

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET

Mladen M. Lakić

**Sinteza i karakterizacija feritnih nanomaterijala
karakterističnih fizičko-hemijskih svojstava
pogodnih za primenu u analitičke svrhe**

Doktorska disertacija
Beograd, 2020.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Mladen M. Lakić

**Synthesis and characterisation of ferrite
nanomaterials with characteristic properties for
analytical applications**

Doctoral dissertation
Belgrade, 2020.

Mentor:

dr Aleksandar S. Nikolić

naučni savetnik Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

dr Goran M. Roglić

redovni profesor Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

dr Tibor J. Sabo

redovni profesor Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

dr Milorad M. Kuraica

redovni profesor Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

dr Vesna B. Medaković

docent Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

dr Ljubica D. Anđelković

naučni saradnik Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM), Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane:

Zahvalnica

Zahvaljujem se mentoru prof. dr Aleksandru S. Nikoliću na ukazanom poverenju i punoj podršci u radu prilikom izvođenja ove teze. Za sve savete, sugestije, strpljenje i podršku koju mi je pružao sve ove godine. Na njegovim ljudskim i profesionalnim kvalitetima koji su bili neophodni da napredujem u svakom smilu. Na razumevanju kada je ono bilo potrebno i na kritici koja je uvek bila adekvatna i od koristi.

Od izuzetne pomoći i posebnog značaja bila mi je pomoć i podrška kolegica dr Ljubice Anđelković i Marije Šuljagić, čija posvećenost i prijateljski pristup su doprinele da ovaj rad dobije svoju krajnju formu i pun sjaj. Takođe, uz njih sam i ja napredovao, ne samo na profesionalnom planu već i na drugim poljima. Podrška pravih prijatelja je nešto što ne može stati u reči, ali je to jedan od načina da im se zahvalim na njihovom trudu, angažovanosti i podršci.

Hteo bih se, takođe, zahvaliti kolegama iz laboratorije 544, gde je teza uglavnom rađena, prof. dr Maji Gruden, dr Filipu Vlahoviću, dr Stepanu Stepanoviću, i dr Matiji Zlataru na podršci, pozitivnoj energiji i lepim trenucima tokom proteklih godina rada i druženja. Takođe, tu su kolege i iz drugih laboratorija, dr Stefan Nikolić, dr Marku Perić, prof. dr Veselin Maslak, prof. dr Milorad Kuraica, prof. dr Bratislav Obradović, prof. dr Goran Roglić, dr Vesna Medaković, prof. dr Tibor Sabo i drugi koji su, svesno ili nesvesno dali svoj doprinos.

Malo je redova da se zahvalim svim prijateljima koji me ispunjavaju pozitivnom energijom. Ljudima koji postoje u mom životu i daju mi vetar u leđa da na život gledam sa jedne vedrije strane i kad se ne čini da je takav.

Bez pune podrške moje porodice, prvenstveno supruge Bojane koja je sa mnom delila sve trenutke, sinova Vojina i Vukana, brata Dražena, majke Jovanke i oca Milovana, koji su mi nepresušan izvor energije, motivacije i podrške u životu na svim poljima, sav rad i trud ne bi imao isti smisao.

Posebno želim da se zahvalim preminulom kolegi i prijatelju prof. dr Predragu Vuliću na svim lepim rečima, podršci i profesionalnoj saradnji tokom godina za nama. Počivaj u miru prijatelju. Ostavio si neizbrisiv trag. Fališ nam...

Želim da se zahvalim i određenim ljudima koji nisu dali direktan doprinos tezi niti bili direktna podrška, ali su svakako imali uticaj da postanem bolja verzija sebe i duhovno se uzdignem na viši nivo družeći se sa njima. Sami će se prepoznati...

Hvala svima od srca.

Rezime

U ovoj disertaciji su sintetisani i okarakterisani feritni nanomaterijali odgovarajućeg sastava u cilju primene dobijenih čestica u analitičke i biomedicinske svrhe. Praćena je karakterizacija materijala dobijenih na različite načine.

U prvom delu je sintetisana serija mešovutih ferita kobalta i gvožđa, kao i čistih kobalt-ferita i magnetita. Dobijene čestice su u određenoj količini dodavane u elektrodu sa ugljeničnom pastom koja se koristi u elektrohemijским određivanjima polutanata u životnoj sredini i biloškim medijumima.

Drugi deo je obuhvatao sintezu i oblaganje cink ferita i nikel ferita, kao i serije mešovutih ferita navedenih elemenata sa postepenim povećanjem sastava jednog, odnosno drugog metala. Tom prilikom se struktura menjala od spinelne ka inverzno-spinelnoj i na osnovu rezultata merenja smo došli do zaključka o stabilnosti dobijenih struktura. Tako dobijene čestice su oblagane škrobom i karakterisane u cilju potencijalne primene u biomedicini.

Treći deo se svodi na sintezu serije ferita od "tvrdih" ka "mekim" i njihovo oblaganje citratom i oleatom radi praćenja svojstava ovako dobijenih magnetnih nanočestica u spoljašnjem magnetnom polju. U tu svrhu su napravljene suspenzije određene koncentracije obloženih čestica u vodenom medijumu i meren je intenzitet svetlosti koja prolazi kroz suspenziju pre uključivanja spoljašnjeg magnetnog polja, tokom dejstva polja i u periodu nakon isključenja polja.

Na osnovu dobijenih rezultata došlo se do zaključka o primeni navedenih ferita u okviru analitičkih i medicinskih ispitivanja.

Ključne reči: magnetne, nanočestice, feriti, oblaganje, karakterizacija
Naučna oblast: Hemija
Uža naučna oblast: Neorganska hemija
UDK broj: 546.9

Abstract

In this dissertation, magnetic nanomaterials of certain composition are synthesized and characterized for potential application of obtained particles in analytical and biochemical purposes. Comparison of materials synthesized by different methods were performed.

At first, a group of mixed cobalt and iron ferrites are synthesized, as well as pure cobalt ferrite and magnetite. Obtained magnetic nanoparticles were added in carbon paste electrode, which has application in electrochemical determination of pollutants in environmental and biological media.

Second part was synthesis and coating of zinc and nickel ferrites, as well as mixed ferrites of abovementioned metals with incremental increasing in content of each metal in structure. In that case, the structure was changed from spinel to inverse spinel. Based on those results, stability of new structures were discussed. Obtained particles were coated with starch and characterized for potential application in biomedicine.

Third part was synthesis of series from "hard" to "soft" ferrites and coating them with citrate and oleate for investigation of those nanoparticles water suspension in external magnetic field. For that purpose, a measurement of light intensity changes of light passing through samples before, during and after application of external magnetic field on the samples of ferrofluid were performed.

Results of characterisations and measurements of properties of mentioned ferrites gave us promising potential for application in analysis and biomedicine.

Keywords: magnetic, nanoparticles, ferrites, coating, characterisation

Scientific area: Chemistry

Scientific Sub-area: Inorganic Chemistry

UDC number: 546.9

Sadržaj

1. Uvod	- 1 -
2. Opšti deo	- 3 -
2.1 Klasifikacija magnetnih materijala i njihova svojstva	- 3 -
2.2 Feritni materijali	- 7 -
2.3 Načini sinteze feritnih materijala	- 9 -
2.4 Zaštita i stabilizacija magnetnih nanočestica	- 11 -
2.4.1 Oblaganje surfaktantima i polimerima	- 12 -
2.5 Ferofluidi	- 12 -
3. Opis korišćenih metoda karakterizacije dobijenih magnetnih nanočestica	- 15 -
3.1 Difrakcija rendgenskog zračenja (XRD ili XRPD)	- 15 -
3.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	- 17 -
3.3 Infracrvena spektroskopija (IC)	- 19 -
3.4 Ciklična voltometrija (CV)	- 19 -
3.4.1 Reverzibilni sistemi	- 21 -
3.4.2 Ireverzibilni i kvazi-reverzibilni sistemi	- 21 -
3.4.3 Proučavanje mehanizama reakcija	- 22 -
3.5 Aparatura za spektralnu analizu sintetisanih materijala	- 23 -
4. Eksperimentalni deo	- 24 -
4.1 Sinteza i karakterizacija mešoviti kobalt-ferita	- 24 -
4.2 Sinteza i karakterizacija Ni-ferita, Zn-ferita i Ni-Zn-ferita funkcionalizovanih skrobom	- 26 -
4.3 Sinteza, oblaganje i karakterizacija kobalt-ferita, magnetita i magnezijum-ferita	- 28 -
5. Rezultati i diskusija	- 30 -
5.1 Efekat količine dodatog kobalt ferita na pojačanje osetljivosti analitičkih performansi elektrode od ugljenične paste za istovremeno određivanje katehola i hidrohina	- 30 -
5.2 Studija morfoloških i strukturnih osobina Ni-ferita, Zn-ferita i Ni-Zn-ferita funkcionalizovanih skrobom	- 42 -
5.3 Optički dokaz agregacije indukovane magnetnim poljem: Poređenje kobalt-ferita, magnetita i magnezijum-ferita	- 50 -
6. Zaključak	- 62 -
Lista skraćenica	- 64 -
Biografija i Bibliografija	- 71 -

1. Uvod

U poslednje dve dekade u nauci je sve češće prisutan prefiks *nano*, od nanomaterijala preko nanotehnologija do nanosistema i nanomedicine. Magnetne nanočestice se intenzivno proučavaju i koriste kao elektronski i magneto-optički uređaji, senzori, materijali za skladištenje podataka, katalizatori, itd^{1,2}.

Posebne fizičke i hemijske osobine magnetnih nanomaterijala su od nedavno otvorile put za njihovu primenu u medicini^{3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13}. Magnetni oksidni nanomaterijali imaju kontrolisane veličine, manje ili uporedive sa eukariotskom ćelijom, virusom, proteinima ili su dimenzija gena, što im omogućava relativno lak pristup različitim biomolekulima. Pored toga, mogu se obložiti biološkim molekulima. Površinska obloga magnetnih nanojezgara sa slojem hidrofилnih molekula ili polimera je važna za biološke i medicinske primene, iz nekoliko razloga: (i) poboljšana biokompatibilnost i stabilnost koloida; (ii) efikasnija interakcija ili vezivanje za različite funkcionalne biološke entitete kao što su polipeptidi, antitela, enzimi, DNK, RNK, itd. Magnetne nanočestice interaguju sa gradijentom spoljašnjeg magnetnog polja. Brza promena orijentacije magnetnog polja vodi do brze promene orijentacije magnetnih domena ferofluidnih nanočestica. Na taj način se nanočestice mogu zagrejati, što dovodi do različitih medicinskih primena kao što je hipertermija^{7,8}.

Magnetni nanomaterijali se u medicini koriste kao kontrastna sredstva u magnetnoj rezonantnoj tomografiji. Magnetit i hematit se uveliko koriste i komercijalno su dostupni kontrastni agensi pri dijagnozi malignih oboljenja u jetri, slezini i limfnim čvorovima¹⁴. Danas, oni predstavljaju najčešće izučavane nanomaterijale u medicini i njenim srodnim granama nauke zbog njihove biokompatibilnosti, dostupnosti, raznovrsne funkcionalnosti, kao i zanemarujuće male toksičnosti. Kobalt-ferit je postao jedan od najprikladnijih kandidata za medicinske primene¹⁵, usled visoke magneto-kristalne anizotropije. Magnezijum-ferit takođe poseduje potencijal za korišćenje u medicinske svrhe^{16,17}, iako je u poređenju sa magnetitom, hematitom i kobalt-feritom mnogo manje izučavan zbog slabije izraženih magnetnih svojstava. Svakako, manja toksičnost magnezijum-ferita u odnosu na druge pomenute ferite, kao i veoma jednostavan, brz i ekonomičan način njegove pripreme, čine ga pogodnim kandidatom za primenu u biomedicini. Superparamagnetni neorganski oksidi su takođe veoma pogodni za ciljanje tumora. Obeleženi magnetni oksidni kontrasti se sve više proučavaju u svrhu *in vivo* praćenja kretanja stem ćelija kod odraslih osoba, posebno u centralnom nervnom sistemu. U skorije vreme, brojna istraživanja teku u smeru njihove primene u lečenju ćelija karcinoma pomoću hipertermije i kontrolisanoj dostavi medikamenata.

Usled značajnog povećanja broja pacijenata obolelih od tumora, velika pažnja je usmerena ka studijama u oblasti sinteze i primene novih nanomaterijala sa potencijalnim teragnostičkim dejstvom. Pored upotrebe feritnih nanomaterijala u dijagnostici i terapiji, ispituje se i njihov potencijalni efekat pri uklanjanju visoko toksičnih, a slabo degradibilnih jedinjenja iz organizma. Drugim rečima, ovako sintetisani materijali se mogu koristiti kao elektrohemijski senzori za određivanje koncentracije biološki aktivnih susptanci¹⁸. Dakle, neophodno je naći novi pristup u dobijanju čestica sa fino podešenim fizičkim i hemijskim karakteristikama, kako za dijagnostiku, tako i za terapiju.

U okviru ove doktorske disertacije urađena je sinteza različitih feritnih materijala (nikl-ferit, cink-ferit, mešoviti nikl-cink-feriti, kobalt-ferit, magnetit i magnezijum-ferit) i oblaganje ovih materijala

biokompatibilnim oblogama (skrob, citrat i oleat) u cilju njihove primene u biomedicinske svrhe¹⁹, prvenstveno u dijagnostici. Koncentracije biološki aktivnih supstanci (katehol i hidrohinon) određivane su na osnovu promene redoks potencijala¹⁸. Za razumevanje i unapređivanje kontrastnih sredstava na bazi neorganskih oksidnih nanomaterijala primenjeno je spektroskopsko ispitivanje uključujući spoljašnje magnetno polje realnih jačina²⁰ koje se primenjuje u magnetnoj rezonantnoj tomografiji, kao i lasera koji se koriste u dermatologiji i stomatologiji.

2. Opšti deo

2.1 Klasifikacija magnetnih materijala i njihova svojstva

Magnetni materijali se dele na one koji nemaju nikakve permanentne magnetne momente – dijamagnetici i one koji imaju i razlikuju se po načinu ponašanja unutar polja – paramagnetici, feromagnetici, antiferomagnetici i ferimagnetici.

Dijamagnetici su materijali čiji atomi i molekuli nemaju sopstvene magnetne momente (**tabela 1**). S obzirom da nema permanentnih dipola, ukupan magnetni moment je jednak nuli²¹. Spoljašnje magnetno polje utiče na rotaciju elektrona u okviru pojedinih orbitala i indukuju se dipoli koji su suprotne orijentacije od primenjenog polja²². Dolazi do deformacije raspodele dipola u prisustvu polja, i prestanku kada se polje udalji. Magnetna susceptibilnost^a je mala i negativna, reda veličine -10^{-5} . Linije sila magnetnog polja se odbijaju²³. Dijamagnetna susceptibilnost je nezavisna od temperature i snage primenjenog magnetnog polja. Relativna permeabilnost^b dijamagnetika je manja od broja jedan ($\mu_r < 1$). Dijamagnetizam je prisutan u svim materijalima ali s obzirom da je izuzetno slabog intenziteta, može se primetiti samo kada su odsutni svi drugi tipovi magnetizma²⁴.

Paramagnetici poseduju nekompenzovane magnetne momente (**tabela 1**), zbog nepopunjenih unutrašnjih ili valentnih elektronskih ljuski. Ukoliko orbitale nisu skroz popunjene i spinovi izbalansirani, postojaće ukupan mali magnetni momenat. Poseduju stalne magnetne dipole koji su u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja proizvoljno orijentisani, pa je zbirni magnetni momenat nula. Primenom polja se poravnavaju sa njegovim linijama sila i materijal biva blago magnetizovan. Linije sila magnetnog polja delimično prolaze kroz materijal. Orijentacija magnetnih dipola zavisi od temperature i intenziteta primenjenog spoljašnjeg polja. Susceptibilnost je nezavisna od primenjenog polja, ali zavisi od temperature i sa povećanjem temperature opada. Ima male i pozitivne vrednosti od 10^{-5} do 10^{-2} . Relativna permeabilnost je veća od broja jedan ($\mu_r > 1$). Paramagnetizam se javlja kod prelaznih metala, alkalnih metala, kao i nekih neorganskih soli (Al, Pt, Mn, Cr, Na, itd)²⁵.

Feromagnetici su materijali koji imaju permanentne magnetne dipole u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja, tako da poseduju ukupni magnetni momenat (**tabela 1**). To je vrsta magnetizma koja je poznata širokom krugu ljudi, sa kojim se svakodnevno susrećemo²⁶. Pojedinačni magnetni momenti atoma su nekompenzovani i jako usmereni. Poseduju spontanu magnetizaciju, M , zbog interakcije između dipola koju zovemo "spregnuta razmena" (exchange coupling). Magnetna susceptibilnost im je reda veličine 10^6 . S obzirom da je $H \ll M$, stoga je $B = \mu_0 M$. Relativna permeabilnost im je mnogo veća od jedinice ($\mu_r \gg 1$). Kada se stave u spoljašnje magnetno polje, jako privlače magnetne linije sila. Svi spinovi su paralelno poravnati i u istom smeru kao spoljašnje polje. Susceptibilnost je velika i pozitivna. Kada je temperatura veća od *Curie*-eve, materijal postaje paramagnetičan. Feromagnetni materijali imaju osobine histerezisa, zadržavanja dela magnetizacije opisane krivom magnetizacije²⁷. Saturaciona magnetizacija je nula na *Curie*-evoj temperaturi. Deli se u male uređene regione, domene. Najznačajniji primeri su kobalt, nikl i gvožđe.

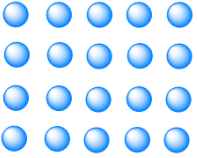
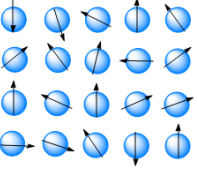
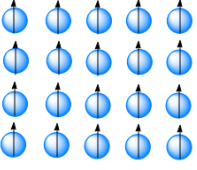
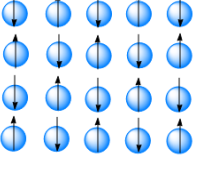
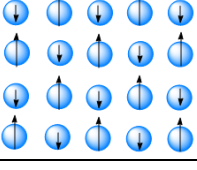
^a Magnetna susceptibilnost (χ) predstavlja odnos magnetizacije M i jačine spoljašnjeg magnetnog polja H .

^b Magnetna permeabilnost se definiše kao elektromagnetna osobina materijala koja pokazuje intenzitet magnetizacije tela kada je ono izloženo spoljašnjem magnetnom polju. Relativna magnetna permeabilnost (μ_r) je fizička veličina koja opisuje magnetnu propustljivost materijala u odnosu na magnetnu permeabilnost vakuuma.

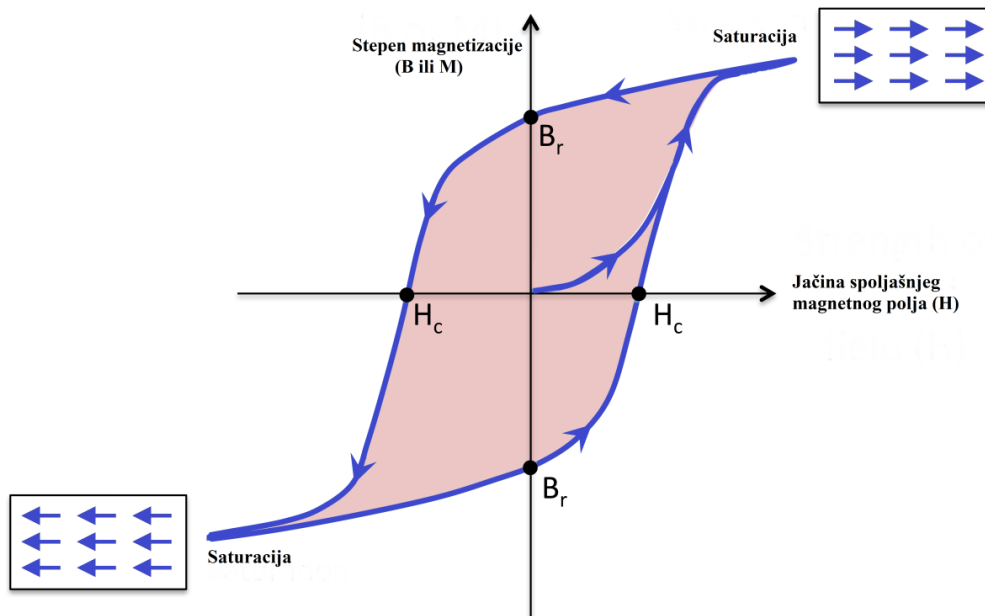
Kod antiferomagnetika je uzajamno dejstvo između atoma sa permanentnim magnetnim momentima takvo da je orijentacija magnetnih domena suprotna.. Antiferomagnetni materijali se sastoje od dve magnetne podrešetke (M_x i M_y), gde su magnetni momenti istog pravca i intenziteta, ali različitog smera. Dakle, ukupni magnetni momenat kod ovog tipa materijala mora biti nula (**tabela 1**). U nekim slučajevima, ukupni magnetni momenat ne mora biti jednak nuli zbog toga što su vektori magnetnih momenata pod nekim uglom. Na nekoj temperaturi uređenost magnetnih momenata se može poremetiti. Temperatura ovakve promene je definisana kao *Néel*-ova temperatura.

Ferimagnetne supstance, kao i antiferomagnetici, sastoje se od dve podrešetke koje su međusobno preklapljene gde se magnetni momenti uređuju antiparalelno. Kod ovih vrsta ukupni magnetni momenat je različit od nule. Razlog za to je suprotna orijentacija magnetnih momenata, ali različitog intenziteta (**tabela 1**). Usled delovanja eksternog magnetnog polja ferimagnetici pokazuju slično ponašanje kao feromagnetici koje smo gore opisali.

Tabela 1. Magnetni momenti različitih tipova materijala u odsustvu eksternog magnetnog polja

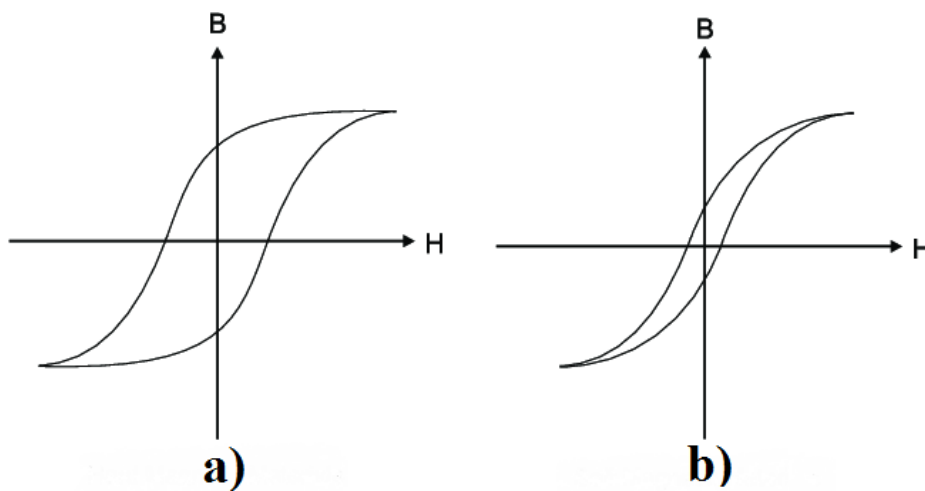
Tip materijala	Usmerenost magnetnih momenata
Dijamagnetni materijali	
Paramagnetni materijali	
Feromagnetni materijali	
Antiferomagnetni materijali	
Ferimagnetni materijali	

Kada je temperatura niža od *Curie*-jeve temperature doći će do promene orijentacije i veličine magnetnih domena feromagnetika usled delovanja eksternog magnetnog polja. Kako bismo objasnili sam proces magnetizacije materijala, moguće je podeliti ga u više faza. Prva faza podrazumeva da se dejstvom slabog magnetnog polja povećavaju magnetni domeni kod kojih rezultujući magnetni momenat zaklapa najmanji ugao sa eksternim magnetnim poljem. U drugoj fazi, gde je polje jače, dolazi do orijentisanja magnetnih momenata domena u istom smeru kao što je smer eksternog polja. Konačna, saturaciona vrednost magnetizacije, M_s , se postiže kada se vektori magnetnih momenata svih domena orijentišu u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja. Usled novog smanjenja jačine magnetnog polja, magnetizacija uzorka poseduje određenu krajnju vrednost, različita je od nule i naziva se remanentna magnetizacija (M_r). Ovakvo ponašanje se može objasniti zadržavanjem magnetnih domena u određenom metastabilnom položaju. Kada se spoljašnje magnetno polje primeni u suprotnom smeru (koercitivno polje, H_c), dolazi do demagnetizacije uzorka (magnetizacija je jednaka nuli). Pri daljem povećavanju intenziteta suprotno orijentisanog magnetnog polja, magnetizacija postiže maksimalnu vrednost u suprotnom smeru. Daljim smanjenjem intenziteta eksternog magnetnog polja do nule i povećanjem u suprotnom smeru, magnetizacija se dešava formirajući histerezisnu petlju (**slika 1**).



Slika 1. Šematski prikaz magnetne histereze

Energija magnetizacije određenog materijala proporcionalna je površini koja opisuje histerezisnu krivu. Magnetni materijali se dele na tvrde i meke na osnovu oblika i površine koju zahvata kriva²² (**slika 2**). Materijali koje odlikuje mala površina petlje histerezisa predstavljaju meke materijale (lako se namagnetišu, kao i razmagnetišu), dok materijale sa velikom površinom histerezisne petlje, sa velikom vrednošću remanentne magnetizacije, klasifikujemo kao tvrde.



Slika 2. Šematski prikaz magnetizacione krive magnetno tvrdih (a) i mekih (b) materijala

2.2 Feritni materijali

Feriti su vrsta keramičkih materijala, neorganskih oksidnih magnetnih jedinjenja koja imaju gvožđe (III)-oksid (hematit, Fe_2O_3) kao osnovu i jedan ili više metala (Ba, Mn, Ni, Zn)²⁸. Električno su neprovodni, izolatori i spadaju u ferimagnetne materijale, što znači da mogu biti lako namagnetisani spoljašnjim izvorom magnetnog polja. Magnetit (Fe_3O_4) je meki ferit prirodnog porekla i nalazi se u mnogim mineralima.

Feriti se dele na osnovu njihovog opiranja razmagnetisavanju (magnetnoj koercivnosti) na magnetno *meke* i *tvrde*.

Meki feriti imaju nisku koercitivnost pa zato lako menjaju svoju magnetizaciju (lako se namagnetišu i razmagnetišu) i deluju praktično kao provodnici magnetnog polja. Do saturacije magnetizacije dolaze na relativno slabim primenjenim poljima. Ona može da se menja promenom sastava materijala. Dolazi do malih histereznih gubitaka. Opšta formula im je MFe_2O_4 , ili $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (M je dvovalentni katjon), uglavnom prelaznih metala 3d serije ili lantanida. Poseduju kubnu kristalnu strukturu i koriste se u elektronskoj industriji za pravljenje tzv. feritnih jezgara za induktore visokih frekvencija, transformatore, antene i razne mikrotalasne komponente. Susceptibilnost i koercitivnost takođe utiču na oblik krive histerezisa i oni su osetljiviji na strukturne promene nego na sam sastav. Niska vrednost koercitivnosti odnosi se na lakoću kretanja zidova domena sa povećanjem jačine magnetnog polja i/ili smera.

Tvrđi feritni materijali imaju visoku koercitivnost pa ih je zbog toga teško razmagnetisati²⁹. Imaju **heksagonalnu** kristalnu strukturu i primenjuju se gde je potrebna konstantna namagnetisanost materijala, kod zvučnika, elektromotora, ukrasni magneti za frižidere, itd. Opšta formula je $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ili $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (M je dvovalentni katjon velikog prečnika (Ba^{2+} , Sr^{2+} ili Pb^{2+})). Imaju nisku inicijalnu magnetnu propustljivost, veliku koercitivnost i remanencu (zaostatak magnetizma), veliku gustinu fluksa saturacije i velike gubitke usled histerezisa. Dolazi do saturacije pri velikim primenjenim magnetnim poljima.

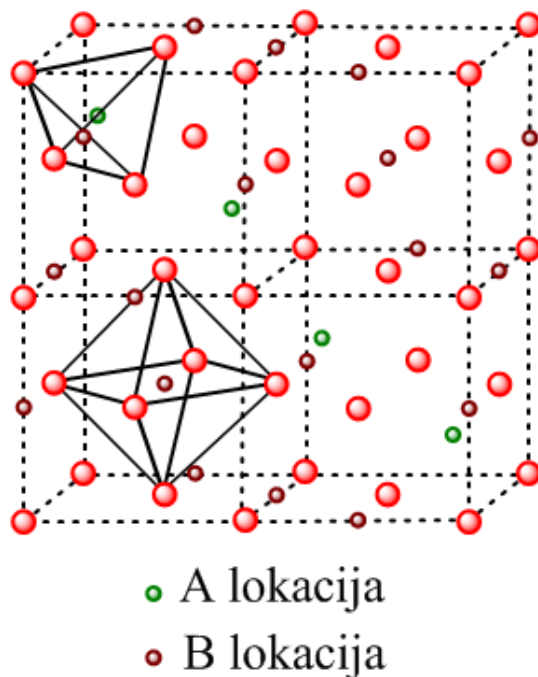
Feriti poseduju magnetna svojstva usled interakcija metalnih jona okruženim kiseoničnim jonima u kristalnoj strukturi. Za razliku od drugih magnetnih materijala, feriti imaju visoku električnu otpornost, jeftini su, otporni na koroziju, imaju široki raspon maksimalne frekvencije promene magnetizacije, kao i značajnu vremensku i temperaturnu stabilnost. Zbog svega toga imaju široku primenu u temperaturnim senzorima, transformatorima, fotokatalizi i raznoj elektronici. S obzirom da se radi o vrsti keramičkih materijala, oni su tvrde, ali krte strukture.

Od mešovityh ferita, niki-cink-feriti, kao i mangan-cink-feriti, su najviše rasprostranjeni zbog velike magnetne permeabilnosti, i stoga su u velikoj meri komercijalno zastupljeni. Promenom odnosa cinka i mangana u mangan-cink-feritu i cinka i nikla u niki-cink-feritu moguće je prema potrebi podesiti magnetna svojstva konačnog materijala.

2.2.1 Meki feriti: Kristalna struktura

Feriti koji imaju karakterističnu spinelnu strukturu su najrasprostranjeniji. Naziv za spinelnu strukturu potiče od naziva minerala spinela koji ne poseduje magnetna svojstva, a čija je formula MgAl_2O_4 ili $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Spinel ima površinski centriranu kubnu kristalnu rešetku, a ona u jediničnoj ćeliji sadrži 32 kiseonikova atoma, između kojih se nalaze mesta koja mogu sadržati jone metala³⁰. Ta mesta se razlikuju i kod onih označenih sa "A" na slici joni su tetraedarski vezani za kiseonikove atome, dok se kod mesta "B" joni metala nalaze u oktaedarskom okruženju. U strukturi se nalaze 64 tetraedarske i 32 oktaedarske lokacije, a ako bi cela bila popunjena (nebitno da li jonima metala oksidacionog stanja +2 ili +3), tada bi postojao veliki višak pozitivnog naeletrisanja i struktura ne bi bila elektroneutralna. Samo 8 od 64 tetraedarskih šupljina (osmina) i 16 od 32 oktaedarske šupljine (polovina) je popunjeno. Spinelna jedinična ćelija je sastavljena od dve vrste podćelija (**slika 3**).



