

UNIVERZITET U BEOGRADU

Danijela T. Luković Golić

**SOLVOTERMALNA SINTEZA CINK-OKSIDA SA
KONTROLISANOM VELIČINOM ČESTICA NA
NANO I MIKRO SKALI**

Doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE

Danijela T. Luković Golić

**SOLVOTHERMAL SYNTHESIS OF ZINC OXIDE
WITH CONTROLLED NANO- AND MICROSIZED
PARTICLES**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2013

Mentori:

1. **dr Zorica Branković**, naučni savetnik
Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu
2. **prof. dr Dejan Poleti**, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

1. **dr Goran Branković**, naučni savetnik
Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu
2. **dr Maja Šćepanović**, naučni savetnik
Institut za fiziku, Univerzitet u Beogradu
3. **dr Zorica Marinković Stanojević**, viši naučni saradnik
Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija „Solvothermalna sinteza cink-oksida sa kontrolisanom veličinom čestica na nano i mikro skali” urađena je u okviru projekta 45007 „0-3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija i procesiranje“ Ministarstava za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, na Odseku za materijale Instituta za multidisciplinarna istraživanja u Beogradu.

Izražavam veliku zahvalnost mentoru, dr Zorici Branković, na savesnom rukovođenju ovom disertacijom, usmeravanju tokom svih faza rada, davanju niza korisnih saveta i ispravnih procena, i pozitivnoj energiji kojom me je motivisala na rad.

Takođe, veliku zahvalnost dugujem mentoru, prof dr Dejanu Poletiju, na nesebičnoj pomoći tokom izrade teze, korisnim komenarima, predlozima i kritikama koje su često delovale podsticajno.

Zahvaljujem se rukovodiocu projekta, dr Goranu Brankoviću, na značajnoj pomoći, podršci i davanju smernica tokom eksperimentalnog rada, analize rezultata, kao i na korisnim savetima vezanim za različita pitanja iz oblasti nauke o materijalima.

Dr Maji Šćepanović, koja je vrlo posvećeno rukovodila delom disertacije vezanim za karakterizaciju materijala ramanskom spektroskopijom, posebno sam zahvalna zbog velike pomoći u analizi rezultata i diskusiji.

Zahvaljujem se dr Zorici Marinković Stanojević na pomoći i korisnim savetima.

Treba istaći da su istraživanja u okviru zadate teme pomogli dr Nina Daneu i dr Aleksander Rečnik sa Instituta „Jožef Štefan“ u Ljubljani zahvaljujući mikrostrukturnoj karakterizaciji prahova transmisijom elektronskom mikroskopijom. Zahvalna sam dragoj kolegici, dr Katarini Vojisavljević, na nesebičnoj pomoći oko Ritveldove analize praha.

Hvala kolegama i prijateljima sa Odseka za materije na sveukupnoj podršci, kao i stvaranju prijatne atmosfere i osećaja zajedništva u našem kolektivu.

Posebno se zahvaljujem porodici na razumevanju i strpljenju. Ovu disertaciju posvećujem svojoj ćerki koja mi je dala najviše snage da ovaj deo posla dovedem do kraja.

Beograd, februar 2013.

Danijela Luković Golić

SOLVOTERMALNA SINTEZA CINK-OKSIDA SA KONTROLISANOM VELIČINOM ČESTICA NA NANO I MIKRO SKALI

Izvod

Cink-oksid je poluprovodni materijal koji je zbog svojih specifičnih fizičkih i hemijskih svojstava (širok energijski procep, hemijska i fotohemijska stabilnost, optička propustljivost, piezoelektricitet, netoksičnost, antibakterijska svojstva) našao primenu u izradi optoelektronskih uređaja, uređaja na bazi površinskih akustičnih talasa, emitera polja, piezoelektričnih uređaja, propustljivih provodnih materijala, solarnih ćelija, kozmetičkih preparata i slično.

U okviru ove doktorske disertacije detaljno je proučen uticaj uslova sol-gel sinteze modifikovanim Španhelovim postupkom i sinteze solvotermalnim postupkom na strukturna i mikrostrukturna svojstva dobijenih prahova ZnO. Ispitivan je uticaj pH-vrednosti u modifikovanom Španhelovom postupku, kao i temperature, vremena trajanja i pH-vrednosti koloidnih prekursora primenjenih u solvotermalnoj sintezi na veličinu i morfologiju čestica praha ZnO na nano- i mikroskali. U karakterizaciji prahova korišćene su: rendgenska strukturna analiza, termijska analiza, skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija, ramanska i infracrvena spektroskopija. Pokazano je da su prahovi dobijeni sol-gel sintezom višefazni i da osim ZnO sadrže cink-hidroksid-acetate. Ustanovljeno je da su kod takvih prahova nanočestice ZnO ($d_m \approx 4$ nm) sa jednakim orijentacijama samouređene u monokristalne domene. Prahovi dobijeni solvotermalnim postupkom predstavljaju fazno čist ZnO. Njihova morfologija pri konstantnoj temperaturi i vremenu sinteze (200 °C, 2 h) za pH-vrednosti prekursora u intervalu od 8 do 12 menja se od pravilnih heksagonalnih prizmi do zaobljenih nanočestica. Pokazano je da produžavanje vremena sinteze pri konstantnoj temperaturi (200 °C) i pH-vrednosti (8) uslovljava promenu oblika čestica od heksagonalnih ka štapićastim, submikronske veličine, uključujući i formiranje mezokristalnih čestica ZnO. Prah čije čestice pokazuju najveći stepen homogenosti po veličini i obliku sintetisan je iz slabo kiselog koloidnog prekursora (pH = 6) u solvotermalnoj reakciji na 200 °C tokom 6 h.

Na osnovu rezultata karakterizacije dobijenih prahova predloženi su mehanizmi rasta nanostukturna ZnO za različite uslove sinteza. Pokazano je da se kontrolom uslova solvotermalne sinteze može u potpunosti kontrolisati morfologija i veličina čestica ZnO, što omogućava dobijanje prahova unapred zadatih karakteristika.

Ključne reči: cink-oksidi, sol-gel sinteza, solvotermalna sinteza, nanočestice, mezokristali, samouređivanje.

Naučna oblast: Nauka o materijalima

Uža naučna oblast: Nanostrukturni materijali

UDK broj: 661.847.2:539.24

SOLVOTHERMAL SYNTHESIS OF ZINC OXIDE WITH CONTROLLED NANO- AND MICROSIZED PARTICLES

Abstract

Zinc oxide is a semiconductor material, which has been found useful in many applications, such as optoelectronic devices, surface acoustic wave devices, field emitters, piezoelectric devices, transparent conducting materials, solar cells, cosmetics etc., due to its interesting properties, especially wide band gap, chemical and photochemical stability, optical transparency, piezoelectricity, nontoxicity, antibacterial and UV-protection properties.

In this work, an influence of sol-gel (modified Spanhel method) and solvothermal synthetic conditions on structural and microstructural properties of ZnO powders was studied in detail. Precisely, the effect of pH value in modified Spanhel procedure, as well as temperature, time and pH value in solvothermal syntheses, on particle size and morphology was considered. The prepared powders were characterized by X-ray Diffraction Analysis, Thermal Analysis, Scanning and Transmission Electron Microscopy, Raman and Infrared Spectroscopy. The results showed that the powders obtained from sol-gel process are multiphase systems containing ZnO and zinc hydroxide acetates. These powders consist of ZnO nanoparticles ($d_m \approx 4$ nm) with the same orientation, which were self-assembled into single crystal domains. The powders from solvothermal syntheses are phase-pure ZnO. The morphology of these particles obtained at 200 °C, during 2 h with pH values in the range 8 – 12, changes from regular, hexagonal prisms to rounded nanoparticles. At 200 °C and pH = 8, the extending of reaction time results in changing of particle shape from hexagonal prisms to rods of submicron scale, including mesocrystal particles. The powder synthesized from slightly acidic precursor (pH = 6) at 200 °C, during 6 h revealed the highest homogeneity of particles shape and size.

The most probable growth mechanisms of particles at different reaction conditions were proposed. It was shown that it is completely possible to control morphology and size of ZnO particles by adjusting conditions of the solvothermal

reaction which further enables producing of ZnO powders with predetermined properties.

Keywords: zinc oxide, sol-gel synthesis, solvothermal synthesis, nanoparticles, mesocrystals, self-assembling.

Scientific field: Material Science

Field of Academic Expertise: Nanostructured Materials

UDC number: 661.847.2:539.24

SADRŽAJ

UVOD	1
1. TEORIJSKI DEO.....	3
1.1. Fizičko-hemijska svojstva ZnO	3
1.2. Definicija i karakteristike prahova	6
1.3. Dobijanje metal-oksidnih prahova	7
1.4. Nanomaterijali	12
1.4.1. Fenomen samouređenja kod nanostruktura	15
1.4.2. Mezokristali	21
1.4.3. Nanostrukture ZnO dobijene solvotermalnim sintezama	28
2. EKSPERIMENTALNI DEO	38
2.1. Sinteza prahova modifikovanim Španhelovim postupkom	38
2.2. Sinteza prahova solvotermalnim postupkom	40
2.3. Karakterizacija prahova	43
3. REZULTATI I DISKUSIJA	44
3.1. Prah sintetisan modifikovanim Španhelovim postupkom na pH = 6	44
3.1.1. Rendgenska strukturna analiza	44
3.1.2. Mehanizam reakcije.....	47
3.1.3. Termijska analiza	50
3.1.4. Ritveldova (<i>Rietveld</i>) analiza.....	52

3.1.5. Mikrostrukturalna analiza	54
3.1.6. Tretiranje prahova – hemijsko i termalno	56
3.1.7. Spektroskopska analiza praha	58
3.1.7.1. Ramanska spektroskopija.....	58
3.1.7.2. Infracrvena spektroskopija.....	65
3.2. Prah sintetisan modifikovanim Španhelovim postupkom na pH = 8.....	68
3.2.1. Rendgenska strukturalna analiza	68
3.2.2. Termijska analiza	69
3.2.3. Infracrvena spektroskopija	71
3.2.4. Mikrostrukturalna analiza	73
3.3. Prahovi sintetisani solvotermalnim postupkom.....	74
3.3.1. Uticaj pH-vrednosti koloidnog prekursora u sintezi na temperaturi 200 °C tokom 2 sata.....	74
3.3.2. Uticaj vremena trajanja sinteze iz koloidnog prekursora pH-vrednosti jednako 8 na temperaturi 200 °C.....	81
3.3.3. Uticaj temperature i vremena trajanja u sintezi iz slabo kiselog (pH = 6) koloidnog prekursora.....	92
3.3.3.1. Temperatura sinteze $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, vreme trajanja sinteze: $t_1 = 20$ minuta i $t_2 = 6$ sati.....	93
3.3.3.2. Temperatura sinteze $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, vreme trajanja sinteze: $t_1 = 2$ sata i $t_2 = 6$ sati.....	95
3.3.3.3. Temperatura sinteze $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, vreme trajanja sinteze $t = 15$ minuta.....	98

4. ZAKLJUČAK	101
5. LITERATURA.....	106

UVOD

Poslednjih nekoliko decenija postoji velika potreba za dobijanjem finih metal-oksida, pre svega nanoprahova. Cink-oksidi, ZnO, se izučava već dugi niz godina, bilo u obliku monokristala, polikristala, filmova ili keramike. Zahvaljujući svojim specifičnim fizičkim i hemijskim svojstvima, ZnO je veoma značajan materijal u mnogim oblastima visoke tehnologije. Od značajnijih karakteristika cink-oksida mogu se izdvojiti netoksičnost, veliki indeks prelamanja, velika toplotna provodnost, antibakterijska svojstva i svojstvo zaštite od UV zraka. Poznato je da on ima jedinstvenu karakteristiku da formira nanostrukture širokog spektra: nanožice, nanotrake, nanoprstenove, nanosaća, nanoštapiće, nanovlakna, nanosfere i slično. Nanomaterijali na bazi cink-oksida pokazuju nova i često bolja svojstva u poređenju sa mikrokristalnim, što otvara mogućnost za razvoj novih elektronskih komponenti i uređaja poboljšanih karakteristika. Nanostrukture ZnO odlikuju hemijska i fotohemijska stabilnost, velika specifična površina, optička propustljivost, elektrohemijska aktivnost, biokompatibilnost itd.

Zahvaljujući širokom energijskom procepu, ZnO ima potencijal za primenu u izradi optoelektronskih uređaja, površinskih akustično-talasnih uređaja, emitera polja, svetlosnih emitera (dioda-LED), piezoelektričnih transformatora, hemijskih, gasnih i bio-senzora, transparentnih provodnih materijala, varistora, solarnih ćelija itd. Svojstva nanostrukturnog cink-oksida su takva da postoji veliki izgledi da on u primeni potpuno zameni dosadašnji mikrokristalni ZnO. Za sada se primenjuje u proizvodnji kozmetičkih i farmaceutskih krema sa antibakterijskim, odnosno, zaštitnim dejstvom od UV zračenja, lekova, gume, keramike, plastike, boje za tekstil, kao dodatak hrani. Dopiranjem nanostrukturnog ZnO odabranim elementima može se uticati na njegova svojstva čime se dalje proširuju mogućnosti za potencijalnu primenu ovog materijala. Na primer, dopiranje magnetnim jonima dovodi do feromagnetnih svojstava na sobnoj temperaturi što otvara mogućnosti za primenu ZnO u spintronici.

Do sada su razvijene mnogobrojne fizičke i hemijske metode sinteze nanoprahova cink-oksida, kao što su metode deponovanja naparavanjem, sol-gel, hidrotermalni procesi, elektrospining, elektrodepozicija, laserska ablacija, piroliza, deponovanje iz gasne faze, lučno pražnjenje, termalna evaporacija itd. Primenom ovih

metoda ostvaren je značajan napredak u dobijanju različitih nanostrukture ZnO, u pogledu homogenosti strukturnih svojstava i uniformnosti u raspodeli veličine čestica. Solvotermalna sinteza nanostrukture ZnO stekla je veliku popularnost zbog jednostavnosti i reproducibilnosti. Prekursori za solvotermalni tretman su rastvori ili suspenzije različitih jedinjenja cinka, pri čemu se kao rastvarač ne mora obavezno koristiti voda.

S obzirom da su morfologija i veličina čestica veoma važni parametri nanopraha, od najvećeg značaja je da se postigne njihova kontrola i razviju reproducibilni postupci sinteze kako bi se kontrolisala i svojstva materijala u celini.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije jeste dobijanje i karakterizacija mikronskih, submikronskih i nano prahova cink-oksida solvotermalnom sintezom koja polazi od koloidnog prekursora pripremljenog sol-gel metodom. Strukturna karakterizacija svih prahova urađena je metodom rendgenske strukturne analize (XRD) dok je morfološka karakterizacija prahova urađena skanirajućom elektronskom (SEM) i/ili transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM). Kod pojedinih prahova primenjivana je i termijska analiza (TG/DTA), Raman i infracrvena (IC) spektroskopija radi dobijanja dodatnih informacija o strukturi i sastavu. Tokom istraživanja ispitan je uticaj uslova solvotermalne sinteze (temperatura, vreme trajanja, pH-vrednost koloidnog prekursora) na veličinu, oblik i uniformnost čestica dobijenog praha cink-oksida. Zahtevi za homogenošću, čistoćom i dimenzijama određeni su kriterijumima koje treba da zadovolji prah ZnO za primenu u različitim oblastima. U tom smislu određeni su optimalni parametri za izvođenje solvotermalne sinteze, kako bi se dobili prahovi željene mikrostrukture, veličine i raspodele čestica. U okviru ovih istraživanja predloženi su i odgovarajući mehanizmi rasta čestica pri različitim uslovima sinteze, kako hemijske, modifikovanim Španhelovim (*Spanhel*) postupkom, tako i solvotermalne.

1. TEORIJSKI DEO

1.1. Fizičko-hemijska svojstva ZnO

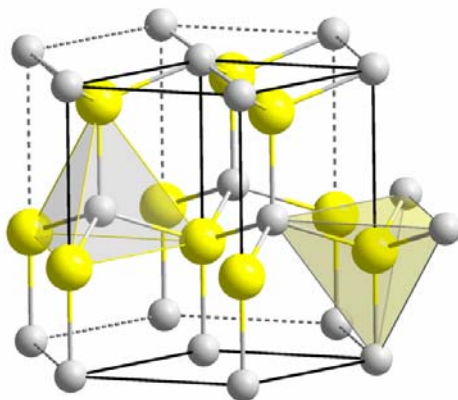
Cink-oksidi, ZnO, predstavljaju važan poluprovodnički materijal II^b-VI tipa, koji zahvaljujući nizu svojih fizičkih i hemijskih svojstava ima primenu širokog spektra, u industriji, tehnici i medicini. Koristi se za izradu emitera ultraljubičastog zračenja, varistora, piezoelektričnih pretvarača, gasnih senzora, površinskih akustičnih talasnih uređaja, zatim u transparentnoj visokoenergetskoj elektronici i u mnogim drugim elektronskim uređajima. Proučavanje ZnO započelo je još davne 1930. godine [Miller P H, Jr. (1951); Brown H E (1957); Heiland H (1959); Brown H E (1976)]. Svoj prvi procvat dostiglo je krajem sedamdesetih i početkom osamdesetih godina XX veka, da bi nakon toga interes za ovaj materijal oslabio. Ponovno interesovanje nastupilo je sredinom devedesetih godina i traje do danas. Tematski okvir istraživanja menjao se kroz vreme. Sadašnja istraživanja cink-oksida fokusirana su na 0 – 3D nanostrukture, nove tehnike rasta i dopiranja, kao i na nove oblasti primene.

