, Z.C. Orel, M. Bitenc, Z. Crnjak, G.D. Orel. Characterization of crystalline zinc oxide in the form of hexagonal bipods. *Cryst. Growth Des.* **10**, 830–837 (2010).
222. S. Sahoo, J.F. Scott, A.K. Arora, R.S. Katiyar. Self-assembled highly uniform ZnO submicrometer rods on metal grid grown by vapor-liquid-solid method. *Cryst. Growth Des.* **11**, 3642–3647 (2011).
223. O. Yamamoto. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 643–646 (2001).
224. J. Sawai, F. Kanou, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan, M. Shimizu. Detection of active oxygen generated from ceramic powders having antibacterial activity. *J. Chem. Eng. Japan* **29**, 627–633 (1996).
225. O. Yamamoto, J. Sawai, T. Sasamoto, H. Kojima. Influence of powder characteristic of ZnO on antibacterial activity -effect of specific surface-area. *J. Ceram. Soc. Japan* **106**, 1007–1011 (1998).
226. X. Jia, H. Fan, F. Zhang, L. Qin. Using sonochemistry for the fabrication of hollow ZnO microspheres. *Ultrason. Sonochem.* **17**, 284–287 (2010).
227. Y. Guo, H. Wang, C. He, L. Qiu, X. Cao. Uniform carbon-coated ZnO nanorods: microwave-assisted preparation, cytotoxicity, and photocatalytic activity. *Langmuir* **25**, 4678–4684 (2009).
228. D. Rajamanickam, M. Shanthi. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process. *Arab. J. Chem.* **5**, 1-11(2012).
229. A.N. Rao, B. Sivasankar, V. Sadasivam. Kinetic study on the photocatalytic degradation of salicylic acid using ZnO catalyst. *J. Hazard. Mater.* **166**, 1357–1361 (2009).
230. K. Vasanthkumar, K. Porkodi, A.Selvaganapathi. Constrains in solving Langmuir–Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. *Dye. Pigment.* **75**, 246–249 (2007).

## BIBLIOGRAFIJA

Ana Stanković

### *Objavljeni radovi i saopštenja koji čine deo disertacije*

#### **Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21):**

- **A. Stanković**, S. Dimitrijević, D. Uskoković, "Influence of size scale and morphology on antibacterial properties of ZnO powders hydrothermally synthesized using different surface stabilizing agents", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **102** (2013) 21-28.

#### **Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22):**

- **A. Stanković**, Z. Stojanović, Lj. Veselinović, S. D. Škapin, I. Bračko, S. Marković, D. Uskoković, ZnO micro and nanocrystals with enhanced visible light absorption, *Materials Science and Engineering B* **177**(13) (2012) 1038-1045.

#### **Rad u naučnom časopisu (M53):**

- S. Marković, **A. Stanković**, Lj. Veselinović, Z. Stojanović, D. Uskoković, Kreiranje morfologije i veličine čestica ZnO prahova, *Tehnika*, **5** (2012) 685.

#### **Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34):**

- **A. Stanković**, Z. Stojanović, Lj. Veselinović, S. Dimitrijević, S.D. Škapin, D. Uskoković, Influence of size scale and morphology on antibacterial properties of ZnO nanoparticles, Twelve Annual Conference – YUCOMAT 2010, Book of abstract, str. 91.
- **A. Stanković**, Lj. Veselinović, S. Marković, S. Dimitrijević, S.D. Škapin, D. Uskoković, Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with different morphologies and their antimicrobial activity against *Escherihia coli* and *Staphylococcus aureus* bacterial cultures, Thirteenth Annual Conference – YUCOMAT 2011, Book of abstract str. 166.
- **A. Stanković**, Lj. Veselinović, S. Marković, S. Dimitrijević, S.D. Škapin, D. Uskoković, Morphology controlled hydrothermal synthesis of ZnO particles and examination of their

antibacterial properties on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacterial cultures, Tenth Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, 2011, Book of abstract, str. 7.

- **A. Stanković**, Z. Stojanović, Lj. Veselinović, I. Bračko, S.D. Škapin, S. Marković, D. Uskoković, Hydrothermal synthesis of ZnO powders with a tailored particle morphology and improved optical characteristics, Fourteen Annual Conference – YUCOMAT 2012, Book of abstract, str. 47.
- **A. Stanković**, Z. Stojanović, Lj. Veselinović, N. Abazović, S.D. Škapin, S. Marković, D. Uskoković, Influence of particle size and morphology of ZnO powders on their optical properties, The Eleventh Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering and The First European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, 2012, Book of abstract, str 60.