Slika 3. Dve pod ćelije spinelne jedinične ćelije –tetraedarske A lokacije i oktaedarske B lokacije

Koje će mesto jon metala okupirati, A ili B zavisi od raznih faktora: jonskog radijusa, veličine mesta, temperature i afiniteta jona za konkretnu koordinaciju. Najbitniji su jonski radijus i veličina mesta koordinacije. S obzirom da je prečnik dvovalentnih veći od trovalentnih jona u okviru iste periode, a tetraedarska mesta manja od oktaedarskih, očekuje se da trovalentni metalni joni (Fe^{3+}) zauzimaju tetraedarske pozicije a dvovalentni (Ni^{2+}) oktaedarske. Zn^{2+} i Cd^{2+} joni su izuzetak zbog elektronske konfiguracije i oni zauzimaju tetraedarska mesta. Prve strukture su *normalne spinelne* (M^{2+} - tetraedar i M^{3+} - oktaedar), a druge *inverzne spinelne* (M^{2+} - oktaedar, M^{3+} - tetraedar), **tabela 2**. Normalnu spinelnu strukturu imaju cink i kadmijum ferit. Oni ne poseduju ferimagnetne osobine³¹.

Inverzne spinelne strukture srećemo kod magnetita (Fe_3O_4), niki-ferita (NiFe_2O_4) i kobalt-ferita (CoFe_2O_4). Kod NiFe_2O_4 , Fe^{3+} zauzimaju tetraedarska mesta, međutim tu ima mesta samo za polovinu ovih jona (8) pa je ostatak smešten zajedno sa Ni^{2+} jonima u oktaedarska mesta, **tabela 2**. Antiferomagnetne interakcije orijentišu jone Fe^{3+} sa oktaedarskih položaja antiparalelno sa jonima Fe^{3+} iz tetraedarskih položaja, stoga se magnetni momenti Fe^{3+} jona poništavaju, a ostaje magnetni moment Ni^{2+} jona.

Postoji i mešovita spinelna struktura u kojoj su dvovalentni i trovalentni metalni joni proizvoljno raspoređeni u pozicijama "A" i "B", **tabela 2**. Afinitet Zn^{2+} jona za zauzimanje tetraedarskih mesta se koristi za postizanje boljih osobina mešovitih ferita. Kod $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (mešoviti ferit nikla i cinka sa po 50% svakog), Zn^{2+} joni okupiraju polovinu dostupnih tetraedarskih mesta, a preostala mesta popunjavaju joni Fe^{3+} . Ostali joni su na oktaedarskim mestima zajedno sa Ni^{2+} . Fe^{3+} joni na tetraedarskim mestima kompenzuju samo magnetne osobine trećine Fe^{3+} jona sa oktaedarskih pozicija. Ukupni preostali magnetni moment vodi poreklo od preostalih jona trovalentnog gvožđa i dvovalentnog nikla.

Tabela 2. Primer distribucije jona metala u mekim feritima

Vrsta ferita	A mesta		B mesta		Rezultujući magnetni moment
	Jon	Momenat	Jon	Momenat	
$ZnFe_2O_4$ (normalni spinel)	Zn^{2+}	/	Fe^{3+}	↑ ↓	0
$NiFe_2O_4$ (inverzni spinel)	Fe^{3+}	↓	Fe^{3+} , Ni^{2+}	↑ ↑	↑
$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (mešoviti spinel)	Fe^{3+} , Zn^{2+}	↓	Fe^{3+} , Ni^{2+}	↑ ↑	↑

2.3 Načini sinteze feritnih materijala

Poslednjih godina, veliki broj sintetskih puteva je razvijen u cilju dobijanja nanokristalnih ferita. Treba naglasiti da su svojstva ferita na nano nivou različita od svojstava ferita čije su čestice mikrometarskih veličina. To otvara put ka primeni ovih materijala u svrhu ciljane isporuke lekova⁹, razvijanja kontrastnih sredstava^{3,4,5,6}, lečenja tumora putem hipertermije^{7,8-9,10,11}, kao i dizajniranja senzora³² i katalizatora³³. Temperatura, pH vrednost i vreme sinterovanja predstavljaju parametre sinteze koji igraju bitnu ulogu za dobijanje ferita željenih svojstava. Imajući u vidu da strukturalna, magnetna, optička i električna svojstva nano-ferita značajno zavise od načina preparacije, kao i reakcionih uslova, izbor odgovarajućeg sintetskog puta je od ključnog značaja za dobijanje ferita odgovarajućih performansi.

Najznačajnije metode sinteze su:

- **Oksidni metod:**

Oksidni metod podrazumeva mešanje smeše oksida visokih čistoća, zatim njihovo zagrevanje na temperaturama koje se kreću između 500°C i 700°C, a potom uključuje spršavanje žarenog proizvoda.

- **Dekompozicioni metod:**

Ova metoda uključuje korišćenje soli metala kao što su oksalati, karbonati, ili nitrati, ili koordinaciona jedinjenja koja u svom sastavu imaju organske ligande (na primer kompleksi sa β-diketonatima). Sintaza se izvodi mešanjem odgovarajućih prekursora, a zatim njihovom termičkom razgradnjom u okside. Nakon toga smeša oksida se zagreva na temperaturi od 500°C

do 700°C, a potom usitnjava. Na ovaj način moguće je dobiti čestice ferita veličina koje su manje od 20 nm³⁴.

- **Mikroemulzioni metod:**

Mikroemulzija predstavlja optički providnu, izotropnu i termodinamički stabilizovan disperzioni sistem. Za ovu sintezu reagensi se odabiraju tako da je jedan rastvorljiv u vodi, dok je drugi rastvorljiv u organskoj fazi. Emulzija se, u prisustvu surfaktanta, pravi mešanjem male zapremine vode i velike zapremine organske faze. Sam odnos surfaktanta i vode u emulziji diriguje veličinu kapljice vode. Stabilizacija vodene kapljice se postiže skupljanjem surfaktanta po površini. Ovakav sistem naziva se reversna micela. Veličinu kapljice određuje količina dodatog surfaktanta. Što se manje surfaktanta doda, to je kapljica veća. Nanometarska čestica nastaje unutar reversne micelle. Dalji rast ovako dobijene nanočestice je onemogućen samom kapljicom, dok dodati surfaktant sprečava aglomeraciju. Veličine feritnih čestica dobijenih na ovaj način nalaze se u opsegu od 6 nm do 8 nm^{35,36}, i čak od 20 nm do 80 nm³⁷, što je dirigovano uslovima sinteze.

- **Taložna metoda:**

U okviru ove metode obuhvaćeno je istovremeno taloženje hidroksida iz rastvora soli metala. Kao taložni reagens najčešće se koristi natrijum hidroksid, amonijak, amonijum oksalat ili oksalna kiselina. Nastali talog se zagreva na višim temperaturama, formirajući ferit³⁸. Prikazanom metodom moguće je dobiti čestice ferita veličina ispod 12 nm³⁹.

- **Sinteza u mikrotalasnom polju:**

Pri apsorpciji elektromagnetne energije dolazi do samozagrevanja. Uzorak apsorbuje energiju mikrotalasa, i u veoma kratkom vremenskom intervalu, kao i na znatno nižim temperaturama mogu se dobiti željeni materijali, uz uštedu energije i vremena. Izbor polaznih reaktanata predstavlja ograničavajući korak ove sinteze, pošto je neophodno da makar jedna komponenta u polaznoj smeši apsorbuje mikrotalasne zrake. Veličina ovako dobijenih čestica malo je veća od feritnih čestica dobijenih klasičnim metodama sinterovanja⁴⁰.

- **Hidrotermalna sinteza:**

Hidrotermalni metod zasnovan je na izlaganju rastvora reagenasa i prekursora rastvornih u vodi povišenoj temperaturi i pritisku. Nakon toga sledi kristalizacija. Na ovaj način moguće je dobiti feritne čestice opsega veličina od 6 nm do 10 nm⁴¹, i sve do 2 μm⁴².

- **Mehanohemijaska sinteza:**

Mehanohemijaska sinteza uključuje različite procese usitnjavanja, kao i tehnike mehaničkog legiranja. Odsustvo rastvarača je jedna od glavnih prednosti mehanohemijaskih metoda. Toplota oslobođena prilikom mehaničkog tretmana omogućava odvijanje reakcije koje je pospešeno velikom dodirnom površinom čestica reaktanata. Veličine kristalita dobijene ovakvim načinom sinteze kretale su se i do 6 nm⁴³.

- **Sol-gel metoda:**

Sol-gel sinteza zasnovana je na transformaciji rastvora koloidnih čestica (sola) u čvrstu mrežu koja sadrži pore dimenzija ispod μm (gel). Sušenjem dolazi do eliminacije tečne faze, a zatim sledi proces termičke razgradnje pri kome nastaju feriti. Prekursor u ovoj reakciji sadrži oksidacione soli metalnih jona (nitrati) koji su okruženi helatnim agensima, kao što su etilen-glikol, poliakrilna i limunska kiselina koji služe kao gorivo. Ovim putem moguće je dobiti čestice veličina između 5 i 30 nm⁴⁴.

- **Sonohemijska sinteza:**

Interakcija ultrazvučnog talasa sa supstancom predstavlja osnovni princip ove metode. S obzirom da je talasna dužina ultrazvučnih talasa znatno veća od same dimenzije molekula, interakcija se odvija preko nekih drugih mehanizama fizičkog karaktera koji zavise od izabranog sistema. Pri interakciji neorganskih jedinjenja sa ultrazvučnim talasima dešavaju se morfološke promene i hemijske transformacije. Povećava se aktivna površina materijala postižući uslove neophodne za promene u morfologiji praćene hemijskim izmenama. Nanostrukturni materijali koji mogu da se dobiju primenom ove metode mogu biti nanokristalni ili nanoamorfni, i veličine ovakvih čestica se kreću u opsegu veličina od 4 nm do 12 nm⁴⁵.

2.4 Zaštita i stabilizacija magnetnih nanočestica

Problem koji se javlja nakon sinteze magnetnih nanočestica je njihova sklonost ka aglomeraciji ili nestabilnost prema oksidacionim sredstvima iz okoline gde se primenjuju (kiseonik iz vazduha). Ovo poslednje je naročito izraženo kod metalnih nanočestica (Fe, Co, Ni i njihove legure) koje su velike specifične površine, a time i reaktivnosti prema oksidaciji kiseonikom. Stabilnost magnetnih nanočestica je od ključnog značaja za skoro sve primene, pa su razvijane različite metode njihove zaštite, tzv. oblaganje površine raznim materijalima koji ih stabilizuju ili štite od daljeg hemijskog uticaja spolja.

Fokusiraćemo se na zaštitu od kiseonika, kiselina ili baza. Svaka tehnika zaštite se svodi na dobijanje čestica sa "jezgro-ljuska" (core-shell) strukturom, gde je ogoljena magnetna nanočestica jezgro obloženo ljuskom koja ga štiti od okolne sredine. Načini oblaganja se mogu ugrubo podeliti na dva tipa^{46,47,48,49,50}.

1. oblaganje organskom ljuskom, surfaktanti, ligandi i polimeri
2. oblaganje neorganskom komponentom, silika, ugljenik, plemeniti metali (Ag, Au) ili oksidi koji se mogu formirati blagom oksidacijom spoljašnjeg dela nanočestice ili dodatno naneti, npr. Y₂O₃.

Kao alternativa, magnetne nanočestice mogu biti dispergovane/ubačene u gusti matriks, obično polimer, silika ili ugljenik da formiraju kompozit i tako spreče ili ublaže stepen oksidacije i aglomeracije. Posledica je to što su na ovaj način one fiksirane u prostoru jedna blizu druge što nije poželjno. Nasuprot tome, pojedinačno obložene čestice su slobodno disperzibilne i stabilne u različitim medijumima zahvaljujući zaštitnoj ljusci oko njih⁵¹.

2.4.1 Oblaganje surfaktantima i polimerima

Za sprečavanje aglomeracije se često koriste surfaktanti ili polimeri koji se dodaju za stabilizaciju površine tokom ili nakon reakcije. Elektrostatička i sterne odbijanja se mogu iskoristiti da se nanočestice drže dispergovane u koloidnom stanju. Najbolji primer su ferrofluidi koje je prvi napravio Papell 1965. godine⁵². Kod njih su osobine površine magnetne čestice glavni faktor koji određuje stabilnost koloida. Glavne mere poboljšanja stabilnosti ferrofluida su kontrola površinskog naelektrisanja⁵³ i korišćenje odgovarajućih surfaktanata^{54,55,56}. Na primer nanočestice magnetita dobijene taloženjem pomoću rastvora amonijaka ili natrijum hidroksida su negativno naelektrisane i dolazi do aglomeracije. Za dobijanje stabilnih koloida, talog magnetnih nanočestica se peptizuje (dispergovanje taloga surfaktantom da se dobije koloid) rastvorom tetrametilamonijum hidroksida ili perhlorne kiseline.

Uopšteno, surfaktanti ili polimeri mogu se hemijski vezati ili fizički adsorbovati na magnetnu nanočesticu i tako formirati jednostruki ili dvostruki sloj, što stvara odbojne sile koje su u balansu sa magnetnim i van der Waals-ovim privlačnim silama prisutnim u nanočesticama. Stoga su magnetne nanočestice sternim odbijanjima dispergovane i stabilizovane u suspenziju. Polimeri sa raznim grupama, (kao što su karboksilatni, fosfatni, sulfatni anjon i sl.) mogu se vezati za površinu magnetita⁵⁷. Polimeri koji su pogodni za oblaganje su i poli-pirol, poli-anilin, poli-alkilcijanoakrilati, poli-estri, poli-hidroksi kiseline i slično. Nanočestice magnetita sa odgovarajućom biokompatibilnom oblogom su proučavani u svrhu dopremanja leka pomoću magnetnog polja i kao kontrasti u magnetnoj rezonanci.

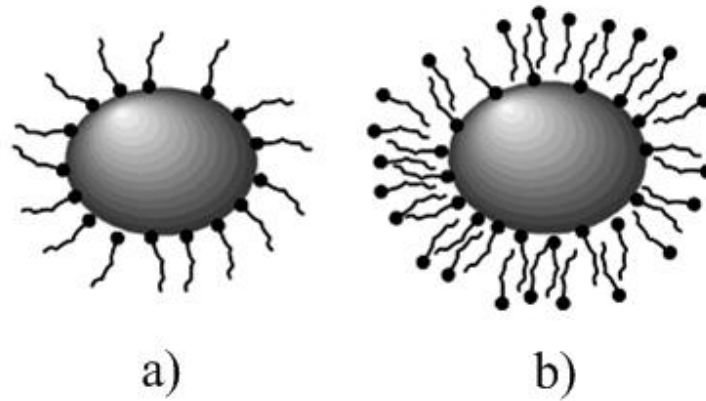
Metalne magnetne nanočestice obložene polimerom nisu dovoljno stabilne prema oksidaciji kiseonikom i lako reaguju sa kiselinama u rastvorima, rezultirajući u gubitku magnetizacije. Tanak sloj polimera nije dovoljna barijera za prevenciju oksidacije visokoreaktivnih metalnih čestica. Još jedan nedostatak polimera kao obloge je neotpornost na visoke temperature. Zato postoji mogućnost oblaganja *plemenitim metalima* metodom mikroemulzije, kada se dobijaju čestice odgovarajućih karakteristika.

Oblaganjem površine čestica koje sadrže hidroksilne ostatke kao mesta vezivanja, tretiranjem silil derivatima (tetraetoksisilanom - TEOS) dobijamo čestice pasivizirane inertnom staklastom masom koje na sebi sadrži grupe koje dalje mogu da se funkcionalizuju. Ova funkcionalizacija može podrazumevati katalitički aktivna mesta, lekove, specifična mesta vezivanja ili druge funkcionalizacije.

2.5 Ferrofluidi

Koloidne disperzije magnetnih nanočestica, gde su pojedinačni domeni dimenzija ≈ 10 nm suspendovani u tečnom nosaču, predstavljaju ferrofluide.

Da bi bila izbegnuta aglomeracija, čestice ferita treba da budu funkcionalizovane. Ferrofluidi se dele u dve grupe, zavisno koji tip obloge/surfaktanta je korišćen: (i) gde je surfaktant obloga; (ii) ferrofluid koji je stabilizovan elektrostatičkim interakcijama⁵⁸. Prvi tip ferrofluida se sastoji od čestica koje su funkcionalizovane amfifilnim molekulima (na primer oleat). Ukoliko su čestice dispergovane u nepolarnoj fazi, polarni deo obloge interaguje sa površinom čestica, a lipofilni lanac se nalazi sa suprotne strane okrenut ka tečnošću (**slika 4a**). U slučaju da su čestice suspendovane u polarnom medijumu, dolazi do dvoslojnog oblaganja usled čega se formira okolni hidrofilni sloj (**slika 4b**).



Slika 4. Monoslojno (a) i dvoslojno (b) funkcionalizovane čestice u ferrofluidu

Široka mogućnost primene ferrofluida bazira se na sledećim svojstvima:

- Migriraju ka jačem magnetnom polju, gde se zadržavaju.
- Poseduju mogućnost apsorpcije energije elektromagnetnog zračenja određenih frekvencija, tj. elektromagnetno su susceptibilni, i na taj način se zagrevaju.
- Primenom eksternog magnetnog polja, može doći do promene njihovih fizičkih karakteristika.

Na osnovu svega navedenog, ferrofluidi se mogu funkcionalno primeniti u mnogim naučnim granama, kao što su tehnologija i medicina.

Tehnološka primena ferrofluida

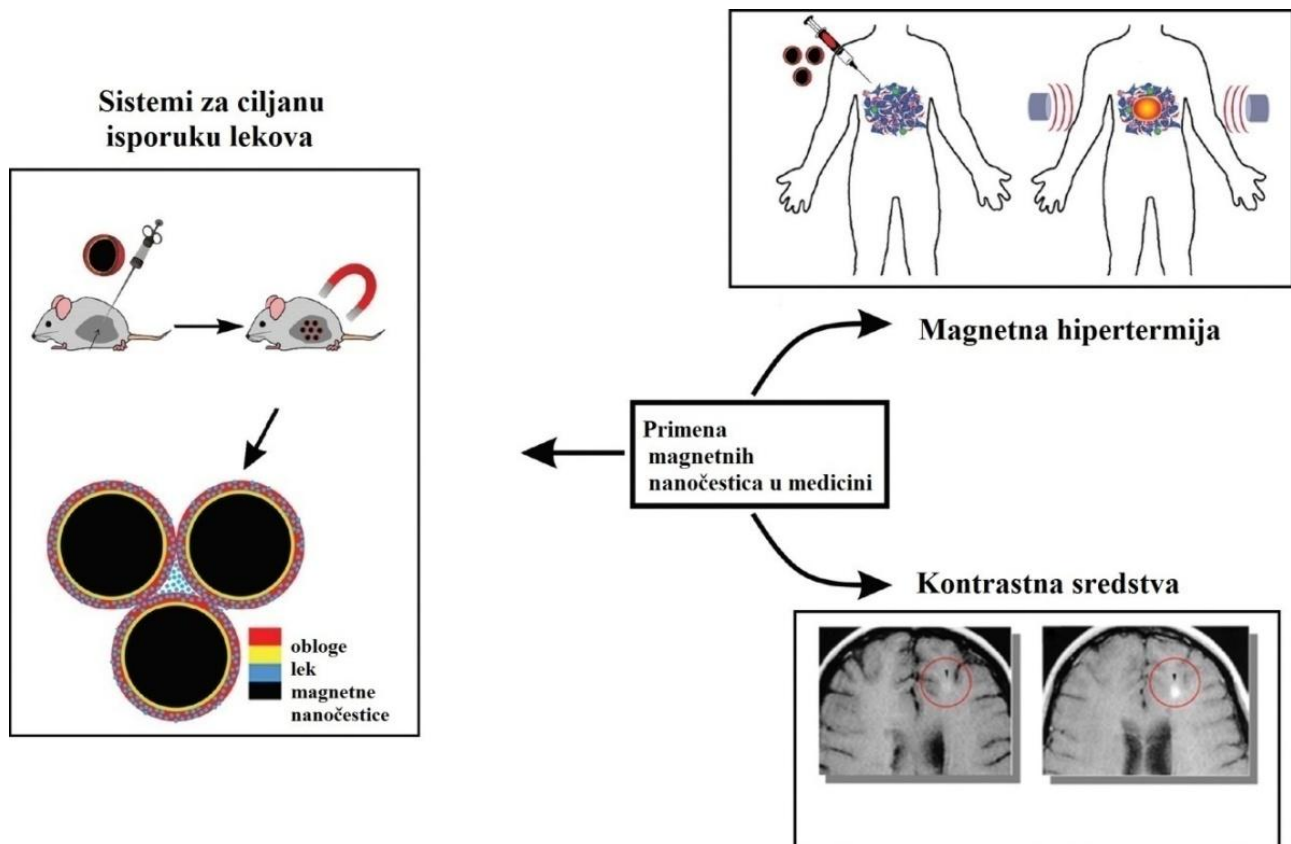
Mnogi uređaji sadrže dve ili više sredina. Te sredine je neophodno hermetički izolovati, ali mora postojati neki medijum kao prenosilac energije između sredina. Jednostavan primer toga je motor koji mora biti otvoren na određenom mestu gde se hladi ambijentalnim vazduhom ili putem nekog drugog mehanizma hlađenja. Osovina ovakvog sistema mora biti odvojena. Na primer hard diskovi u računarima rade u sistemu koji je hermetički zatvoren⁵⁶. Ferrofluidi takođe nalaze primenu kao toplotni provodnici. Zvučnik, čija se zavojnica greje pri radu, predstavlja dobar primer ove primene. Ferrofluid ostaje gde deluje magnetno polje⁵⁶.

Primena ferrofluida u medicinske svrhe

Sinergijom nanotehnologije i medicine rodila se nova naučna oblast, nanomedicina. Prema predviđanjima naučne zajednice možemo očekivati revoluciju u oblasti ciljane isporuke lekova^{12,13}, bioinženjeringu^{7,8,9,10,11}, dijagnostici i unapređenju performansi kontrastnih sredstava koja se koriste u magnetnoj tomografiji^{3,4,5,6}.

Lokalizacija ferrofluida primenom spoljašnjeg magnetnog polja nudi obećavajuću primenu ovakvih sistema u medicini (**slika 5**). Ciljano isporučivanje lekova u hemoterapiji sve više koristi ferrofluide kao nosače za isporuku. Tako dizajniran lek se aplicira u tumorozno tkivo gde se zadržava određeno vreme pomoću magnetnog polja. Po isključivanju spoljašnjeg magnetnog polja, lek će se dispergovati u telu, a uzimajući u obzir da se radi o izuzetno malim količinama primenjenog leka, gotovo da nema neželjenih dejstava^{12,13}.

Svojsvo ferrofluida da apsorbuje energiju elektromagnetnog zračenja određene frekvencije različite od frekvencije apsorpcije vode, omogućuje lokalizovano zagrevanje dela obolelog tkiva (hipertermija). Hipertermija predstavlja metodu koja koristi mogućnost zagrevanja ferrofluida promenljivim spoljašnjim magnetnim poljem do temperatura iznad 41°C, a tada dolazi do ćelijske smrti.



Slika 5. Šematski prikaz primene magnetnih nanončestica u medicinske svrhe⁵⁹

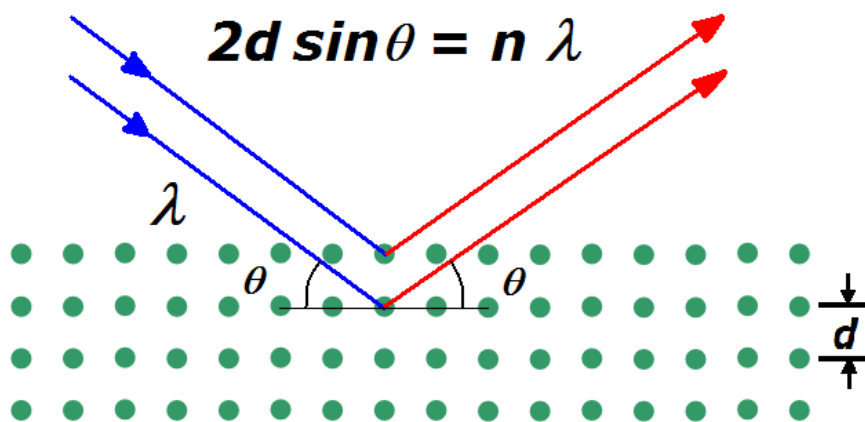
3. Opis korišćenih metoda karakterizacije dobijenih magnetnih nanočestica

3.1 Difrakcija rendgenskog zračenja (XRD ili XRPD)

Ova tehnika koristi difrakciju rendgenskog zračenja na prahu za određivanje kristalne strukture i faznog sastava uzoraka. Metoda se zasniva na refleksiji upadnih X-zraka sa ravni kristala tj. tačkastih izvora rasejanja. Kada je upadni ugao fotona nakon refleksije sa jedne ravni u fazi s fonom reflektovanim sa druge paralelne kristalne ravni, dolazi do stvaranja maksimuma intenziteta talasa zbog konstruktivne interference. Uslov za to je dat *Bragg*-ovim zakonom (**slika 6**)⁶⁰.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

n -ceo broj talasnih dužina, λ - talasna dužina upadnog zračenja, d -rastojanje između kristalnih ravni i θ - ugao pod kojim zračenje pada na kristalnu ravan



Slika 6. *Bragg*-ov zakon rasejanja na kristalnoj ravni⁶¹

Bragg-ova jednačina nam kazuje pri kojem uglu dolazi do maksimuma reflektovanog zračenja pri određenom rastojanju između kristalnih ravni (d) i sa odgovarajućom talasnom dužinom upadnog zraka. Za zadovoljenje difrakcije, pomenute d i λ moraju biti istog reda veličine.

Uslov difrakcionog maksimuma važi jednako za monokristalne i polikristalne uzorke, sastavljenih od smeše manjih kristala. Kod idealnog kristala sa beskonačnom debljinom se difrakcioni maksimum javlja na jednoj poziciji (**slika 7**). Kod realnog uzorka sa konačnom debljinom (t) i brojem ravni

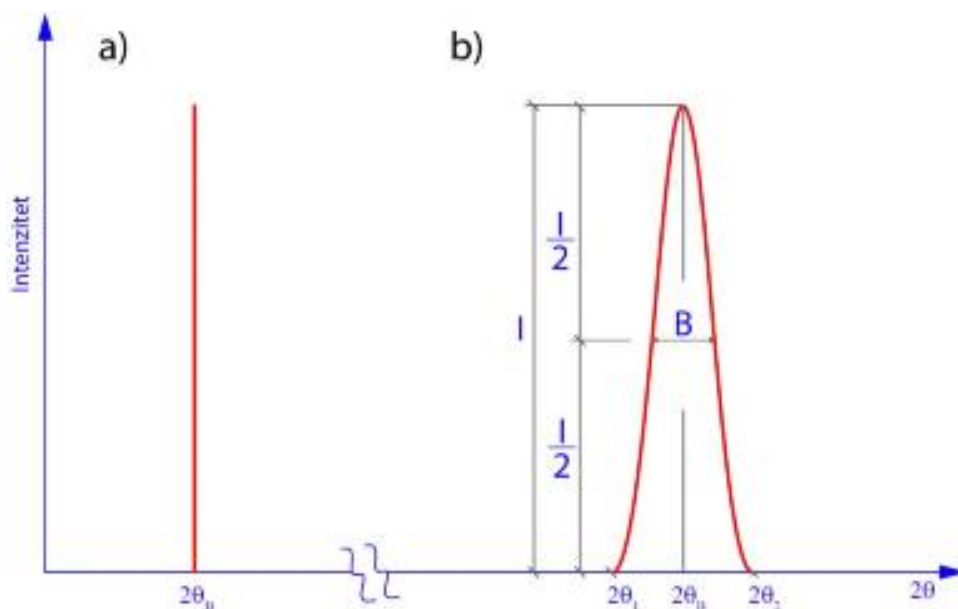
refleksije (m), imamo da je $t=m \cdot d$ i za $n=1$ dobijamo:

$$m\lambda = 2t \sin \theta_B$$

iz ove jednačine izvodi se sledeća, koja se zove *Scherrer-ova*:

$$t = \lambda / B \cos \theta_B$$

gde je $B=2\Delta\theta_B$, a $\Delta\theta_B$ odstupanje od *Bragg-ovog* ugla.



Slika 7. Prikaz difrakcionog maksimuma za idealni kristal a) i polikristalni uzorak b)⁶²

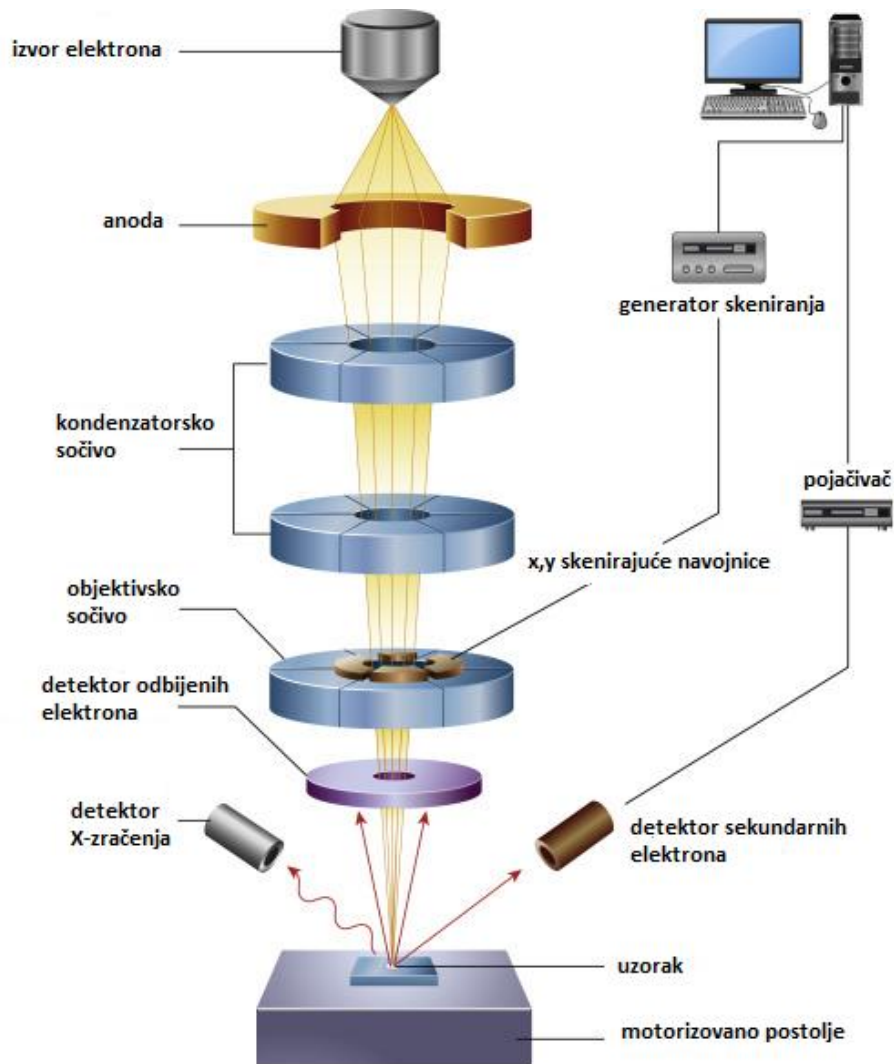
Konačan oblik *Scherrer-ove* formule je:

$$D = 0,89\lambda / \beta \cos \theta$$

Ovaj oblik formule koristi se za određivanje veličine kristalita, tj. veličine zrna polikristala. Širenje maksimuma se javlja kod kristala manjih od 200 nm, a kod manjih od 50 nm efekat je još izraženiji. Kristalit je osnovna kristalna jedinica gde se javlja efekat difrakcije⁶². Postoje baze podataka kristalnih struktura sa kojima se porede i odakle se može videti sastav faza našeg uzorka. Najčešće se koristi talasna dužina koja odgovara $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ energiji zračenja.