ZnO je širokozonski poluprovodnik čiji direktni energijski procep na sobnoj temperaturi iznosi $E_g = 3,37$ eV, te pripada bliskoj ultraljubičastoj oblasti. Takođe, on ima veliku ekscitonsku energiju vezivanja (≈ 60 meV), koja je znatno veća od ekscitonske energije GaN (≈ 25 meV), poluprovodnog materijala sa vrlo sličnom širinom energijskog procepa ($\approx 3,4$ eV), što ga čini korisnijim materijalom u optoelektronici (od plave do ultraljubičaste oblasti), uključujući i razvoj novih lasera. Širinu energijskog procepa ZnO moguće je menjati zamenom pojedinih atoma Zn drugim dvovalentnim atomima. Tako, na primer, supstitucija kadmijumom dovodi do sužavanja energijskog procepa na približno 3 eV [Singh L K, Mohan H (1975)], dok supstitucija magnezijumom proširuje energijski procep na približno 4 eV, pri čemu se, u oba slučaja, zadržava vircitna kristalna struktura materijala. Holova (*Hall*) pokretljivost elektrona kod monokristala ZnO iznosi oko $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ na sobnoj temperaturi [Hutson A R (1957)]. Iako je malo niža od Holove pokretljivosti elektrona kod GaN, ZnO ipak ima veću brzinu saturacije nosilaca naelektrisanja.

Cink-oksidi se u prirodi javljaju u obliku minerala cinkita, koji najčešće sadrži određenu količinu mangana i drugih elemenata. U zavisnosti od količine primesa boja

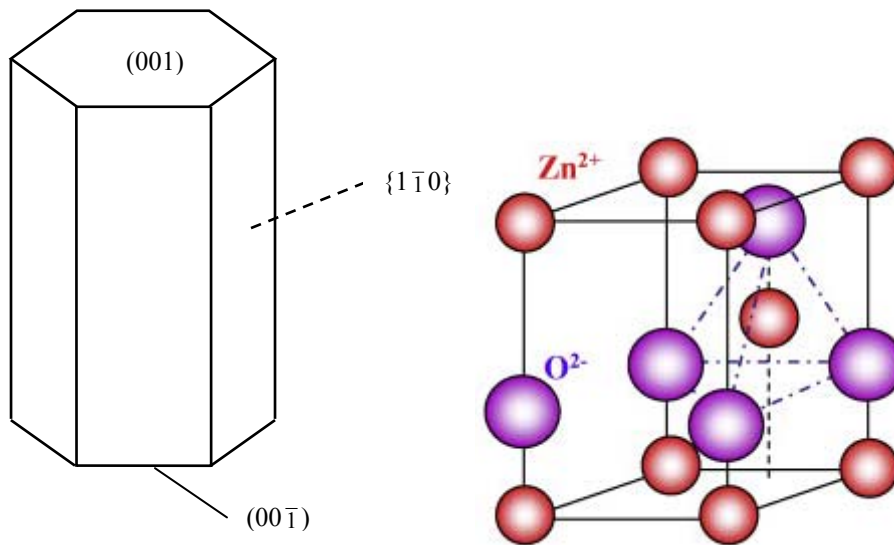
cinkita se menja od žute do ljubičaste. Usled velikog energijskog procepa, sintetički ZnO je bele boje. Kristalni cink-oksidi su termohromični (sposobnost supstance da menja boju usled promene temperature). Tokom zagrevanja menja boju iz bele u žutu, a prilikom hlađenja boja se vraća u belu. Ova promena boje je prouzrokovana vrlo malim gubitkom kiseonika na visokim temperaturama, što dovodi do nestehiometrije Zn_{1+x}O (na $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x = 7 \cdot 10^{-5}$).

ZnO može da kristališe u tri različite forme: heksagonalnu vircitnu, kubnu sfaleritsku i kubnu natrijum-hloridnu. Heksagonalna vircitna struktura cink-oksida je najstabilnija i najzastupljenija i opisuje se prostornom grupom $P6_3mc$ ili C_{6v}^4 . Parametri heksagonalne jedinične ćelije vircitne rešetke ZnO iznose $a = 3,2495\text{ }\text{\AA}$ i $c = 5,2069\text{ }\text{\AA}$.



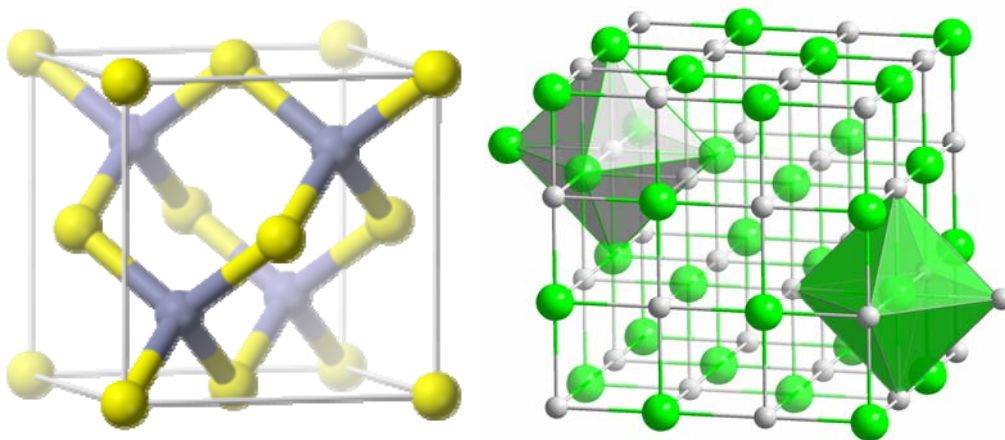
Slika 1.1. Vircitna struktura cink-oksida (Zn^{2+} – žute sfere, O^{2-} – sive sfere)

Vircitnu strukturu grade dve povezane heksagonalne, gusto pakovane podrešetke, Zn^{2+} i O^{2-} , tako raspoređene da je svaki cink-jon tetraedarski okružen sa četiri kiseonik-jona i obratno (slika 1.1). Struktura ZnO može se najjednostavnije predstaviti kao niz naizmenično postavljenih ravni tetraedarski koordiniranih jona cinka, odnosno, kiseonika, duž c -ose tako da joni obrazuju pozitivno naelektrisanu (001) Zn ravan i negativno naelektrisanu $(00\bar{1})$ O ravan među kojima dolazi do pojave spontane polarizacije i konačnog dipolnog momenta. Ova polarnost strukture dovodi do niza svojstava cink-oksida, kao što je piezoelektričnost i piroelektričnost. Osim polarnih ravni u ZnO postoje i nepolarne ravni $\{1\bar{1}0\}$ čija je energija niža u odnosu na energiju polarnih površina (slika 1.2).



Slika 1.2. Habitus kristala ZnO sa vircitnom strukturom.

Druga dva tipa rešetke ZnO, sfaleritska kubna struktura i struktura tipa NaCl, su manje stabilne. Sfaleritska kubna struktura (slika 1.3, levo) može se stabilizovati rastom kristala ZnO na podlozi (supstratu) sa kubnom simetrijom. Struktura tipa NaCl (slika 1.3, desno) stabilna je jedino na relativno visokim pritiscima, 10 GPa. Heksagonalna i sfaleritska struktura nemaju centar simetrije. Zbog toga se javlja svojstvo piroelektričnosti heksagonalne i piezoelektričnosti heksagonalne i sfaleritske strukture ZnO.



Slika 1.3. Sfaleritska kubna struktura (levo) i struktura tipa NaCl (desno) cink-oksida.

Tetraedarska koordinacija jona kod jedinjenja sa vircitnom i sfaleritskom kristalnom strukturom ima za posledicu postojanje hemijske veze sa sp^3 hibridizacijom orbitala. Treba istaći da se veza Zn–O, zbog velike razlike u elektronegativnosti između cinka i kiseonika ($\Delta\chi = 1,9$), nalazi na prelazu između jonske i kovalentne.

ZnO je relativno mek materijal sa približnom tvrdoćom od oko 4,5 na Mosovoj (*Mohs*) skali. Takođe ga odlikuje visok toplotni kapacitet i visoka toplotna provodnost, nizak toplotni koeficijent širenja i visoka temperatura topljenja. Nabrojana svojstva čine cink-oksidi vrlo korisnim materijalom za proizvodnju keramike i materijala.

1.2. Definicija i karakteristike prahova

Prah predstavlja čvrstu supstancu koja se sastoji od velikog broja veoma finih čestica koje se mogu slobodno pomerati prilikom naganjanja ili protresanja. Prahove odlikuju manje čestice koje imaju sklonost ka obrazovanju aglomerata prilikom pmeranja.

Dominantne interakcije u prahovima, zahvaljujući kojima pojedinačne čestice prijanjaju međusobno, jesu Van der Valsove (*Van der Waals*) sile. One su utoliko jače što su čestice praha sitnije i manje mase, ali svakako postoje i u prahovima krupnijih čestica. Opšte odlike svih granularnih materijala, pa i prahova, jesu: sabijanje, odvajanje, raslojavanje, trošnost, gubitak kinetičke energije, kompaktnost i Rejnoldsova (*Reynolds*) dilatacija [Duran J, Reisinger A (1999)].

Prahovi se mnogo koriste kao prekursori za dobijanje keramičkih materijala. Keramika se definiše kao čvrsta kompaktna supstanca ili smeša supstanci koja se dobija primenom toplote i/ili pritiska, a sastoji se od bar dva elementa od kojih jedan mora biti nemetalne prirode. Drugi element može biti metal ili nemetal. Poznati keramički materijali su, na primer: TiC, ZrB₂, MgO, SiC, BaTiO₃, YBa₂Cu₃O₃, Ti₃SiC₂. Većina keramičkih materijala ima uređenu kristalnu strukturu i javljaju se u formi monokristala ili polikristala.

Za primenu u elektronici posebno je važna metal-oksidsna keramika, poput ZnO, SnO₂, TiO₂, različitih manganita, titanata, kobaltita i drugih [http://www.engr.sjsu.edu/WofMatE/ceramics.htm].

1.3. Dobijanje metal-oksidnih prahova

Postoji mnoštvo različitih hemijskih metoda za proizvodnju finih metal-oksidnih prahova.

Sol-gel sinteza je hemijska metoda dosta korišćena u oblasti nauke o materijalima i keramičkog inženjerstva. Ova metoda je, pre svega, korišćena za proizvodnju metal-oksidnih materijala. Tipični prekursori su alkoksidi i soli (hloridi, nitrati, acetati) koji podležu različitim oblicima reakcija hidrolize i polikondenzacije nakon čega se dobija koloid (sol) [Klein L C, Garvey G J, „Kinetics of the Sol-Gel Transition”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 38 (1980) 45].

Polazeći od *sola* kao prekursora, postepeno se dobija *gel* koji predstavlja koloidni sistem sastavljen od tečne i čvrste faze. Gel uprošćeno možemo smatrati disperzijom tečnosti i trodimenzionalno umreženih čestica čvrste faze koji određuju njegovu strukturu i tvrdoću. Zapreminski udeo čestica u solu je veoma mali. Da bi se dobio gel i nakon toga željeni prah potrebno je ukloniti tečnu fazu. Brz način razdvajanja faza je centrifugiranje. Uklanjanje zaostalih količina tečne faze obavlja se procesom sušenja tokom koje dolazi do zgušnjavanja. Mikrostruktura krajnjeg proizvoda u velikoj meri je određena upravo tokom ove faze sinteze. Nakon toga sledi termički tretman (žarenje), neophodan za dobijanje konačnog proizvoda određenog faznog sastava, strukturne stabilnosti i mehaničkih svojstava. Tokom termičkog tretmana može doći do sinterovanja, zgušnjavanja i rasta zrna [Brinker C J, Scherer G W, „Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, New York, Academic Press, 1990].

Alkoksidi su organometalna jedinjenja koja sadrže jedan ili više atoma metala, a nastaju zamenom vodonika iz hidroksilne grupe u alkoholu (R–OH) atomom metala, M. Predstavljaju se opštom formulom $M(OR)_n$. Alkoksidi u prisustvu vode lako podležu hidrolizi što se opisuje jednačinom:



Nakon procesa hidrolize sledi kondenzacija tokom koje se, putem dehidracije ili dealkoholacije, formiraju veze –M–O–M– :

- Dehidratacija $-M-OH + HO-M- \rightarrow -M-O-M- + H_2O$
- Dealkoholacija $-M-OH + RO-M- \rightarrow -M-O-M- + ROH$

Formiranje oksida uključuje i proces povezivanja metalnih centara okso (M–O–M) ili hidroksido (M–OH–M) mostovima stvarajući tako metal-okso ili metal-hidroksido polimere u solu.

Reakcije hidrolize, kondenzacije i polimerizacije mogu se kontrolisati sledećim faktorima: molarnim odnosom vode prema alkoksidu, katalizatorima, rastvaračima, pH-vrednošću, vremenom reakcije i temperaturom. Odgovarajućim podešavanjem ovih parametara mogu se dobiti linearni polimerni gel ili trodimenzionalni umreženi polimerni gel. Sol-gel metoda iz alkoksida vrlo je efikasna za dobijanje oksida nekih metala, ali i za dobijanje silicijum-dioksida i titan-dioksida različitih oblika.

Rezultati pripreme višekomponentnih gelova i kristalnih sistema su manje predvidivi. Najpre se pripremaju alkoksidi različite stabilnosti koji se zatim ubacuju u odgovarajući organski rastvarač. Mogućim reakcijama između prisutnih alkoksida stvaraju se nova hemijska jedinjenja koja grade konačni gel. Stabilnost gela veoma utiče na morfolološke karakteristike konačnog proizvoda. Stepenn homogenosti dobijenog gela jako zavisi od reaktivnosti svakog alkoksida sa vodom.

Sol-gel metoda se smatra jednom od najboljih za proizvodnju materijala sa naprednijim mikrostrukturnim svojstvima, kao što su nanoprahovi, tanki filmovi i filmovi sa izrazito velikim specifičnim površinama.

Hemijsko taloženje je metoda dobijanja prahova tokom koje, usled dodatka odgovarajućeg reagensa u vodeni rastvor, rastvoreni joni metala prelaze u nerastvorna jedinjenja. Čvrste čestice nastale u reakciji izdvajaju se iz rastvora dekantacijom ili filtracijom. Taloženje se postiže dodavanjem odgovarajućih reagenasa (alkalnih baza, soli). Uobičajene su reakcije hidroksidnog i sulfidnog taloženja. Veliki uticaj na reakciju hemijskog taloženja imaju sledeći faktori: vrsta i koncentracija jona metala prisutnih u rastvoru, uslovi reakcije (pH-vrednost, temperatura, redoks-potencijal), reagens korišćen za taloženje i prisustvo određenih supstanci koje mogu sprečiti reakciju taloženja.

Metoda koprecipitacije se zasniva na istovremenom taloženju dva ili više različitih katjona iz rastvora. Mogu se izdvojiti dva različita slučaja koprecipitacije:

- idealan slučaj kada se dva ili više različitih katjona istovremeno talože i pri tome formiraju idealno izmešan talog,
- uobičajen slučaj kada katjoni pokazuju različitu rastvorljivost i različitu kinetiku u obrazovanju heterogenog taloga.

Prvi slučaj je veoma redak u sintezi elektrokeramičkih prahova. U drugom, realnom slučaju postoje razlike u rastvorljivosti pojedinih komponenti, usled čega dolazi do promene u stehiometriji nastalog taloga u odnosu na idealan slučaj. Ovako dobijen talog je heterogena smeša finih čestica različitih metal-oksida. [Patnaik P (2004)].

Hemijska depozicija iz parne faze je metoda za proizvodnju materijala veoma visoke čistoće (tankih filmova, prahova, kompozitnih materijala) iz gasovitog prekursora. U toku ovog procesa supstrat se izlaže gasovitom prekursoru koji reaguje i/ili se razgrađuje na površini vrelog supstrata, pri čemu se dobija željeni film ili prah. Hemijska reakcija se odigrava na vrućem supstratu ili u njegovoj blizini kada se i dobija tanki film, dok se nusproizvodi reakcije izbacuju sa neproreagovalim prekursorskim gasovima. Ovom metodom se dobijaju epitaksijalni, polikristalni i amorfni filmovi u zavisnosti od vrste materijala i uslova u reaktoru. **Fizička depozicija iz parne faze**, međutim, polazi od prekursora u čvrstoj fazi koji se prevodi u paru, a potom nanosi na supstrat. Hemijska depozicija iz parne faze ima nekoliko prednosti u odnosu na proces fizičke depozicije iz parne faze. Velike brzine protoka gasovitog prekursora dovode do znatno većih brzina nanošenja filmova nego što je to moguće metodom fizičke depozicije. Kontrolom brzine protoka gasovitog prekursora takođe se reguliše stehiometrija dobijenih filmova. Temperatura supstrata određuje tip reakcije (piroliza, oksidacija, redukcija, nitrifikacija, karbidizacija itd.) koja će se odigrati u kontaktu sa gasom. Filmovi dobijeni ovom metodom debljine su nekoliko mikrona. Tipični prekursorski materijali moraju biti isparljivi i koriste se: halogenidi, hidridi, organometalna jedinjenja, alkoksidi, alkili metala i tome slično. Ovom metodom se može dobiti veliki broj supstanci i keramičkih materijala (elementi, karbidi, nitridi, boridi, oksidi, metali, legure i intermetalna jedinjenja).