### *Ostali objavljeni radovi i saopštenja*

#### **Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima (M22):**

- **A. Čeliković**, Lj. Kandić, M. Zdujić D. Uskoković, Synthesis of ZnO and ZrO<sub>2</sub> powders by mechanochemical processing. *Materials Science Forum* **555** (2007) 279-284.
- **A. Stanković**, Lj. Veselinović, S.D. Škapin, S. Marković D. Uskoković, Controlled mechanochemically assisted synthesis of ZnO nanopowders in the presence of oxalic acid, *Journal of Materials Science* **46** (11) (2011) 3716-3724.

#### **Saopštenja sa međunarodnog skupa štamapana u izvodu M34:**

- **A. Čeliković**, Lj. Kandić, D. Uskoković, Mechanochemical synthesis of ZnO and ZrO<sub>2</sub> nanoparticles and inhibiting effect of CaCl<sub>2</sub> on particle agglomeration, Eight Yugoslav Materials Research Society Conference - YUCOMAT 2006, Book of abstract, str. 75.
- **A. Stanković**, Z. Stojanović, D. Uskoković, Effect of organic surfactants on mechanochemically synthesized ZnO nanoparticles, Ninth Annual Conference of the Yugoslav Materials Research Society - YUCOMAT 2007, Book of abstract, str. 83.



- **A. Stanković**, Z. Stojanović, D. Uskoković, Synthesis of ZnO nanocrystals through surfactant assisted mechanochemical process, VII Students' Meeting Processing and application of ceramics, 2007, Book of abstract, str. 45.
- **A. Stanković**, Lj. Veselinović, D. Uskoković, Mechanochemical synthesis of ZnO nanostructured powder using a different organic surfactants and its influence on the particles size and morphology, Eleventh Annual Conference - YUCOMAT 2009, Book of abstract, str. 164.
- S. Makević, **A. Stanković**, D. Uskoković, Improvement of solubility of disperse materials by the means of the mechanochemical treatment, Twelve Annual Conference – YUCOMAT 2010, Book of abstract, str. 92.
- M.J. Lukić, **A. Stanković**, Lj. Veselinović, I. Bračko, S.D. Škapin, S. Marković, D. Uskoković, Chemical precipitation synthesis and characterization of Zr-doped hydroxyapatite nanopowders, Twelve Annual Conference – YUCOMAT 2011, Book of abstract, str. 89.
- M.J. Lukić, **A. Stanković**, Lj. Veselinović, S.D.Škapin, S. Marković, D. Uskoković, Mechanochemically-assisted synthesis and characterization of Zr-doped hydroxyapatite nanopowders, VII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying- INCOME 2011, Book of abstract, str. 93.

#### **Saopštenja sa skupa od nacionalnog značaja štampana u izvodu M64:**

- **A. Čeliković**, Lj. Kandić, D. Uskoković, Mehanohemijaska sinteza nanostrukturnog ZnO u prisustvu  $\text{CaCl}_2$  kao inertne matrice, Četvrti seminar mladih istraživača, 2005, zbornik abstrakata, str. 24.
- **A. Čeliković**, Lj. Kandić, D. Uskoković, Ispitivanje uticaja inertne matrice na stepen aglomeracije nanočestica tokom mehanohemijske sinteze ZnO i  $\text{ZrO}_2$ , Peti seminar mladih istraživača, 2006, zbornik abstrakata, str. 1.
- **A. Stanković**, D. Uskoković, Mehanohemijaska sinteza ZnO i ispitivanje uticaja različitih organskih agenasa na veličinu, oblik i aglomeraciju čestica, Šesta konferencija mladih istraživača, 2007, zbornik abstrakata, str. 15.
- **A. Stanković**, Lj. Veselinović, M. Vukomanović, D. Uskoković, Uticaj parametara procesiranja na morfologiju mehanohemijski sintetisanog nanostrukturnog praha cink oksida, Osma konferencija mladih istraživača, 2009, zbornik abstrakata, str. 4.