3.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

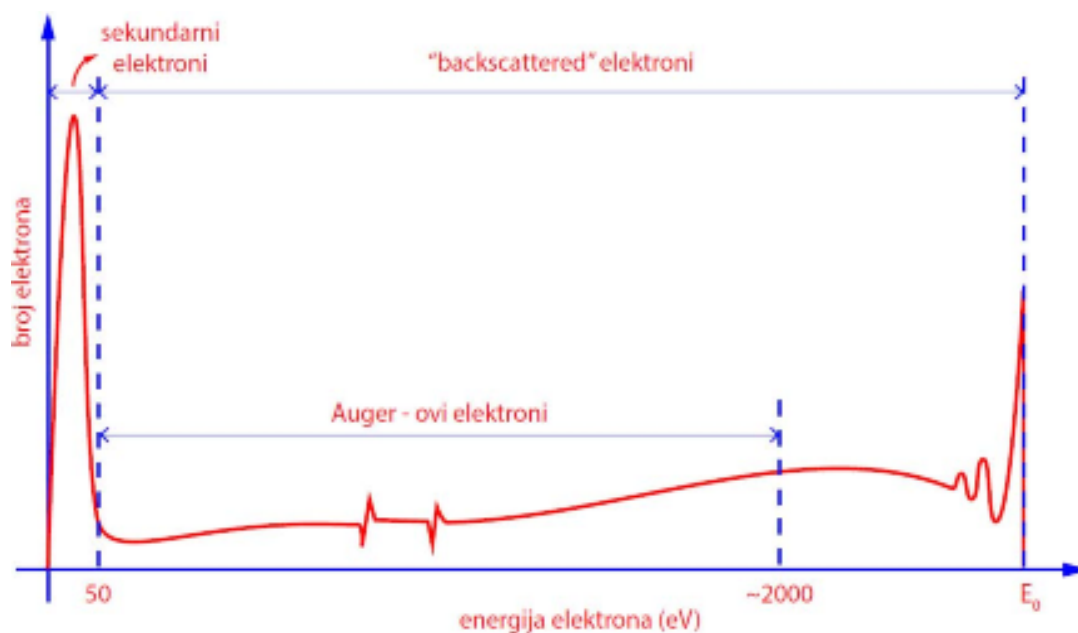
Ova metoda nam omogućuje dobijanje podataka o veličini čestica, morfologiji uzorka, teksturi površine, hemijskom sastavu, strukturi i tipu veze. Princip se svodi na korišćenje elektromagnetnog sočiva, koje fokusira elektronski snop koji je emitovan iz elektronskog topa, na površinu uzorka (**slika 8**). Elektromagnetno zračenje se emituje sa površine i dubine uzorka, kao elektroni i fotoni. Vrste elektronskog topa na osnovu mehanizma nastajanja elektrona su termijonski (TE) i sa emisijom u polju (FE). TE rade na principu elektronske emisije oslobođene usijanjem filamenata. Elektroni oslobođeni sa filameta se ubrzavaju u električnom polju anode. FE elektronski top daje efekat emisije elektrona u visokom vakuumu, pri čemu se oni odvajaju sa vrha emitera koji je katoda. Ovde se stvara primarno električno polje od nekoliko kV, prisustvom anode u blizini. Nakon "otkidanja" elektrona sa površine katode primarnim poljem, oni se ubrzavaju sekundarnim poljem ka sekundarnoj anodi. Na ovaj način se dobijaju uži snopovi i bolja rezolucija snimanja korišćenjem manjih napona. Tako možemo snimati uzorke osjetljivije na velike energije elektrona, kao što su na primer biološki uzorci.



Slika 8. Šematski prikaz rada SEM mikroskopa⁶³

Prodiranjem primarnih elektrona unutar uzorka, izbacuju se elektroni nižih energija (iz elektronskog omotača) i to su sekundarni elektroni. Oni sa dovoljno energije napuštaju uzorak. Prilikom pripreme uzorka, kada je potrebno, naporavamo ih metalnim atomima koji imaju manju energiju jonizacije jer se tako dobija više sekundarnih elektrona (**slika 9**). Sekundarni elektroni dolaze sa dubine uzorka od nekoliko nanometara. Zavisno od reljefa uzorka, broj sekundarnih elektrona varira i tako dobijamo sliku površine.

Frakcija elektrona koja se dobija elastičnim odbijanjem su elektroni niže energije od upadnih i oni se nazivaju odbijeni ("backscattered") elektroni^{64,65}. Oni generišu sekundarne elektrone u samom uzorku i okolnom materijalu opreme. Broj im varira sa srednjim atomskim brojem. Sekundarni elektroni nam daju topološki kontrast uzorka i zaslužni su za sliku površine, dok povratno rasejani elektroni daju sliku o sastavu jer daju kontrast na osnovu atomskog broja^{64,65}.



Slika 9. Spektar energija elektrona nakon zračenja uzorka energijom elektrona E_0

Auger-ovi elektroni koji nastaju kao posledica emisije sekundarnih, daju podatak o valentnim stanjima elemenata sa površine uzorka. Imamo i karakteristično Auger-ovo zračenje. Od detektora možemo još koristiti detektore X-zračenja (EDS i WDS), katodnu luminescenciju itd. Rezolucija je u rangu od par nanometara, a uvećanje oko 10–30,000 puta.

3.3 Infracrvena spektroskopija (IC)

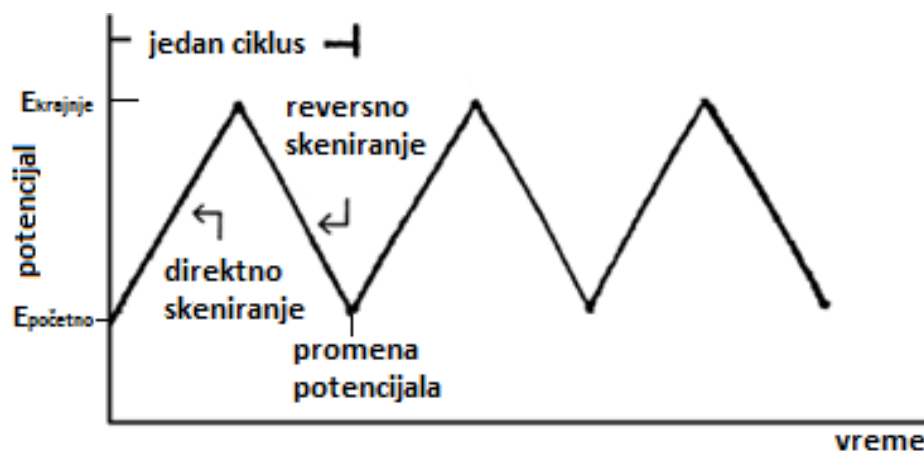
Vibracione energije molekula odgovaraju frekvencijama elektromagnetnog spektra od $10^{13} - 10^{14}$ Hz, što odgovara infracrvenom spektru. Praksa je da se energije prelaza izražavaju talasnim brojevima i oni su u rasponu od $300-3000 \text{ cm}^{-1}$. Da bi došlo do interakcije zračenja sa molekulom, mora da postoji polarizacija veze. Odnosno da dolazi do promene ukupnog dipolnog momenta molekula. Napolarni molekuli koji vibracijom stvaraju dipolni momenat su infracrveno aktivni⁶⁶. IC spada u apsorpcionu spektroskopiju jer se energija troši na apsorpciju vibracija u molekulskim vezama. Postoji više vrsta vibracija:

- istežuće: simetrične i asimetrične
- savijajuće (deformacione): makazaste, mašuče, uvijajuće i ljuljajuće

Spektar dobijamo propuštanjem kontinualnog IC zraka kroz uzorak, kada do apsorpcije dolazi u slučaju da se energije zračenja i vibracija poklope po intenzitetu. Snimanjem rezultata u određenom opsegu se dobijaju brzo spektri. Analizom propuštene svetlosti se dobija intenzitet apsorbovanog zračenja pri odgovarajućoj frekvenciji (talasnom broju $1/\lambda$).

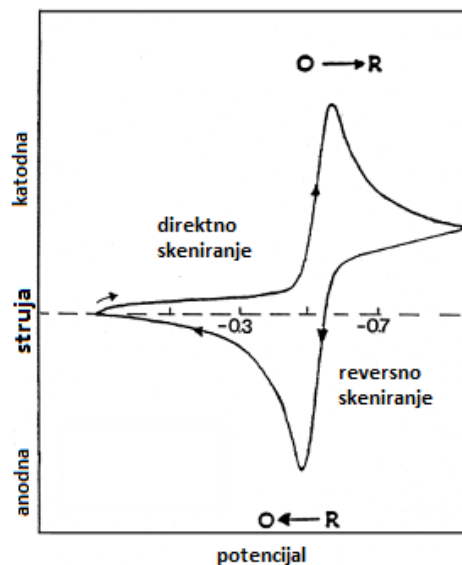
3.4 Ciklična voltametrija (CV)

Ciklična voltametrija je vrsta potenciodinamičke elektrohemijske metode analize. Preko nje dolazimo do kvalitativnih podataka o analitu, kao i do saznanja o mehanizmima koji se dešavaju u procesima oksidacije i redukcije pri određenim uslovima. Moć ove metode leži u brzom dobijanju značajnih informacija o termodinamici redoks sistema i kinetici heterogenih reakcija sa transferom elektrona na kuplovanim reakcijama ili adsorpcionim procesima. Ona se obično izvodi kao početna metoda u elektroanalitici zbog brzog dobijanja položaja svih redoks potencijala redoks aktivnih vrsta u sistemu. Prilikom eksperimenta se potencijal radne elektrode menja linearno sa vremenom. Kada se dostigne zadati potencijal, radna elektroda vraća potencijal nazad u obrnutom smeru do postizanja početnog potencijala (**slika 10**). Ovakvi ciklusi se mogu ponavljati koliko god je potrebno. Beleži se jačina struje na radnoj elektrodi i pravi grafik funkcije sa promenom napona koji se zove ciklični voltamogram. CV se generalno koristi za proučavanje elektrohemijskih osobina analita u rastvoru ili molekula adsorbovanih na elektrodi⁶⁷.



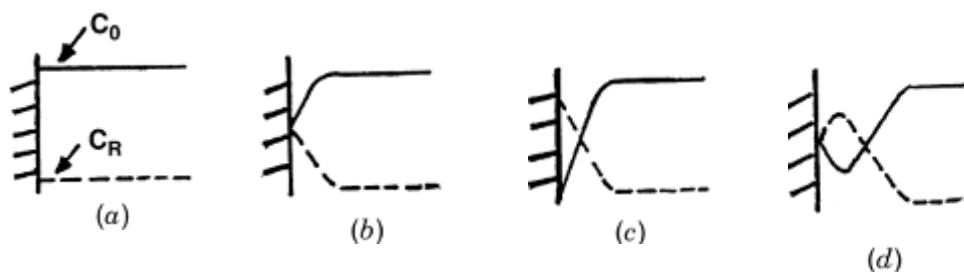
Slika 10. Promena potencijala u funkciji vremena pri snimanju ciklovoltamograma⁶⁷

Promene potencijala sa vremenom se dešavaju u ciklusima, a brzina promene napona tokom svake faze se zove eksperimentalna brzina skeniranja (V/s). Potencijal se meri između radne i referentne elektrode, a jačina struje između radne i kontraelektrode. Početkom snimanja se primenjuje redukcionni potencijal i katodna jačina struje će se makar inicijalno povećati u ovom periodu pretpostavljajući da u rastvorima ima reducibilnih analita. U nekom narednom trenutku kada se dostigne redukcionni potencijal analita, katodna struja opada kako se smanjuje koncentracija reagujuće vrste. Ukoliko je redoks par reverzibilne prirode, vraćanjem potencijala se reoksiduje analit i raste jačina struje na suprotnoj elektrodi (anodna struja). Što su sličnije vrste u okviru redoks para to će oblik pikova biti sličniji (**slika 11**). Zato nam podaci dobijeni na ovaj način daju informaciju o redoks potencijalima i brzinama reakcija.



Slika 11. Tipični ciklovoltamogram reverzibilnog procesa $O + ne^- = R^{67}$

Upotreba CV je jako zavisna od analita koji se proučava. On mora da bude redoks aktivan u okviru potencijalskog prozora koji obuhvata skeniranje. Karakteristični pikovi koji se dobijaju nastaju zbog formiranja difuzionog sloja oko površine elektrode (**slika 12**). Stoga rezultujući pikovi struje opisuju stalnu promenu koncentracionog gradijenta s vremenom.



Slika 12. Raspodela koncentracije oksidovanih i redukovanih vrsta redoks para pri različitim vremenima tokom ciklusa CV eksperimenta u odnosu na početni potencijal (a) do formalnog potencijala para tokom direktnog i obrnutog skeniranja (b i d) i postizanja nulte površinske koncentracije (c)

Ciklični voltamogrami se karakterišu sa nekoliko važnih parametara, a glavni su dva pika jačine struje i dva pika potencijala.

3.4.1 Reverzibilni sistemi

Pik struje za reverzibilni par (na 25°C) je dat *Randles-Sevcik*-ovom jednačinam:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

gde je n - broj elektrona, A - površina elektrode (cm^2), C - koncentracija (mol/cm^3), D - difuzioni koeficijent (cm^2/s) i v - brzina skeniranja (V/s).

Pozicija pikova na potencijalskoj osi (E_p) je povezana sa formalnim elektrodnim potencijalom procesa, koji je za reversni par centriran između $E_{p,a}$ i $E_{p,c}$:

$$E_0 = (E_{p,a} + E_{p,c})/2$$

Razdvajanje između potencijalskih pikova (kod reverzibilnih parova) je dato izrazom:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = 0,059/n \text{ V}$$

Stoga se razdvajanje pikova može koristiti za određivanje razmenjenog broja elektrona. Kod multielektronskog transfera (reversnog procesa), ciklični voltamogram se sastoji od nekoliko jasno razdvojenih pikova u zavisnosti od odnosa potencijala svakog prelaza (**slika 13**).

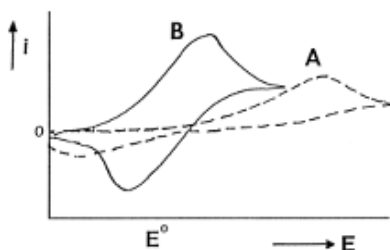
Kada imamo sporu redoks reakciju koja je spregnuta sa još nekom hemijskom reakcijom, dolazi do "neidealnih" procesa koji su od velikog značaja u dijagnostičkom smislu CV metode jer nam poređenjem sa očekivanim teorijskim (simuliranim) dijagramom daje finu sliku o realnom procesu, mehanizmima i dešavanjima.

3.4.2 Ireverzibilni i kvazi-reverzibilni sistemi

Kod ireverzibilnih procesa (onih sa slabom razmenom elektrona), pojedinačni pikovi su smanjeni i široko razdvojeni. Skroz ireverzibilni sistemi su okarakterisani kao pomeranje pika potencijala sa brzinom skeniranja:

$$E_p = E_0 - RT/\alpha n_a F [0,78 - \ln k^0/D^{1/2} + \ln(\alpha n_a F v/RT)^{1/2}]$$

α - koeficijent transfera, n_a - broj elektrona uključen u korak transfera naelektrisanja.

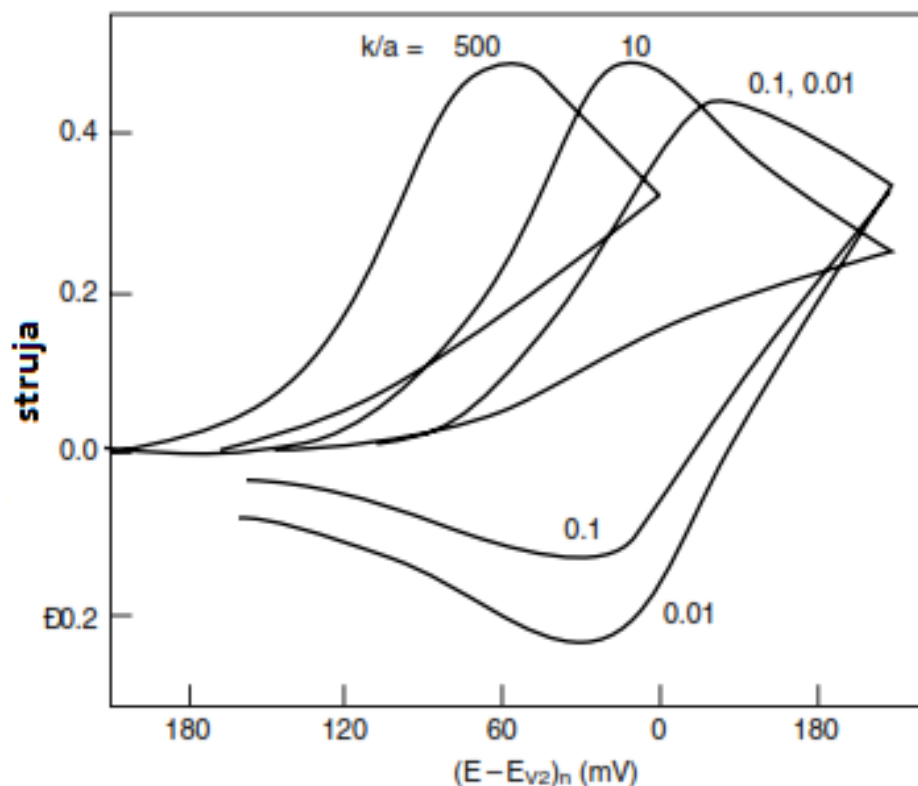


Slika 13. Ciklovotamogrami za reverzibilne (A) i kvazireverzibilne procese (B)⁶⁷

3.4.3 Proučavanje mehanizama reakcija

Jedna od glavnih uloga CV je kvalitativna dijagnoza hemijskih reakcija koje prethode ili dovode do redoks procesa. Ovi mehanizmi se obično klasifikuju velikim slovima "E" i "C" ("E" za redoks i "C" za hemijske korake) da opišu red odvijanja faza u reakcionoj šemi. Prisustvo takvih hemijskih reakcija koje direktno utiču na dostupnost površinske koncentracije elektroaktivnih vrsta, je uobičajeno u redoks procesima mnogih važnih organskih i neorganskih jedinjenja. Promene u obliku ciklovoltamograma, koje su posledica hemijske kompeticije elektrohemijskih reaktanata ili proizvoda, mogu biti izuzetno korisne za objašnjavanje reakcionih puteva i dobijanja pouzdane hemijske informacije o reagujućim međuproizvodima.

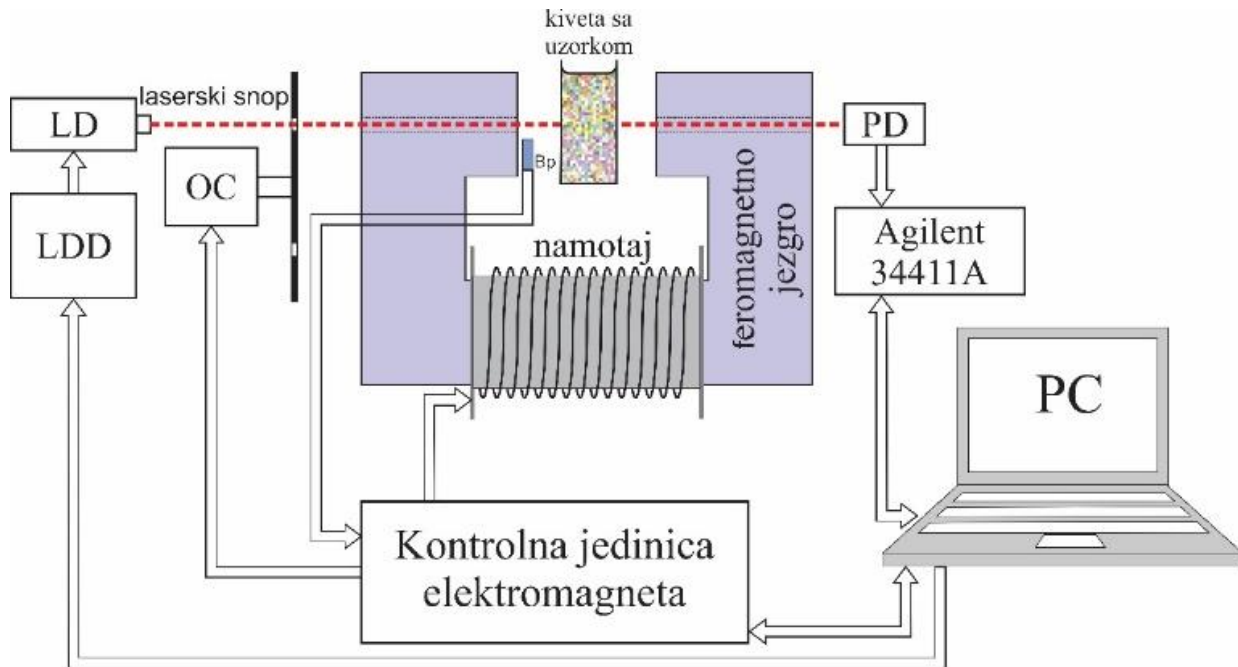
Dodatna informacija o brzini ovih kuplovanih hemijskih reakcija se može dobiti promenom brzine skeniranja (slika 14). Brzina skeniranja kontroliše vreme provedeno između potencijala pri uključenju i potencijala pika (tokom kojeg se reakcija odvija).



Slika 14. Ciklovoltamogram za reverzibilni transfer elektrona praćen ireverzibilnim korakom, prikazan za različite odnose konstanti hemijskih brzina reakcije prema brzini skeniranja, k/a , gde je $a = nFv/RT$ ⁶⁷

3.5 Aparatura za spektralnu analizu sintetisanih materijala

Aparatura korišćena pri spektralnoj analizi gde se ispituje uticaj eksternog magnetnog polja na nanočestice ferita u ferrofluidu je posebno laboratorijski dizajnirana za ove svrhe⁶⁸. Prikaz aparature je dat na **slici 15**. Glavne komponente ove aparature čine senzor magnetnog polja B_p , kontrolna jedinica i namotaj elektromagneta. Senzor se postavlja na kivetu i on detektuje trenutnu vrednost magnetne indukcije i dalje šalje signal u kontrolnu jedinicu. Na osnovu podataka iz kontrolne jedinice, mikroprocesor koriguje struju koja prolazi kroz zavojnicu, to jest, namotaje zavojnice elektromagneta, i održava intenzitet magnetnog polja konstantnim. U samom jezgru elektromagneta dizajniran je otvor veličine 3x3 mm kroz koji se svetlosni zrak iz izvora usmerava ka kiveti, a potom na detektor. Sanio laserska dioda DL5147-040 u single-mode režimu na talasnoj dužini od 655 nm upotrebljena je kao izvor, dok je izvor bele svetlosti NBS Modified Type FEL-000 na efektivnoj temperaturi od 6500 K. Za praćenje svetlosne propustljivosti upotrebljena je laserska fotodioda. Informacija o promeni vrednosti svetlosne propustljivosti nastale usled promena u magnetnom polju ili procesom relaksacije merena je digitalnim multimetrom AGILENT 34411 sa tačnošću od 0,01% i poslata na softversku obradu. Za sinhronizovanje i merenje jačine struje mraka na svetlosnom putu postavljen je optički prekidač (OC).



Slika 15. Aparatura korišćena pri spektralnoj analizi nanočestica ferita u ferrofluidu pod uticajem eksternog magnetnog polja

4. Eksperimentalni deo

U okviru ove disertacije, ispitivane su različite osobine magnetnih nanočestica, funkcionalizovanih i nefunkcionalizovanih, kao i njihova primena u pojedinim oblastima. Prvo su ispitivane osobine sintetisanih magnetnih nanočestica odgovarajućih karakteristika za primenu u poboljšanju osetljivosti elektrode pri elektroanalitičkim određivanjima interesantnih redoks sistema. U drugom radu su napravljene magnetne nanočestice ferita nikla i cinka, kao i mešoviti ferita pomenuta dva metala, različitog sastava sa gradijentom od mekih ka tvrdim magneticima i poređene su osobine tako dobijenih čestica (kristalna struktura, veličina kristalita, infra crveni spektri, itd). Potom su napravljene magnetit, kobalt-ferit i magnezijum-ferit i nakon oblaganja limunskom i oleinskom kiselinom su pravljeni koloidi. Oni su izlagani homogenom magnetnom polju i praćeno je ponašanje čestica u rastvoru prilikom primene i nakon uklanjanja polja.

4.1 Sinteza i karakterizacija mešoviti kobalt-ferita

Hemikalije korišćene za rad:

Dejonizovana voda je prečišćena kroz Mili-Q sistem do vrednosti otpora 18,2 M Ω cm i takva voda je korišćena za sve eksperimente. Katehol, hidrohion, borna kiselina, natrijum hidroksid, sirćetna kiselina, fosforna kiselina i grafit u prahu (<20 μ m) su kupljeni u Sigma-Aldrich (Beč, Austrija), parafinsko ulje (za IC spektroskopiju) i korišćeni dalje kao dovoljno čiste hemikalije. Kalibracioni rastvori su pripremani od osnovnog rastvora (1 mM) odgovarajućim razblaživanjem pomoćnim elektrolitom. Britton-Robinson puferski rastvor je napravljen mešanjem 40 mM svih neophodnih sastojaka (ekvimolarne količine vodenih rastvora fosforne, sirćetne i borne kiselina da konačna koncentracija svake komponente bude 40 mM). pH vrednost je podešena rastvorom 0,2 M natrijum hidroksida. Radni rastvori katehola i hidrohiona su sveže napravljene na dan eksperimenta odgovarajućim razblaživanjem pomoćnog elektrolita. Svi reagensi koji su korišćeni su analitičkog stepena čistoće.

Aparatura:

Merenja cikličnom voltametrijom (CV), spektroskopija elektrohemijke impedance (EIS) i hidrodinamička amperometrijska merenja su izvođena koristeći AUTOLAB PGSTAT 302N (Metrohm Autolab B.V., Holandija) potenciozat/galvanostat kontrolisano softverom (NOVA 1.10). Elektrohemijska ćelija (ukupne zapremine 10.0 ml) sastavljena od staklene posude (Metrohm) opremljene Ag/AgCl (3 M KCl, Metrohm 6.0733.100) kao referentnom elektrodom, platinskom žicom kao pomoćnom elektrodom i Co-ferit/CPE elektrodom kao radnom elektrodom. Sve pH vrednosti su merene korišćenjem pH metra (Orion, model 1230) sa kombinovanom elektrodom koja se kalibriše svakodnevno standardnim rastvorom pufera. Svi potencijali dati u tekstu su u odnosu na referentnu elektrodu Ag/AgCl na sobnoj temperaturi.

Morfologija feritnih prahova je ispitivana SEM Jeol JSM-6610LV. Analiza difrakcijom X-zraka na prahu (XRPD) je rađena automatizovanim difraktometrom Philips PW-1710 sa grafitnim monohromatorom i ksenonom punjenim proporcionalnim brojačem, koristeći bakarnu cev na 40 kV i 30 mA. Podaci su sakupljeni u rasponu 15-60° sa vremenskim brojačem od 2,5 s po koraku veličine 0,05°. Korišćena je fiksirana divergencija od 2° i 0,2 mm ulazni otvor.

Priprema modifikovanih materijala

Sinteza Co-ferita:

Kobalt feriti, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ i 1) su pripremani termalnom dekompozicijom acetilacetonatnih kompleksa odgovarajućih jona kobalta i gvožđa, $\text{Fe}(\text{AA})_2$, $\text{Co}(\text{AA})_2$ i $\text{Fe}(\text{AA})_3$ u stehiometrijskom odnosu.

Smeše acetilacetonata su razlagane grejanjem na temperaturi do $500\text{ }^\circ\text{C}$ u vazdušnoj atmosferi u peći za žarenje (brzina grejanja $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Dobijeni feritni materijal su ispirani, sušeni i homogenizovani u ahatnom avanu.

Priprema modifikovane elektrode od ugljenične paste (CPE)

Obična CPE se priprema pažljivim mešanjem $380\text{ }\mu\text{l}$ parafinskog ulja sa 1 g grafita u prahu u avanu sa tučkom. Nakon odležavanja preko noći, deo dobijene paste se stavlja u teflonsku cev (unutrašnjeg prečnika 5 mm , spoljašnjeg $10,15\text{ mm}$) i površina je polirana pločom teflona PTFE ili vlažnim filter papirom. Ugljenična pasta je modifikovana dodatkom 5% (m/m) kobalt ferita. Količina modifikatora je odabrana na osnovu prethodnih iskustava sa sličnim materijalima koja su dala najbolji analitički odgovor⁶⁹.

Kada je potrebna regeneracija površine paste, jednostavno se ukloni prethodna brisanjem o filter papir i dobije nova površina za dalji rad. Električni kontakt se dobija bakarnom žicom koja prolazi kroz centar teflonske cevi.

Procedure:

Za karakterizaciju elektrohemijskog ponašanja analita na površini nemodifikovane i modifikovane CPE je korišćena ciklična voltometrija sa brzinom skeniranja od $0,05\text{ V/s}$ (ukoliko nije drugačije naglašeno). Ispitivani rastvori su prebaćeni u voltometrijsku ćeliju i snimani su voltamogrami (obično 5 ciklusa) sa potencijalima u rasponu $0-1,4\text{ V}$. Amperometrijska merenja su snimana na konstantnom potencijalima od $0,40\text{ V}$ i $0,55\text{ V}$ i korišćena su za kvantifikaciju katehola (CC) i hidrohina (HQ). DPV merenja su rađena u rasponu potencijala $0-1,4\text{ V}$, sa modulacionom amplitudom od 50 mV i modulacionim vremenom od 40 ms . Spektroskopija elektrohemijske impedance je izvođena u $5\text{ mM Fe}[(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (1:1) sa $0,1\text{ M KCl}$ kao pomoćnim elektrolitom, koristeći napon naizmenične struje od 10 mV sa frekvencionim opsegom od $0,01-10^5\text{ Hz}$.

Studija smetnji:

Elektrohemijsko ponašanje pojedinih smetajućih jedinjenja kao što su kofeinska, galna, askorbinska kiselina i neki često prisutni joni koji se nalaze u pijaćoj vodi, su testirani u jednakim koncentracijama, kao i u 20-ostrukim viškom testiranih jona (CC i HQ) pod optimizovanim eksperimentalnim uslovima sa odgovarajućim senzorom. Promene pikova struje dobijene za CC i HQ su poređene u odsustvu i prisustvu odgovarajućih ometajućih jedinjenja. Takođe je meren i amperometrijski odgovor ovih vrsta. Smatra se da testirano jedinjenje jako utiče na određivanje CC i HQ ukoliko je promena signala veća od 10% .