Reakcija u čvrstom stanju odigrava se između reaktanata u čvrstom stanju koji međusobno difunduju, bez prisustva rastvarača. Prve korake procesa predstavljaju mešanje i mlevenje oksida, karbonata ili drugih odgovarajućih soli da bi se dobila homogena smeša i smanjila veličina čestica. Reakcija se odigrava na dovoljno visokim

temperaturama koje zavise od vrste čvrstih reaktanata, kako bi se stvorili uslovi za međusobno difundovanje svih prisutnih komponenata. Da bi se izbegli gubici materijala usled sublimacije ili isparavanja jedinjenja difuzija se odigrava na temperaturama na kojima je kinetika procesa spora. Pojava difuzije uslovljena je postojanjem gradijenta hemijskog potencijala i dovoljnom pokretljivošću jona. Ona veoma zavisi od prirode jedinjenja u reakciji, njihove kristalne strukture, jonskih radijusa i prisustva različitih defekata. Temperature na kojima se reakcije odigravaju najčešće su oko i iznad 1100 °C. Ukoliko se reakcija dešava u peći sa cevi od tantala moguće je postići temperature i do 2000 °C. U retkim slučajevima reakcije započinju već na oko 100 °C. U slučajevima višekomponentnih oksidnih sistema, da bi se reakcija odigrala do kraja često je potrebno ponoviti fazu mlevenja i žarenja (kalcinacije). Stoga se može reći da ova metoda ima određene nedostatke: slaba sinterabilnost, neujednačena veličina i oblik čestica, višefazni karakter, nedostatak reproduktivnosti, gubitak stehiometrije usled isparljivosti reaktanata na visokim temperaturama.

Mehanohemijski procesi za iniciranje hemijskih reakcija i za strukturne promene koriste energiju koja se u sistem unosi delovanjem mehaničkih sila. U mehanohemijske procese se ubrajaju mehanička aktivacija i mehaničko legiranje. *Mehanička aktivacija* je postupak za dobijanje visokodisperznih nanostrukturnih prahova zasnovan na dezintegraciji krupnozrnih prahova do nanokristalnog ili amorfnog stanja pod dejstvom mehaničkih sila (mlevenjem). Ovim postupkom može se uvećati reakciona sposobnost materijala, bez njegove hemijske promene. Međutim, mehanička energija uneta procesom mlevenja u mlinu (pored lokalnog zagrevanja) može dovesti do iniciranja hemijskih reakcija koje vode ka nastajanju novog jedinjenja i promeni strukture. *Mehaničko legiranje* karakterišu ponovljani procesi spajanja i lomljenja zrna reaktanata tokom mlevenja smeše prahova u planetarnom mlinu kada dolazi do višestrukog sudaranja kuglica i čestica praha. Na ovaj način, u visokoenergijskom planetarnom mlinu stvaraju se uslovi za odigravanje hemijske reakcije i na nižim temperaturama, bez potrebe za spoljašnjim grejanjem. Reakcija se može odigravati ili u stacionarnom režimu ili u režimu samorasprostruće reakcije. Prvi način dovodi do stvaranja nanočestica, a drugi način, zbog visokih temperatura, do nastanka čestica mikronskih dimenzija [Tsuzuki T, McCormick P G (2004)]. Prema tome, mehanohemijski procesi dovode do promene kristalne strukture, reaktivnosti i nastajanja

defekata u strukturi materijala, uz smanjenje veličine čestica. Zbog toga se ova metoda koristi u tehnologijama dobijanja prahova i keramičkih materijala, nanokristalnih i amorfni supstanci, cementa, legura, kompozita i intermetalnih jedinjenja.

Za sintezu nanostruktura ZnO do danas su razvijene mnoge metode, koje se grubo mogu podeliti u dve kategorije: sinteze iz gasovite faze i sinteze iz rastvora. Proces iz gasne faze, kao što su: rast gas-tečnost-čvrsto (*vapor-liquid-solid growth*), deponovanje iz gasne faze (*chemical vapor deposition*), termalno razlaganje (*thermal decomposition*), termalno isparavanje (*thermal evaporation*) ističu se svojom jednostavnošću i proizvodima reakcije visokog kvaliteta, ali, s druge strane, zahtevaju visoke temperature i skupu eksperimentalnu opremu. Proces iz rastvora: sol-gel, hidrotermalna sinteza, sinteza iz mikroemulzija su niskotemperaturni procesi visoke efikasnosti i relativno jeftini [Wen B (2008)].

Solvotermalna sinteza je hemijska reakcija u zatvorenom sistemu u prisustvu rastvarača, na temperaturi višoj od temperature ključanja rastvarača i visokom pritisku. Ukoliko se kao rastvarač koristi voda onda proces nazivamo hidrotermalna sinteza. Osnovni parametri koji utiču na solvotermalnu reakciju su [Demazeau G (2008)]:

- hemijski parametri (priroda rastvarača, priroda reagenasa, koncentracija)
- termodinamički parametri (temperatura, pritisak i vreme trajanja reakcije).

Izbor rastvarača određen je njegovom interakcijom sa reagensom (rastvorljivošću, reaktivnošću, stvaranjem kompleksa) i hemijskim sastavom konačnog materijala koji treba dobiti. Rastvarač najčešće predstavlja aktivnu hemijsku komponentu reakcije ili fluidnu fazu koja, u skladu sa svojim fizičko-hemijskim svojstvima, određuje i usmerava reakciju. Koncentracija prekursora ima veliki uticaj na oblik nanokristala dobijenih solvotermalnim procesom [Wang Q (2006)]. Jednu od odrednica mehanizma reakcije predstavlja i sklonost rastvarača ka formiranju intermedijarnih kompleksnih jedinjenja tokom solvotermalne reakcije.

Solvotermalne reakcije obično se odigravaju pri umerenim uslovima ($T < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) koji podstiču hemijsku difuziju i reaktivnost. Porast temperature i pritiska, u većini slučajeva, uzrokuje povećanje rastvorljivosti i dovodi do povećanja koncentracije prekursora, podstičući na taj način proces rasta mikro- i nanokristala [Demazeau G (2008)].

Solvothermalne reakcije obuhvataju različite tipove „*in situ*“ hemijskih reakcija klasifikovanih u pet grupa: oksidacija-redukcija, hidroliza, termoliza, stvaranje kompleksnih jedinjenja i reakcije dvostruke izmene.

Solvothermalna reakcija odigrava se u autoklavu, specijalno dizajniranom cilindru debelih zidova od nerđajućeg čelika, zaptivenom tako da može da izdrži visoke temperature i pritiske u dugom vremenskom intervalu. Autoklav bi trebalo da bude inertan na korišćeni rastvarač, a pošto to pretežno nije slučaj, kao dodatni deo upotrebljava se umetak istog oblika kao i spoljašnji, čelični cilindar. On može u potpunosti ili samo delimično nalegati na unutrašnje zidove. Umetak mora biti napravljen od materijala otpornog na koroziju u dodiru sa različitim vrstama rastvora. Najčešće se pravi od: gvožđa (bez ugljenika), bakra, srebra, zlata, platine, titana, kvarca, stakla i teflona, u zavisnosti od vrste rastvora i temperatura na kojima će se reakcije odigravati. Zatvarač (poklopac) je jedan od najbitnijih delova autoklava, a jedan od najčešće korišćenih je tzv. Bridžmanov (*Bridgeman*) poklopac.

Najvažnije *primene* solvothermalnih procesa zastupljene su u sledećim naučnim oblastima [Demazeau G (2008)]:

1. sinteza novih materijala specifične strukture i svojstava,
2. dobijanje funkcionalnih materijala definisane mikrostrukture,
3. priprema mikro- i nanočestica definisane veličine i oblika,
4. rast kristala pri niskim temperaturama (način dobijanja niskotemperaturne forme monokristala ili monokristala sa malom koncentracijom defekata),
5. sinterovanje pri niskim temperaturama (priprema keramike iz metastabilnih strukturnih formi, niskotemperaturnih formi ili amorfni materijala),
6. nanošenje tankih filmova.

1.4. Nanomaterijali

Nanomaterijali (*nano* = grč. *patuljak*, *kepec*) predstavljaju veliku grupu materijala čiji gradivni elementi imaju bar jednu dimenziju manju od 100 nm [Dutta J, Hofmann H]. Tačnije, gradivni elementi nanomaterijala imaju bar jednu dimenziju u opsegu 0,1 – 100 nm (između veličine atoma i talasne dužine vidljive svetlosti). Ipak,

ovakva definicija je suviše opšta jer, svakako, može da obuhvati i oblasti koje ne pripadaju okvirima nanonauke (atomske fiziku, biologiju mikroba, hemiju, kristalografiju). Preciznija definicija nanomaterijala glasila bi: materijali čije su gradivne jedinice kontrolisanih oblika i veličina na nanoskali i čija se svojstva bitno razlikuju od iste vrste materijala čiji su gradivni elementi većih dimenzija. Svojstva nanomaterijala se drastično razlikuju od svojstava materijala istog hemijskog sastava u vidu kompaktne keramike najverovatnije iz dva razloga:

- Nanomaterijali imaju znatno veću ukupnu specifičnu površinu u poređenju sa ukupnom površinom materijala sastavljenih od krupnijih čestica, iste mase, što ih čini hemijski reaktivnijima. U nekim slučajevima supstance koje su na velikoj skali inertne, postaju hemijski veoma reaktivne prilikom prevođenja u nanodimenzije (na primer, zlato).

- Kod materijala nanodimenzija dominiraju kvantni efekti koji menjaju njihova optička, električna, magnetna i mehanička svojstva. Usled smanjenja veličine gradivnih komponenata, ukupan procenat međupovršina u materijalu se u velikoj meri povećava, što u mnogome utiče na mehanička i električna svojstva materijala. Prisustvo veoma malih kristalita, odnosno povećanje udela međupovršina, dovodi do povećanja ukupnog udela granica između čestica, koje usporavaju ili sprečavaju prenos defekata kroz materijal izložen naprezanju, dajući mu tako jačinu. Tako je, na primer, nanokristalni nikl čvrst isto koliko i kaljeni čelik.

Izraz nanotehnologija se kao takav prvi put spominje u nauci 1974. godine [Taniguchi N (1974)]. Međutim, još 1959. godine je čuveni fizičar, Ričard Fejman (*Richard Feynman*), u radu pod nazivom „*There is plenty of Room at the Bottom - An Invitation to Enter a New Field of Physics*” („Postoji mnogo mesta na dnu, što je poziv (prilika) da se uđe u novo polje fizike”), predvideo razvoj nanonauke i velike mogućnosti koje otvara nanosvet, iako tada reč „nanotehnologija” još uvek nije postojala. Motivisan sićušnim biološkim sistemima Fejman je pretpostavio da se uspostavljanjem kontrole nad uređivanjem materijala na nano skali otvara prostor da supstanca stekne nova svojstva, a samim tim, i mogućnosti da se sa njom nešto novo postigne.

S druge strane, jedan od prvih naučnih tekstova koji se odnosi na nanočestice, tačnije, na koloidne čestice zlata, objavio je Majkl Faradej (*Michael Faraday*) davne

1857. godine [Faraday M (1857)]. Nanočestice SiO_2 („bela čađa“) proizvodile su se i prodavale u Nemačkoj i SAD od 1940. godine kao zamena za čađu za ojačavanje gume. Nanoprahovi metala su se proizvodili tokom šezdesetih i sedamdesetih godina dvadesetog veka za magnetne trake za snimanje [Kubo R (1962)]. Po prvi put su, 1976. godine, dobijeni nanokristali tehnikom isparavanja u inernom gasu [Granqvist C G, Buhrman R A (1976)]. Devedesetih godina prošlog veka došlo se do otkrića da čuvena plava farba drevnih Maja u svom sastavu, pored kristala paligorskita ima i nanočestice magnezijuma [Jose-Yacaman M (1996)].

Podela nanoobjekata po dimenzionalnosti nije standardizovana u literaturi. Ovde ćemo navesti podelu definisanu u radu Danizevske i saradnika [Daniszewska A, (2000)] po kojoj se nanomaterijali mogu razvrstati na nultodimenzionalne (0-D), jednodimenzionalne (1-D), dvodimenzionalne (2-D) i trodimenzionalne (3-D). Ova podela je izvršena prema broju dimenzija koje su veće od 100 nm.

Najodređenije definisanu grupu čine nultodimenzionalni (0-D) nanomaterijali (ni jedna dimenzija nije veća od 100 nm tj. sve dimenzije su na nanoskali) kojoj pripadaju samo nanočestice. Jednodimenzionalni (1-D) nanomaterijali imaju jednu dimenziju koja nije na nanoskali zbog čega materijali iz ove kategorije imaju oblik igle, nanožica, nanocevi (nanotube) i nanoštapića. Dvodimenzionalne (2-D) nanomaterijale odlikuju dve dimenzije koje ne pripadaju nanoskali zbog čega imaju oblik ploče i obuhvataju nanofilmove, nanoslojeve i nanoprevlake. Trodimenzionalne (3-D) nanomaterijale, poznate još i kao kompaktne (*bulk*) nanomaterijale je najkomplikovanije klasifikovati. Oni nemaju ni jednu od dimenzija na nanoskali, njihove dimenzije su proizvoljne (> 100 nm). Postavlja se pitanje kako ova klasa materijala uopšte pripada nanomaterijalima. Odgovor leži u nanokristalnoj strukturi i njenim svojstvima. Naime, 3-D nanomaterijali mogu sadržati mnoštvo nanokristalnih grupacija, najverovatnije različito orijentisanih. Mogu se javiti u formi disperzija nanočestica (prahovi), snopova nanožica, nanocevi i višestrukih nanoslojeva.

Nanomaterijali su poslednjih godina postali veoma značajni zahvaljujući svojim posebnim mehaničkim, električnim, optičkim i magnetnim svojstvima. Navešćemo nekoliko primera [Dutta J, Hofmann H]:

O Nanokeramika je od velikog interesa jer je na povišenim temperaturama, za razliku od krupnozrne keramike, mnogo savitljivija i elastičnija.

- o Nanostrukturni poluprovodnici često poseduju nelinearna optička svojstva i koriste se za izradu uređaja za primenu u infracrvenoj optoelektronici ili prozora u solarnim ćelijama.
- o Nanoprahovi metala koriste se za izradu materijala nepropusnih za gasove ili pak poroznih prevlaka. Mogućnost hladnog lemljenja u kombinaciji sa elastičnošću čini ove materijale vrlo podesnima za izradu metal-metal veza u elektronskoj industriji.
- o Nanostrukturni klasteri i koloidi metala služe kao prekursori za novi tip heterogenih katalizatora (*Cortex*-katalizatori), koji pokazuju mnoge prednosti u pogledu aktivnosti, vremena života i selektivnosti u hemijskim transformacijama i elektrokatalizi.
- o Nanostrukturni metal-oksidni filmovi korisni su za izradu gasnih senzora (NO_x , CO, CO_2 , CH_4 , aromatični ugljovodonici) veće osetljivosti i selektivnosti, zatim, za izradu punjivih baterija, kao i određenih komponenata solarnih ćelija.
- o Pojedinačne magnetne nanočestice su jednodomske, pa se zrna magnetnih nanomaterijala podudaraju sa domenima, a granice zrna sa neuređenim zidovima. Veoma sitne magnetne čestice odlikuju neka specifična svojstva, kao što je, na primer, superparamagnetizam. Magnetni nanokompoziti koriste se za prenos mehaničke sile (ferofluidi), za čuvanje informacija velike gustine i za magnetno hlađenje.

Specijalno, dizajniranje nanostrukture ZnO različitog oblika i veličine ima veoma veliki značaj sa aspekta kako fundamentalnih istraživanja tako i razvoja novih tehnologija.

1.4.1. Fenomen samouređivanja nanostrukture

Koncept samouređenja istorijski potiče od proučavanja molekulskih procesa u kojima sami molekuli pokazuju spontanu tendenciju ka obrazovanju uređenih agregata. Iako je pojava samouređivanja najviše izučavana kod molekula, postoji sve veće interesovanje i potreba da se ovaj fenomen upozna i primeni na objektima većim od molekula – na nanoskali (koloidi, nanosfere, nanožice), na mezo- i mikroskali (za gradivne objekte čije su dimenzije mikronske ili čak i veće). Samouređivanje gradivnih elemenata otvara velike mogućnosti za tehnološku primenu u mnogim naučnim

oblastima: nauci o materijalima i nanomaterijalima, hemiji, biologiji, fizici, robotici, mikroelektronici i mnogim drugim [Whitesides G, Boncheva M (2002)].

Samouređivanje je proces pri kome delovi neuređenog sistema spontano, bez spoljašnjeg uticaja, obrazuju uređene skupine (klastere) zahvaljujući specifičnim, lokalnim interakcijama unutar sistema. Interakcije odgovorne za ovu pojavu su *nekovalentne* i deluju samo na određenom *lokalnom* nivou (nanostruktura *gradi samu sebe*).