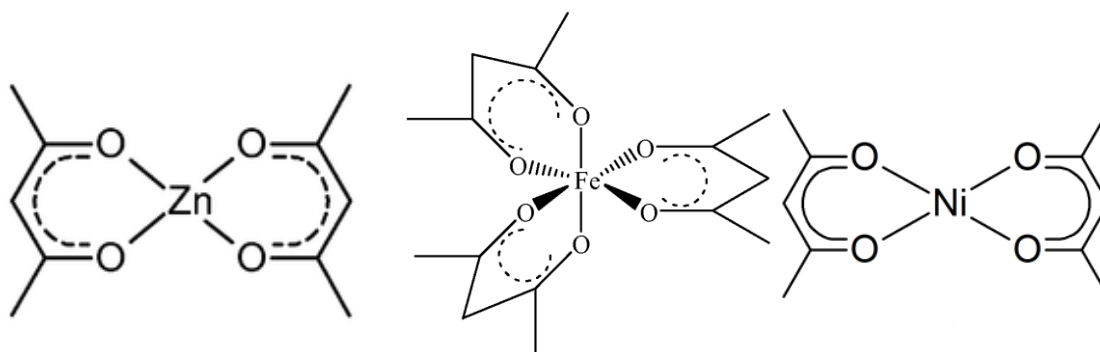
Analiza uzoraka:

Uzeta su dva različita uzorka iz česmi. Prvi je direktno meren dodatkom 1 ml uzorka voltametrijskoj ćeliji. Drugom je namerno dodato CC i HQ radi povećanja koncentracije u ćeliji do vrednosti od 2 μM za HQ i 4 μM za CC. Svi rezultati su ponavljani tri puta, procenjeni s kalibracione krive i srednja vrednost je data kao rezultatti merenja. U želji za procenom uticaja matriksa, sprovedeni su eksperimenti sa povratnim smerom potencijala.

4.2 Sinteza i karakterizacija Ni-ferita, Zn-ferita i Ni-Zn-ferita funkcionalizovanih skrobom

Materijal i metode:

Metodom termalne dekompozicije sintetisani su sledeći feritni prahovi: ZnFe_2O_4 , $\text{Zn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, NiFe_2O_4 . Prekursori sa sintezu navedenih ferita bili su acetilacetonski kompleksi Ni^{2+} , Zn^{2+} i Fe^{3+} jona, odnosno $[\text{Zn}(\text{AA})_2]$, $[\text{Fe}(\text{AA})_3]$ i $[\text{Ni}(\text{AA})_2]$ čije su strukturne formule prikazane na slici 16. Dobijeni feritni prahovi su zatim oblagani skrobom.



Slika 16. Strukturne formule $[\text{Zn}(\text{AA})_2]$, $[\text{Fe}(\text{AA})_3]$ i $[\text{Ni}(\text{AA})_2]$

Sinteza $[\text{Fe}(\text{AA})_3]$ kompleksa:

U rastvor 33,8 g gvožđe (III)-hlorid-heksahidrata ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) u 125 ml vode, dodato je 37,5 ml acetilacetona rastvorenog u 75 ml metanola i promešano. Zatim je dodat rastvor natrijum-acetata (37,5 g CH_3COONa u 112,5 g H_2O) i smesa je zagrevana 20-ak minuta. Dobijena suspenzija je ohlađena do sobne temperature, a zatim ostavljena da kristališe na hladnom. Nakon toga je procedena na Büchner - ovom levku, a talog je ispiran destilovanom vodom do obezbojavanja filtrata. Dobijen je proizvod crvene boje koji je usitnjen u ahatnom avanu.

Sinteza [Ni(AA)₂] kompleksa:

U rastvor koji sadrži 7,4 g nikel (II)-hlorid-heksahidrata (NiCl₂ · 6H₂O) u 100 ml vode, dodato je 10 ml acetilacetona u 7,64 ml 25% rastvora amonijaka. Zatim je sve pomešano i zagrevano do 50 °C. Smesa je ohlađena i ostavljena da kristališe na hladnom. Dobijeni talog svetloplave boje je proceden na *Büchner*-ovom levku i ispiran destilovanom vodom, a zatim osušen i usitnjen u ahatnom avanu.

Sinteza [Zn(AA)₂] kompleksa:

U rastvor koji sadrži 9,35 g cink-sulfata-heptahidrata (ZnSO₄ · 7H₂O) u 100 ml vode, dodato je 10 ml acetilacetona u 7,64 ml 25% rastvora amonijaka. Zatim je sve pomešano i zagrevano do 50 °C. Smesa je ohlađena i ostavljena da kristališe na hladnom. Dobijeni talog bele boje je proceden na *Büchner*-ovom levku i ispiran destilovanom vodom, a zatim osušen i usitnjen na ahatnom avanu.

Sinteza prahova ZnFe₂O₄, NiFe₂O₄ i Ni-Zn ferita:

Sve korišćene hemikalije su nabavljene kod Sigma-Aldrich i kao takve korišćene bez daljeg prečišćavanja. ZnFe₂O₄, NiFe₂O₄ i Ni-Zn feriti su sintetisani termalnom razgradnjom odgovarajućih kompleksa M(AA)_x, gde je M odgovarajući jon metala^{70,71,72}, a AA acetilacetonatni ligand. Proračunate su količine prekursora [Zn(AA)₂], [Fe(AA)₃] i [Ni(AA)₂] koje treba pomešati da se dobije približno 1,5 g feritnog praha. Sintetisani su sledeći feriti: ZnFe₂O₄, Zn_{0.75}Ni_{0.25}Fe₂O₄, Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄, Zn_{0.25}Ni_{0.75}Fe₂O₄, NiFe₂O₄. Kompleksi su sintetisani blagom modifikacijom standardne metode, reakcijom sa sveže pripremljenim amonijum acetilacetonatom. Navedeni prekursori mešani su u stehiometrijskom odnosu i dobro usitnjeni i homogenizovani u ahatnom avanu. Nakon toga pokvašeni su toluenom. Dodata je količina toluena dovoljna da potrebna količina praha dobije konzistenciju paste. Nakon toga, dobijena pasta je prenetu u tigl i smesa je spaljena uz pomoć Bunzenovog plamenika, a zatim je dobijeni pepelasti ostatak usitnjen u ahatnom avanu.

Termalni raspad smeše baznih kompleksa u stehiometrijskom odnosu suspendovanih u toluenu se izvodio u peći za žarenje pri brzini zagrevanja od 10°C/min do temperature od 500°C za 1 h, nakon čega su uzorci opet dodatno usitnjeni u ahatnom avanu.

Oblaganje ferita skrobom i pravljenje ferofluida:

Za dobijanje ferofluida, prvo smo pripremili rastvor 5 g skroba u 100 ml ključale vode, nakon čega je dodat 1 g feritnog praha i smeša tretirana ultrazvukom u trajanju od 1 h na 80°C. Nakon toga su čestice ferita obložene skrobom dijalizirane 24 h na 37°C pri konstantnom mešanju da se ukloni višak neizreagovalih vrsta. Dijaliza je praćena do negativne reakcije na Cl⁻ jon i neutralne pH vrednosti u dijalizatu. Uzorci su osušeni na sobnoj temperaturi.

Karakterizacija:

XRPD difraktogrami za sve uzorke su dobijeni korišćenjem Rigaku SmartLab automatizovanog difraktometra X-zraka na prahu sa Cu K $\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$) zračenjem (U = 40 kV, I = 30 mA) opremljenim sa D/teX Ultra 250 skinutim 1D detektorom u XRF redukcijom modu. Difrakcioni uglovi su u rasponu 15-80° 2 θ sa korakom od 0.01° pri skenirajućoj brzini od 2°/min. Strukturna i mikrostrukturna ispitivanja svih uzoraka (obloženih i neobloženih ferita) su sprovedena *Rietveld*-ovom metodom. Obložene čestice su karakterizovane tako što smo otparili rastvarač i suvi ostatak je analiziran.

Analize uzoraka skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i energijski-disperzivnom spektroskopijom X-zraka (EDS) su izvođene JEOL JSM-6610LV skenirajućim mikroskopom. EDS analize su sprovedene na površini $1 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ po uzorku.

IC spektri snimani su na Nicolet 6700 FT-IR instrumentu (Thermo Scientific), u rasponima 4000-400 i $700\text{-}240 \text{ cm}^{-1}$ korišćenjem ATR tehnike sa Smart Orbit dodatkom (dijamantskim kristalom).

4.3 Sinteza, oblaganje i karakterizacija kobalt-ferita, magnetita i magnezijum-ferita

Materijal:

Korišćene su hemikalije proizvođača Sigma-Aldrich, p.a. čistoće. Potrebne hemikalije su $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH, limunska i oleinska kiselina.

Pripremanje obloženih nanočestica:

Smeša koja sadrži 0,01 mol FeCl_3 (0,4M, 25 ml) i 0,005mol (0,2 M, 25 ml) MCl_2 ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) je zagrevana do ključanja. Postepeno je dodavana stehiometrijska količina rastvora NaOH (0,4 mol) i reakciona smeša je zagrevana na refluku u trajanju od 1h. Dobijeni talog je ohlađen na sobnu temperaturu i ispiran dejonizovanom vodom do neutralnog pH, a potom sušen na 100°C dva sata. Nakon toga su uzorci žareni u peći za žarenje na temperaturi od 450°C u trajanju od 1 h nakon dostizanja zadate temperature, sa brzinom zagrevanja od $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Posle žarenja, ostavljeni su da se hlade preko noći do sobne temperature nakon čega su usitnjeni u ahatnom avanu. Da bismo dobili ferofluide 0,5 g limunske kiseline (ili par kapi oleinske) je rastvoreno u 40 ml 0,05 M NaOH. Nakon toga je dodato 0,05 g ferita suspendovanog u dejonizovanoj vodi i smeša je ultrazvučno tretirana 1 h na 80°C . Čestice ferita obložene citratom i oleatom su dijalizirane na 37°C 24 h uz stalno mešanje radi uklanjanja viška neizreagovanih vrsta. Konačna koncentracija stabilnih koloidnih čestica je bila 1 mg/ml, koju smo dobili suspendovanjem čestica u stabilnu suspenziju pri čemu nema pojave taloga nakon 24 h.

Eksperimentalna podešavanja i procedure merenja:

XRPD difraktogrami za sve uzorke su dobijeni korišćenjem Rigaku SmartLab automatizovanog difraktometra X-zraka na prahu sa $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$) zračenjem ($U = 40 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$) opremljenim sa D/teX Ultra 250 skinutim 1D detektorom u XRF redukcijom modu. Difrakcioni uglovi su u rasponu $15\text{-}80^\circ 2\theta$ sa korakom od $0,01^\circ$ pri skenirajućoj brzini od $2^\circ/\text{min}$. Strukturna i mikrostrukturna ispitivanja svih feritnih uzoraka (obloženih i neobloženih ferita) su sprovedena Rietveld-ovom metodom korišćenjem softvera Rigaku PDXL 2.0.

Analize uzoraka skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i energijski-disperzivnom spektroskopijom X-zraka (EDS) su izvođene JEOL JSM-6610LV skenirajućim mikroskopom. EDS analize su sprovedene na površini $1 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$ po uzorku.

IC spektri snimani su na Nicolet 6700 FT-IR instrumentu (Thermo Scientific), u rasponima 4000-400 i $700\text{-}240 \text{ cm}^{-1}$ korišćenjem ATR tehnike sa Smart Orbit dodatkom (dijamantskim kristalom).

Spektralna analiza uticaja spoljašnjeg magnetnog polja na sintetisane nanočestice u ferofluidu su sprovedene koristeći laboratorijski dizajniran uređaj.

Optička merenja suspenzije ferrofluida su izvođenja korišćenjem standardnog petrografskog optičkog Olympus mikroskopa sa Leica C4CCD kamerom sa ukupnim uvećanjem od 40x. Ista količina ferrofluida je dodata u staklenu posudicu okruglog oblika sa tankim slojem rastvora između dva staklena zida gde je sniman efekat. Svi uzorci su snimani pre i posle primene direktnog permanentnog magnetnog polja u prethodno pripremljenom dizajnu eksperimenta⁷³.

5. Rezultati i diskusija

U eksperimentima koji su rađeni je pokazano da u zavisnosti od načina sinteze i modifikacije površine dobijenih magnetnih nanočestica su dobijene čestice sa odgovarajućim osobina pogodnim za određene namene.

Pažljivim odabirom metode i uslova sinteze su dobijene uniformne čestice odgovarajućeg sastava koje su se pokazale kao efikasne prilikom dopiranja elektroda u polarografskim merenjima. Korišćene su model supstance (katehol i hidrohion) koje se realno sreću u životnoj sredini i na osnovu čijeg ponašanja se mogu izvoditi zaključci za neka druga jedinjenja koja potencijalno mogu biti od interesa.

Sinteza nikel-ferita, cink-ferita, kao i mešoviti ferita na bazi cinka i nikla izvedena je termičkom dekompozijom prekursora na bazi odgovarajućih acetilacetonatnih kompleksa. Oblaganjem ovako dobijenih čestica skrobom postignuta je uspešna funkcionalizacija materijala u cilju njihove primene.

Stabilnost serije ferita sa različitim oblogama je praćena agregacijom i taloženjem istih u suspenziji magnetnih nanočestica odgovarajuće koncentracije pri dejstvu spoljašnjeg magnetnog polja i njegovim uklanjanjem. Zapažani su makroskopski efekti taloženja formiranjem određenih strukturnih lanaca između čestica u rastvoru. Merenjem promene intenziteta propuštene svetlosti je dobijen kvantitativni podatak o posmatranom efektu.

5.1 Efekat količine dodatog kobalt ferita na pojačanje osetljivosti analitičkih performansi elektrode od ugljenične paste za istovremeno određivanje katehola i hidrohiona

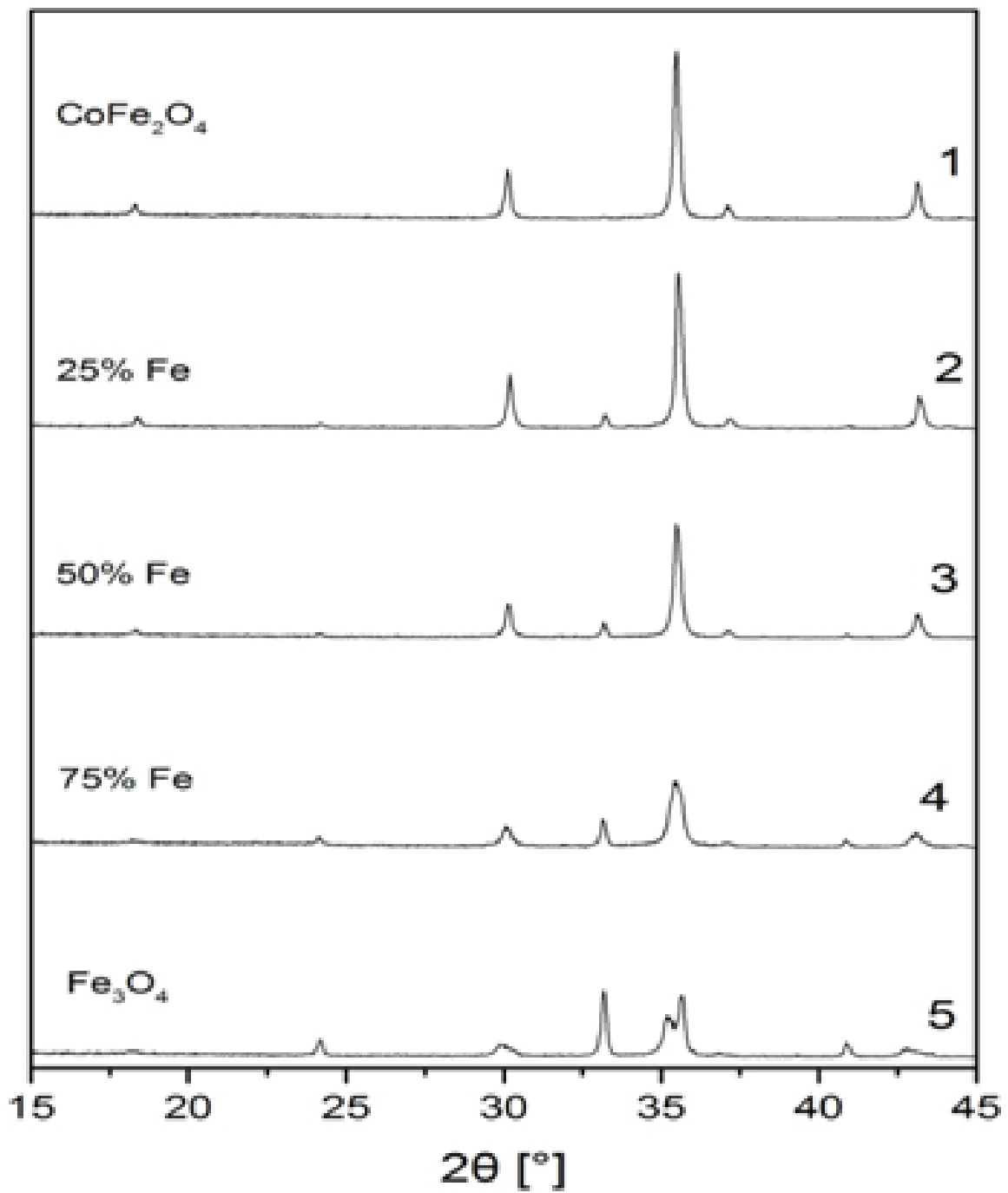
Katehol (CC) i hidrohion (HQ) su dva izomera dihidroksibenzena sa sličnom strukturom i osobinama. CC i HQ su važni zagađivači životne sredine zbog svoje visoke toksičnosti i slabe razgradljivosti. Koriste se u mnogim poljima, farmaceutici, proizvodnji finih hemikalija, u kozmetici i industriji hrane. Obično koegzistiraju i ometaju jedan drugom određivanje. Odvajanje elektrohemijskog odgovora CC i HQ sa visokom osetljivošću je jedan od glavnih zadataka elektroanalitičke hemije i istraživanja u oblasti biosenzora. Zato je bitno da se utemelji jednostavan i brz analitički metod za osetljivo i selektivno određivanje HQ i CC u različitim matriksima. Nekoliko tehnika se standardno koriste za određivanje HQ i CC u uzorcima iz životne sredine, kao što su HPLC, gasna hromatografija/masena spektrometrija, hemiluminescencija, kapilarna elektrochromatografija i nekoliko elektrohemijskih metoda. Elektrohemijske metode su superiornije za istovremeno određivanje HQ i CC, što daje prednost u odnosu na ostale metode, uključujući i nisku cenu, lako rukovanje, brz odgovor, visoku osetljivost, selektivnost i stabilnost. Danas se mnogo napora ulaže u elektrohemijsko određivanje izomera dihidroksibenzena na različitim novim elektrodama. Elektroda od ugljenične paste (CPE) se široko koristi u elektrohemiji zbog svoje hemijske inertnosti, širokog potencijalskog prozora i prilagođenosti različitim vrstama analiza jer može biti lako modifikovana. Nekoliko vrsta ugljeničnih elektroda se koristi za određivanje dihidroksibenzena sa povećanom osetljivošću, kao što su one od ugljeničnih vlakana, nanocevi, bor dopiran dijamentom i elektrode na bazi grafena.

Polikristalni feritni spineli imaju različite osobine po kojima su jedinstveni kao što su veliki električni otpor, visoka *Curie*-va temperatura, velika magnetokristalna anizotropija, visoka koercivnost, mehanička tvrdoća, hemijska stabilnost i temperaturno-specifična saturacija magnetizacije, koje ferite čini pogodnim za mnoge primene. Poslednjih godina njihovo korišćenje u elektrohemijske svrhe se široko istražuje, s obzirom da smanjenjem veličine materijala (nanometarski nivo) dobijamo značajno povećanje aktivne površine koja daje elektrodama nove karakteristike, kao što su povećanje provodljivosti, poboljšana moć adsorpcije i mali otpor transferu mase.

U ovom radu je sintetisan kobalt-ferit, čije su elektrohemijske osobine ispitivane pravljenjem jednostavnog i osetljivog senzora za dihidroksibenzen baziranog na elektrodi od ugljenične paste dopirane kobalt-feritom (Co-ferit/CPE).

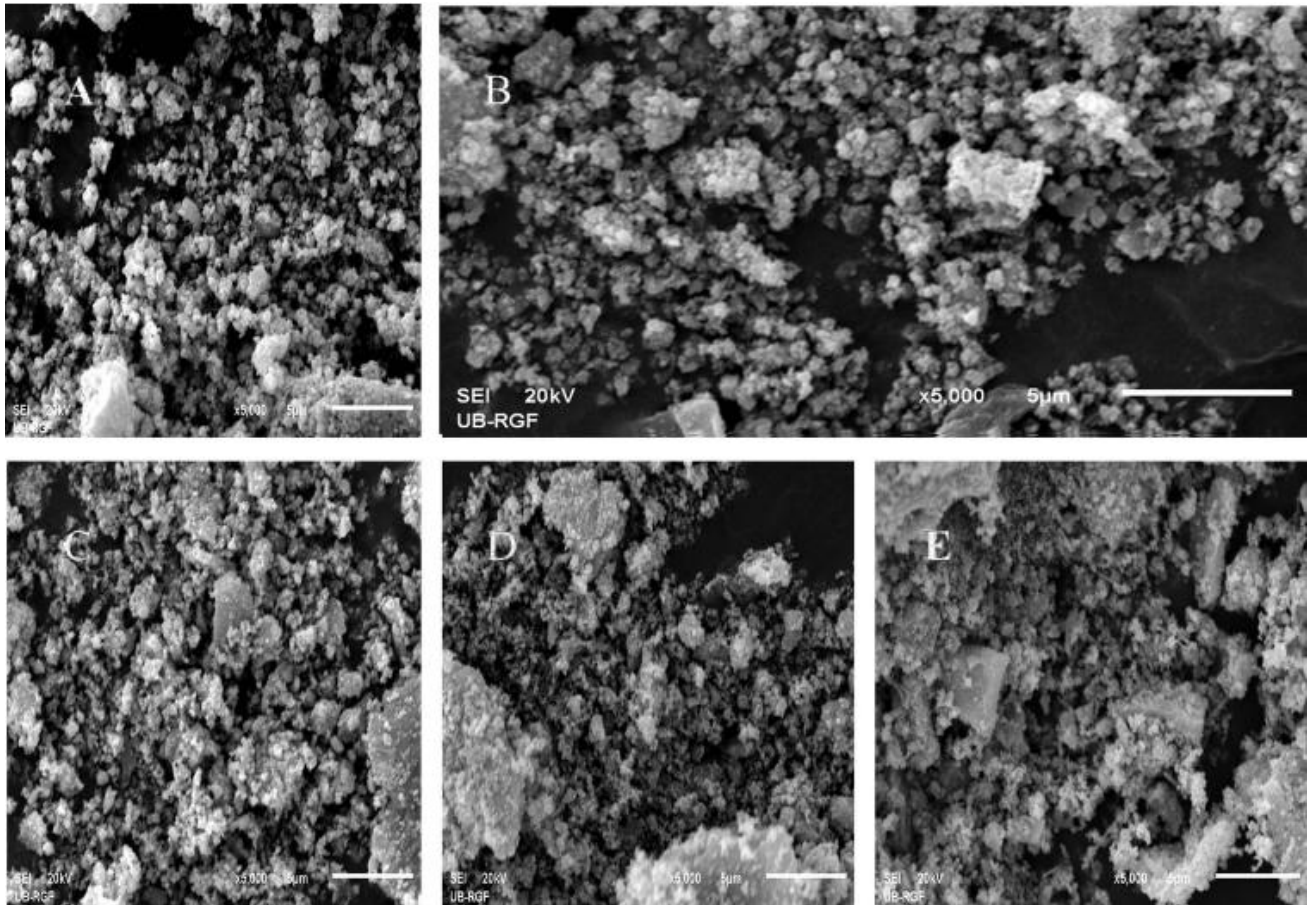
Karakterizacija elektrodnog materijala:

XRD (**slika 17**) i SEM merenjima je proučavana priroda dobijenih ferita. XRD merenja su pokazala visok procenat ferita i spinelne strukture u dobijenom materijalu. Druga faza koja pripada refleksijama na 2θ uglovima 330, 340 i 410, pripadaju hematitu i pojavljuju se od 2 (u tragovima) i rastu do 5 (magnetit).



Slika 17. XRD rezultati različito dopiranih ferita

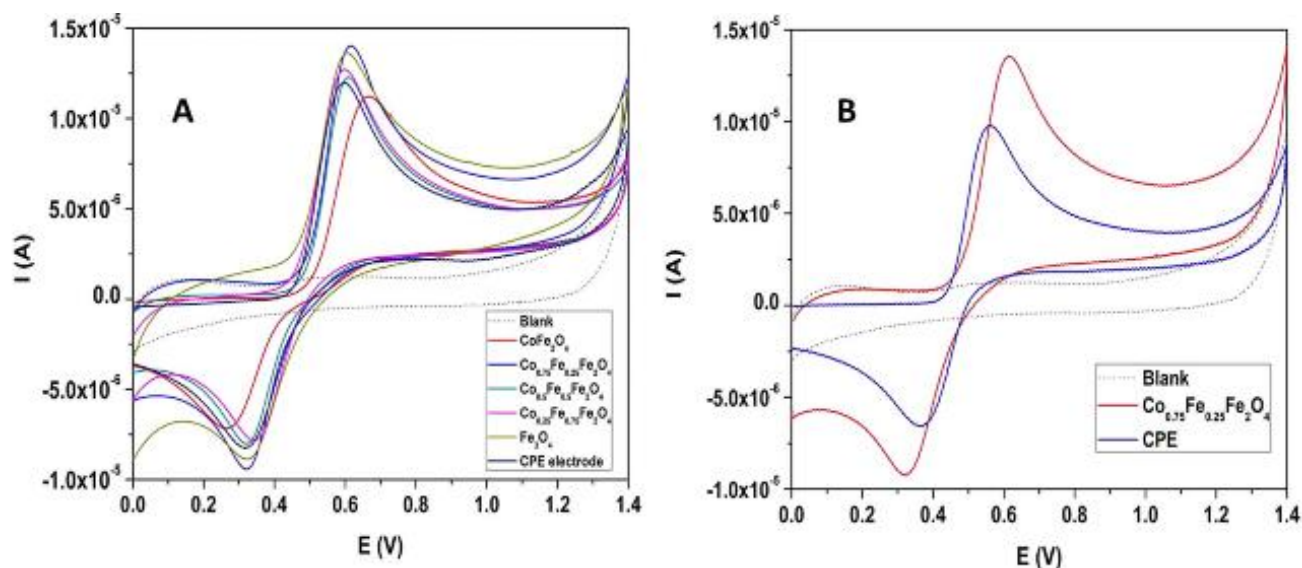
Sa **slike 18** se jasno vidi da su dobijeni materijali visoke finoće, sa srednjom veličinom čestica u opsegu 20-50nm i velike specifične površine. Sa opadanjem količine kobalta, dolazi do jasnijeg uočavanja hematitne faze (od A do D).



Slika 18. SEM slike materijala A) CoFe_2O_4 ; B) $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$; C) $\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$; D) $\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$;

Elektrohemijsko ponašanje katehola na Co-ferit/CPE elektrodi:

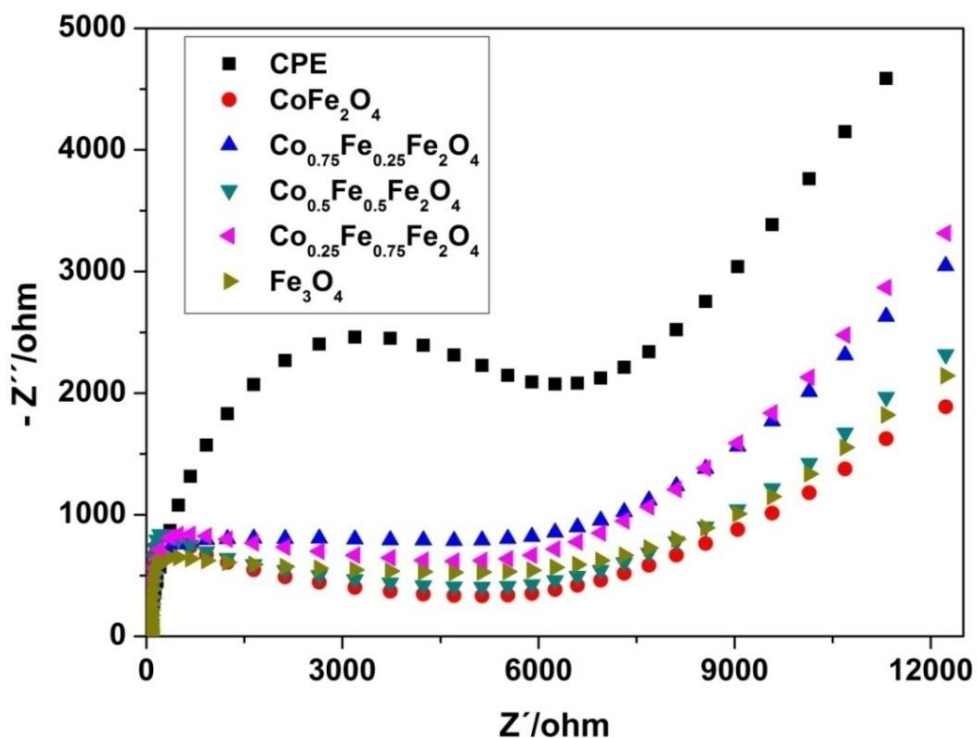
Cikličnom voltametrijom je posmatrano elektrohemijsko ponašanje katehola i uticaj modifikatora CPE elektrode na redoks promene (**slika 19**). Prisustvo prelaznog metala u feritnoj strukturi može poboljšati elektronske osobine elektrode. Kobalt je u tom smislu zanimljiv zbog lake promene oksidacionih stanja.



Slika 19. (a) ciklični voltamogrami u odsustvu i prisustvu 0.12mM CC za nemodifikovanu i različito modifikovane CPE, (b) ciklični voltamogram za nemodifikovanu i Co-ferit/CPE u prisustvu 0.12mM CC, u BRBS na pH=2, pri brzini skeniranja od 0.1V/s

Dobijeni su redoks pikovi struja za katehol na netretiranoj i modifikovanoj CPE elektrodi (**slika 19a**). Manji pikovi su dobijeni za netretiranu CPE što ukazuje na njenu manju osetljivost u odnosu na Co-ferit modifikovanu CPE. Rađene su probe sa CPE modifikovanim feritima sa različitim sadržajem dopiranog kobalta. Najveći pik je dobijen za $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Daljim smanjenjem količine kobalta dolazi do slabljenja pika struje i pomeranja pikova napona. Totalnom zamenom gvožđa kobaltom dolazi do pada struje. Oksidacioni pik katehola na CPE/ $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ elektrodi je oko 30% jači nego na netretiranoj CPE. Prisutan je sinergijski uticaj gvožđa i kobalta koji ubrzava transfer elektrona između analita i elektrode. Pojačanje struje pika i reverzibilnosti pokazuje da $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ deluje kao promoter u poboljšanju kinetike elektronskog prelaza datog sistema

EIS je izuzetna alatka za karakterizaciju kapaciteta električne provodljivosti elektrode. Impedanca spektra je podeljena na dva dela, ravni deo je u niskofrekventnom regionu koji je kontrolisan difuzionim procesima. Drugi je polukružni u visokofrekventnom regionu koji je povezan sa otporom prilikom transfera elektrona. U ovom radu je EIS korišćena da prikaže površinske karakteristike modifikovane elektrode koristeći redoks sistem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Rezultati su prikazani na **slici 20**. EIS krive na čistoj CPE na područjima veće frekvencije i postaju gotovo prave linije u delu nižih frekvencija. Dok su jedva vidljive kod Co-ferit/CPE sistema. Time je pokazano da je transfer naelektrisanja brži kod Co-ferit/CPE, što pogoduje odvijanju redoks reakcije i da modifikacija utiče na smanjenje otpora prilikom transfera elektrona čime se pojačava osetljivost. Iz rezultata se vidi i da je modifikacija površine CPE elektrode Co-feritom bila uspešna⁷⁴.