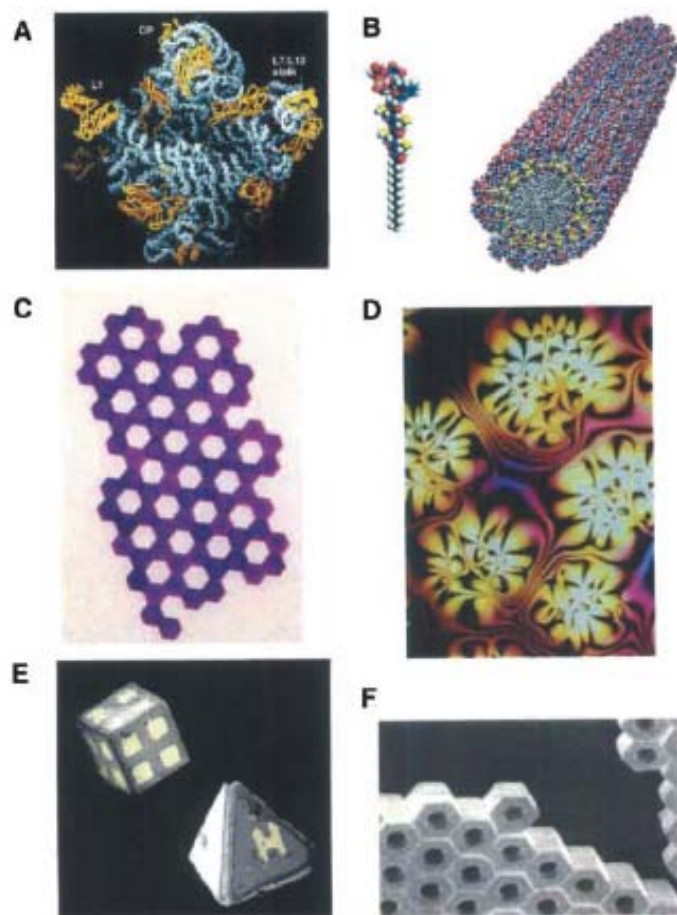
Navešćemo nekoliko specifičnih svojstava koja određuju **samouređenje** [Whitesides G, Boncheva M (2002); Halley J D, Winkler D A (2008)]:

1. Samouređena struktura mora imati veće uređenje od izolovanih komponenata sistema.
2. Ključnu ulogu u procesu samouređenja imaju slabe interakcije: Van der Valsova (*Wan-der Waals*) sila, Kulonova (*Coulomb*) sila, vodonične veze, π - π veze, kapilarne sile.
3. Gradivni elementi samouređene strukture ne moraju biti samo atomi i molekuli već i različite nano i mezostrukture (*mesoscopic* = veći od dimenzija atoma, a manji od mikronskih dimenzija). U procesu samouređivanja najbitnija je komplementarnost oblika gradivnih elemenata.
4. Samouređen sistem je termodinamički stabilan, tj. njegovi gradivni elementi zauzimaju takve položaje i pri tom deluju takve sile da sistem postigne minimalnu Gibsovu (*Gibbs*) energiju, koju je moguće i predvideti. Samouređene strukture su termodinamički stabilnije od neuređenih skupina sastavljenih od pojedinačnih gradivnih komponenata. (Za razliku od samouređenih, kovalentni sistemi, na primer, iako ispoljavaju tendenciju ka određenoj uređenosti, ne moraju biti u energijski najpovoljnijem stanju.)
5. Ovi sistemi su veoma osetljivi na perturbacije izazvane delovanjem spoljašnjih sila koje izazivaju male fluktuacije čime izvedu sistem iz ravnoteže, malo menjajući strukturu. Međutim, zahvaljujući slabim interakcijama sistem se ponovo uređuje na termodinamički najpovoljniji način, vraćajući pređašnje (početno) uređenje i termodinamičke parametre. Dakle, samouređeni sistemi se odlikuju reverzibilnošću.

Osnovni uslov potreban za samouređenje nanogradivnih elemenata jeste istovremeno prisustvo odbojnih sila dugog dometa i privlačnih sila kratkog dometa koje se nalaze u međusobnoj ravnoteži [Forster P M, Cheetham A K (2002)]. Takođe, neophodno je da komponente na nano-, mezo- i mikroskali budu dovoljno pokretljive. Kretanje čestica direktno je proporcionalno temperaturi i ima tendenciju razuređivanja sistema i povećavanja njegove entropije. Da bi došlo do lokalnog samouređivanja sistema potrebno je da se deo energije odstrani iz sistema zahvaljujući jačanju privlačnih sila među česticama. Drugim rečima, kada se uspostavi ravnoteža između suprotnih fenomena, kretanja i privlačnih međuatomskih i međumolekularnih sila, dolazi do samouređivanja čestica [Bacsa W (2007)]. Značajan uticaj, osim kretanja, sada imaju i sile gravitacije i trenja. Tok procesa samouređivanja je bitno određen sredinom u kojoj se reakcija odigrava, odnosno, interakcijom gradivnih komponenata sa sredinom.

Prema [Whitesides G M, Grzybowski B (2002)], samouređivanje je moguće podeliti na statičko i dinamičko. Statičko samouređivanje se odnosi na sisteme koji se nalaze u stanju lokalne ili globalne stabilne ravnoteže i ne gube energiju. U ovu grupu samouređenih sistema možemo uvrstiti: atomske, jonske i molekulske kristale, tečne kristale, koloidne kristale, samouređene monoslojeve i slično (slika 1.4). Dinamičko samouređivanje strukture javlja se kao posledica interakcija među gradivnim jedinicama, ali samo ako sistem gubi energiju. U literaturi se često ovaj fenomen, po smislu, izjednačava sa pojmom samoorganizovanja. Za razliku od samouređivanja, proces samoorganizovanja predstavlja pojavu uređivanja sistema pod dejstvom spoljašnje energije, u skladu sa drugim zakonom termodinamike koji zabranjuje spontano uređivanje zatvorenog termodinamičkog sistema (rad „na račun“ unutrašnje energije sistema). Ukoliko se prekine razmena energije sa okolinom, uređenost sistema se narušava [Halley J, Winkler D (2008)].

Samouređivanje otvara velike mogućnosti u dobijanju i dizajniranju novih, zanimljivih i korisnih struktura koje ne mogu nastati na neki drugi način. Ono uključuje više naučnih i inženjerskih oblasti. Predviđa se primena procesa samouređivanja u mnogim oblastima: nanonauci i nanotehnologiji, robotici, mikroelektronici, za umrežene sisteme itd.



Slika 1.4. Primeri statičkog samouređivanja [Whitesides G M, Grzybowski B (2002)]: (A) kristalna struktura ribozoma; (B) samouređena nanovlakna peptid-amfifila; (C) niz milimetarskih polimernih pločica samouređenih kapilarnim interakcijama na međupovršini voda/perfluorodekalina; (D) tanki film nematičkog tečnog kristala na izotropnoj podlozi; (E) mikrometarski poliedri metala; (F) trodimenzionalni agregat mikrometarskih pločica uređenih kapilarnim silama.

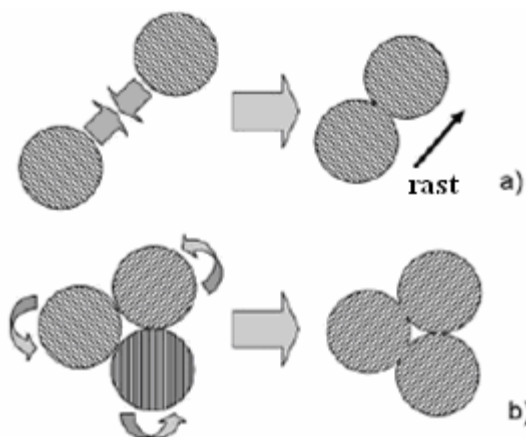
Formiranje nanokristala iz rastvora podrazumeva najpre brzu nukleaciju primarnih čestica praćenu kasnijim rastom uz pomoć jednog od dva moguća opšta mehanizma: ukрупnjavanje (*coarsening*) i grupisanje (*aggregation*) [Penn R L (2004); Jia B, Gao L (2008)]. U literaturi se najčešće spominju Osvaldovo ukрупnjavanje (*Ostwald ripening*) i orijentisano spajanje ili grupisanje (*oriented attachment*), kao mogući procesi uređivanja čestica. Prvi proces podrazumeva rast već postojećih, krupnijih čestica na račun sitnijih koje se sjedinjuju sa krupnijim česticama [Oskam G (2002)], što je termodinamički opravdano jer dolazi do smanjenja ukupne površinske energije čestica (veće čestice su energijski stabilnije od manjih). Uređivanje

orijentisanim spajanjem (ili grupisanjem) je spontani proces tokom koga se odvojene, zasebne nanočestice spajaju u monokristalnu strukturu sa jasno definisanim spoljnim kristalnim ravnima [Yuwono V M (2010)]. U literaturi se ovaj mehanizam smatra dominantnim u procesu nastajanja oblika koji imaju anizotropne dimenzije (nanoštapića, nanožica, nanoprizmi, i slično) različitih vrsta nanomaterijala, na primer, TiO_2 [Polleux J (2004); Zu K (2005)], PbSe [Cho K S (2005)], SnO_2 [Vayssieres L, Graetzel M (2004)] i CdTe [Tang Z (2002)]. Anizotropno samouređivanje nanočestica nije u potpunosti objašnjeno, ali se pretpostavlja da se zasniva na procesu orijentisanog spajanja i to na sledeći način [Lee E J H (2005)]:

(i) Uzastopnim sudarima kristallografski poravnatih nanokristala (nanokristali iste orijentacije) u suspenziji, kada se pravac rasta određuje statistički, što dovodi do različitih oblika čestica (slika 1.5 a).

(ii) Unutar aglomerata, kada dolazi do rotacije kristallografski neporavnatih nanočestica koje se dodiruju do položaja u kome su susedne čestice poravnate, a čime dolaze u stanje sistema sa nižom energijom. Kristallografsko poravnanje može se ostvariti na bilo kojoj tački na površini čestice. Konačna čestica može nastati i posle nekoliko spajanja duž iste površine pa se oblik čestice ne može kontrolisati (slika 1.5 b).

(iii) U prisustvu aglomeracionog agensa. U ovim uslovima onemogućavaju se oba prethodno navedena načina. S jedne strane, sprečava se kretanje čime se onemogućava mehanizam efektivnih sudara, a s druge strane, sprečava se direktan kontakt između čestica pa ne postoje uslovi da se unutar aglomerata čestice orijentišu i slažu rotacijom. Ipak, izborom odgovarajućih surfaktanata, koji imaju veliki afinitet prema određenim kristallografskim pljosnima nanočestica, moguće je da se i u njihovom prisustvu desi proces orijentisanog spajanja. Prisustvom izabranog surfaktanta vezanog za određene kristallografске pljosni onemogućava se kontakt među česticama samo duž jednog kristallografskog pravca. Na ovaj način podstiče se stvaranje aglomerata orijentisanih duž određenih pravaca, odnosno, određuje se konačan oblik čestice.



Slika 1.5. Šematski prikaz procesa orijentisanog spajanja (a) u disperznim sistemima; (b) u aglomerisanim sistemima [Lee E J H (2005)].

Na osnovu navedenog, može se izvesti zaključak da je mehanizam orijentisanog spajanja efektivan način za stvaranje nanooblika koji imaju anizotropne dimenzije tokom koga se nanočestice mogu smatrati osnovnim gradivnim jedinicama.

Jedan od prvih radova u kome je prepoznata uloga mehanizma orijentisanog spajanja predstavlja rad Pačolskog i saradnika [Pacholski C (2002)]. Autori su pokazali da je veličina nanočestica ZnO veoma osetljiva na koncentraciju početnog rastvora dobijenog refluksum baznog rastvora cink-acetata-dihidrata u metanolu. Nanočestice ZnO nastale refluksum prekursora relativno niske koncentracije imaju približno sferni oblik. Produžavanje vremena refluksa niskokoncentrovanog prekursora dovodi samo do uvećavanja sfernih čestica mehanizmom Osvaldovog ukрупnjavanja. Međutim, izlaganje znatno koncentrovanijeg polaznog rastvora refluksu tokom kraćeg vremena dovodi do nove forme čestica ZnO, nanoštapića. Pošto nanoštapići imaju monokristalnu građu, pretpostavljen je novi mehanizam rasta, orijentisano spajanje. Zahvaljujući ovom mehanizmu, koji u osnovi predstavlja dipol-dipol interakciju, nanosferne čestice su se nizale, najčešće duž *c*-ose, međusobno uređujući svoje kristalne ravni (samouređivale se) do formiranja monokristalnih nanoštapića. Slični zaključci su izvedeni i u radu Žanga i koautora [Zhang X L (2006)], koji ukazuju na uticaj koncentracije i vremena trajanja refluksa na oblik i veličinu čestica ZnO nastalih iz alkoholnih rastvora cink-acetatata-dihidrata u prisustvu natrijum-hidroksida. Povećanjem koncentracije rastvora i/ili vremena trajanja refluksa podstiče se rast čestica duž *c*-ose, što rezultuje promenom

oblika nanočestica ZnO od sfernih ka štapičastim. Istovremeno se povećavaju i dimenzije nastalih nanoštapića.

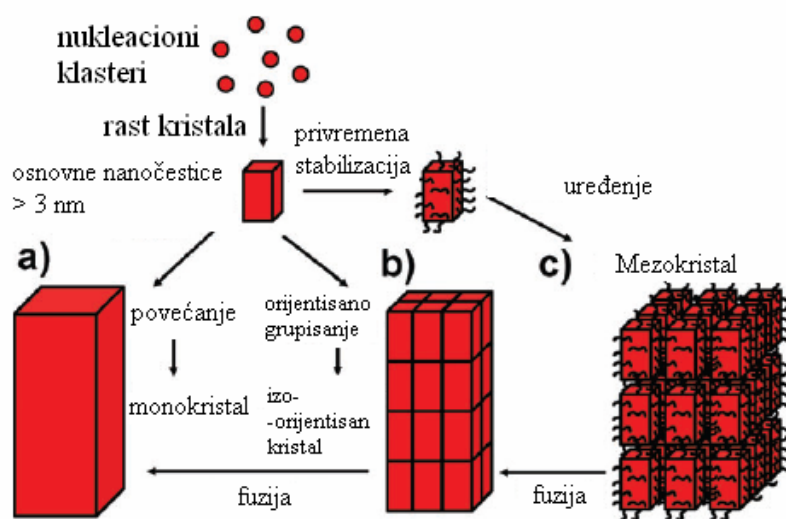
S druge strane, u literaturi ima veoma malo primera dobijanja nanooblika koji imaju izotropne dimenzije putem kontrolisanog samouređivanja primarnih građivnih jedinica. Fu i saradnici [Fu Y S (2008)] pokazali su da je moguće dobijanje izotropnih, npr. pahuljastih monokristalnih nanostuktura ZnO mehanizmom orijentisanog spajanja duž sve tri dimenzije. Presudnu ulogu u ovom procesu ima prisustvo organskih liganada (konkretno, trietanolamina, TEA), koji se vezuju za određene kristalne ravni menjajući time njihovu slobodnu energiju, čime se kontroliše konačan oblik i veličina nanočestica. Vezivanjem liganada za kristalne pljosni smanjuje se mogućnost za rast nanostrukture mehanizmom Osvaldovog ukрупnjavanja, a povećava se verovatnoća da se rast ostvaruje mehanizmom orijentisanog spajanja. Treba istaći da pored ovog efekta, prisustvo organskih liganada na površini nanočestica ZnO utiče i na smanjenje polarnosti nanočestica i elektrostatičkog privlačenja između njih. Time se podstiče razdvajanje, sudaranje i rotiranje čestica ZnO sve do momenta kada se sudare dve čestice sa podudarnom orijentacijom atomskih ravni. One se nepovratno stapaju u jednu česticu sa tendencijom daljeg spajanja nanočestica duž sve tri dimenzije (3D-orijentisano spajanje) što rezultira formiranjem većih, sfernih monokristalnih struktura.

Vu i koautori [Wu L (2006)] su, međutim, dobili potpuno istu pahuljastu (*flake-like*) monokristalnu strukturu sa crvolikim porama i u prisustvu organskog liganda (konkretno, cetiltrimetilamonijum bromida, CTAB-a) i bez njegovog prisustva samouređivanjem nanokristala mehanizmom orijentisanog spajanja.

1.4.2. Mezokristali

Mezokristali su posebna vrsta kristala koja se sastoji od kristalita mezoskopskih dimenzija (1 – 1000 nm), kristalografski jednako orijentisanih, među kojima su jasno vidljive granice. Mezokristale je teško razlikovati od monokristala jer se i jedni i drugi ponašaju na isti način tokom procesa rasejavanja polarizovane svetlosti, zbog čega je teško definisati granicu između mezo- i monokristala. Razlika se ispoljava u veličini koherentne dužine prilikom rasejavanja polarizovane svetlosti. Monokristali imaju

koherentne dužine veće od 100 nm, dok je za mezokristale ona manja [Song R Q, Cölfen H (2010)]. Razlika u građi se može potvrditi i mikroskopskom analizom. Na mikrografijama mezokristala vidljive su granice nanokristala kao gradivnih jedinica, dok se na mikrografijama monokristala ne mogu videti jer je monokristalna rešetka kontinualna do ivica [Meldrum F C, Cölfen H (2008)]. Ukoliko površina nanokristala, kao gradivnih jedinica, nije u dovoljnoj meri stabilizovana, mezokristal se može transformisati u monokristal. Stoga se mezokristali mogu smatrati prelaznim stanjem između polikristala, bez zajedničke orijentacije pojedinačnih kristalita, i monokristala.



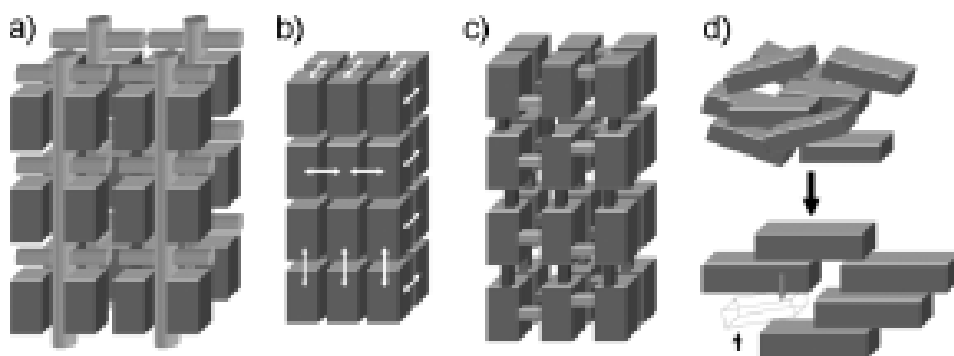
Slika 1.6. Šematski prikaz klasične i neklasične kristalizacije. (a) Klasična kristalizacija (b) Izoorijentisan kristal nastao fuzijom osnovnih nanočestica uređenih procesom orijentisanog spajanja; (c) Formiranje mezokristala samouređivanjem osnovnih nanočestica prekrivenih organskim komponentama [Niederberger M, Cölfen H (2006)].

Mezokristali se najčešće sastoje od nanokristala i polimera (organskih aditiva). U procesu spajanja već orijentisanih nanočestica do monokristala (slika 1.6) mogu učestvovati i organski aditivi kojima su nanočestice obložene.

Prema literaturi [Song R Q, Cölfen H (2010)], postoje četiri osnovna načina za nastajanje mezokristala, a moguće su i kombinacije navedenih mehanizama (slika 1.7). Uređivanje nanočestica izvodi se: pomoću orijentisane organske matrice, pod uticajem fizičkih polja (električnog, magnetnog, dipolnog), putem epitaksijalnog rasta

nanočestica posredstvom tzv. mineralnih mostova i uređivanjem nanočestica uz korišćenje prostornog ograničenja.

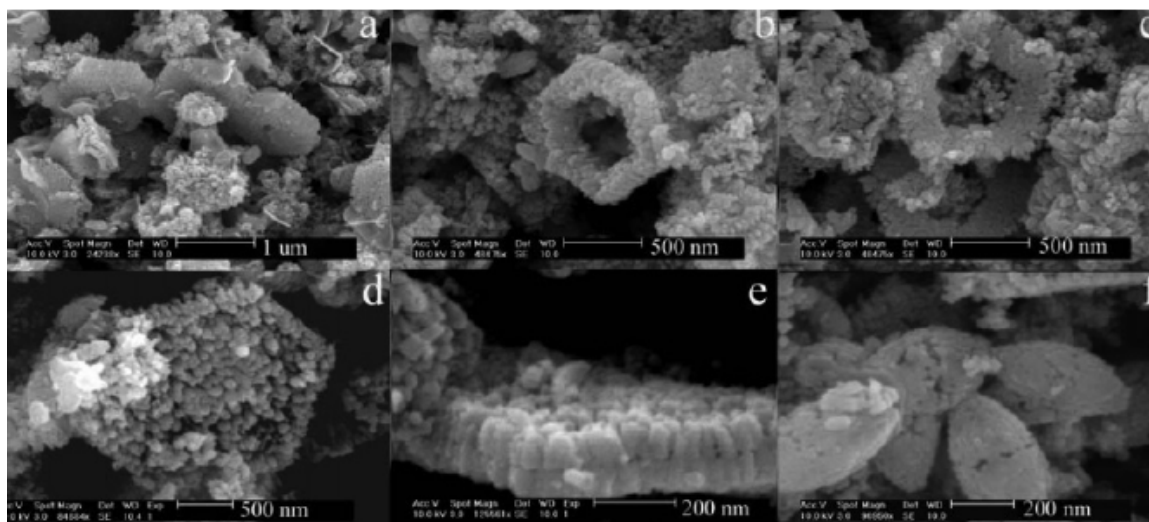
Zadržaćemo se na opisu načina nastajanja mezokristala cink-oksida. ZnO nema centar simetrije i u monokristalnom obliku pokazuje prirodnu tendenciju rasta duž pravca [001]. Uvođenjem organskog aditiva, kao stabilizujućeg činioca, može se sprečiti rast kristala duž određenog pravca. Njegov afinitet ka vezivanju razlikuje se od jedne do druge kristalne ravni. Stoga se sprečava rast kristala duž pravca one kristalne ravni za koju se organski aditiv najjače vezuje, što u znatnoj meri određuje oblik kristala. Postoje dva tipa organskih aditiva, surfaktanti i polimeri, koji doprinose stabilizaciji nanokristala ZnO i njihovom daljem grupisanju u mezokristale ograničene stabilisanim {001} ravnima.



Slika 1.7. Prikaz četiri osnovna načina međusobnog 3-D uređivanja nanočestica do mezokristala. (a) Uređivanje nanočestica pomoću orijentisane organske matrice; (b) uređivanje nanočestica pod uticajem fizičkih polja (strelice pokazuju uređivanje pod dejstvom polja); (c) epitaksijalni rast nanočestica posredstvom tzv. mineralnih mostova; (d) uređivanje nanočestica pomoću prostornog ograničenja [Song R Q, Cölfen H (2010)].

U literaturi postoji mnoštvo primera sinteze nanočestica kontrolisane veličine, oblika i kristalne strukture, koje služe kao gradivne jedinice tokom rasta jedno-, dvo- i tro-dimenzionalnih mezokristalnih struktura cink-oksida. Rast mezokristala ZnO često može biti određen prisustvom različitih organskih aditiva. Tako su, na primer, Tang i saradnici [Tang H (2008)] dobili mezokristale cink-oksida različitog oblika (table ili slojevi, pločice, prstenovi) (slika 1.8), nastale samouređivanjem nanočestica ZnO sintetisanih u prisustvu surfaktanta cetiltrimetilamonijum-bromida (CTAB) pri

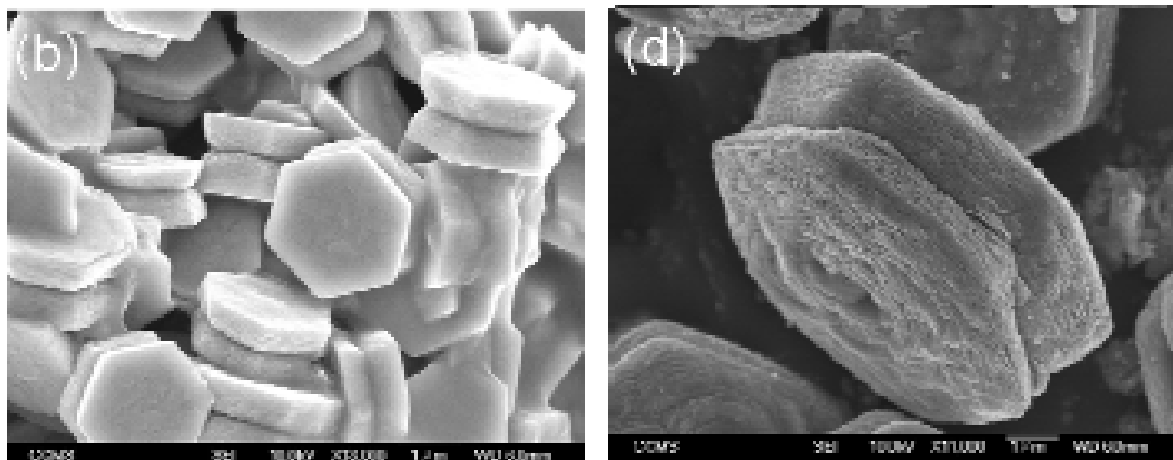
različitim temperaturama. Proces dobijanja mezikristala ZnO odvija se preko cink-hidroksid-acetata (ZHA), kao intermedijarnog jedinjenja, čijom razgradnjom nastaje ZnO. Na sobnoj temperaturi u prisustvu CTAB-a najpre nastaju nanočestice ZHA čijim se samouređivanjem dobijaju mezikristali ZHA. CTAB ima još jednu ulogu – da prostorno razdvoji nanočestice ZHA u mezikristalnoj strukturi, uvede defekte i time omogući razgrađivanje ZHA na znatno nižoj temperaturi. Drugim rečima, prisustvo CTAB-a ne dozvoljava spajanje nanočestica ZHA u pravu monokristalnu strukturu čime se, usled manjeg stepena kristaliničnosti, stvaraju uslovi za razgrađivanja ZHA do ZnO već na nižoj temperaturi. S druge strane, adsorpcija organskih molekula CTAB-a na polarnim ravnima $\{001\}$ formiranih nanočestica ZnO ometa rast nanokristala duž pravca *c*-ose, a podstiče rast duž pravaca osa nepolarnih, bočnih ravni (slika 1.6) što dovodi do formiranja pločica ili slojeva. Na ovaj način CTAB kontroliše oblik formiranih gradivnih jedinica, nanokristala ZnO i nastajanje mezikristalnih struktura, a to su na nižim temperaturama – slojevite forme, dok se na višim temperaturama formiraju elipsoidne superstrukture ZnO koje se zatim grupišu u pločice i prstenove. Temperaturna zavisnost strukture CTAB-a kao templata je značajan faktor u određivanju konačnog oblika mezikristalnog cink-oksida.



Slika 1.8. FESEM mikrofografija: (a, b) pločica i prstenova ZnO dobijenih sintezom iz prekursora u prisustvu CTAB-a kao organskog dodatka na 100 °C; (c) petougaonog prstena ZnO (retko se vidaju); (d) šestougaone pločice ZnO sa nejednakim stranicama. (Vidljive su šupljine između uređenih čestica ZnO elipsoidnog oblika) (e) poprečnog preseka pločice ZnO sastavljene od dva sloja uređenih čestica elipsoidnog oblika; (f) elipsoidnih čestica sastavljenih od sitnih nanokristala [Tang H (2008)].

Na višim temperaturama, u prisustvu CTAB-a nastaju nešto drugačije mezokristalne forme ZnO – šestougaone pločice i prstenovi. Pločice se sastoje od dva sloja uređenih elipsoidnih nanočestica ZnO. Zahvaljujući prisustvu CTAB-a proces razlaganja primarno formiranih nanočestica ZHA do nanočestica ZnO odigrava se u potpunosti, bez mogućnosti da dođe do preranog spajanja ZHA nanočestica, odnosno, povećanja kristaliničnosti koje bi zaustavilo ovaj proces. Dakle, CTAB ima ulogu barijere koja onemogućava spajanje osnovnih nanočestica sve dok se proces razlaganja nanočestica ZHA do nanočestica ZnO ne odigra do kraja. U ovom procesu nastaju heksagonalne nanočestice ZnO sa vezanim CTAB molekulima za ravni $\{001\}$.

Kao što je već rečeno u poglavlju 1.1, vircitna struktura ZnO se može sagledati u vidu naizmenično naslaganih ravni Zn^{2+} -jona, odnosno, O^{2-} -jona duž c -ose (u pravcu $[001]$). ZnO poseduje nepolarne $\{1\bar{1}0\}$ i dve polarne ravni: (001) – sastavljenu od Zn^{2+} -jona i $(00\bar{1})$ – sastavljenu od O^{2-} -jona. Usled veće površinske energije polarnih ravni, brzina rasta u pravcu ose polarnih ravni (c -pravac) je veća nego što je brzina rasta duž pravaca osa nepolarnih ravni, što pod normalnim uslovima dovodi do nastajanja nanoštapića [Li W (1999); Vayssieres L (2001)]. Različite ravni različito interaguju sa surfaktantima ili polimerima. Odabrani organski molekuli se, najčešće, svojim negativnim jonima ($-\text{COO}^-$ i $-\text{OH}^-$) vezuju za pozitivne polarne ravni ZnO (tj. Zn^{2+} (001) ravni) čime sprečavaju rast čestica ZnO duž c -pravca, a podstiču bočni rast kristala. Kao rezultat opisane reakcije nastaju pločaste forme ZnO.



Slika 1.9. SEM mikrografije kristala ZnO pripremljenih u prisustvu želatina: 1 g/L (slika levo) i 10 g/L (slika desno) [Tseng (2009)].

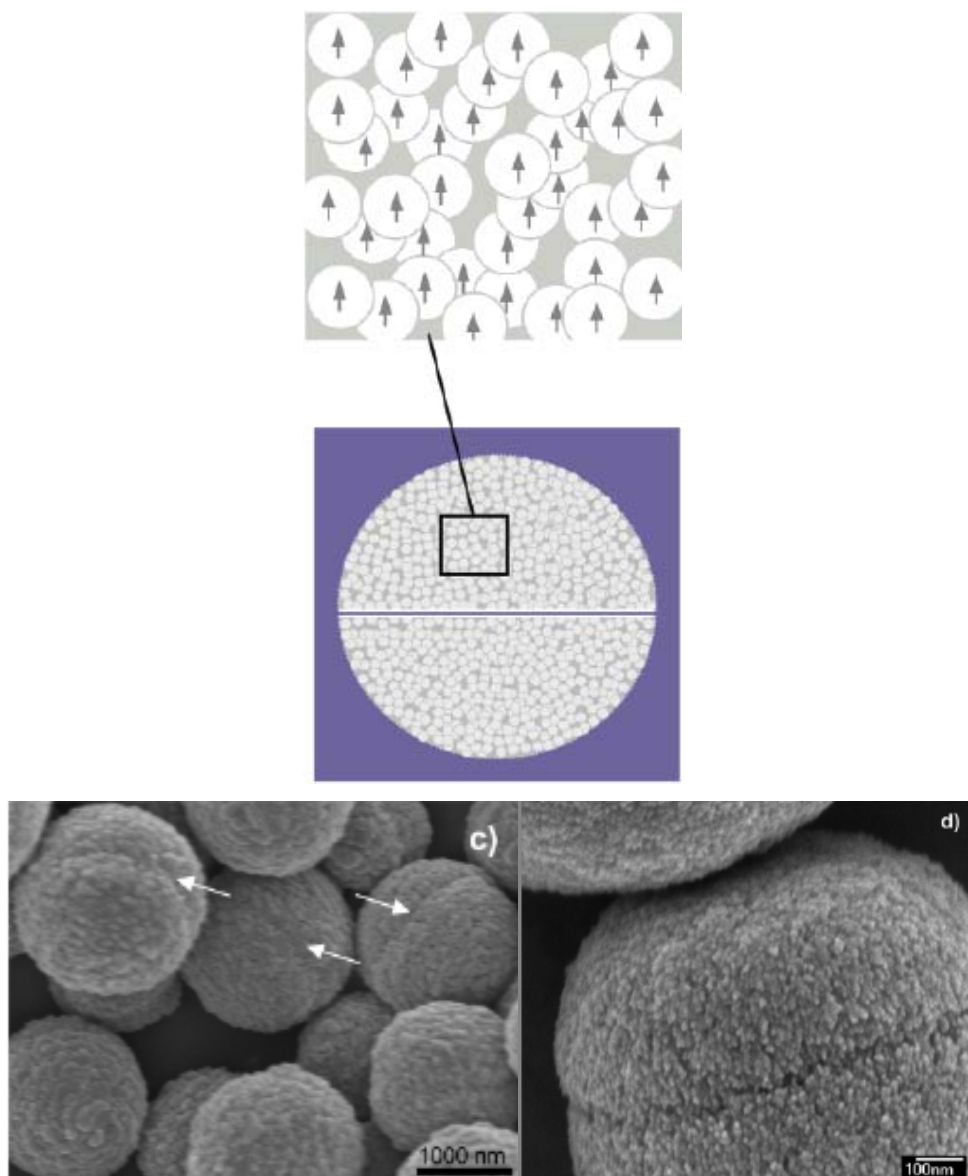
U radu Cenga i koautora [Tseng Y H (2009)] opisan je primer dobijanja mezokristala ZnO slaganjem nanočestica u pravcu osa nepolarnih kristalnih ravni. Kao zaštitni agens za polarne ravni korišćen je biopolimer, želatin. Naime, negativno naelektrisane COO^- -grupe unutar molekula želatina jako interaguju sa polarnim ravnima ZnO i time sprečavaju njihov rast. Na ovaj način, podstiče se rast kristala ZnO u pravcu nepolarnih ravni $\{1\bar{1}0\}$, odnosno, formiranje nanopločica umesto nanoštapića. Samouređivanjem i slaganjem nanočestica duž nepolarnih ravni nastaju nanopločice unutar kojih nanočestice imaju paralelnu orijentaciju svojih dipolnih momenata. Stoga, svaka nanopločica poseduje značajan dipolni moment duž c -ose. Pod uticajem dipol-dipol interakcija na dugim rastojanjima između nanopločica, dolazi do daljeg uređivanja i slaganja kristalografskih ravni (*lattice matching*) kristala ZnO što dovodi do orijentisanog slaganja nanopločica. Zapažena je i pojava tzv. mineralnih mostova između površina nanopločica ZnO, koja doprinosi slaganju kristalne rešetke ZnO između dve nanopločice, kao i njihovom daljem slaganju u više slojeva. Prema mišljenju autora, dovoljno jako dipolno polje i mineralni mostovi dovode do toga da, na kraju, nastaju gotovo pravilni heksagonalni kristali u formi „blizanaca” (slika 1.9).