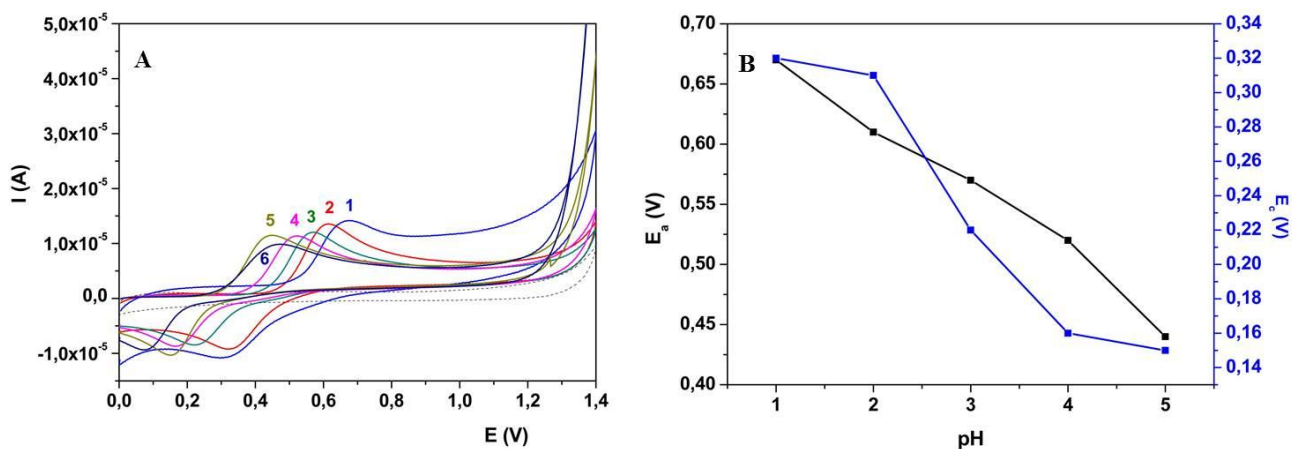


Slika 20. EIS krive za nemodifikovanu CPE različite modifikovane CPE na opsegu frekvencija 0.1 Hz do 10^5 Hz

Optimizacija eksperimentalnih parametara:

Uticaj pH vrednosti pomoćnog elektrolita na elektrohemijsko ponašanje katehola

Uticaj pH na oksidaciju katehola na Co-ferit/CPE je pažljivo ispitan CV metodom pri pH opsegu BRBS (Britton-Robinson buffer solution) 1,0 do 6,0 uz sadržaj katehola od 0,12 mM. Kako je prikazano na **slici 21a**, uočljivo je da anodni i katodni pikovi struja katehola rastu sa porastom pH od 1,0 do 2,0, praćeno padom jačine struje pri daljem povećanju pH ka vrednosti od 6,0. Ovo može da se objasni time što je pKa vrednost katehola 9.4 i s obzirom da se radi o protičnom aromatičnom jedinjenju, ono može lako biti deprotonovano i prevedeno u anjonski oblik na višim pH vrednostima. Uzimajući u obzir osetljivost i selektivnost određivanja zajedno sa rezolucijom pikova, vrednost pH od 2.0 je uzeta kao optimalna za detekciju katehola pri najvećem pik struje sa dobrom rezolucijom pika. **Slika 21b** pokazuje vezu između pH i anodnih (E_{pa}) i katodnih (E_{pk}) pikova potencijala katehola.

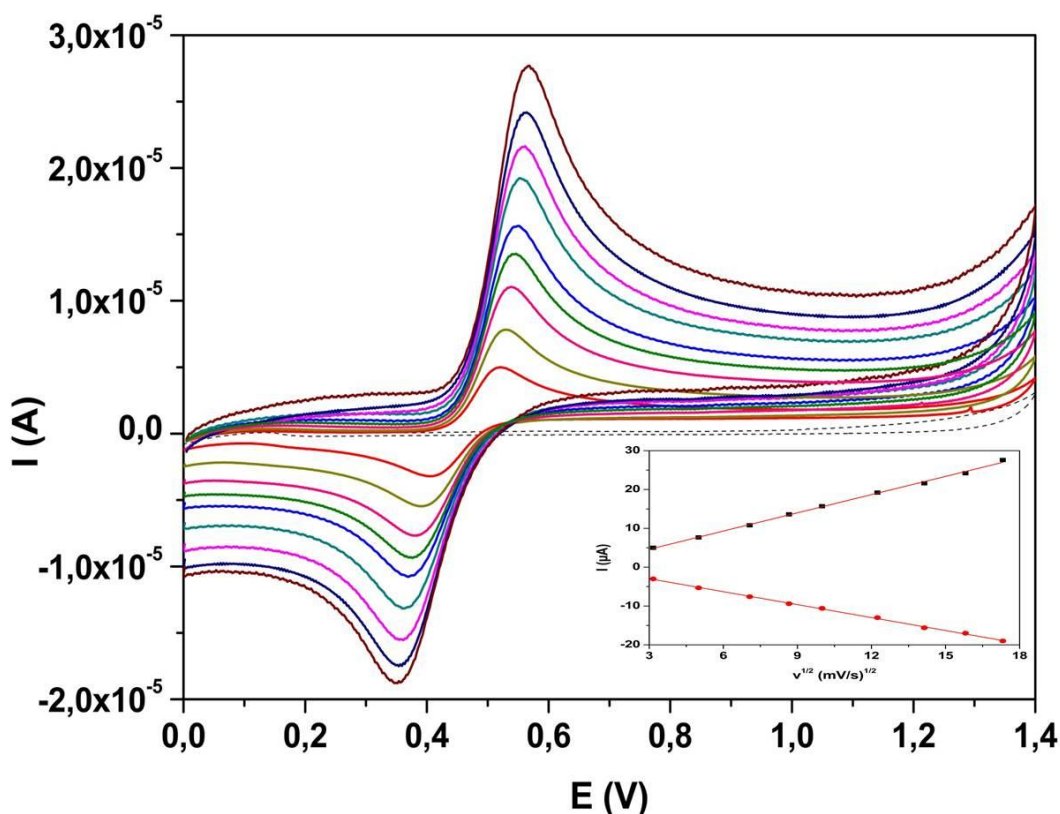


Slika 21. (a) ciklični voltamogrami 0.12mM CC na Coferit/CPE u pH opsegu 1.0-6.0; (b) zavisnost pH i potencijala pikova CC

Očigledno je da su pikovi potencijala oksidacije katehola pomereni ka negativnijem potencijalu sa porastom pH od 1 ka 5, što implicira umešanost protona u elektrohemijском procesu oksidacije. Jednačina linearne zavisnosti E_{pa} i E_{pc} od pH je $E_a(V) = 0,727 - 0,055 \text{ pH}$ ($R_2 = 0,9813$) i $E_c = 0,379 - 0,049 \text{ pH}$ ($R_2 = 0,9031$) za katehol. Nagibi za katehol su skoro kao teorijski 59,0 mV/pH, što ukazuje na jednak broj protona i elektrona razmenjenih u ovom elektrohemijском redoks procesu.

Uticaj brzine skeniranja na elektrohemijско ponašanje katehola

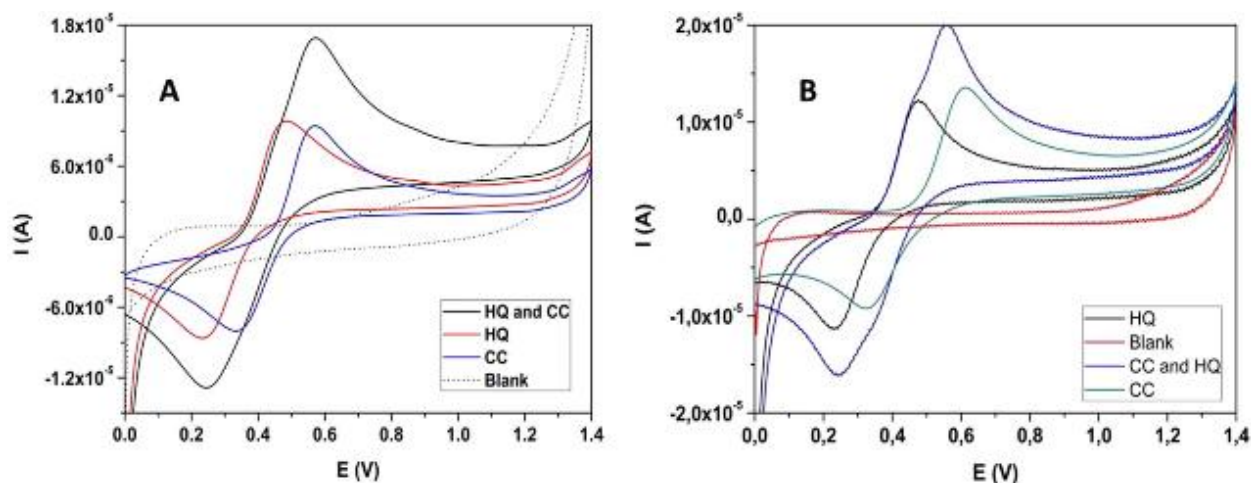
Da bi se ispitala elektrohemijска kinetika reakcije, sprovedena su CV merenja uticaja brzine skeniranja na pikove struja katehola na Co-ferit/CPE pri brzinama skeniranja od 10 do 300 mV/s. Dobija se par simetričnih redoks pikova (**slika 22**). Uočljivo je povećanje anodnih (I_{pa}) i katodnih (I_{pc}) pikova struja katehola pri povećanju brzine skeniranja od 10 do 300 mV/s. Postoji dobro linearno slaganje redoks pikova struja i kvadratnog korena brzine skeniranja, što ukazuje da je elektrodna reakcija katehola na Co-ferit/CPE difuzijom kontrolisan proces. Jednačine koje bi ovo opisale mogu se svesti kao $I_{pa}(A) = -0,077 + 1,563v^{1/2}$ (mV/s) $^{1/2}$, $R_2 = 0,9979$ i $I_{pc}(A) = 0,365 - 1,111v^{1/2}$ (mV/s) $^{1/2}$, ($R_2 = 0,9981$) za katehol. Štaviše, blaga pomeranja pikova potencijala oba procesa sa porastom brzine skeniranja sugerišu da je reč o kvazireverzibilnim procesima na elektrodi.



Slika 22. Efekat brzine skeniranja od 10 do 300 mV/s na odgovor CV signala 0.12 mM CC na Co-ferit/CPE; kriva je grafik zavisnosti pika struje od kvadratnog korena brzine skeniranja

Elektrohemijsko ponašanje hidrohina (HQ) u prisustvu katehola (CC)

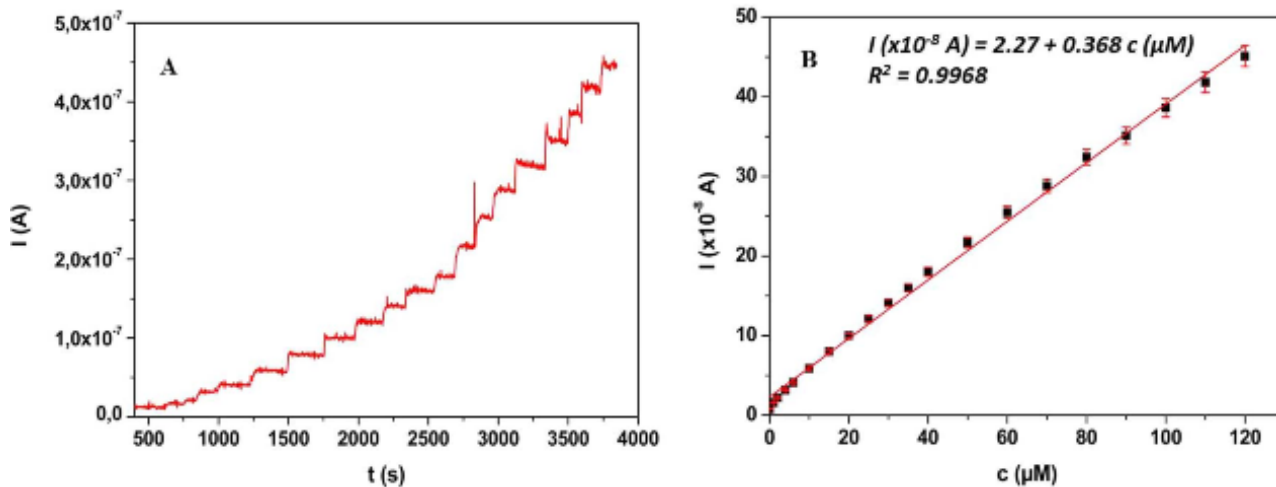
Radeno je CV ispitivanje ponašanja CC i HQ na CPE i Co-ferit/CPE pod optimalnim uslovima i rezultati su dati na **slici 23a i b**. Pojedinačna i određivanja CC i HQ u smešu su izvođena pri jednakim koncentracijama od 1.2 mmol. Uočljivo je prisustvo dobro definisanih redoks pikova na različitim potencijalima za CC i HQ kada se testiraju pojedinačno. Dva redoks pika koja odgovaraju CC i HQ kada se radi o smeši ovih izomera, su lepo vidljiva na Co-ferit/CPE za razliku od CPE. Prisustvo Co-ferita pojačava pikove struja za oko 40% i razdvajanje maksimuma pikova za dvostruku vrednost. Razlika u elektrohemijskim signalima Co-ferit/CPE omogućava uspešno istovremeno određivanje CC i HQ.



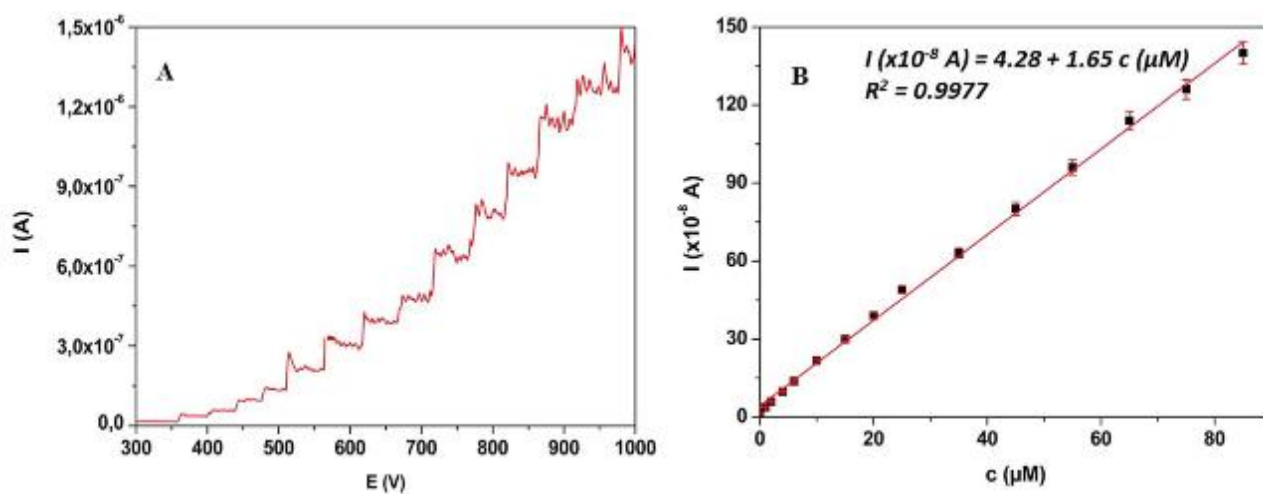
Slika 23. a) ciklični voltamogrami za pojedinačne 0,12mM CC i HQ i zajedno u smeši na nemodifikovanoj CPE, u BRBS na pH 2, pri brzini skeniranja od 0,1V/s; b) ciklični voltamogrami za pojedinačne 0,12mM CC i HQ i zajedno u smeši na Co-ferit/CPE, u BRBS na pH 2, pri brzini skeniranja od 0,1V/s

Analičke performanse

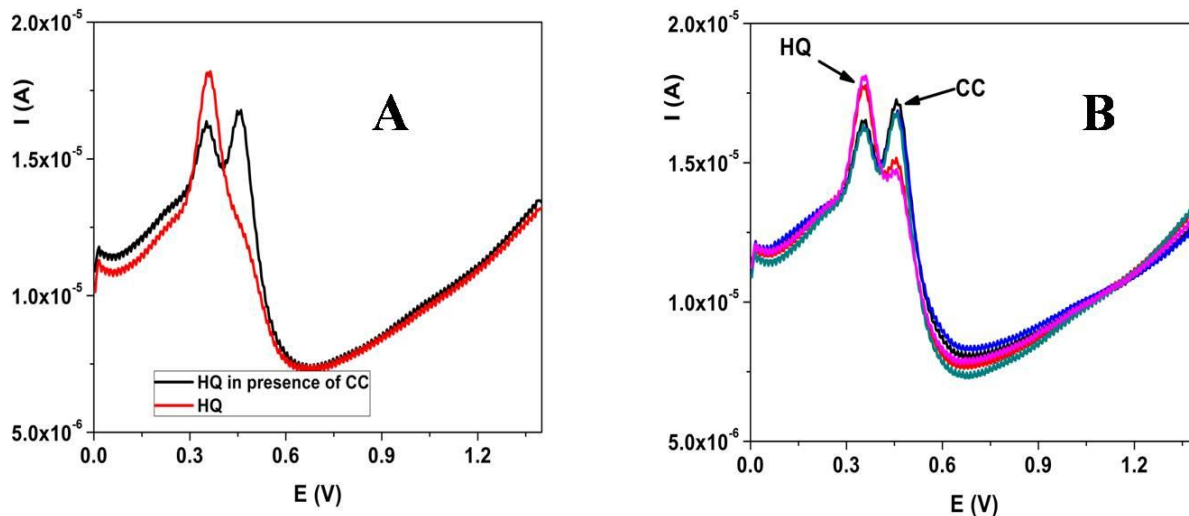
Za kvantifikaciju oba jedinjenja su korišćena amperometrijska merenja. Kalibracione krive su konstruisane crtanjem zavisnosti oksidacionog pika struje od koncentracije analita. Merenja su rađena pod prethodno utvrđenim optimizovanim eksperimentalnim uslovima i radnim potencijalima za oba analita. Radni amperometrijski potencijal za kvantifikaciju hidrohinona je izabran kao vrednost od +0,4 V, s obzirom da tada nema oksidacije katehola. **Slike 24a i b** prikazuju amperogram dobijen za razne koncentracije HQ i odgovarajuće kalibracione krive. Pronađeno je da kalibracione krive imaju linearnost u opsegu od 1 do 120 μM sa odgovarajućom regresionom jednačinom $I(\cdot 10^{-8}\text{A}) = 2,27 + 0,368c (\mu\text{M})$ i korelacionim koeficijentom $R^2 = 0,9968$. Granica detekcije je izračunata kao vrednost od 0,3 μM . **Slika 25a i b** pokazuje amperogram i odgovarajuće kalibracione krive dobijene za koncentracije katehola u granicama od 1 do 85 μM na radnom potencijalu od +0,55 V. Ista kalibraciona kriva se dobija i za HQ pod istim uslovima i za HQ i CC istovremeno. S namerom da se dalje potvrdi primenljivost predloženog senzora za istovremeno određivanje CC i HQ, rađena su DPV merenja (**slika 26**). Rezultati potvrđuju pretpostavku da se dobijeni senzor može uspešno koristiti za istovremeno određivanje ispitivanih analita. Odgovarajuća regresiona jednačina iz datih merenja može se prikazati kao $I(\cdot 10^{-8}\text{A}) = 4,28 + 1,65c (\mu\text{M})$ sa regresionim koeficijentom $R^2 = 0,9977$ i granicom detekcije 0,15 μM . Primećuje se da na radnom potencijalu od +0,55 V oba analita mogu biti određena u ovom linearnom opsegu. Ponovljivost na 10 merenja koncentracije CC i HQ pri koncentraciji 2 μM je izračunata 1,9% i 2,2% respektivno. Za svakodnevna merenja, rađeno je ispitivanje ponovljivosti elektrodnog odgovora za rok od 5 dana za istu koncentraciju analita. Dobijene RSD vrednosti od 2,7% i 2,9% sugerišu da je stabilnost senzora zadovoljavajuća. Takođe je ispitivana ponovljivost načina pripremanja elektrode pri istim koncentracijama analita sa pet različitih elektroda tokom pet dana. Rezultati od 3,0% i 2,8% potvrđuju velik nivo ponovljivosti date procedure. Procenjena vrednost granice detekcije i širine linearnog opsega koncentracije su jednaki i bolji od onih koji su dati u skorije vreme u literaturi^{75,76,77,78,79} ali naš metod je jednostavniji što se tiče pripremanja elektrode i rukovanja.



Slika 24. a) amperogram dobijen za HQ na Co-ferit/CPE u opsezima od 1 do 120 μM na radnom potencijalu od +0,40 V pod optimizovanim uslovima. b) odgovarajuća kalibracija izvedena iz dobijenih merenja



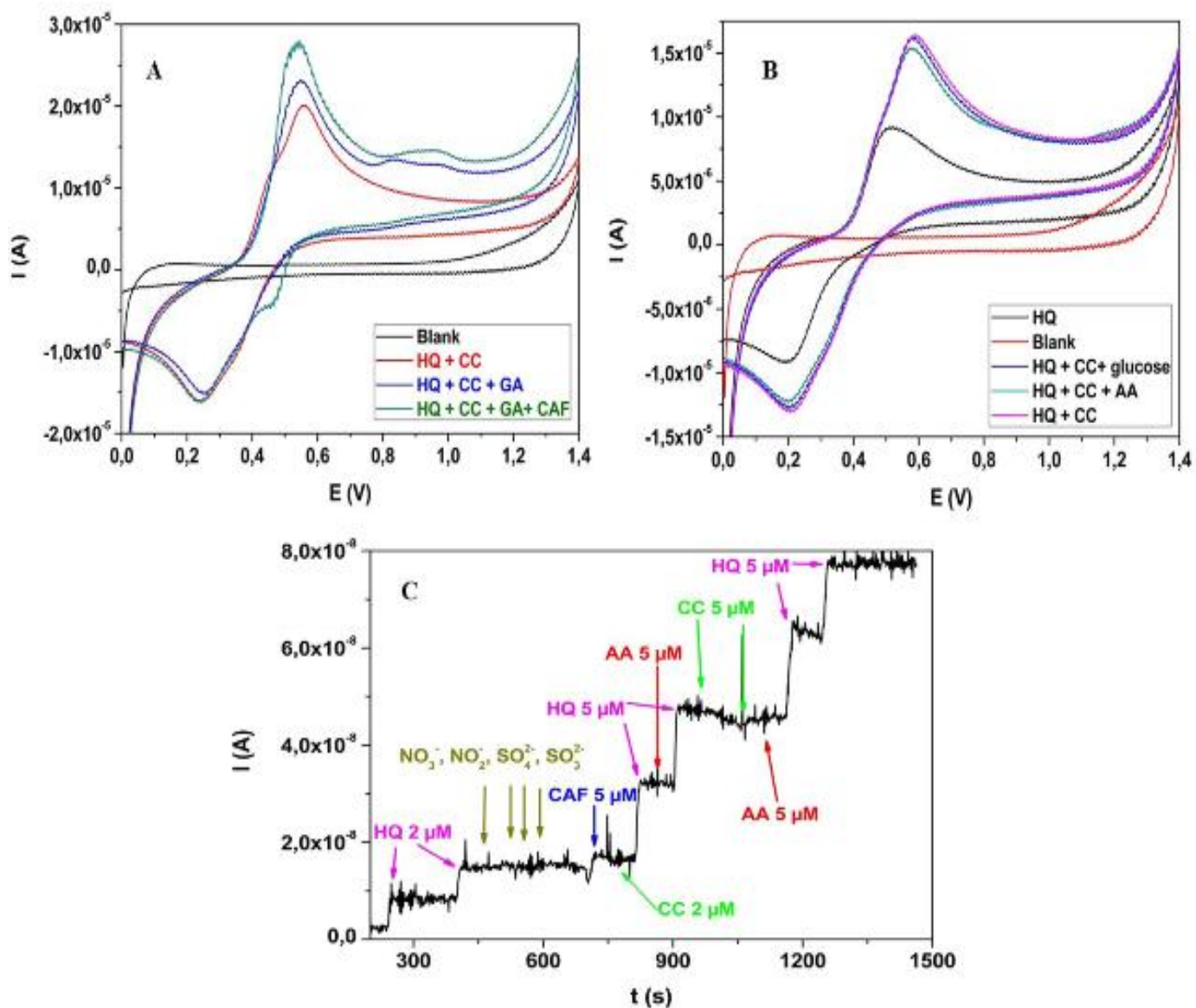
Slika 25. a) amperogram dobijen za CC na Co-ferit/CPE u opsegu 1 do 85 μM na radnom potencijalu od +0,55 V pri optimizovanim uslovima. b) odgovarajuća kalibracija krive izvedena iz dobijenih merenja



Slika 26. DPV voltamogrami dobijeni istovremenim određivanjem CC i HQ na Co-ferit/CPE; pomoćni elektrolit je BRBS pH = 2

Studije smetnji

Za metodu koja određuje količinu strukturno sličnih vrsta je najveća prednost ona koja se tiče njene selektivnosti. Elektrohemijsko ponašanje CC i HQ su ispitivani u prisustvu, kao i bez prisustva smetajućih vrsta, metodom ciklične voltametrije i amperometrije. Moguće ometajuće vrste koje su ispitivane su galna kiselina (GA), kofeinska kiselina (CAF), askorbinska kiselina (AskA) i glukoza s obzirom da se one mogu naći u uzorcima prirodnih sokova, čajeva i sl. Za ispitivanje CC i HQ u uzorcima vode su ometajuće supstance bile fenol, neki metalni joni i pojedini anjoni. Iz CV merenja (**slika 27a i b**) se vidi da prisustvo GA, AskA i glukoze ne utiče na oksidaciju CC i HQ. Oksidacija ovih jedinjenja se ne dešava na radnom potencijalu koji je odabran za određivanje CC i HQ. Ali CAF daje oksidacioni pik na sličnom potencijalu kao i CC i HQ, pa prouzrokuje blago povećanje struje. Ispitivanje uticaja fenola i anjona nisu pokazala da oni utiču na ometanje određivanja CC i HQ pod opisanim uslovima. Od jona metala su ispitivani bitniji joni koji mogu biti prisutni u ralnom uzorku (Cu, Pb, Cd, Fe, Mn, Ca, Mg, Na i K) i nađeno je da oni takođe nisu smetnje zbog svoje elektroaktivnosti u nižem opsegu potencijala - što je u skladu sa prethodno objavljenim podacima u literaturi^{80,81}. Dobijeni zaključci su provereni i amperometrijski. Za istovremeno određivanje strukturno sličnih jedinjenja, bitno je proveriti i određivanje HQ bez prisustva CC. (**slika 27c**) prikazuje amperogram dobijen pri određivanju HQ na radnom potencijalu od +0,4 V sa povremenim dodavanjem različitih količina CC i prethodno testiranih jedinjenja. Dobijeni rezultati se lepo slažu sa CV merenjima. Vidi se da dodatak različite količine CC i ostalih testiranih jedinjenja (osim CAF) ne daje pojačanje struje. U slučaju CAF je elektroodgovor bio u skladu sa CV merenjima. Iz svega ovog se može zaključiti da propisani metod modifikacije elektrode nudi zadovoljavajuću selektivnost pri isovremenom određivanju CC i HQ na dva različita potencijala, pogotovo u uzorcima prirodne i pijaće vode.



Slika 27. a) ciklični voltamogrami dobijeni za 0,12 mM HQ i CC u prisustvu i odsustvu istih koncentracija galne kiseline (GA) i kofeinske kiseline (CAF); brzina skeniranja od 0,1 V/s, BRBS na pH = 2, na Co-ferit/CPE; b) ciklični voltamogrami 0,12mM HQ i CC u prisustvu i odsustvu istih koncentracija glukoze i askorbinske kiseline (AskA); brzina skeniranja od 0,1 V/s, BRBS na pH = 2, na Co-ferit/CPE; c) amperogram dobijen za kvantifikaciju HQ na potencijalu od +0,40 V koristeći Co-ferit/CPE sa povremenim dodavanjem ometajućeg agensa

Praktična primena

Praktična primena predloženih analitičkih procedura je predložena za istovremeno određivanje CC i HQ u dva različita uzorka česemske vode. Uzorcima je namerno dodata tačno određena količina CC i HQ (opisano u eksperimentalnom delu) i rezultati eksperimenata su dati u (**tabeli 3**). Iz procenjenih rezultata se može zaključiti da predložena procedura može uspešno da se koristi za određivanje CC i HQ zajedno ili pojedinačno i da može biti zamena skupim i dugotrajnim metodama odvajanja.