U prethodnim primerima pokazano je da nastajanje različitih mezokristalnih struktura sastavljenih od nanoprstenova, nanodiskova, nanopločica i drugih, mora biti posledica prisustva polimernih molekula adsorbovanih na polarnim ravnima nanokristala ZnO [Peng (2006); Tian Z R (2003); Taubert A (2003)]. Istovremeno, polimerni molekuli mogu da učestvuju u procesu nukleacije i rasta kristala tokom koga se ugrađuju u strukturu. Krajnji oblici kristala dobijaju se nakon razlaganja prelaznih, metastabilnih organsko-neorganskih hibridnih struktura i samouređivanja nanostrukture [Li F (2004); Peng (2006)].

Posredstvom polimernog aditiva – polivinilpirolidona (PVP), uprkos odsustvu centra simetrije cink-oksida, dobijene su kompozitne čestice ZnO/PVP pseudosfernog oblika [Yao K X, Zeng H C (2007)]. Svaka sfera se sastoji od dve mezokristalne hemisfere spojene ravnim površinama. Mezokristalne porozne pseudosfere sastavljene su od nanokristala jednako orijentisanih, duž pravca $[001]$ (slika 1.10). Autori pretpostavljaju da PVP ima važnu ulogu u jednakom orijentisanju nanokristala, ali da

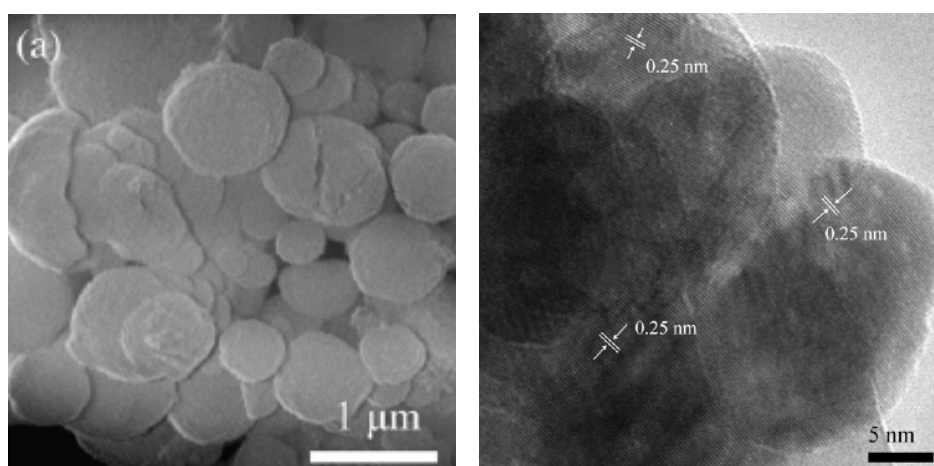
služi i kao templat u procesu samouređivanja nanočestica ZnO, čime se kontroliše oblik opisanih mezokristala.

Izbor reakcione sredine ima značajan uticaj na formiranje mezokristalne strukture ZnO. Etanol [Yan Z (2009)], acetonitril [Buha J (2007)] i jonske tečnosti [Li Z H (2008)] kao reakcione sredine, povoljne su za samouređivanje nanokristala do mezokristalnih agregata ZnO.



Slika 1.10. Šematski prikaz orijentisanih nanokristala ZnO (označeni malim sferama orijentisanim duž pravca [001]) okruženih PVP materijalom (označen sivom bojom) kao templatom (gornje dve slike) u hemisferi; FESEM mikrografije šupljih kompozitnih sfera ZnO/PVP prečnika 1500 – 2000 nm (donje slike) [Yao K X, Zeng H C (2007)].

Alternativni način dobijanja mezokristalnih formi ZnO prikazan je u radu Jana i koautora [Yan Z (2009)]. Reakcijom iz rastvora cink-acetata i heksametilena tetramina u etanolu, izvedenom na 70 °C u trajanju od 26 h dobijeni su mezokristalni diskovi ZnO, dimenzija nekoliko stotina nanometara. Okrugli diskovi predstavljaju mezoporozne agregate nanokristala (≈ 20 nm) približno jednake orijentacije (duž [001] pravca) (slika 1.11). Prema objašnjenju autora ovakva forma rezultat je istovremenog dejstva dva suprotna efekta. S jedne strane, mala polarnost etanola kao rastvarača, podstiče izotropni rast ZnO, dok, sa druge strane, visok pritisak pare etanola u zatvorenom sudu u određenoj meri ometa ovaj proces.



Slika 1.11. SEM i HRTEM mikrofografije diskova ZnO dobijenih nakon sinteze [Yan Z (2009)].

1.4.3. Nanostrukture ZnO dobijene solvothermalnim sintezama

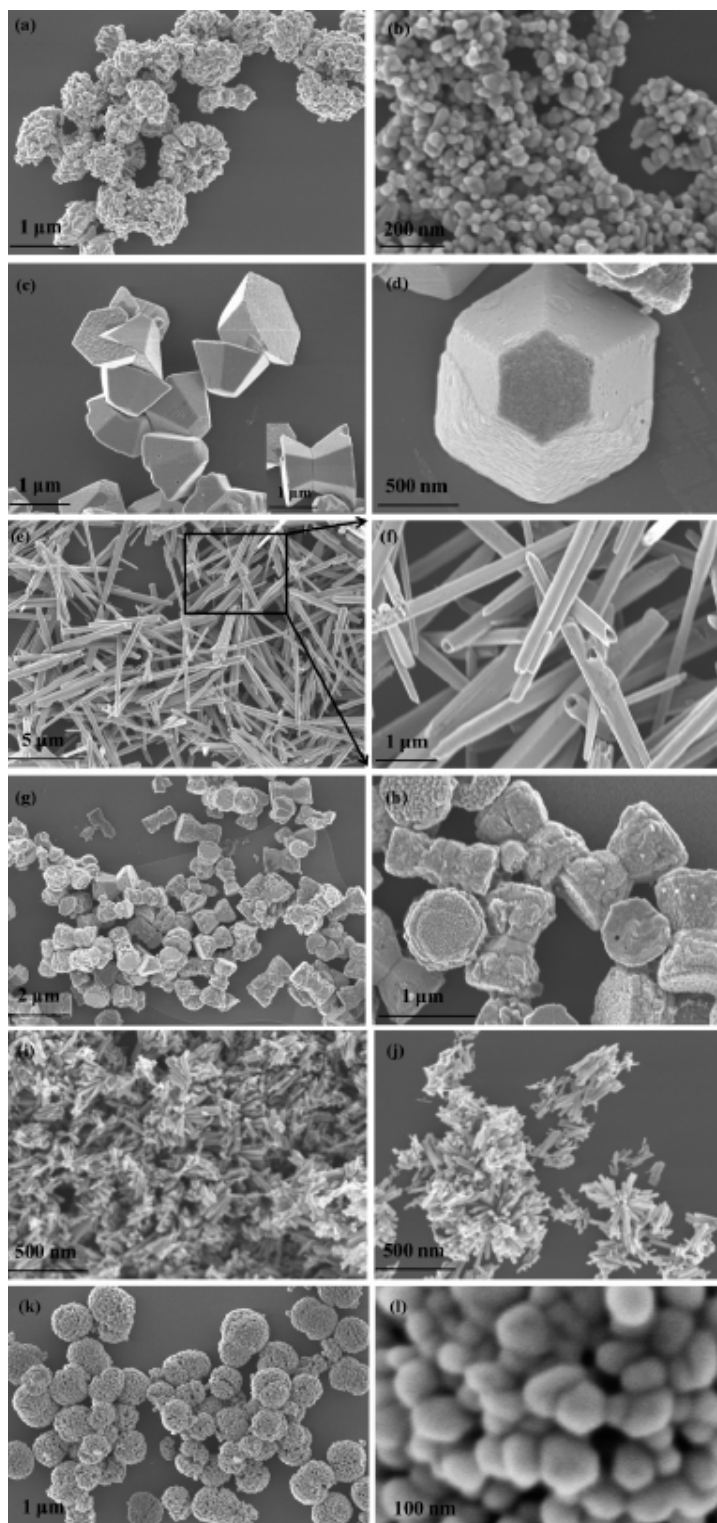
Solvothermalna reakcija u nevodnom rastvoru predstavlja relativno jednostavan i efikasan način za dobijanje različitih nanostrukture ZnO pod blažim uslovima. Na ovaj način dobijaju se prahovi kontrolisane mikrostrukture i hemijskih svojstava. Kontrola veličine i oblika čestica ZnO ima veliku važnost, jer ove karakteristike direktno određuju svojstva i mogućnosti za primenu sintetisanih nanomaterijala ZnO. Uslovi solvothermalne sinteze – temperatura, pH-vrednost i vreme trajanja reakcije, imaju presudan uticaj na mikrostrukturu čestica ZnO. Takođe, hemijski faktori – izbor polaznih supstanci (izvor Zn^{2+} -jona) i rastvarača imaju uticaj na morfologiju dobijenog

ZnO. Postoji čitav niz različitih morfologija nanostrukture ZnO dobijenih solvotermalnim sintezama.

Prikažaćemo na primerima iz literature kako izbor rastvarača u solvotermalnoj reakciji utiče na morfologiju sintetisanih čestica ZnO. Razlike u pritiscima zasićenih para i polarnosti rastvarača doprinose nastajanju nanomaterijala ZnO različitih i jedinstvenih oblika (slika 1.12) [Xu L (2009)]. Pri odabranoj temperaturi ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) i dužini trajanja ($t = 20\text{ h}$), polazeći od cink-acetilacetonata u različitim rastvaračima urađeno je nekoliko solvotermalnih sinteza.

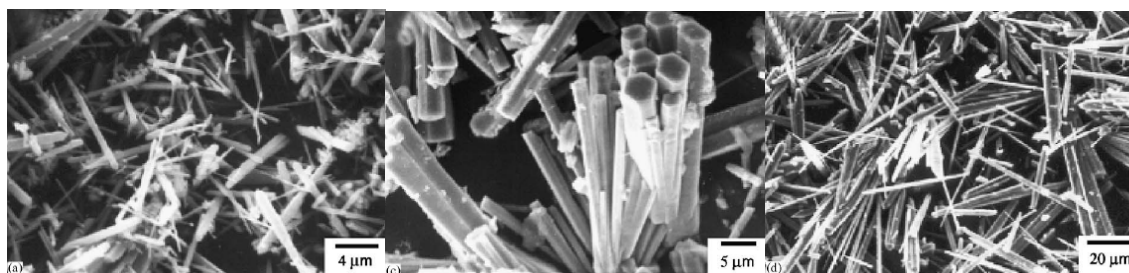
Upotrebom tetrahidrofurana (THF), dekana, vode, toluena, etanola i acetona u solvotermalnoj reakciji dobijeni su, istim redom, čestice oblika karfiola, zarubljenih šestougaoih kupica, cevaste i štapičaste čestice, čestice oblika pešćanog sata, nanoštapići i nanosfere. Njihov zaključak je da rastvarači sa većim pritiskom zasićenih para (THF, etanol, aceton) dovode do pojave aglomerisanih nanočestičnih ZnO struktura, dok rastvarači sa nižom vrednošću ovog pritiska (dekan, toluen, voda) rezultuju velikim urednim kristalima ZnO sa dobro definisanim pljosnima. Pri relativno visokom pritisku zasićenih para rastvarača, uslovi za rast čestica ZnO su ograničeni. Dolazi do grupisanja nanočestica i formiranja klastera čime se snižava površinska energija uzorka. U slučaju rastvarača sa niskim pritiskom zasićenih para ograničenja usled povišenog pritiska nisu izražena, te je rast nukleusa ZnO do velikih (mono)kristala znatno brži. S druge strane, zaključci o uticaju polarnosti izabranog rastvarača na konačan oblik sintetisanih čestica ZnO razlikuju se od zaključaka većine autora koji su koristili cink-acetat kao polaznu supstancu. Prema mišljenju Xu i saradnika [Xu L (2009)], u prisustvu visokopolarnih rastvarača (etanola i vode) podstiče se rast duž pravca [001], koji dovodi do nastanka štapičastih struktura ZnO. U niskopolarnim rastvaračima interakcija između polarnih ravni {001} i rastvarača je mnogo slabija, pa je rast kristala manje anizotropan, odnosno, u većoj meri nastaju ekvialsijalni kristali ZnO. Zapravo, tendencija ka formiranju pravilnih kristala sa pljosnima ispoljava se zbog toga što u nepolarnim rastvaračima, kakav je na primer dekan, dolazi do razgrađivanja ravni sa najvećom površinskom energijom – polarnih ravni. Sistem zadržava samo stabilnije – nepolarne ravni koje imaju nižu energiju, što rezultira nastajanjem čestica ZnO oblika, na primer, zarubljenih heksagonalnih piramida. Slično objašnjenje autori su dali i za čestice ZnO, oblika pešćanog sata

nastalih spajanjem ravni (001) dva izolovana kristala oblika zarubljene piramide, u prisustvu nepolarnog ili slabo polarnog rastvarača – toluena.



Slika 1.12. FESEM mikrografije uzoraka ZnO sintetisanih ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 20\text{ h}$) sa različitim rastvaračima: (a, b) THF; (c, d) dekana; (e, f) vode; (g, h) toluena; (i, j) etanola; (k, l) acetona [Xu L (2009)].

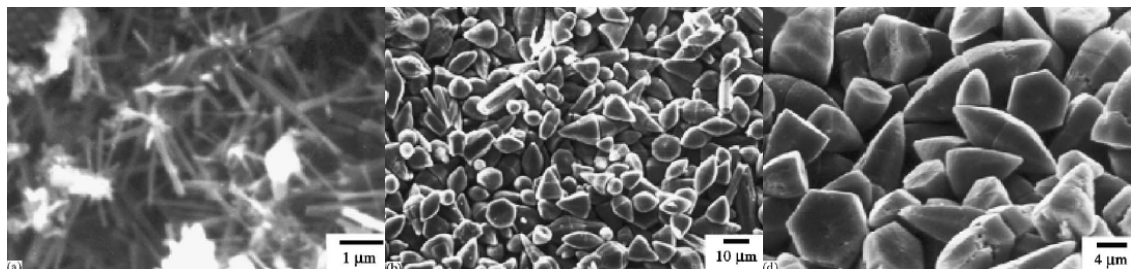
Uticaj termodinamičkih i hemijskih faktora na strukturu i prinos čestica ZnO nastalih u hidrotermalnoj sintezi iz cink-nitrata i vode, uz korišćenje amonijaka kao baze, prikazan je u radu Lua i Jeha [Lu C -H, Yeh C -H (2000)]. Za odabrano vreme trajanja (2 h), reakcija je izvedena na tri različite temperature: 100, 150 i 200 °C. Nastale elipsoidne čestice, reda veličine mikrona, pod navedenim uslovima pokazuju tendenciju smanjivanja veličine i prinosa sa porastom temperature. Uticaj vremena reakcije (0 – 2 h) ispitivan je pri odabranoj temperaturi (100 °C). Ustanovljeno je da produžavanje vremena reakcije ne doprinosi značajnijoj promeni oblika i veličine mikročestica, kao ni promeni prinosa reakcije. Na kraju je ispitivan i uticaj pH-vrednosti, na izabranoj temperaturi (100 °C) hidrotermalne sinteze u opsegu od 9 do 12,5. Sa porastom pH-vrednosti rastvora kristaliničnost i veličina čestica ZnO raste, dok se prinos reakcije smanjuje. Za pH = 12,5 prinos reakcije je nula što znači da upošte nisu dobijene čestice ZnO. Takođe, oblik čestica se menja od okruglih, preko elipsoidnih do štapićastih.



Slika 1.13. SEM mikrofotografije štapića ZnO dobijenih korišćenjem vode kao rastvarača pri različitim pH-vrednostima: štapići za pH = 13,6 (slika levo); četkice za pH = 10 (slika u sredini); čestica oblika mačjih brkova za pH = 3 (slika desno) [Ghosal T (2006 a)].

Uticaj pH-vrednosti na oblik i veličinu čestica prahova cink-oksida pripremljenih solvotermalnom sintezom (200 °C, 12 h) iz cink-nitrata-heksahidrata, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rastvorenog u etanolu, vodi i smeši etanola i vode, predložen je u radu Gosala i saradnika [Ghosal T (2006 a)]. Odabirom vode kao rastvarača, sa porastom pH-vrednosti čestice pokazuju tendenciju promene morfologije od oblika mačjih brkova preko četkica do štapića, i smanjivanje, od mikro- prema nanostrukturama (slika 1.13). Pri izboru etanola kao rastvarača, uticaj porasta pH-vrednosti je sličan: oblici se menjaju od kupastih prema štapićastim, a veličina istih se smanjuje od mikronskih do nanodimenzija (slika 1.14). Korišćenjem mešavine etanola i vode (sa zapreminskim

udelom 1:1) kao rastvarača, oblici ostaju isti – štapićasti – bez obzira na porast pH-vrednosti, dok je njihovo smanjivanje od mikro- do nanodimenzija slično prethodnim slučajevima.

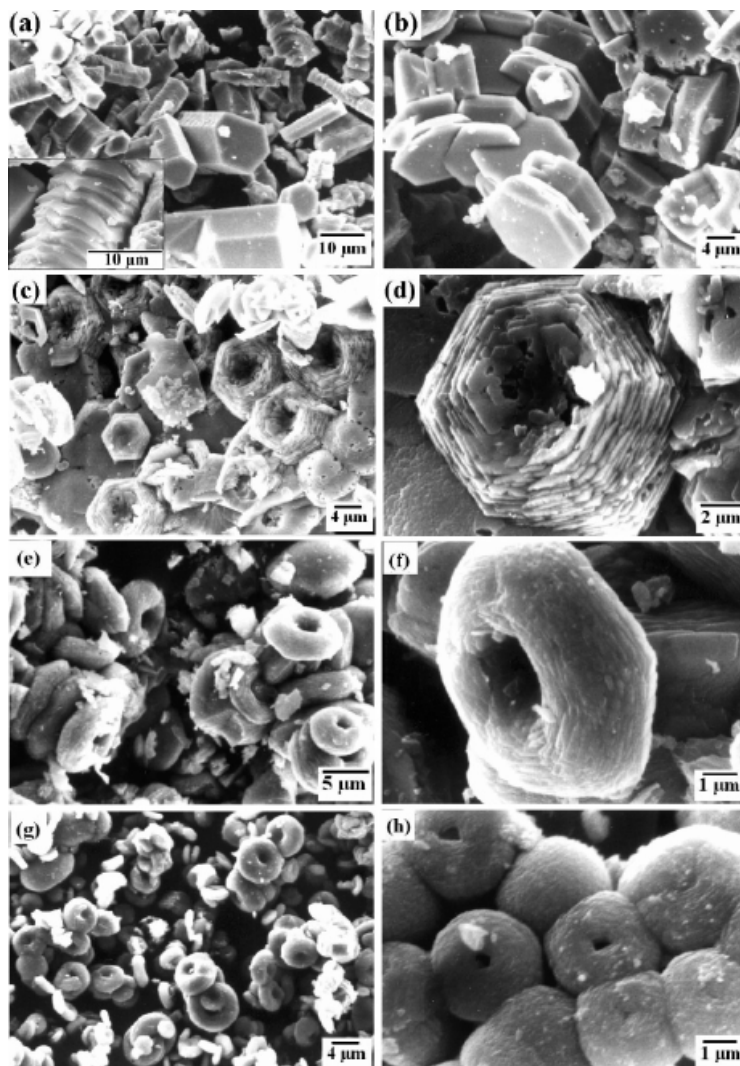


Slika 1.14. SEM mikrografije čestica ZnO dobijenih korišćenjem etanola kao rastvarača pri različitim pH-vrednostima: nanoštapići za pH = 13,6 (slika levo); šestougaone konusne mikrostrukture za pH = 10 (slika u sredini); šestougaone kupaste mikrostrukture za pH = 3 (slika desno) [Ghosal T (2006 a)].

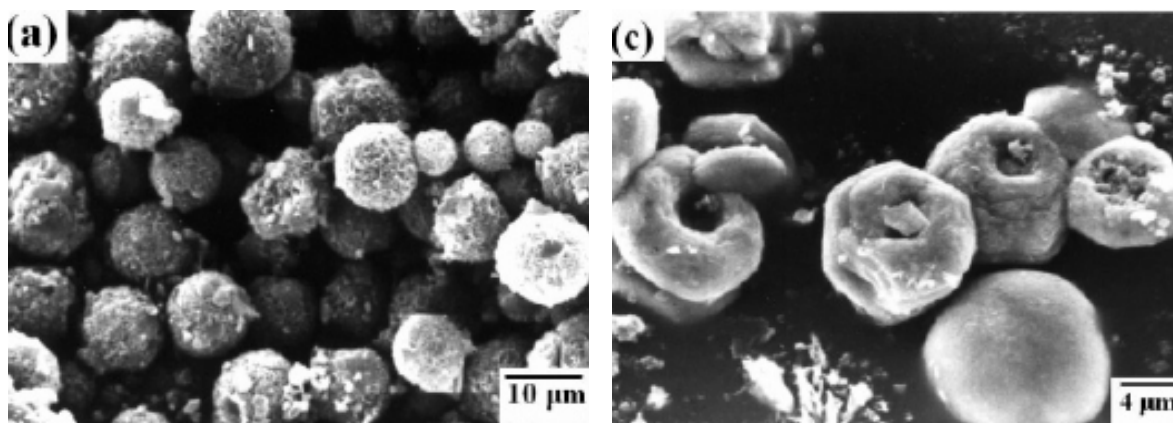
Pod istim termodinamičkim uslovima (200 °C, 12 h), ali u prisustvu rastvarača koji je mešavina etilen-glikola (EG) i vode, i to u različitim zapreminskim odnosima, dobijene su mikročestice ZnO različitih oblika [Ghoshal T (2006 b)]. Etilen-glikol je rastvarač sa dve OH⁻-grupe koji ima svojstva „*capping*” materijala. On reaguje sa Zn²⁺-jonima obrazujući samo kompleksna jedinjenja. Prisustvo vode u mešavini rastvarača smanjuje sposobnost vezivanja EG molekula za Zn²⁺-jone. Ukoliko je koncentracija EG nedovoljna, mala je verovatnoća za formiranjem kompleksnih jedinjenja. Na visokoj temperaturi i pritisku i u prisustvu OH⁻-jona ovi kompleksi se razlažu do kristala ZnO. S obzirom na njegovo svojstvo vezivanja za polarne površine, povećana koncentracija EG molekula usporava rast ZnO duž pravca [001]. Time se podstiče nastajanje heksagonalnih pločica, njihovo slaganje i nastanak mikrostrukture sličnih krofni sa udubljenjem na sredini. Prema tome, porast količine EG dovodi do promene oblika, od heksagonalnih mikroštapića, preko heksagonalnih mikropločica, do specifičnih mikrostrukture oblika krofne (heksagonalnih i kružnih) (slika 1.15).

S druge strane, praćena je promena mikrostrukture sintetisanih čestica ZnO pri definisanom zapreminskom odnosu EG i vode, a u zavisnosti od promene temperature i pritiska. Primećeno je (slika 1.16) da se oblik menja od sfernih mikročestica sa malim udubljenjem (na 160 °C), preko heksagonalnih, mezoporoznih, nepravilno raspoređenih mikrostrukture oblika krofne sastavljenih od slojeva (na 200 °C) (slika 1.15 e, f), do

gusto pakovanih, heksagonalnih mikrostruktura oblika krofne (na 230 °C) sa sve dubljim ulegnućem u sredini.



Slika 1.15. SEM mikrografije različitih mikrostruktura ZnO sintetisanih na 200 °C za različite zapreminske odnose EG:voda: (a) mikroštapici, za 1:5; (b) šestougaone pločice, za 1:2; (c, d) šestougaone mikrostrukture oblika krofne, za 1:1; (e, f) šestougaone mikrostrukture oblika krofne, za 2:1; (g) okrugle mikrostrukture oblika krofne za 3:1; (h) okrugle mikrostrukture oblika krofne za 5:1 [Ghoshal T (2006 b)].

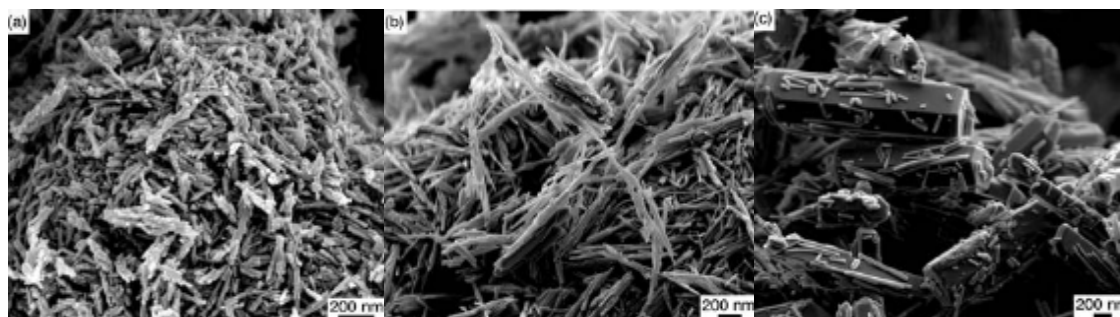


Slika 1.16. SEM mikrofije mikrostruktura ZnO oblika krofne dobijenih u sintezi na: 160 °C (slika levo) i 230 °C (slika desno) za zapreminski odnos EG:voda = 2:1 [Ghoshal T (2006 b)].

U literaturi postoji mnoštvo primera gde je kao polazna supstanca u solvotermalnim sintezama korišćen $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u prisustvu različitih rastvarača. Uporedni prikaz dve takve solvotermalne reakcije, urađene na istoj temperaturi i sa istom dužinom trajanja, a koje se razlikuju samo u izboru rastvarača, dat je u radu Čenga i Samulskog [Cheng B, Samulski E (2004)]. Cink-acetat-dihidrat rastvoren u etanolu, odnosno metanolu, u prisustvu NaOH, sintetisan je u teflonskom autoklavu tokom 24 h na 150 °C. U oba slučaja nastali su nanoštapići ZnO, ali različite veličine. Veličina nanoštapića (prečnik i dužina) nastalih u sintezi sa metanolom je nekoliko puta manja od veličine nanoštapića nastalih u sintezi sa etanolom. U oba slučaja, preferentni pravac rasta je [001], ali je brzina rasta duž c -ose veća u etanolu nego u metanolu. Razlike u brzinama rasta posledica su interakcija između kristalnih ravni različitih energija i molekula alkohola kao rastvarača čija svojstva zavise od dužine molekulskih lanaca (polarnost molekula se smanjuje sa povećanjem dužine lanca). Prema tome autori su zaključili da se morfologija polarnih nanokristala ZnO može kontrolisati izborom odgovarajućeg rastvarača.

Nanoštapići ZnO nastali grupisanjem kvantnih tačaka mogu se dobiti u solvotermalnoj sintezi polazeći od istog prekursora $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i etanola kao rastvarača, upotrebom LiOH kao baze koja omogućava taloženje [Hara Y (2009)]. U literaturi postoje podaci o ispitivanju uticaja koncentracije i relativnog odnosa koncentracija jona Zn^{2+} i OH^- ($[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-]$) u rastvoru, kao i temperature i vremena trajanja solvotermalne sinteze na veličinu i oblik čestica ZnO. Za tri različita odnosa koncentracija $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-]$, 0,1:0,14, 0,3:0,14 i 0,3:0,42, pri datim termodinamičkim

uslovima (temperaturi od 170 °C i vremenu trajanja od 3 dana) praćena je promena mikrostrukture i zapaženo je da, u ovom nizu, raste prečnik sintetisanih nanoštapića, ali se i njihova dužina povećava. To je u skladu sa zapažanjima u radu Španhela i Andersona [Spanhel L, Anderson M, (1991)] da se veći kristali dobijaju pri približno stehiometrijskim uslovima ($[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-] = 0,1:0,14$). Takođe, pri odnosu koncentracija 0,3:0,42 i vremenu trajanja solvothermalne sinteze od 5 dana, uočeno je da se sa porastom temperature sinteze (120 °C, 150 °C i 170 °C) i prečnik i dužina nanoštapića uvećavaju. Ipak, nanoštapići sa najvećom vrednošću odnosa dužina:prečnik, dobijeni su pri temperaturi sinteze 150 °C, vremenu trajanja od 5 dana i za odnos koncentracija $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-] = 0,3:0,42$ (slika 1.17). Preferentni pravac rasta za sve sintetisane nanoštapiće je pravac [001] i sve ih odlikuje visok stepen kristaliničnosti.

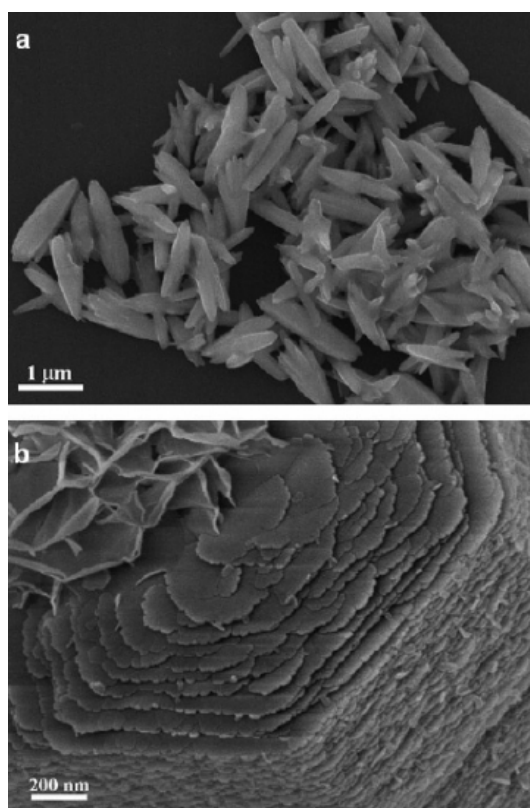


Slika 1.17. SEM mikrofografije nanoštapića ZnO dobijenih solvothermalnom sintezom iz prekursora $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-] = 0,3:0,42$ pri različitim temperaturama: (a) 120 °C, (b) 150 °C, (c) 170 °C i sa vremenom trajanja 5 dana [Hara Y (2009)].

Karakteristike nanostrukture ZnO sintetisanih solvothermalnom metodom u znatnoj meri se menjaju sa dodavanjem određenih organskih jedinjenja u svojstvu dirigujućeg agensa. Čen i saradnici [Chen D (2000)] sintetisali su nanočestice vrlo različitih mikrostrukture polazeći od ZnCl_2 , NaOH i različitih organskih jedinjenja. Pri odabranoj temperaturi (160 °C) u zavisnosti od izbora organskih aditiva u solvothermalnim reakcijama dobijene su vrlo raznolike 1-D (štapićaste, vretenaste), 2-D (slojevite, pahuljaste) ili 3-D strukture (elipsoidne, poliedarske). Veličina sintetisanih čestica ZnO kreće se u širokom opsegu, od 20 nm do 2 μm . Najmanje čestice ZnO dobijene su u prisustvu heksametilena tetramina (čestice oblika snežne pahuljice, 20 – 50 nm) i etilen-glikola (elipsoidne čestice, 40 – 100 nm). Sa druge strane, pokazano je da i samo promena temperature solvothermalne sinteze, bez upotrebe organskih aditiva,

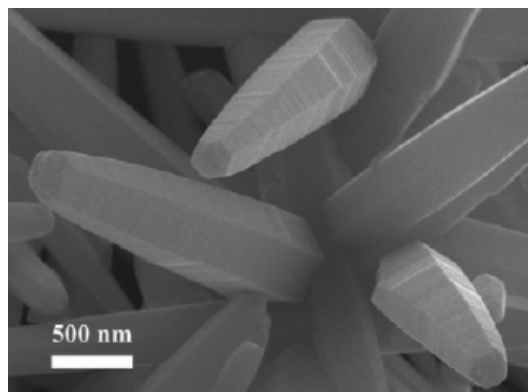
veoma utiče na oblik i veličinu čestica. U rasponu rastuće temperature (od 100 °C do 220 °C) i opadajućeg vremena reakcije (od 10 do 5 h), čestice ZnO imaju tendenciju promene oblika od 1-D (oblici metka, štapići), 2-D (slojevi) prema 3-D oblicima (poliedarski). Veličina ovih čestica kreće se u opsegu 50 – 400 nm.

Kuo i koautori [Kuo C L (2005)] pokazali su da pod jednakim uslovima hidrotermalne sinteze, bez upotrebe odgovarajućeg „*capping*“ organskog molekula nastaju štapićaste mikročestice ZnO, dok se u prisustvu odabranog organskog jedinjenja formiraju heksagonalne mikropločice (slika 1.18).

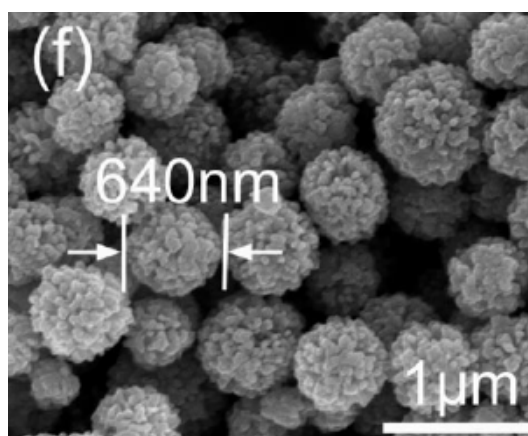


Slika 1.18. SEM mikrografije mikrostruktura ZnO nastalih hidrotermalnom reakcijom na 95 °C tokom 12 h iz vodenog rastvora cink-nitrata-heksahidrata i heksametilena tetramina: (a) bez dodavanja trinatrijum-citrata; (b) sa dodavanjem trinatrijum-citrata [Kuo C L (2005)].

Poznati su i drugi oblici mikrostruktura ZnO, kontrolisani prisustvom organskih jedinjenja u solvotermalnim reakcijama, kao što su nanokule heksagonalnog poprečnog preseka (slika 1.19) [Tong Y (2006)] ili mikrosfere (slika 1.20) [Jiang H (2008)].



Slika 1.19. SEM mikrografija nanokula ZnO dobijenih iz hidrotermalne sinteze na 90 °C tokom 3 h iz vodenog rastvora cink-nitrata i metenamina [Tong Y (2006)].



Slika 1.20. SEM mikrografija mikrosfera ZnO dobijenih u hidrotermalnoj sintezi na 200 °C iz vodenog rastvora cink-nitrata-hekshidrata i trietanolamina [Jiang H (2008)].