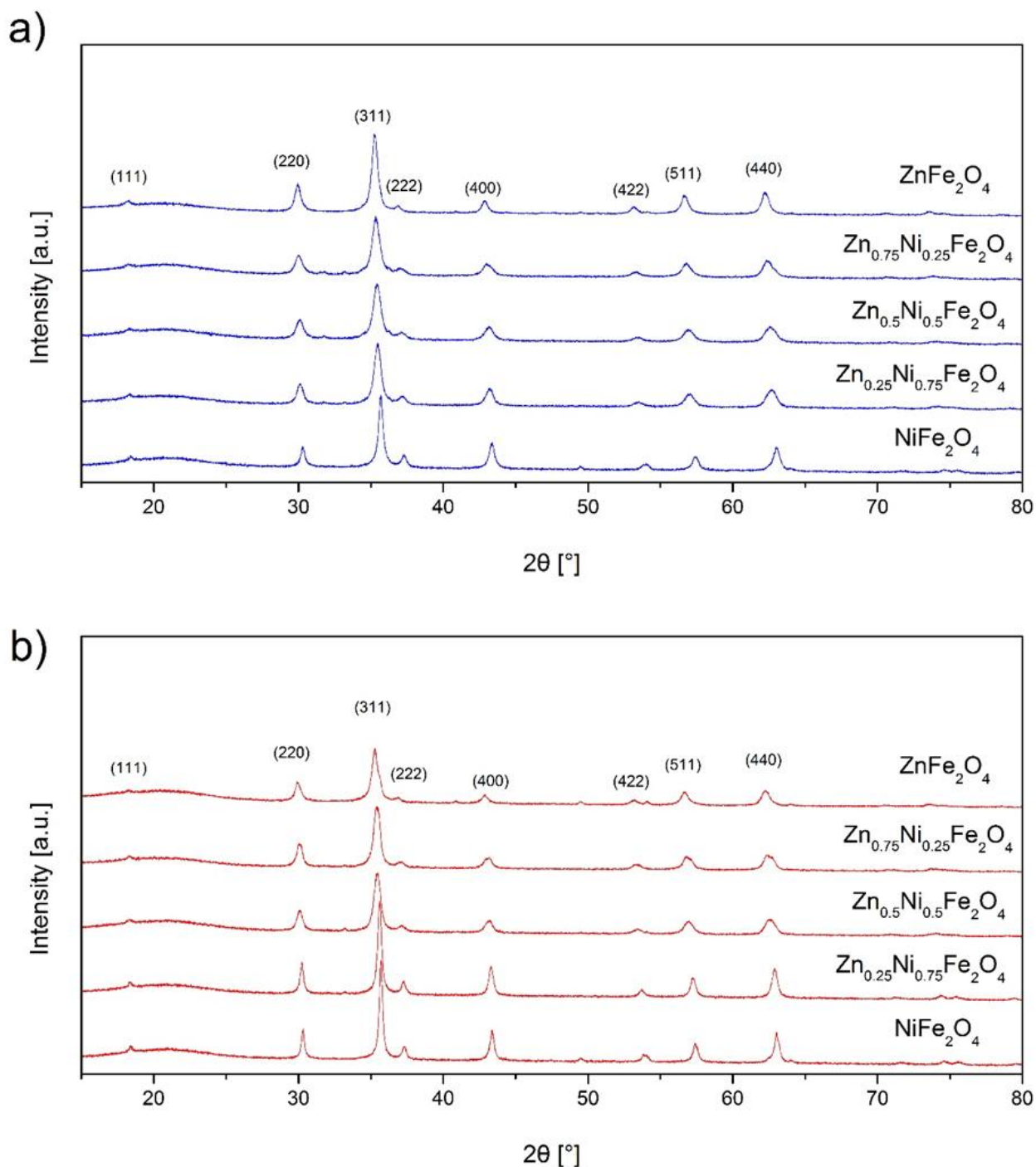
Tabela 3. Rezultati dobijeni za određivanje HQ i CC u uzorcima vode¹⁸

uzorak	dodato HQ (μM)	dodato CC (μM)	nađeno HQ/CC (μM)	dodato HQ (μM)	dodato CC (μM)	nađeno HQ/CC (μM)	oporavljeno (%)
1	2,0	4,0	2,04/4,02	2,0	2,0	4,03/6,03	101/101
2	2,0	4,0	2,06/4,02	2,0	2,0	4,05/6,07	101/101

Elektrode dopovane kobalt-feritom pokazuju visokoosetljive performanse prilikom istovremenog određivanja CC i HQ, brz voltametrijski odgovor i dobru selektivnost. Dokazano je da elektrokatalitička aktivnost ovakvih materijala jako zavisi od nivoa supstituisanosti kobalta u feritnim nanočesticama. Senzor je takođe primenjen za određivanje CC i HQ u pijaćoj vodi sa zadovoljavajućim rezultatima.

5.2 Studija morfoloških i strukturnih osobina Ni-ferita, Zn-ferita i Ni-Zn-ferita funkcionalizovanih skrobom

Dobijeni XRPD rezultati su analizirani Rietveld-ovom metodom kako bi se dublje sagledali strukturni i mikrostrukturni parametri. XRD spektri praha za sintetisane ferite, kao i za nanočestice obložene skrobom su prikazani na **slici 28**. Obe grupe uzoraka pokazuju karakteristične pikove za spinelnu strukturu. d-linije intenziteta difrakcionih maksimuma se poklapaju sa literaturnim podacima za ZnFe_2O_4 (ICDD PDF 22-1012) i NiFe_2O_4 (10-0325). Difrakcione slike X-zraka pokazuju široke pikove koji su karakteristični za ultrafinu prirodu i sitne kristalite čestica. Važno je istaći da nisu zapažene druge faze. Najintenzivniji difrakcioni pik, karakterističan za spinelnu feritnu strukturu [(111), (220), (311), (400), (511), (440)] se vidi na **slici 28**.



Slika 28. XRPD slike sintetisanih a) neobloženih i b) skrobom-obloženih Zn-ferita, Ni-ferita i mešovutih Zn-Ni-ferita

Parametri rešetke su izračunati za svaku strukturu odgovarajućeg sastava i prikazani u **tabeli 4**. Prema rezultatima se vidi da parametri rešetke rastu sa porastom sadržaja Zn^{2+} . Parametri rešetke ovih nanočestica zavise od prečnika Zn^{2+} (0,82Å) i Ni^{2+} (0,78Å) jona. Povećanje parametra rešetke sa smanjenjem količine Ni^{2+} se dešava usled izmene manjeg jona Ni^{2+} većim jonom Zn^{2+} ^{82,83}.

Tabela 4. Podaci dobijeni pomoću XRPD analize. Parametri ćelije, zapremina i mikrostrukturni parametri ispitivanih ferita¹⁹

Ferit	a (Å)	V (Å ³)	Veličina kristalita (Å)	Istezanje rešetke (%)
ZnFe ₂ O ₄	8,4390(4)	601,00(5)	141(2)	0,210(6)
ZnFe ₂ O ₄ *	8,4371(5)	600,60(6)	202(2)	0,251(8)
Zn _{0.75} Ni _{0.25} Fe ₂ O ₄	8,4140(6)	595,68(8)	173(2)	0,366(8)
Zn _{0.75} Ni _{0.25} Fe ₂ O ₄ *	8,4138(6)	595,62(7)	295(5)	0,469(5)
Zn _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄	8,3959(6)	591,84(8)	180(2)	0,426(8)
Zn _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄ *	8,3989(6)	592,47(7)	249(3)	0,423(6)
Zn _{0.25} Ni _{0.75} Fe ₂ O ₄	8,3894(6)	590,46(7)	206(2)	0,400(7)
Zn _{0.25} Ni _{0.75} Fe ₂ O ₄ *	8,3580(3)	583,85(4)	313(3)	0,137(6)
NiFe ₂ O ₄	8,3412(4)	580,35(5)	224(2)	0,134(10)
NiFe ₂ O ₄ *	8,3404(3)	580,18(4)	341(4)	0,109(7)

*skrobom obloženi uzorci

Vrednosti prosečne veličine kristalita i mikronapona dobijene Rietveld-ovom metodom su prikazani u **tabeli 4**, dok su zauzetosti katjonima prikazane u **tabeli 5**. Uočljivo je da veličina kristalita raste sa porastom koncentracije Ni²⁺ jona. Oblaganje skrobom povećava veličinu kristalita, podržavajući činjenicu da su nanočestice funkcionalizovane. S druge strane, mikronapregnutost je povećana i u obloženim i neobloženim uzorcima, sve do sastava Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄. Sa daljim porastom količine Ni²⁺ u strukturi, mikronapregnutost opada. Ovo može biti objašnjeno promenom strukture iz normalnog (ZnFe₂O₄) u inverzni spinel (NiFe₂O₄). Raspodela dvovalentnih metalnih jona na specifičnim tetraedarskim i oktaedarskim mestima, prikazana u **tabeli 5**, je odgovorna za opuštanje napregnutosti strukture.

Tabela 5. Okupacije i distribucija katjona u tetraedarskim (8a) i oktaedarskim (16d) pozicijama kristalne strukture ispitivanih ferita¹⁹

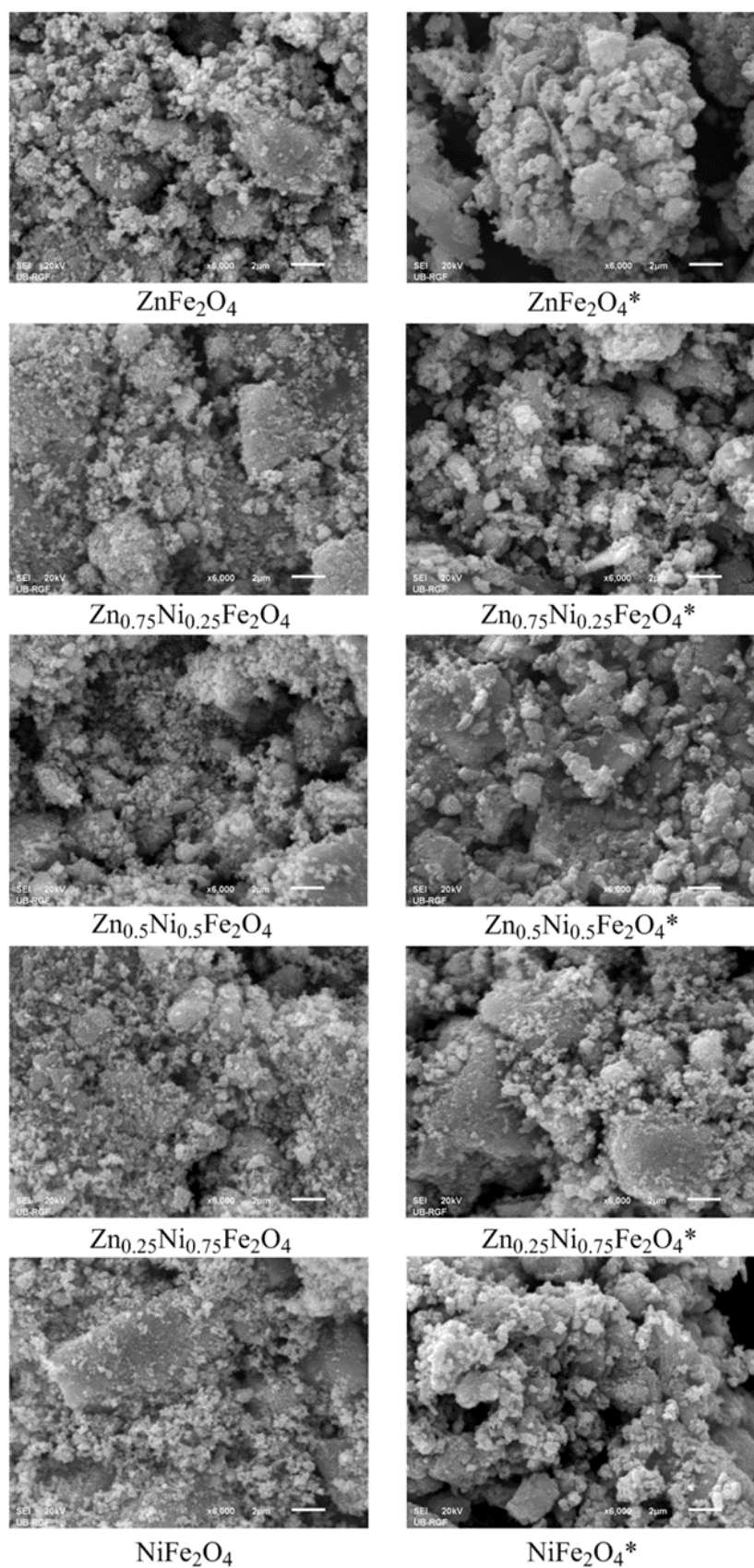
	$N(\text{Zn})_{8a}$	$N(\text{Ni})_{8a}$	$N(\text{Fe})_{8a}$	$N(\text{Zn})_{16d}$	$N(\text{Ni})_{16d}$	$N(\text{Fe})_{16d}$
ZnFe ₂ O ₄	0,2455(7)	0,0000(7)	0,0045(7)	0,0045(7)	0,0000(7)	0,4955(7)
ZnFe ₂ O ₄ *	0,2475(6)	0,0000(6)	0,0037(6)	0,0045(6)	0,0000(6)	0,4932(6)
Zn _{0.75} Ni _{0.25} Fe ₂ O ₄	0,1831(6)	0,0066(6)	0,0603(6)	0,0085(6)	0,0618(6)	0,4297(6)
Zn _{0.75} Ni _{0.25} Fe ₂ O ₄ *	0,1823(7)	0,0059(7)	0,0598(7)	0,0080(7)	0,0623(7)	0,4289(7)
Zn _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄	0,1201(7)	0,0185(7)	0,1115(7)	0,0050(7)	0,1132(7)	0,3859(7)
Zn _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄ *	0,1193(6)	0,0179(6)	0,1133(6)	0,0063(6)	0,1107(6)	0,3863(6)
Zn _{0.25} Ni _{0.75} Fe ₂ O ₄	0,0598(7)	0,0047(7)	0,1913(7)	0,0021(7)	0,1903(7)	0,3087(7)
Zn _{0.25} Ni _{0.75} Fe ₂ O ₄ *	0,0601(6)	0,0044(6)	0,1901(6)	0,0017(6)	0,1899(6)	0,3069(6)
NiFe ₂ O ₄	0,0000(5)	0,0000(5)	0,2498(5)	0,0000(5)	0,2498(5)	0,2502(5)
NiFe ₂ O ₄ *	0,0000(5)	0,0000(5)	0,2504(5)	0,0000(5)	0,2498(5)	0,2496(5)

Strukturni sastav ispitivanih ferita je proračunat iz rezultata **tabele 5** i prikazan je u **tabeli 6**, što potvrđuje slaganja dobijenih i predviđenih vrednosti stehiometrijskih odnosa.

Tabela 6. Hemijski sastav sintetisanih ferita izveden na osnovu Rietveld-ove i EDS analize¹⁹.

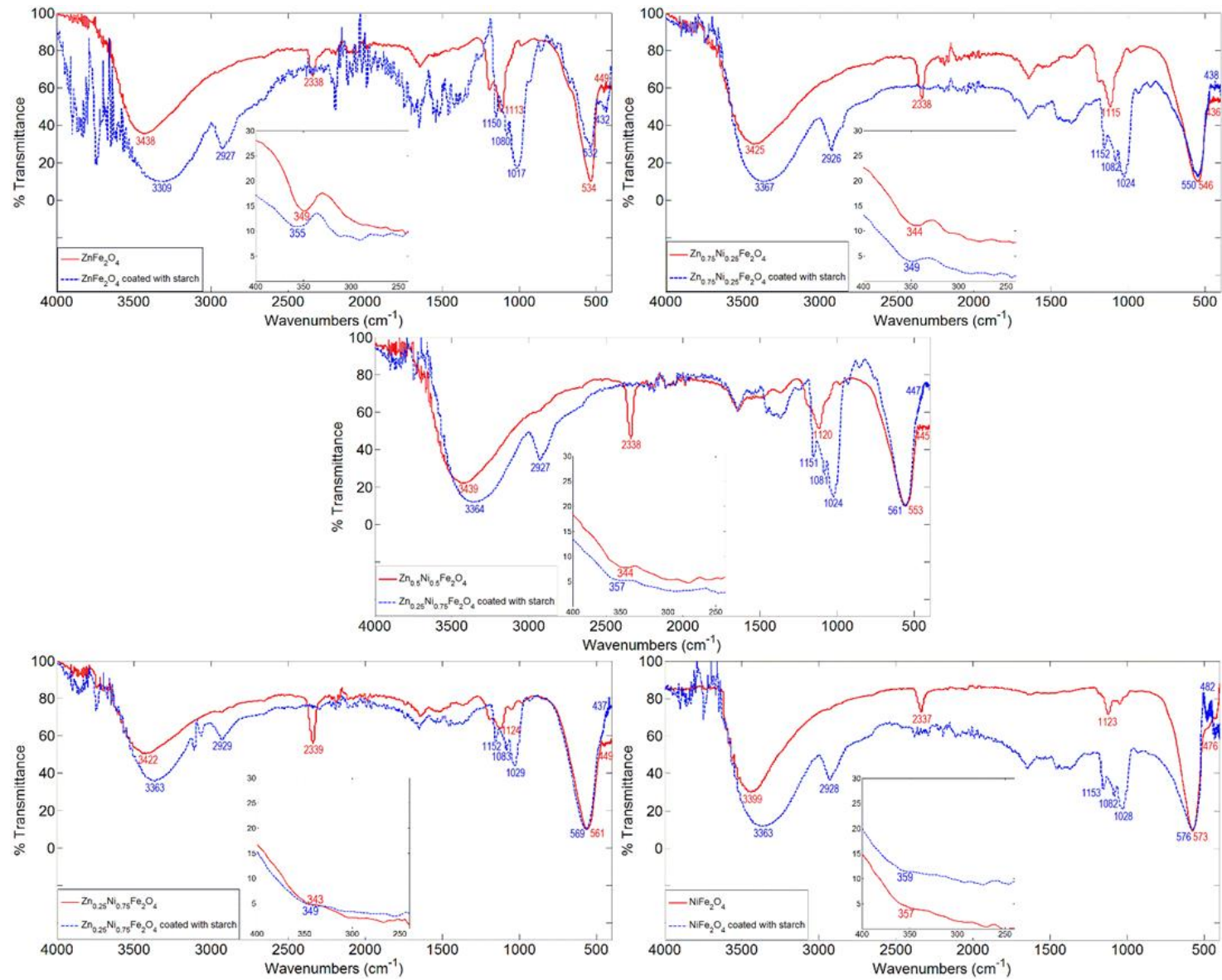
	Rietveld metod			EDS analiza		
	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Fe ³⁺
ZnFe ₂ O ₄	1,01	0,00	1,99	1,01	0,00	1,99
ZnFe ₂ O ₄ *	1,00	0,00	2,00	0,97	0,02	2,01
Zn _{0.75} Ni _{0.25} Fe ₂ O ₄	0,76	0,27	1,95	0,76	0,26	2,01
Zn _{0.75} Ni _{0.25} Fe ₂ O ₄ *	0,77	0,27	1,96	0,74	0,25	1,98
Zn _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄	0,50	0,51	2,00	0,48	0,54	1,99
Zn _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄ *	0,50	0,53	1,99	0,50	0,46	2,04
Zn _{0.25} Ni _{0.75} Fe ₂ O ₄	0,25	0,78	1,99	0,22	0,79	2,01
Zn _{0.25} Ni _{0.75} Fe ₂ O ₄ *	0,25	0,78	2,00	0,23	0,77	2,02
NiFe ₂ O ₄	0,00	1,00	2,00	0,00	0,98	2,02
NiFe ₂ O ₄ *	0,00	1,00	2,00	0,02	0,99	1,99

EDS (**tabela 6**) i SEM (**tabela 5**) analize su izvođene kako bi se videla morfologija i priroda hemijskog sastava dobijenih nanočestica. Rezultati EDS analize su u savršenom poklapanju sa hemijskim sastavom dobijenim iz XRPD. Blaga neslaganja kod EDS se mogu pripisati samoj pripremi uzorka. Neslaganja u hemijskom sastavu dobijena EDS analizom su veća ukoliko uzorak nije idealno ravan, što je bio slučaj sa obloženim prahovima. Iz dobijenih SEM rezultata (**slika 29**), vidi se da su čestice blago aglomerisale zbog njihove ferimagnetne prirode. Moguće je pratiti doslednost sastava čestica za sve uzorke.



Slika 29. SEM analiza sintetisanih ferita, *uzorci obloženi skrobom

Prema razmatranju teorije grupe, postoje 42 vibraciona obrasca koja se odnose na spinelnu strukturu: $A_{1g}(\text{R}) + E_g(\text{R}) + T_{1g}(\text{in}) + 3T_{2g}(\text{R}) + 2A_{2u}(\text{in}) + 2E_u(\text{in}) + 4T_{1u}(\text{IR}) + 2T_{2u}(\text{in})$, gde R i IR respektivno predstavljaju Raman i infracrveni aktivni mod, dok "in" predstavlja neaktivne modove. Stoga postoje četiri unutrašnje IR aktivne trake koje se mogu naći u sledećim spektralnim oblastima: ν_1 (630-650 cm^{-1}), ν_2 (525-390 cm^{-1}), ν_3 (380-335 cm^{-1}), ν_4 (300-200 cm^{-1})^{84,85}. Traka ν_1 se odnosi na vibracije unutrašnjeg istežanja metala na tetraedarskim položajima ($M_{\text{tetra-O}}$), dok je ν_2 traka dodeljena oktaedarskim istežućim vibracijama ($M_{\text{okta-O}}$). Ostale dve trake se mogu naći u dalekoj infracrvenoj oblasti i dodeljene su kompleksnim vibracijama uključujući i oktaedarska i tetraedarska mesta. Jaka traka se nalazi na položaju 534 cm^{-1} za normalnu spinelnu strukturu ZnFe_2O_4 , dok za inverzni spinel NiFe_2O_4 , ova traka leži na 569 cm^{-1} (**slika 30**). Rastući smer vibracionih energija se uočava sa povećanjem broja Ni^{2+} jona u strukturi (**slika 30**). Položaji i intenziteti traka zavise jako od načina pripreme uzorka. Traka slabijeg intenziteta koja potiče od $M_{\text{okta-O}}$ vibracija se može naći na 450 cm^{-1} za sve ispitivane vrste (**slika 30**). Traka ν_3 se nalazi blizu 350 cm^{-1} u svim slučajevima, dok je ν_4 prisutna na talasnom broju nižem od 270 cm^{-1} , često teška da se snimi da bude uočljiva u spektru.



Slika 30. IC spektri sintetisanih ferita

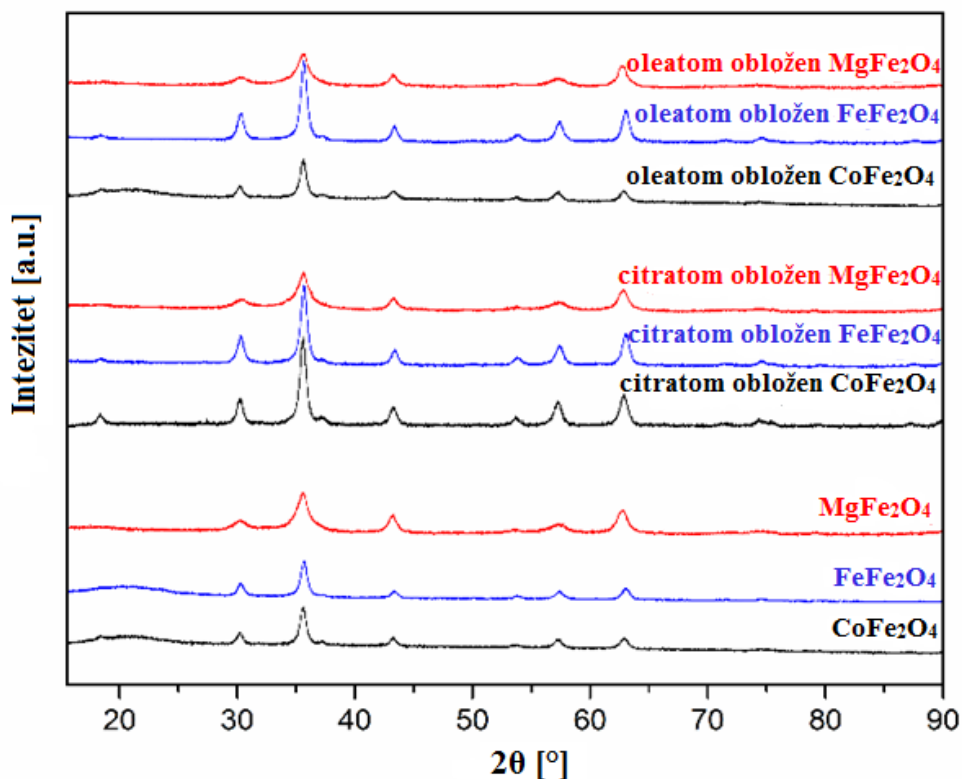
U oba spektra, čist skrob^{73,86}, i prethodno proučavani obloženi uzorci⁸⁷, širok pik na oko 3400 cm⁻¹ predstavlja simetrične vibracije -O-H grupa (**slika 30**). Trake na oko 1100 cm⁻¹ se mogu pripisati O-H savijajućim vibracijama. Spektar obloženih čestica pokazuje da se ovaj pik cepa na tri bliske trake (**slika 30**). Traka na 1650 cm⁻¹ u spektru neobloženih ferita se može pripisati savijajućim vibracijama vode. Na gotovo sličnoj vrednosti, u spektru skrobom obloženih uzoraka, -CH komponente skroba i rotacione vibracije gasovite vode su superimponirane. Dodatna traka na 2900 cm⁻¹, predstavlja C-H istezanja, koja se pojavljuju u spektrima uzoraka obloženih skrobom. Savijanja u ravni -CH i -CH₂ grupa čistog skroba i skrobom obloženih čestica se mogu naći na 1375 cm⁻¹ i 1455 cm⁻¹. Stoga je funkcionalizacija skrobom potvrđena infracrvenim spektrom sa Furijeovom transformacijom (FTIR).

Procedura sinteze određuje strukturne i mikrostrukturne karakteristike materijala, kao što su distribucija katjona, veličina čestica, mikrodeformacije i vrste defekata rešetke. Način dobijanja ultrafinih prahova prikazan u ovom radu predstavlja termičku dekompoziciju kompleksa sa acetalacetonom kao ligandom. Većina metala formira komplekse sa β-diketonato ligandima i dobijeni kompleksi imaju relativno niske temperature razlaganja (ispod 500°C), iako reakcije čvrstog stanja zahtevaju uglavnom visoke temperature sinterovanja (1200-1300°C). Uspešno su sintetisani Ni, Zn i mešoviti Ni-Zn feriti i obloženi skrobom zbog njihove potencijalne primene u biomedicinske svrhe.

5.3 Optički dokaz agregacije indukovane magnetnim poljem: Poređenje kobalt-ferita, magnetita i magnezijum-ferita

Rendgenski difraktogrami kobalt-ferita, magnetita i magnezijum-ferita, kao i njihovih analoga obloženih citratom i oleatom, prikazani su na **slici 31**.

Spinelna struktura je uočena kod svih ispitivanih uzoraka. Inteziteti difrakcionih maksimuma i *d*-vrednosti su u skladu sa literaturnim podacima za MgFe₂O₄ (01-1114 ICDD PDF), FeFe₂O₄ (11-0614) i CoFe₂O₄ (66-0244). Širina pikova na difraktogramima ukazuje na malu veličinu kristalita i ultrafinu strukturu. Važno je naglasiti da druge kristalne faze nisu bile prisutne. Na nekim difraktogramima određenih uzoraka prisutni se široki maksimumi u oblasti oko 20°2θ. Razlog za pojavljivanje ovih pikova leži u činjenici da je u nekim slučajevima analizirana mala količina.



Slika 31. Difraktogrami sintetisanih ferita i njihovih funkcionalizovanih analoga

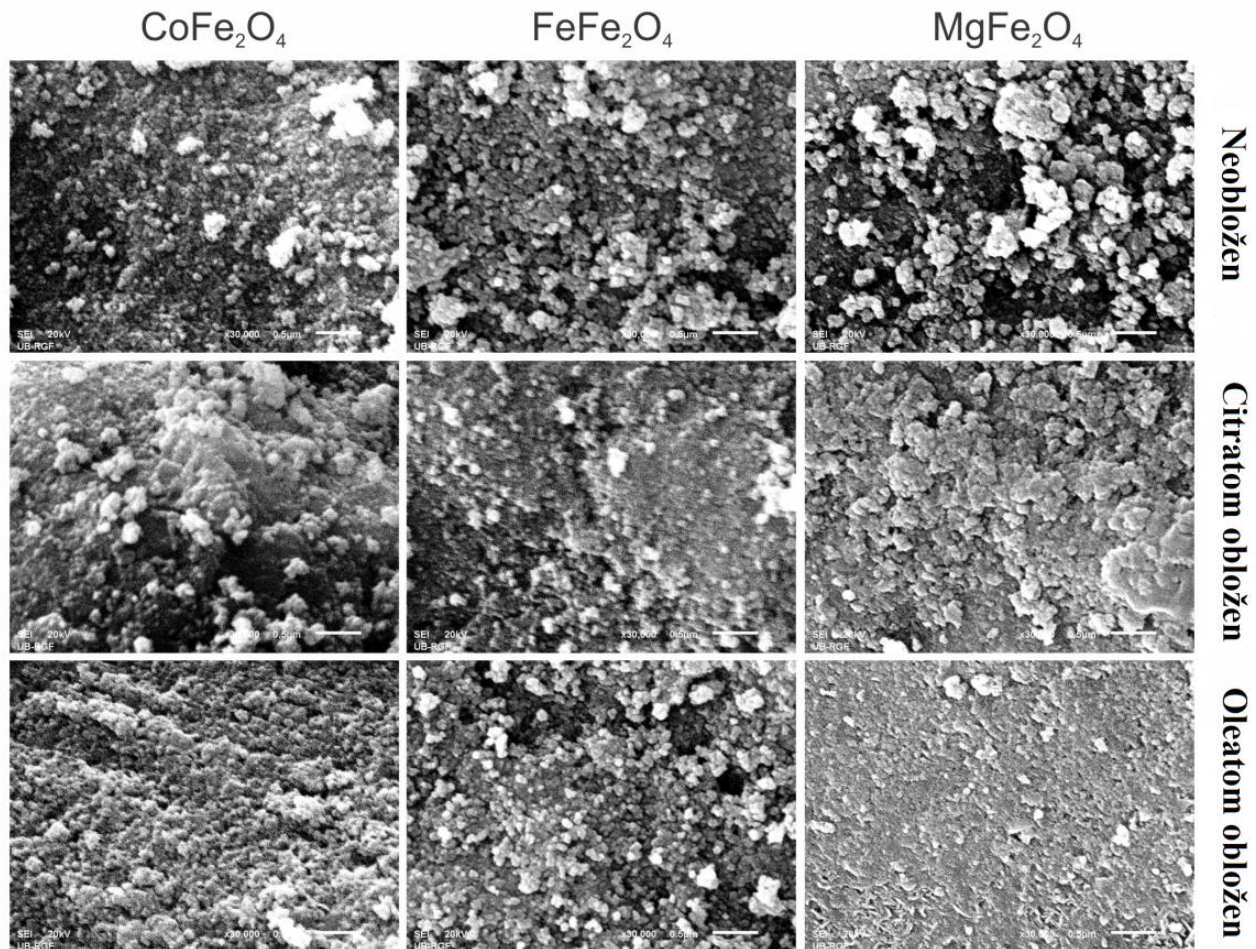
Podaci o parametrima rešetke, zapremini i mikrostrukturnim parametrima dati su u **tabeli 7**. U slučaju funkcionalizovanih uzoraka, nezavisno od izbora obloge, mikrostrukturni parametri blago rastu.

Tabela 7. Parametri rešetke (Å), zapremina (Å³) i mikrostrukturni parametri za kobalt-ferit, magnetit, magnezijum-ferit i njihove obložene analoge

	a (Å)	V (Å ³)	Veličina kristalita (Å)	Mikronaprezanje rešetke (%)
CoFe ₂ O ₄	8,3897(9)	590,5(1)	144(1)	0,26(2)
CoFe ₂ O ₄ *	8,3837(9)	589,3(1)	157(1)	0,29(1)
CoFe ₂ O ₄ **	8,3814(6)	588,8(1)	187(3)	0,33(1)
FeFe ₂ O ₄	8,3990(7)	592,5(1)	148(1)	0,19(1)
FeFe ₂ O ₄ *	8,3985(8)	592,4(1)	152(1)	0,23(1)
FeFe ₂ O ₄ **	8,3983(8)	592,3(1)	154(2)	0,24(1)
MgFe ₂ O ₄	8,3890(9)	590,4(1)	55(3)	0,10(2)
MgFe ₂ O ₄ *	8,3864(8)	589,8(1)	60(4)	0,11(2)
MgFe ₂ O ₄ **	8,3848(9)	589,5(1)	64(5)	0,12(1)

* citratom obložen, ** oleatom obložen

Kako bismo dobili bolji uvid u morfologiju sintetisanih uzoraka, urađena je SEM analiza. Sa priloženih mikrofotografija vidi se da su svi uzorci poseduju visok stepen aglomeracije (**slika 32**).



Slika 32. SEM mikrofotografije ispitivanih uzoraka; Uvećanje 30 000 puta

Kako bismo potvrdili uspešnost funkcionalizacije ispitivanih uzoraka, urađena je IC spektroskopska analiza. Spektri svih ispitivanih ferita dati su na **slici 34**. U svim slučajevima se primećuju trake u regionu ispod 600 cm^{-1} . Intenzivnije trake u regionu $550\text{--}580\text{ cm}^{-1}$ nastaju usled istežanja veze metal-kiseonik pri čemu se metalni jon nalazi na tetraedarskim pozicijama unutar kristalne podjedinice ($M_{\text{tetra}}\text{--O}$). Trake koje su slabijeg inteziteta, a nalaze se u regionu $410\text{--}440\text{ cm}^{-1}$, nastaju usled istežanja metal-kiseonik veza, ali je u ovom slučaju jon metala pozicioniran na oktaedarskim mestima unutar kristalne podjedinice ($M_{\text{octa}}\text{--O}$). Dve trake jakog intenziteta ($\approx 3400\text{ cm}^{-1}$ i $\approx 1640\text{ cm}^{-1}$) javljaju se kod svih nefunkcionalizovanih ferita. Poreklo ovih intenzivnih traka je apsorbovana ili slobodna voda u uzorku.

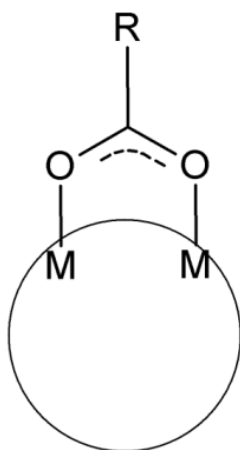
U IC spektrima uzoraka koji su funkcionalizovani citratom, javlja se traka na $\approx 3400\text{ cm}^{-1}$ usled vibracija hidroksilne ($-\text{O}-\text{H}$) grupe, ali može i da potiče od tragova slobodne vode prisutne u uzorku. Simetrične (1400 cm^{-1}) i asimetrične (1600 cm^{-1}) istežuće vibracije koje vode poreklo od karboksilata, dovode do pojave dva pika.

Na IC spektrima uzoraka obloženih oleatom nalaze se dve trake ($\approx 2920\text{ cm}^{-1}$ i $\approx 2850\text{ cm}^{-1}$). Ove dve trake vode poreklo od simetričnih i asimetričnih istežućih vibracija metilenskih grupa u oleatu. Kao i kod ostalih uzoraka, trake na $\approx 3400\text{ cm}^{-1}$ vode poreklo od prisutne slobodne vode. Na spektrima se takođe mogu videti dve trake na $\approx 1400\text{ cm}^{-1}$ (simetrične vibracije) i na $\approx 1580\text{ cm}^{-1}$ (asimetrične vibracije) koje vode poreklo od prisutnog karboksilatnog anjona.

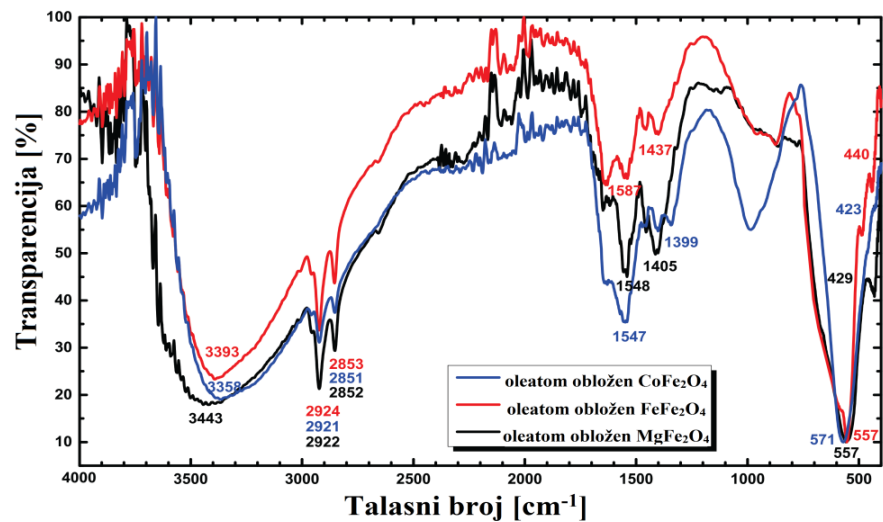
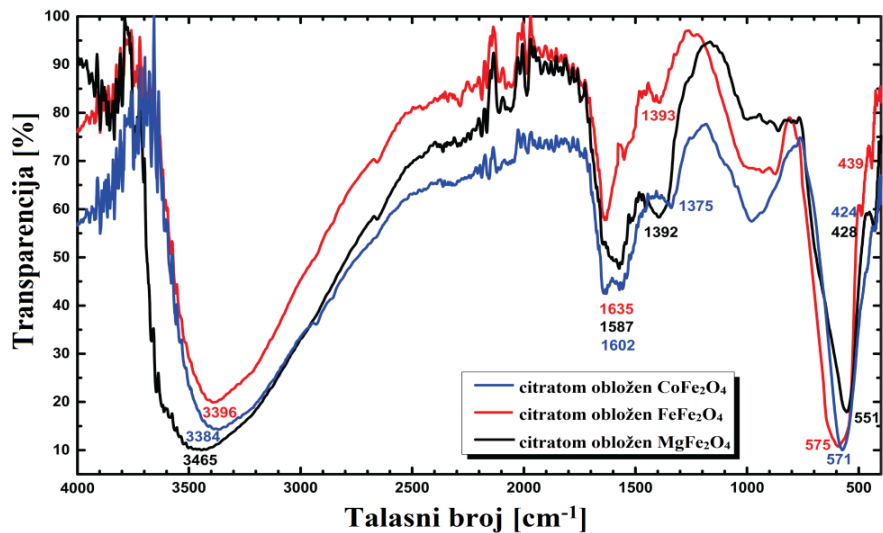
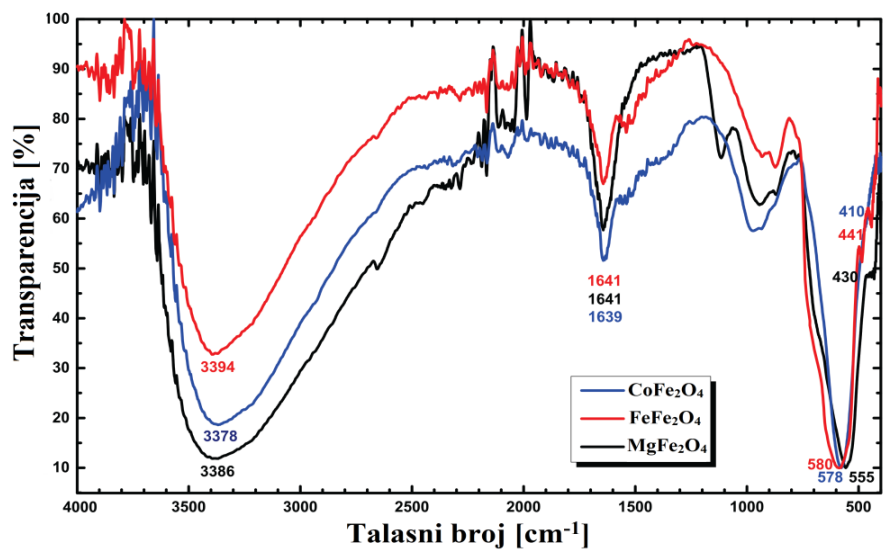
Na osnovu razlika talasnih brojeva traka koje potiču od karboksilata može se pretpostaviti tip interakcije između atoma u feritu i oleata na površinama čestica⁸⁸:

- *Interakcija Tip I*: monodentatni kompleks – jedan jon metala interaguje sa jednim kiseonikom iz karboksilata
- *Interakcija Tip II*: bidentatni kompleks – jedan jon metala je u ovom slučaju vezan za dva kiseonična atoma karboksilatnog anjona
- *Interakcija Tip III*: gradi se kompleks sa mosnim ligandom – dva jona metala su vezana za dva kiseonikova atoma iz jednog karboksilata.

Nastajanje monodentatnog kompleksa možemo povezati sa razlikom talasnih brojeva od 200 cm^{-1} do 320 cm^{-1} . Razlika manja od 110 cm^{-1} ukazuje na postojanje bidentatnog kompleksa, dok kada je vrednost razlike između 140 cm^{-1} i 200 cm^{-1} imamo kompleks sa mosnim ligandom. Kod svih ispitivanih ferita obloženih oleatom, razlika talasnih brojeva je između 110 cm^{-1} i 200 cm^{-1} , što nam ukazuje na interakciju tip 3 (**slika 33**).



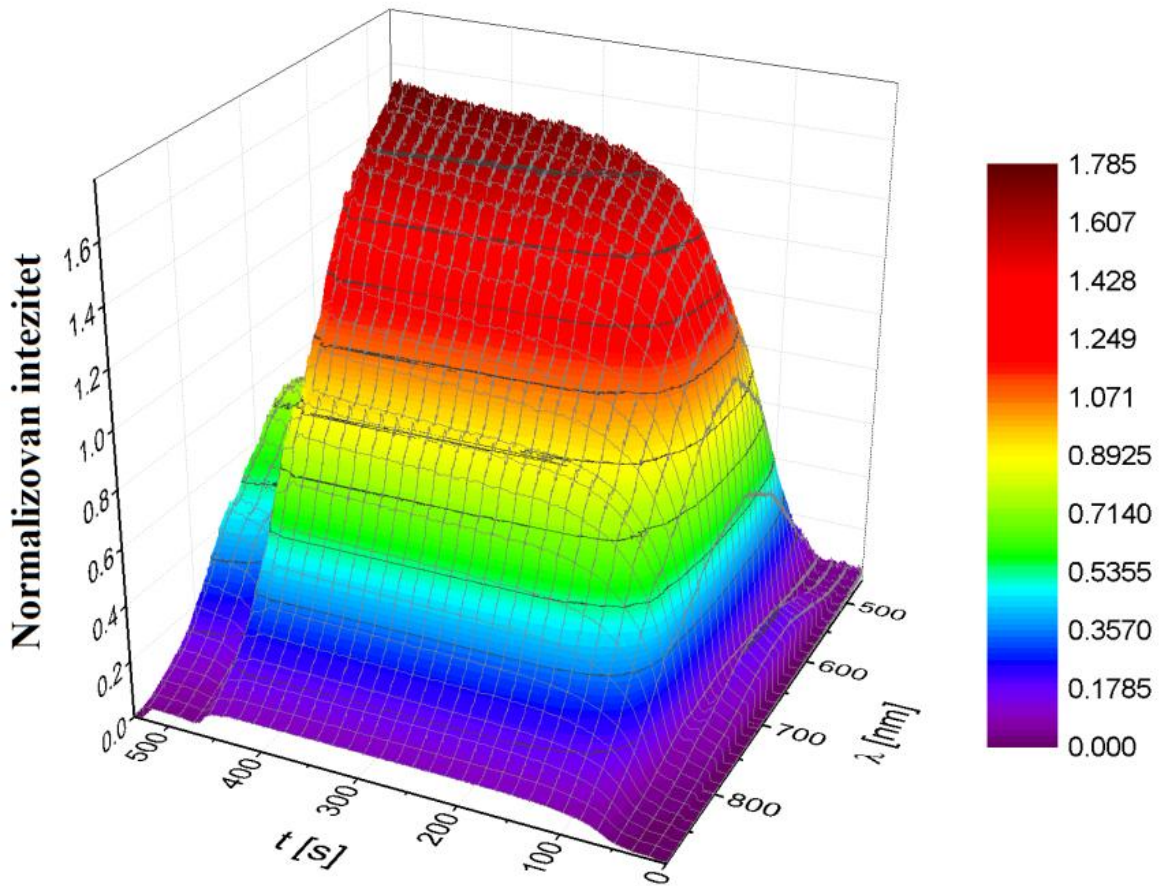
Slika 33. Prikaz interakcije tip 3



Slika 34. IC spektri ispitivanih uzoraka

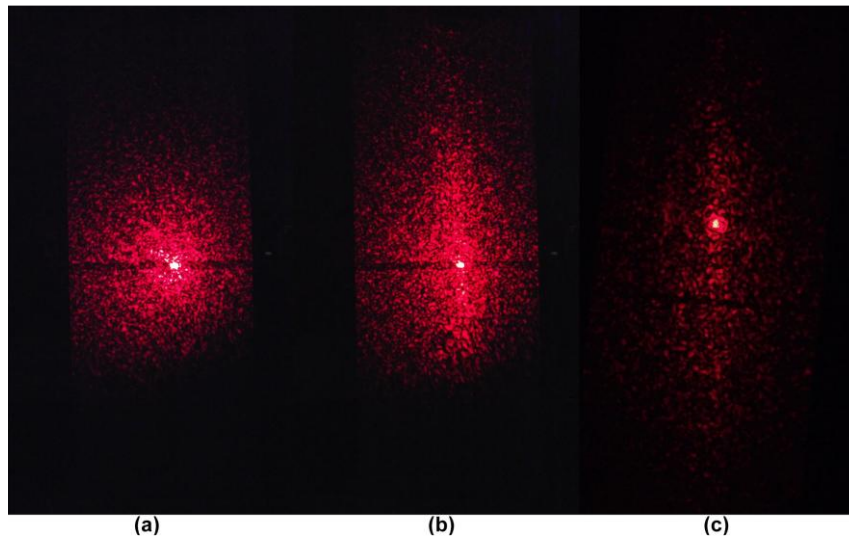
Primećeno je uniformno smanjenje intenziteta upadnog zraka kod svih uzoraka. Usled primene eksternog magnetnog polja, ispitivani ferofluidi postaju selektivni filteri svetlosti određenih talasnih dužina.

Magnetit funkcionalizovan citratom pokazao je najveću osetljivost u oblasti između 650 i 670 nm, pri primeni spoljašnjeg magnetnog polja, **slika 35**.



Slika 35. Normalizovani intenzitet propuštene bele svetlosti kroz uzorak magnetita funkcionalizovanog citratom

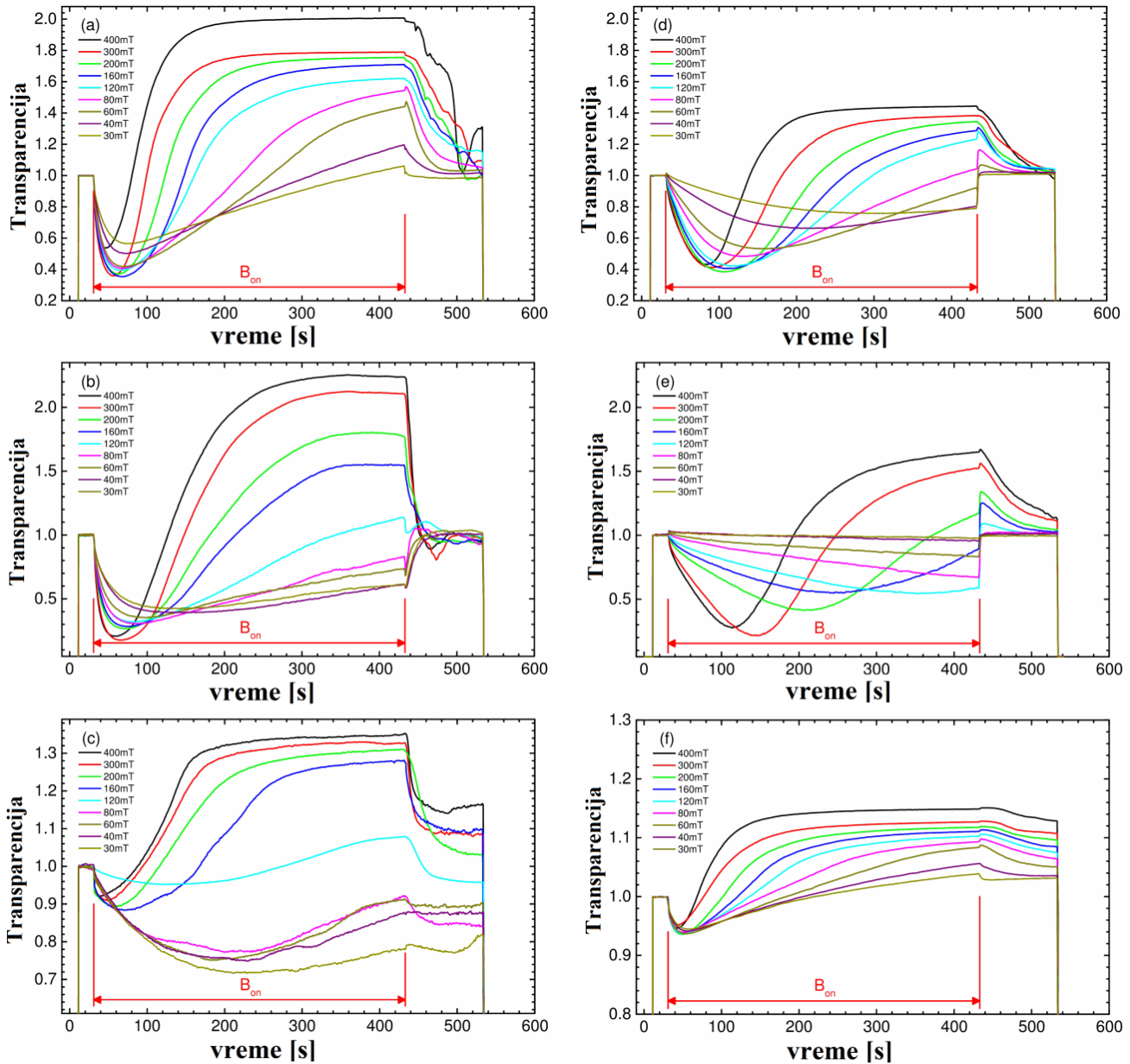
Smanjenje intenziteta transmitancije do određene minimalne vrednosti se javlja po uključenju eksternog magnetnog polja. Nakon ≈ 100 s javlja se porast vrednosti transmitancije i formira se takozvani džep (**slika 37**). Dalje, intezitet transmitancije nastavlja sa povećanjem do saturacione vrednosti. U slučaju različitih uzoraka javljaju se različiti džepovi po obliku i dubini. Njihove karakteristike takođe zavise i od jačine spoljašnjeg magnetnog polja – jače polje, dublji i uži džep i obrnuto. Plići i širi džepovi, nezavisno od primenjenog polja, javljaju se kod svih ispitivanih uzoraka magnezijum-ferita. To je i očekivano s obzirom na njegove magnetne karakteristike. Kod kobalt-ferita i magnetita pri primeni jačih polja brže se uspostavlja saturacija i na **slici 37** kod ovih uzoraka se primećuje strmiji nagib. Usled grupacije nanočestica u magnetne domene pod uticajem eksternog magnetnog polja dolazi do smanjenja intenziteta transmitancije. Nanočestice ferita se orijentišu ka eksternom magnetnom polju, uređuju se magnetni domeni i međusobno privlače usled čega se formiraju lanci^c. Usled daljeg uređivanja magnetnih lanaca formira se kvazi-rešetka koja je sačinjena od magnetnih niti. Uređivanjem čestica, to jest, njihovom aglomeracijom rasipa se svetlost i smanjuje intenzitet transmitancije⁶⁸. Bez prisustva eksternog magnetnog polja, magnetne čestice haotično su raspoređene, pa je ukupan intenzitet propuštene svetlosti koncentrisan u jednoj tački (**slika 36a**). Kada se eksterno magnetno polje uključi, a magnetne čestice grupišu u lance, javlja se linijsko rasipanje propuštene svetlosti, **slika 36b**, što posledično vodi ka smanjenju transmitancije. Dalje privlačne lateralne interakcije lanaca uzrokuju još veće svetlosno rasipanje (**slika 36c**). Kada aglomerati postignu određenu kritičnu veličinu javlja se minimum, a zatim nagli porast intenziteta transmitancije usled taloženja aglomerata pod uticajem gravitacionog polja. Po isključenju eksternog polja intenzitet transmitancije naglo opada.



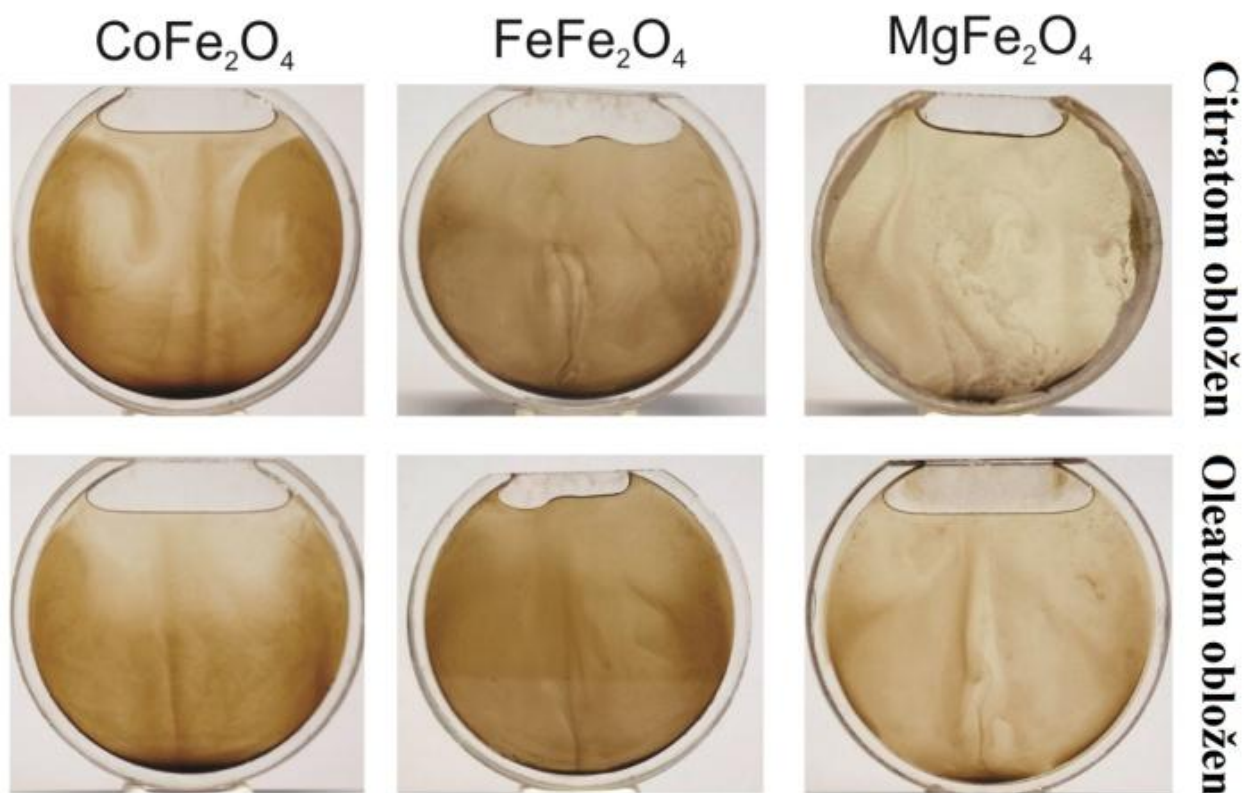
Slika 36. Rasipanje transmitovane svetlosti a) haotično raspoređene čestice bez prisustva polja, b) čestice uređene u lance u prisustvu polja, c) dalje uređivanje lanaca⁶⁸

^cU zavisnosti od fizičko-hemijskih karakteristika ispitivanog uzorka javljaju se linearni ili sferni aglomerati.

U regionu džepa dolazi do pojave taloga, **slika 37**. Na **slici 38** prikazani su talozi ispitivanih ferofluida nastali izlaganjem uzoraka eksternom polju jačine od 300 mT. Količina nastalog taloga je najveća u slučaju kobalt-ferita, a najmanja u slučaju magnezijum-ferita.

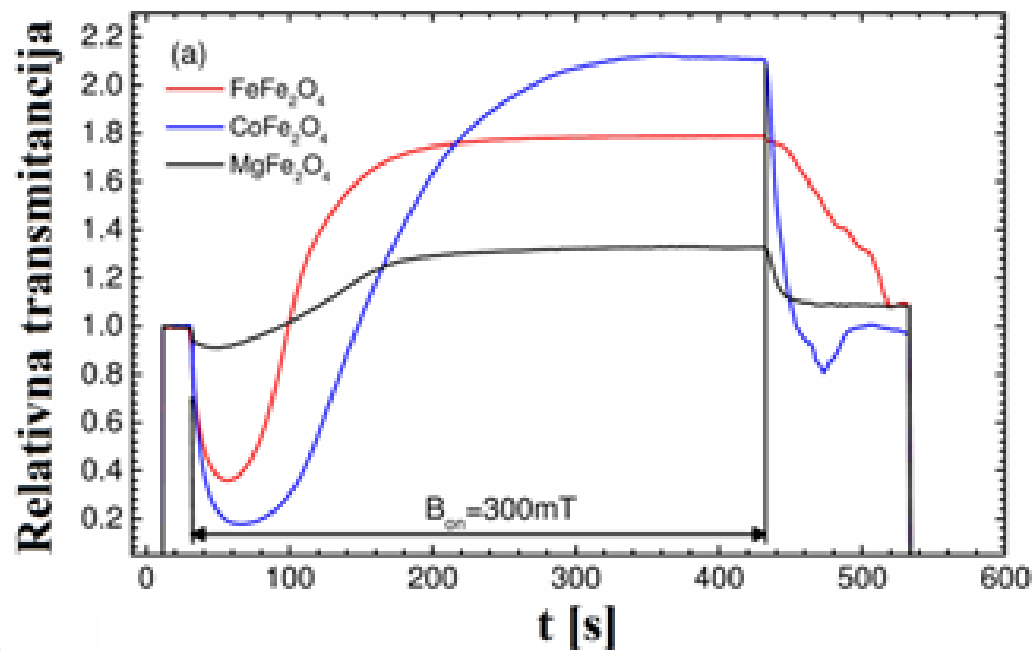


Slika 37. Promena transmitancije ispitivanih uzoraka ferofluida pod dejstvom eksternog magnetnih polja jačina od 30 mT do 400 mT; a) CoFe_2O_4 obložen citratom b) FeFe_2O_4 obložen citratom c) MgFe_2O_4 obložen citratom d) CoFe_2O_4 obložen oleatom e) FeFe_2O_4 obložen oleatom f) MgFe_2O_4 obložen oleatom

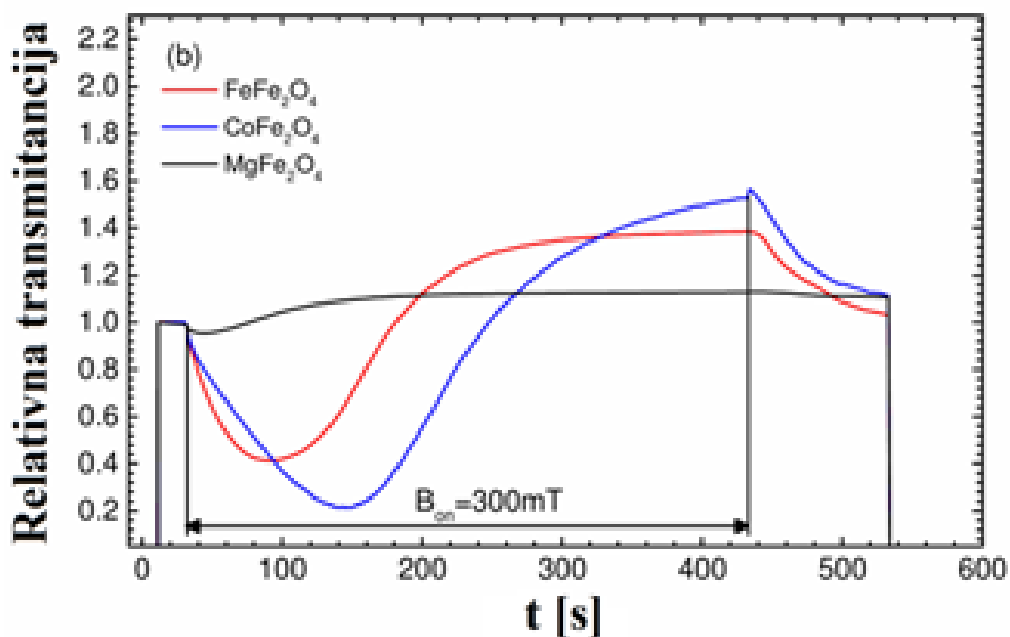


Slika 38. Talози nastali dejstvom polja od 300 mT na uzorke ferofluida

Pri istoj jačini polja kod kobalt-ferita javlja se džep sa najvećom dubinom, dok je kriva porasta transmitancije najstrmija, **slika 39**.

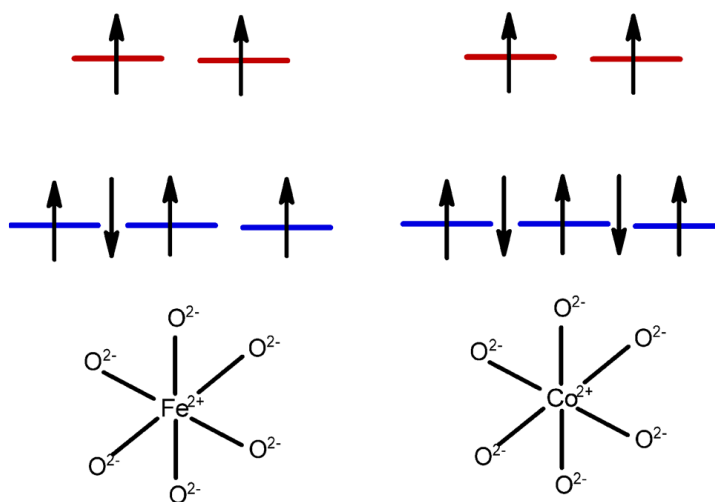


o



Slika 39. Spektralna aktivnost na polju od 300 mT ispitivanih uzoraka ferita obloženih citratom (a) i oleatom (b)

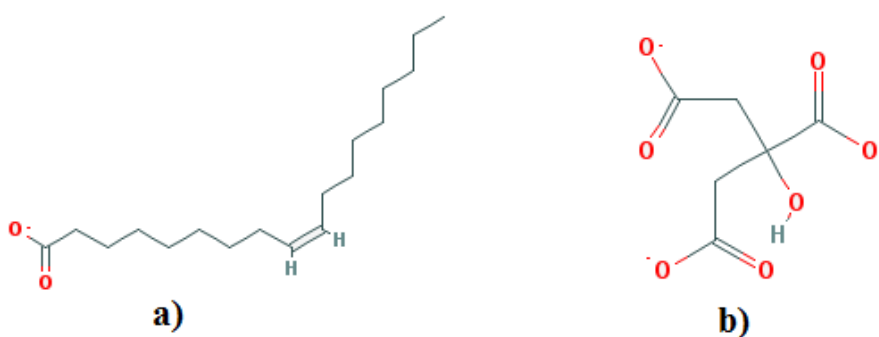
Divalentni jon magnezijuma nema nesparene elektrone. Dejstvo eksternog polja znatno manje utiče na magnezijum-ferit u odnosu na magnetit i kobalt-ferit. Divalentni joni kobalta i gvožđa poseduju nesparene elektrone u valentnom nivou, **slika 39**. Potencijal magnezijum-ferita za primenu u medicini leži u njegovoj zanemarljivoj toksičnosti. Iako je u ovom slučaju uticaj eksternog polja najmanje izražen, **slika 39**, efekat precipitacije je najmanji, **slika 38**. S druge strane divalentni joni kobalta i gvožđa okruženi su sa šest jona kiseonika u oktaedarskoj podrešetki – visokospinska elektronska konfiguracija, **slika 40**.



Slika 40. Elektronska konfiguracija Co^{2+} i Fe^{2+} jona u oktaedarskoj podrešetki ferita⁶⁸

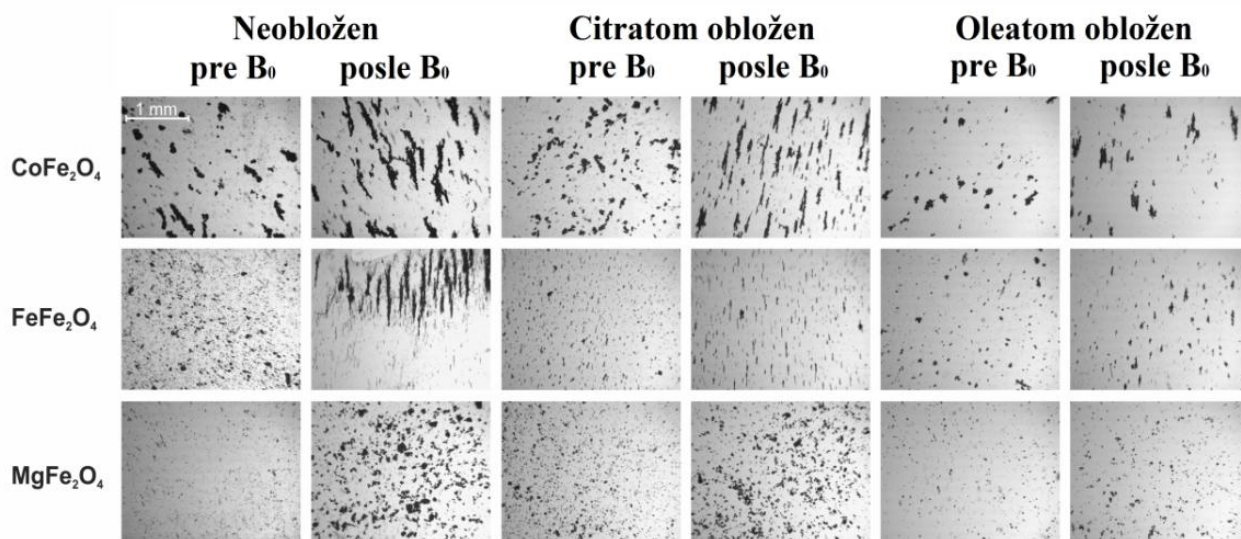
Kod Fe^{2+} i Co^{2+} dolazi do *in-state* spin-orbitalnog kuplovanja koje vodi velikoj magnetnokristalnoj anizotropiji i izraženijim feromagnetnim osobinama, to jest većoj koercitivnosti. Magnetit i kobalt-ferit se teže demagnetizuju. Pošto jon kobalta poseduje veću konstantu spin-orbitalnog sprezanja (533 cm^{-1}) u odnosu na jon gvožđa (410 cm^{-1}), kobalt-ferit daje bolji odziv u eksternom magnetnom polju, **slika 38**.

Jači efekat je zapažen u slučaju uzoraka funkcionalizovanim citratom u odnosu na uzorke obložene oleatom, **slika 39**. Objašnjenje ovog fenomena jeste različita struktura citratnog i oleatnog jona, **slika 41**. Za razliku od oleata, citratni jon je manji i ima veću gustinu negativnog naelektrisanja što omogućava bolju i jaču interakciju sa površinom feritnih čestica. Efekat aglomeracije je zbog toga izraženiji kod čestica funkcionalizovanih citratom.



Slika 41. Prikaz strukture oleata a) i citrata b)

Magnetne dipol-dipol interakcije su odgovorne za formiranje aglomerata feritnih čestica. Kod kobalt-ferita i magnetita javljaju se linearni aglomerati pri dejstvu eksternog magnetnog polja, **slika 42**. Takođe se javljaju i lateralne interakcije linearnih aglomerata. Linearna aglomeracija predstavlja neželjeni efekat pri primeni ferrofluida kao kontrastnih sredstava⁸⁹. Sa **slike 42** je jasno da je stepen aglomeracije manje izražen kod uzoraka obloženih oleatom, **slika 39**. U slučaju magnezijum-ferita primećuje se pojava sfernih aglomerata. Najjaču interakciju ostvaruju nefunkcionalizovane čestice gde se primećuju najveći aglomerati, **slika 42**.



Slika 42. Fotografije snimljene optičkim mikroskopom za ispitivane uzorke pre i posle primene eksternog magnetnog polja

6. Zaključak

U ovoj doktorskoj disertaciji prikazane su različite metode sinteze feritnih materijala, od magnetita do mešoviti feritnih materijala (kobalt-ferita, nikel-ferita, cink-ferita, magnezijum-ferita), kao što su koprecipitacija i dekompozicioni metod dobijanja iz acetalacetatnih kompleksa. Različiti sintetski putevi feritnih nanomaterijala diriguju različite fizičke osobine čestica od kojih zavisi njihova primenljivost. Da bi se kontrolisao rast čestica, izbegla aglomeracija i povećala disperzibilnost u vodenom medijumu, oblaganje nekih od ovih nanomaterijala postignuto je korišćenjem različitih površinski-aktivnih biokompatibilnih jedinjenja, kao što su limunska i oleinska kiselina (oblagani su kobalt-ferit, magnetit i magnezijum-ferit) i skrob (oblagani su nikel-ferit, cink-ferit i mešoviti nikel-cink-feriti). Strukturne osobine svih sintetisanih materijala su određene rendgenskom strukturnom analizom difrakcije praha (XRPD) kao i ostalim metodama za karakterizaciju nanomaterijala, skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i infracrvenom spektroskopijom. Ispitivana je primena dobijenih nanomaterijala na određivanje model sistema metabolita u organizmu na osnovu promene redoks potencijala. U ovu svrhu sintetisana je serija mešoviti kobalt-ferita termičkom razgradnjom acetalacetatnih kompleksa. Oblaganje feritnih nanočestica predstavlja preduslov za dobijanje funkcionalnih ferofluida za primenu u biomedicini. Ispitivanje uticaja spoljašnjeg magnetnog polja, jačina upotrebljivih u magnetnoj tomografiji, na kobalt-ferit, magnetit i magnezijum-ferit sintetisane koprecipitacijom i obložene oleatom i citratom, predstavlja značajan korak za primenu ovih materijala u biomedicinske svrhe. U tom cilju, izvedena je spektralna analiza uticaja spoljašnjeg magnetnog polja na sintetisane materijale, primenom laserskog zračenja odgovarajućih talasnih dužina i energija.

Pri ispitivanju određivanja metabolita na osnovu promene redoks potencijala pokazan je efektan, jednostavan, osetljiv i selektivan elektrohemijski metod istovremenog određivanja katehola i hidrohina. Da bi se obezbedila uspešna kvantifikacija oba jedinjenja, korišćena je modifikovana Co-ferit/CPE elektroda. Ispitivan je uticaj udela kobalta u spinelnoj strukturi ferita na efikasnost elektrode i utvrđeno je da se najbolji analitički odgovor dobija sa materijalom sastava $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Sintetisani materijali su okarakterisani SEM, XRD i EIS merenjima. Dobijeno je povećanje osetljivosti i selektivnosti, a predloženi senzor se može uspešno primeniti za određivanje katehola i hidrohina u pijacoj vodi, kao za određivanje metabolita na bazi katehola i hidrohina.

Cink-ferit, nikel-ferit i mešoviti nikel-cink-feriti na nano nivou dobijeni su metodom termičke dekompozicije prekursora na bazi acetalacetatnih kompleksa, koristeći relativno niske temperature ($500\text{ }^\circ\text{C}$) za reakcije u čvrstoj fazi. Ovako sintetisani nanomaterijali obloženi su skrobom na jednostavan i efikasan način. U svim slučajevima, u prisustvu ili bez surfaktanta, XRPD rezultati potvrđuju kristalnu prirodu i prisustvo samo jedne faze. Parametri jedinične ćelije opadaju, dok se veličina kristalita povećava sa opadanjem količine Zn^{2+} jona u strukturi. Promena strukture iz normalnog (ZnFe_2O_4) u inverzni spinel (NiFe_2O_4) je praćena parametrima mikronapreznja koji se menjaju do sastava $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Daljom zamenom Zn^{2+} jona jonima Ni^{2+} dolazi do smanjenja mikroprenapreznja i relaksacije strukture. IC analiza pokazuje postojanje metal-kiseonik veza, potvrđujući prisustvo spinelne strukture. Dodatne trake u IC spektrima obloženih uzoraka pokazuju da je funkcionalizacija uspešno obavljena. Skrobom obloženi nanokristalni feriti dobijeni iz acetalacetatnih kompleksa otvaraju put ka širokom spektru primena ferofluida, prvenstveno u dijagnostičke svrhe.

Primena ferita u medicini uslovljena je magnetnim karakteristikama i neophodna je relativno visoka vrednost saturacije. Pored toga, određena veličina samih čestica koje moraju biti funkcionalizovane biokompatibilnom oblogom predstavlja bitan uslov za njihovu medicinsku primenu. Sintetisani feritni nanomaterijali, kobalt-ferit, magnetit i magnezijum ferit, obloženi su oleatom i citratom. Rezultati dobijeni na osnovu spektralne analize pokazuju kako se menja intezitet transmitovane svetlosti kada se uzorci obloženih čestica izlože eksternom magnetnom polju. Promena intenziteta transmitancije kao i pojava aglomerata zapažena je u svim slučajevima. Efekat aglomeracije je izraženiji u slučaju uzoraka ferita funkcionalizovanih citratom. Očekivano, CoFe_2O_4 i FeFe_2O_4 pokazuju izraženiji efekat aglomeracije u odnosu na magnezijum-ferit. Usled mekših magnetnih svojstava magnezijum-ferita, aglomeracija je znatno manja (sferni aglomerati) u poređenju sa sedimentacionim efektom magnetno tvrdih ferita. S toga, MgFe_2O_4 nameće se kao pogodan kandidat za medicinsku primenu. Ovakva studija ukazuje na prednosti, kao i na nedostatke kontrastnih sredstava u magnetnoj tomografiji na bazi feritnih nanomaterijala i utire put ka potencijalno efikasnijoj primeni u medicini. Sinergija optičkih i magnetnih istraživanja omogućava detaljno ispitivanje mikroskopskih svojstava ferofluida, vodi ka boljem razumevanju novih materijala i daje uvid u njihove makroskopske karakteristike.

Važno je obratiti pažnju na sve faktore koji mogu uticati na primenu ferofluida u dijagnostici, terapiji i analitici. Svakako ne treba zanemariti ni negativne efekte njihovog korišćenja po zdravlje pacijenata. Rezultati u okviru ove doktorske disertacije trebalo bi da predstavljaju veliku pomoć i dalju smernicu ka dubljem razumevanju neograničenih oksidnih nanomaterijala primenjivih u analitičke i medicinske svrhe, kao i da služe za strateško dizajniranje novih nanomaterijala određenih željenih performansi.

Lista skraćenica:

TEOS -tetraetoksisilan

XRF - difrakcija redgenskog zračenja

XRDF - difrakcija redgenskog zračenja na prahu

SEM - skenirajuća elektronska mikroskopija

TE - termijonski

FE - emisija u polju

IC - infracrvena

CV - ciklična voltometrija

DPV - diferencijalno pulsna voltometrija

CC - katehol

HQ - hidrohinon

AA - acetilaceton

EDS - energetski disperzivna spektroskopija X-zraka

GA - galna kiselina

CAF - kofeinska kiselina

AskA - askorbinska kiselina

7. Literatura

- ¹A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 1222.
- ²Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature*, 2005, **437**,664.
- ³G. P. Yan, L. Robinson, P. Hogg, *Radiography*, 2007, **13**, e5.
- ⁴E. Amstad, S. Zurcher, A. Mashaghi, J. Y. Wong, M. Textor, E. Reimhult, *Small*, 2009, **5**,1334.
- ⁵R. Weissleder, A. Bogdanov, E. A. Neuwelt, M. Papisov, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 1995, **16**, 321.
- ⁶C. Corot, P. Robert, J. Idée, M. Port, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2006, **58**, 1471.
- ⁷S. Laurent, S. Dutz, U. O. Häfeli, M. Mahmoudi, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, **66**, 8.
- ⁸A. Hervault, N. T. K. Thanh, *Nanoscale*, 2014, **6**, 11553.
- ⁹I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, **324**, 903.
- ¹⁰D. H. Kim, D. E. Nikles, D. T. Johnson, C. S. Brazel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, **320**, 2390.
- ¹¹S. W. Leea, S. Baea, Y. Takemurab, I. B. Shimc, T. M. Kimd, J. Kimd, H. J. Leed, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **310**, 2868.
- ¹²W. and S. Arora, *International Journal of Nanomedicine*, 2012, **7**, 3445.
- ¹³I. Chourpa, L. Douziech-Eyrolles, L. Ngaboni-Okassa, J. F. Fouquenet, S. Cohen-Jonathan, M. Soucé, P. Dubois, *The Analyst*, 2005, **130**, 1395.
- ¹⁴S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chemical Reviews*, 2008, **108**, 2064.
- ¹⁵S. Amiri, H. Shokrollahi, *Materials Science and Engineering:C*, 2013, **33**, 1.
- ¹⁶S. Kanagesan, M.Hashim, S. Tamilselvan, N. B. Alitheen, I. Ismail, G. Bahmanrokh, *Journal of Nanomaterials*, 2013, **2013**, ID 865024.

-
- ¹⁷ V. M. Khot, A. B. Salunkhe, N. D. Thorat, R. S. Ningthoujam, S. H. Pawar, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 1249.
- ¹⁸ M. Lakić, A. Vukadinović, K. Kalcher, A. S. Nikolić, D. Stanković, *Talanta*, 2016, **161**, 668.
- ¹⁹ Lj. Anđelković, M. Šuljagić, M. Lakić, D. Jeremić, P. Vulić, A. S. Nikolić, *Ceramics International*, 2018, **44**, 14163.
- ²⁰ M. Lakić, Lj. Anđelković, M. Šuljagić, P. Vulić, M. Perić, P. Iskrenović, I. Krstić, M. Kuraica, A. S. Nikolić, *Optical Materials*, 2019, **91**, 279.
- ²¹ "Magnetic Properties". *Chemistry LibreTexts*, 2013.
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Magnetic_Properties](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Magnetic_Properties)
- ²² M. Šuljagić, Master rad, Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, 2018.
- ²³ G. L. Miessler, and D. A. Tarr (2010) *Inorganic Chemistry* 3rd ed., Pearson/Prentice Hall publisher, ISBN 0-13-035471-6.
- ²⁴ C. Westbrook and C. Kaut-Roth (1998). *MRI (Magnetic Resonance Imaging) in practice* (2 ed.). Wiley-Blackwell. ISBN 978-0-632-04205-0.
- ²⁵ D. B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K. G. Subhadra, C. S. Sunandana, *Electrical, Electronic and Magnetic Properties of Solids*, Springer, 2014, ISBN 978-3-319-09984-2
- ²⁶ S. Chikazumi (2009). *Physics of ferromagnetism*. English edition prepared with the assistance of C. D. Graham, Jr (2nd ed.). Oxford: Oxford University Press. ISBN 9780199564811.
- ²⁷ S. Chikazumi, Sōshin (1997). *Physics of ferromagnetism* (2nd ed.). Oxford: Oxford University Press. ISBN 9780191569852.
- ²⁸ C. C. Barry and M. G. Norton, (2007). *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer. ISBN 978-0-387-46270-7.
- ²⁹ R. C. Pullar, *Progress in Materials Science*, September 2012, **57**(7), 1191
- ³⁰ R. J. Lancashire. "Normal Spinels". *CHEM 2101 (C 21J) Inorganic Chemistry - Chemistry of Transition Metal Complexes*. University of the West Indies.
- ³¹ A. Goldman (2006), *Modern ferrite technology*, Pittsburgh, Springer. ISBN 10: 0-0387-29413-9

-
- ³²K. Mukherjee, S. B. Majumder, *Talanta*, 2010, **81**, 1826.
- ³³A. Goyal, S. Bansal, S. Singhal, *International journal of hydrogenenergy*, 2014, **39**, 4895.
- ³⁴A. S. Nikolić, N. Cvetković, S. Đurić, J. Puzović, M. B. Pavlović, *Materials Science Forum*, 1998, **282-283**, 199.
- ³⁵M. A. Dar, J. Shah, W. A. Siddiqui, R. K. Kotnala, *Applied Nanoscience*, 2014, **4**, 675.
- ³⁶A. J. Rondinone, C. Liu, Z. J. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**, 7967.
- ³⁷Doruk O. Yener, H. Giesche, *Journal of American Ceramic Society*, 2001, **84**, 1987.
- ³⁸A. Hajjalilou, S. A. Mazlan, *Applied Physics A*, 2016, **122**, 680.
- ³⁹R. Arulmurugana, B. Jeyadevanb, G. Vaidyanathana, S. Sendhilnathanc, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, **288**, 470.
- ⁴⁰M. Yan, J. Hu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, **305**, 171.
- ⁴¹C. Upadhyaya, D. Mishrab, H. C. Vermaa, S. Anandc, R. P. Das, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, **260**, 188.
- ⁴²M. Sisk, I. Kilbrida, A. J. Barker, *Journal of Materials Science Letters*, 1995, **14**, 153.
- ⁴³Č. Jovalekić, M. Zdujić, A. Radaković, M. Mitrić, *Materials Letters*, 1995, **24**, 365.
- ⁴⁴D. H. Chen, X. R. He, *Materials Research Bulletin*, 2001, **36**, 1369.
- ⁴⁵M. Sivakumar, T. Takami, H. Ikuta, A. Towata, K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, D. Bhattacharya, Y. Iida, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 15234.
- ⁴⁶L. E. Euliss, S. G. Grancharov, S. O. Brien, T. J. Deming, G. D. Stucky, C. B. Murray, G. A. Held, *Nano Letters*, 2003, **3**, 1489.
- ⁴⁷X. Liu, Y. Guan, Z. Ma, H. Liu, *Langmuir*, 2004, **20**, 10278.
- ⁴⁸R. Hong, N. O. Fischer, T. Emrick, V. M. Rotello, *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 4617.
- ⁴⁹Y. Sahoo, H. Pizem, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, C. N. Sukenik, G. Markovich, *Langmuir*, 2001, **17**, 7907.

-
- ⁵⁰ M. Kim, Y. Chen, Y. Liu, X. Peng, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 1429.
- ⁵¹ D. K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Chemistry of Materials*, 2003, **15**, 1617.
- ⁵² S. S. Papell, *US Patent* 3215572, 1965.
- ⁵³ R. Massart, *IEEE Transactions on Magnetics*, 1981, **17**, 1247.
- ⁵⁴ K. Raj, R. Moskowitz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1990, **85**, 107.
- ⁵⁵ M. De Cuyper, M. Joniau, *Langmuir*, 1991, **7**, 647.
- ⁵⁶ A. Wooding, M. Kilner, D. Lambrick, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992, **149**, 98.
- ⁵⁷ R. M. Cornell, U. Schertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim, 1996. ISBN: 3-527-28567-8
- ⁵⁸ C. Scherer, A. M. Figueire do Neto, *Brazilian Journal of Physics*, 2005, **35**, 718.
- ⁵⁹ I. Ban, J. Stergar, U. Maver, *Nanotechnology Reviews*, 2018, **7**, 187.
- ⁶⁰ C. Kittel (1997). *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons, New York. ISBN: 978-0-471-41526-8.
- ⁶¹ https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg%27s_Law.PNG, preuzeto 31.10.2020.
- ⁶² Z. S. Stojanović, doktorska disertacija, Tehnološko-Metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, 2014.
- ⁶³ <https://www.tekportal.net/scanning-electron-microscope/>, preuzeto 31.10.2020.
- ⁶⁴ M. Watt (1997). *The Principles and Practice of Electron Microscopy*, 2nd Edition, Cambridge University Press. ISBN 9780521435918
- ⁶⁵ L. C. Sawyer and D. T. Grubb (1987). *Polymer Microscopy*, 2nd Edition, Chapman and Hall, London. ISBN 0-412-25710-6
- ⁶⁶ P. W. Atkins and J. De Paula (2009). *Elements of Physical Chemistry*; Oxford University Press: Oxford; New York. ISBN 9780198727873
- ⁶⁷ Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry 2nd Edition*, 2001, p. 28.-40. ISBN 0-471-22823-0.

-
- ⁶⁸M. M. Kuraica, P. Iskrenović, M. Perić, I. Krstić, A. S. Nikolić, *Chemical Papers*, 2018, **72**, 1535.
- ⁶⁹K. Schachl, H. Alemu, K. Kalcher, J. Jezkova, I. Svancara, K. Vytras, *Analyst*, 1997, **122**, 985.
- ⁷⁰B. Antić, A. Kremenović, N. Jović, M. B. Pavlović, A. S. Jovalekić, G. F. Nikolić, C. Goya, Weidenthaler, *Journal of Applied Physics*, 2012, **111**,074309.
- ⁷¹B. Antić, A. Kremenović, A. S. Nikolić, M. Stoiljković, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 12646.
- ⁷²A. S. Nikolić, Z. B. Maričić, T. J. Sabo, M. Kuraica, S. Djurić, N. Juranić, *Journal of Serbian Chemical Society*, 1999, **64**, 297.
- ⁷³ M. M. Kuraica, P. Iskrenović, M. Perić, I. Krstić, A. S. Nikolić, *Chemical Papers*, 2018, 72, 1535.
- ⁷⁴A. Afkhami, H. Khoshshafar, H. Bagheri, T. Madrakian, *Sensors and Actuators B*, 2014, **203**, 909.
- ⁷⁵H. L. Qi, C. X. Zhang, *Electroanalysis*, 2005, **17**, 832.
- ⁷⁶Y. Z. Lei, G. H. Zhao, M. C. Liu, X. E. Xiao, Y. T. Tang, D. M. Li, *Electroanalysis*, 2007, **19**,1933.
- ⁷⁷H. J. Du, J. S. Ye, J. Q. Zhang, X. D. Huang, C. Z. Yu, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, **650**, 209.
- ⁷⁸L.Y.Cao,H.M. Sun,J.Li,L.H. Lu, *Analytical Methods*, 2011, **3**, 1587.
- ⁷⁹ Q. Guo, M. Zhang, G. Zhou, L. Zhu, Y. Feng, H. Wang, B. Zhong, H. Hou, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, **760**, 15.
- ⁸⁰S. Škrivanj, D. M. Stanković, M. Khan, A. S. Nikolić, P. Vulić, D. D. Manojlović, *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 2015, **7**, 230.
- ⁸¹D. M. Stanković, S. Skrivanj, N. Savić, A. S. Nikolic, P. Vulic, D. D. Manojlovic, *Electroanalysis*, 2014, **26**, 1536.
- ⁸²I. H. Gul, W. Ahmed, A. Maqsood, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, **320**, 270.
- ⁸³G. S. Shahane, A. Kumar, M. Arora, R. P. Pant, K. Lal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, **322**, 1015.

⁸⁴J. M. Laskar, J. Philip, B. Raj, *Physical Review E*, 2009, **80**, 041401.

⁸⁵J. Li, X. Liu, Y. Lin, L. Bai, Q. Li, X. Chen, *Applied Physics Letter*, 2007, **91**, 253108.

⁸⁶C. Rablau, P. Vaishnava, C. Sudakar, R. Tackett, G. Lawes, R. Naik, *Physical Review E*, 2008, **78**, 051502.

⁸⁷G. Goloverda, B. Jackson, C. Kidd, V. Kolesnichenko, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, **321**, 1372.

⁸⁸M. Mahadvi, M. B. Ahmad, M. J. Haron, F. Namvar, B. Nadi, M. Z. A. Rahman, J. Amin, *Molecules*, 2013, **18**, 7533.

⁸⁹S. L. Saville, R. C. Woodward, M. J. House, A. Tokarev, J. Hammers, B. Qi, O. T. Mefford, *Nanoscale*, 2013, **5**, 2152.

Biografija:

Mladen M. Lakić je rođen 17.09.1983. godine u Zadru. Osnovnu školu i gimnaziju je završio u Somboru. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu je upisao 2002. godine. Diplomirao je 2008. godine sa prosečnom ocenom 8.50. Nakon završenih studija je pohađao školu za rezervne oficire u trajanju od 6 meseci.

Od 2010. do 2016. godine je radio u Institutu za nuklearne nauke "Vinča" u laboratoriji za radioizotope, gde je radio istraživanja na novim preparatima za primenu u nuklearnoj medicini i proizvodnju postojećih radiofarmaceutika.

Doktorske studije je upisao 2016. godine, kada prelazi na Inovacioni centar hemijskog fakulteta. Kandidat je bio član komisije na republičkom takmičenju iz hemije za osnovne i srednje škole 2013. godine, u kategoriji istraživačkih radova. Dva puta je bio mentor učenicima srednje škole na takmičenju u kategoriji istraživačkih radova gde su postignuti izuzetni rezultati na republičkom nivou.

Bibliografija:

Radovi objavljeni u časopisima od međunarodnog značaja (M20) i u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21)

1. **Mladen Lakić**, Ljubica Sabo, Slavica Ristić, Aleksandar Savić, Saša Petričević, Nadežda Nikolić, Aleksandar Vukadinović, Drina Janković, Tibor J. Sabo, Sanja Vranješ-Đurić. **Synthesis and biological evaluation of ^{99m}Tc tricarbonyl complex of O,O'-diethylethylenediamine-N,N'-di-3-propanoate as potential tumour diagnostic agent.** *Applied Organometallic Chemistry*, **2015**, 30, 81-88.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aoc.3401>
M21, IF₂₀₁₅=2.452
2. **Mladen Lakić**, Aleksandar Vukadinović, Kurt Kalcher, Aleksandar S. Nikolić, Dalibor M. Stanković. **Effect of cobalt doping level of ferrites in enhancing sensitivity of analytical performances of carbon paste electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone.** *Talanta*, **2016**, 161, 668-674.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914016307007?via%3Dihub>
M21, IF₂₀₁₆ = 4.162
3. Ljubica Andjelković, Marija Šuljagić, **Mladen Lakić**, Dejan Jeremić, Predrag Vulić, Aleksandar S. Nikolić. **A study of the structural and morphological properties of Ni–ferrite, Zn–ferrite and Ni–Zn–ferrites functionalized with starch.** *Ceramics International*, **2018**, 44, 14163-14168.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218311490>
M21a, IF₂₀₁₇ = 3.057
4. **Mladen Lakić**, Ljubica Andjelković, Marija Šuljagić, Predrag Vulić, Marko Perić, Predrag Iskrenović, Ivan Krstić, Milorad M. Kuraica, Aleksandar S. Nikolić. **Optical evidence of magnetic field-induced ferrofluid aggregation: Comparison of cobalt ferrite, magnetite, and magnesium ferrite.** *Optical Materials*, **2019**, 91, 279–285.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346719301995>

Radovi saopšteni na međunarodnim konferencijama kao apstrakti (M34)

1. **Mladen Lakić**, Dalibor Stanković, Ivan Milutinović, Dušanka Stojaković, Marko Perić, Matija Zlatar, Stepan Stepanović, Aleksandar S. Nikolić, **Synthesis of Ultrafine Cobalt-Ferrites and its Application for Modification of Glassy Carbon Paste Electrode**, EC012, p. 102, Book of Abstracts, XXIII Congress Of Chemists and Technologists of Macedonia, Ohrid, Macedonia, October, 8–11, **2014**.
2. Aleksandar A. Vukadinović, Nadežda Nikolić, Mirjana Petrović, Sanja Vranješ-Djurić, **Mladen Lakić**, Dragana Stanković, Drina Lj. Janković, **The effect of formulation design of ⁹⁰Y-labelled tin fluoride colloid on particle size and biological behaviour in rats**, p. 135-136, Book of Abstracts, VI Serbian Congress of Pharmacy, Belgrade, Serbia, October, 15–19, **2014**.
3. Aleksandar A. Vukadinović, **Mladen Lakić**, Nadežda Nikolić, Mirjana Petrović, Sanja Vranješ-Djurić, Dragana Stanković, Drina Janković, **The Influence of Technetium (^{99m}Tc) Oxidation State on Complex Formation and its Biological Behaviour**, p. 46-47, Book of Abstracts, VI Week of Hospital Clinical Pharmacology, Belgrade, Serbia, November, 28–29, **2014**.
4. Dalibor Jovanović, Radovan Karkalić, **Mladen Lakić**, **Application of Hypochlorite Solutions in Remediation of Surfaces Contaminated by Blister Chemical Agent**, p. 183-185, Book of Abstracts, International Conference Contaminated Sites, Bratislava, Slovakia, May, 27–29, **2015**.
5. Dalibor Jovanović, Radovan Karkalić, **Mladen Lakić**, Dragoljub Cucić, Veselin Maslak, Aleksandar Nikolić, **Experimental Testing of Thermoregulating Textile Clothes With Microencapsulated Organic Phase Change Materials**, p. 185-195, Book of Abstracts, 18th International Conference, Materials, Methods & Technologies, Elenite Holiday Village, Bulgaria, June, 26–30, **2016**.
6. Ljubica Andjelković, Dejan Jeremić, **Mladen Lakić**, Jovana Vilipić, Milorad M. Kuraica, Aleksandar S. Nikolić, **Spectral analysis of external magnetic field influence on CoFe₂O₄ nano-particles in ferrofluid**, PC-078, p. 168, Book of Abstracts, 24th Young Research Fellow Meeting, Châtenay-Malabry, France, February 8–10, **2017**.
7. Ljubica Andjelković, **Mladen Lakić**, Milorad M. Kuraica, Matija Zlatar, Marko Perić, Aleksandar S. Nikolić, **Precipitation effect of ferrofluids under the influence of external magnetic field**, Oral presentation, p. 19, Book of Abstracts, XII students' congress of SCTM, Skopje, Macedonia, October, 12–14, **2017**.
8. Marija Šuljagić, Ljubica Andjelković, Predrag Vulić, Predrag Iskrenović, Ivan Krstić, **Mladen Lakić**, Milorad M. Kuraica, Aleksandar S. Nikolić, **Biocompatible magnetic colloids: insight into the structure, morphology and influence of external magnetic field**, ICTM P-10, p. 33, Book of Abstracts, 25th Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Ohrid, Macedonia, September, 19–22, **2018**.

Rad u časopisu od nacionalnog značaja (M52)

1. Drina Lj. Janković, Nadežda S. Nikolić, Aleksandar A. Vukadinović, Mirjana M. Petrović, Sanja D. Vranješ-Djurić, Mladen M. Lakić, **⁹⁰Y-labeled Antimony Trisulfide Colloid as Promising Therapeutic Agent: Physicochemical Characterization and Biological Evaluation.** *Hospital Pharmacology, International Multidisciplinary Journal*, 2014, 1(3), 138-146.
<http://scindeks.ceon.rs/Article.aspx?artid=2334-94921403138J>