Na osnovu navedenih primera možemo zaključiti da su oblici čestica ZnO sintetisanih solvotermalnim postupkom pod različitim uslovima vrlo raznovrsni što svakako proširuje mogućnosti za njihovu primenu u nanotehnologijama.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Sinteza prahova modifikovanim Španhelovim postupkom

Prah cink-oksida koji sadrži i sekundarne faze (cink-hidroksid-acetate različitog sastava) sintetisan je sol-gel metodom iz etanolskog rastvora cink-acetata-dihidrata. Postupak je jednostavan, jeftin i odigrava se pod lako izvodljivim uslovima.

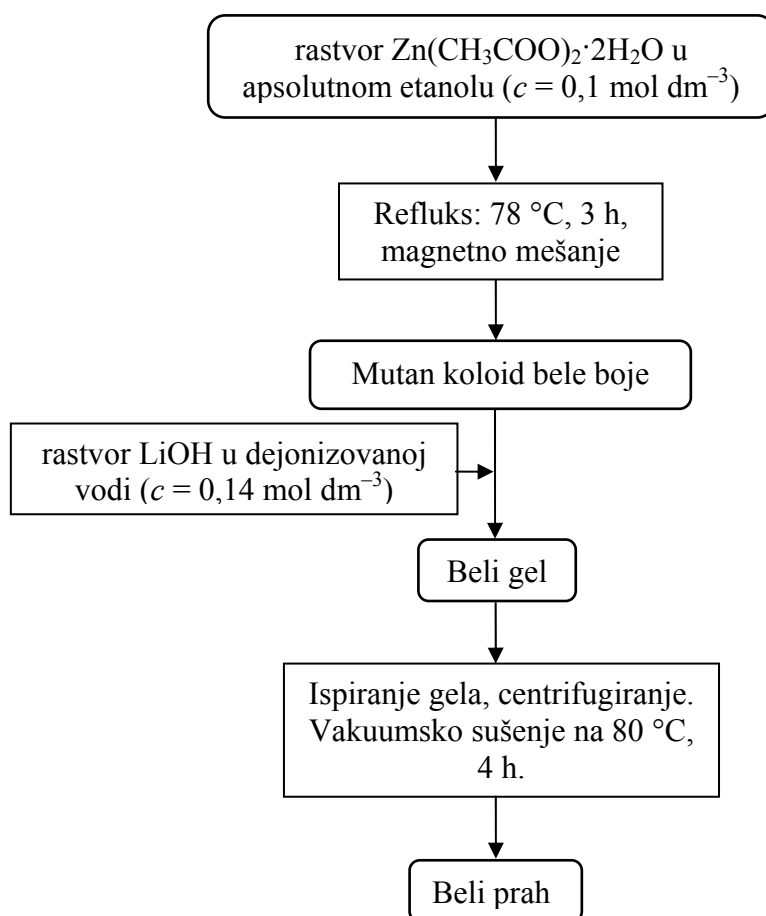
Za dobijanje polaznog rastvora korišćen je postupak iz kategorije sol-gel metoda – modifikovan *Španhelov postupak*. Originalan Španhelov postupak za dobijanje nanočestica ZnO detaljno je opisan u radu [Spanhel L, Anderson M (1991)]. Španhel je nakon tročasovne reakcije dobijao 3/5 zapremine bistrog rastvora koji je odlivao i 2/5 zapremine taloga. Talog je razblaživao etanolom do prvobine zapremine, a potom dodavao odgovarajuću količinu $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ vodenog rastvora LiOH. Pokazao je da se upotrebom baš ove baze, u navedenoj koncentraciji, dobijaju približno neutralne skupine čestica. Međutim, u kasnijim radovima drugih autora [Tokumoto M (2003); Meulenkamp E A (1998)] ovaj postupak je pojednostavljen uz zadržavanje istih reaktanata i njihovih koncentracija i istih uslova reakcije (temperatura i vreme). U Španhelovom postupku, modifikovanom u našem radu, izostavljen je korak odlivanja bistrog rastvora i dopune taloga do prvobitne zapremine. Detaljan opis korišćenog postupka dat je u tekstu koji sledi.

U ovoj sintezi korišćene su sledeće hemikalije: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*Sigma Aldrich*, 99,99 %), apsolutni etanol (*Sigma Aldrich*, $\geq 99,5\%$), litijum-hidroksid-monohidrat, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Sigma Aldrich*, 99,95 %).

Sinteza prahova ZnO modifikovanim Španhelovim postupkom izvođena je na sledeći način:

U $0,25 \text{ dm}^3$ apsolutnog etanola, sipanog u balon od $0,5 \text{ dm}^3$, dodata je odgovarajuća masa cink-acetata-dihidrata (5,4872 g) kako bi se dobio rastvor koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Na sobnoj temperaturi dobijena suspenzija je mutna i ima belu boju zbog nepotpunog rastvaranja acetata i moguće hidrolize usled prisustva male količine vode. Balon sa smešom je povezan na aparaturu za refluks i istovremeno postavljen na magnetnu mešalicu. Rastvor je postepeno zagrevan do 50°C pri čemu se acetat u potpunosti rastvorio i tako dobio koloid (sol). Uz umereno mešanje rastvor je

zagrevan tri sata uz refluks na temperaturi ključanja etanola (78 °C). U poslednjih 30 minuta rastvor se ponovo zamutio zbog nastajanja gela. Nakon hlađenja do sobne temperature u balon je dodato 50 cm³ rastvora LiOH u dejonizovanoj vodi (koncentracije $c = 0,14 \text{ mol dm}^{-3}$) pri čemu je nastao gust, želatinozni talog čija je pH-vrednost jednaka 6. Postupkom centrifugiranja ($v = 3500 \text{ min}^{-1}$, $t = 10 \text{ min}$), uz višestruko ispiranje dejonizovanom vodom ili etanolom i tretiranje u ultrazvučnom kupatilu, izdvojena je čvrsta faza – gel. Na posletku, gel je vakuumski sušen u peći tokom 4 sata na oko 80 °C. Za uspostavljanje vakuumu u cevi peći korišćena je vakuum-pumpa čija je nominalna vrednost uspostavljenog vakuumu 10^{-4} bara. Dobijen je beli prah čija je ukupna masa iznosila približno 0,4791 g. Izračunati prinos reakcije iznosio je 23,54 %. Šematski prikaz opisane procedure dat je na slici 2.1.



Slika 2.1. Šematski prikaz sinteze modifikovanim Španhelovim postupkom.

Procedura po kojoj je sintetisan prah iz rastvora pH-vrednosti podešene na 8 ista je kao već opisani postupak, s tom razlikom što je nakon refluksa u ohlađen gel, umesto već navedene zapremine $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ vodenog rastvora LiOH, dodata odgovarajuća zapremina $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora LiOH u dejonizovanoj vodi. pH-vrednost je kontrolisana indikatorskim papirom. Za količinu od $0,25 \text{ dm}^3$ polaznog etanolskog rastvora bilo je potrebno dodati oko 80 cm^3 vodenog rastvora LiOH da bi se pH-vrednost podesila na 8. Ponovo je dobijena želatinozna, bela masa iz koje je, uz prethodno višestruko ispiranje dejonizovanom vodom ili etanolom i ultrazvučno rastresanje, odvojen gel. Gel je vakuumski sušen na $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ oko 4 sata, posle čega je dobijen beli prah.

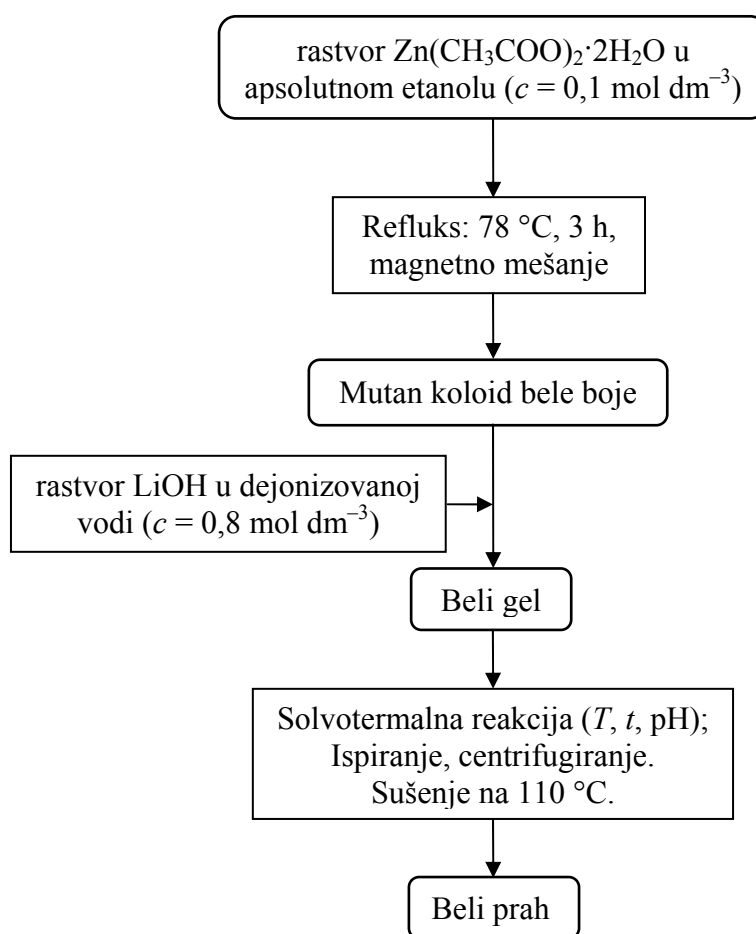
Prahovi dobijeni modifikovanim Španhelovim postupkom u daljem tekstu označeni su na sledeći način:

pH-vrednost koloidnog prekursora	Oznaka
6	ZNO6
8	ZNO8

2.2. Sinteza prahova solvotermalnim postupkom

Beli gel dobijen modifikovanim Španhelovim postupkom korišćen je kao prekursor za solvotermalnu sintezu. Solvotermalne sinteze su vršene pri odabranim uslovima, definisanim različitim kombinacijama temperature (130 , 200 i $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$), vremena trajanja ($0,25 - 24 \text{ h}$) i pH-vrednosti ($6 - 12$). (Šematski prikaz opisane procedure dat je na slici 2.2.) Za podešavanje pH-vrednosti gela dobijenog nakon refluksa korišćen je $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvor LiOH u dejonizovanoj vodi. Za odmerenu zapreminu prekursora od 115 cm^3 bilo je potrebno 40 , 45 i 56 cm^3 vodenog rastvora LiOH za podešavanje pH-vrednosti na 8 , 10 i 12 , redom. pH-vrednost je određivana indikatorskim papirom. Zapreminski odnos etanola i vode u navedenim solovima iznosi $3:1$, $2,6:1$, $2:1$, redom. Izračunate vrednosti koncentracija koloidnih prekursora sa pH-vrednostima jednakim 8 , 10 i 12 , iznose, redom, $0,074$, $0,072$ i $0,067 \text{ mol dm}^{-3}$. Ovako pripremljena prekursorska suspenzija sipana je u teflonsku posudu zapremine 220 cm^3 , koja je ubačena u čeličnu posudu autoklava (slika 2.3). Uređaj je konstruisan tako da

omogućava kontrolu temperature i pritiska, kao i magnetno mešanje tokom trajanja reakcije. Nakon hlađenja bistri deo suspenzije je pažljivo odliven, a talog više puta ispran dejonizovanom vodom uz ultrazvučno rastresanje. Zatim je centrifugiran ($v = 3500 \text{ min}^{-1}$) kako bi bio izdvojen beli gel, koji je potom sušen u sušnici na oko 110°C . Dobijen je beli prah. Izračunati prinos solvotermalne reakcije kreće se u intervalu 80 – 90 % i znatno je veći od nego u modifikovanom Španhelovom postupku.



Slika 2.2. Šematski prikaz sinteze solvotermalnim postupkom.



Slika 2.3. Autoklav (*Roth Karlsruhe*, $T_{max} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{max} = 300\text{ bar}$) u laboratoriji Instituta za multidisciplinarna istraživanja.

Prahovi dobijeni solvotermalnom sintezom pri zadatim uslovima u daljem tekstu označeni su na sledeći način:

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Vreme trajanja	pH-vrednost koloidnog prekursora	Pritisak (bar)	Oznaka
200	2 h	8	12	P-200-2h-8
200	2 h	10	14	P-200-2h-10
200	2 h	12	13	P-200-2h-12
200	4 h	8	12	P-200-4h-8
200	6 h	8	13,5	P-200-6h-8
200	10 h	8	13	P-200-10h-8
200	24 h	8	14	P-200-24h-8
130	20 minuta	6	4	P-130-20min-6
130	6 h	6	4	P-130-6h-6
200	2 h	6	12	P-200-2h-6
200	6 h	6	12	P-200-6h-6
250	15 minuta	6	18	P-250-15min-6

2.3. Karakterizacija prahova

Prahovi dobijeni modifikovanim Španhelovim postupkom i solvotermalnom sintezom okarakterisani su različitim eksperimentalnim tehnikama. Strukturne karakteristike i fazni sastav prahova određivani su rendgenskom strukturnom analizom na difraktometru *Ital Structure APD 2000* sa Ni-filtrom i *Rigaku® RINT 2000* sa CuK α zračenjem ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Strukturni podaci dobijeni su Ritveldovom (*Rietveld*) analizom korišćenjem softvera Topaz Akademik (*Topas-Academic software* [Cheary R W, Coelho A A (2007)]) i fitovanjem profila linije preko osnovnih parametara. Fizičke karakteristike korišćenog difraktometra, važne za strukturnu analizu imale su sledeće vrednosti: radijus difraktometra 190 mm, dužina vlakna 14 mm, dužina uzorka 15 mm, dužina 14 mm i širina 0,1 mm prijemnog proreza, primarni i sekundarni Solerov (*Soller*) kolimator (2°) i divergentni prorez (1°). Snimanje je izvršeno u opsegu uglova $2\theta = 7 - 80^\circ$ sa korakom $0,04^\circ$ i vremenom zadržavanja 5 s po koraku.

Određivanje termičke stabilnosti rađeno je termogravimetrijskom (TG) i diferencijalnom termijskom (DT) analizom na instrumentu *SDT Q600 (TA Instruments)* u temperaturnom intervalu $30 - 1000^\circ\text{C}$, u struji vazduha (protok $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; brzina zagrevanja $20^\circ\text{C min}^{-1}$; ispitivana količina praha oko 10 mg; platinski lončić). Morfologija praha analizirana je metodom skanirajuće elektronske mikroskopije (SEM), upotrebom instrumenata *JEOL*, model *JSM-7500F* (za FESEM) i *TESCAN Vega TS5130MM* (za SEM). Mikrostrukturalna karakterizacija (morfologija i strukturne karakteristike) prahova vršena je, takođe, i metodom transmisione elektronske mikroskopije (TEM) na uređaju *JEOL*, model *JEM-2100*. U sklopu mikrostrukturalne karakterizacije određivana je srednja veličina čestica metodom linearnog odsečka. Ramanski spektri snimani su na uređaju *Jobin-Yvon T64000* sa trostrukim monohromatorom, konfokalnim mikroskopom i CCD detektorom hlađenim tečnim azotom. Snimanje infracrvenih spektara (IC) rađeno je na spektrofotometru *Bomem MB-100*, *Hartmann Braun FTIR* (tačnost $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$; broj skenova – 10; uzorci su pripremani kao tablete sa KBr).

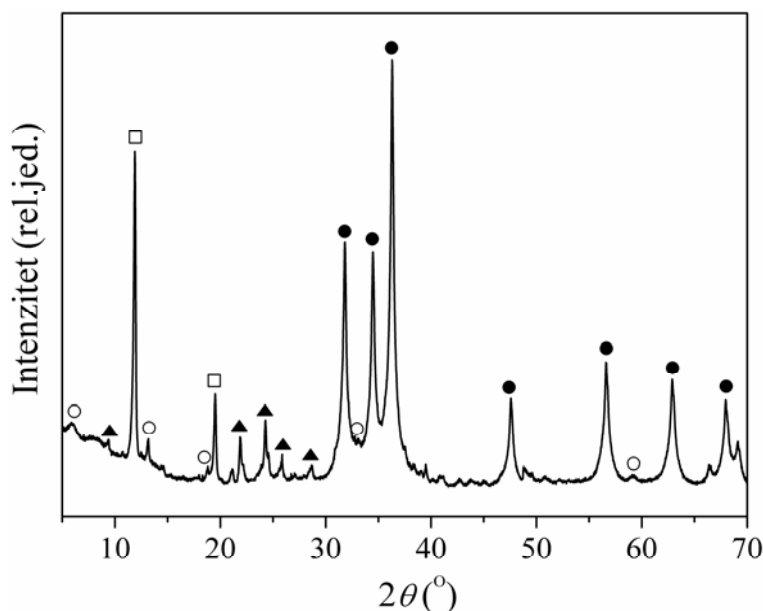
Veličina kristalita cink-oksida je određivana na osnovu Šererove formule, dok su parametri kristalne rešetke za prahove cink-oksida dobijene u solvotermalnim reakcijama određivani korišćenjem softverskog programa *LSUCRI* [Garvey (1986)].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Prah sintetisan modifikovanim Španhelovim postupkom na $\text{pH} = 6$

3.1.1. Rendgenska strukturna analiza

Prah dobijen modifikovanim Španhelovim postupkom nakon sušenja na $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, u trajanju od 4 h (ZNO6), ispitan je metodom rendgenske strukturne analize. Difraktogram praha dat je na slici 3.1.



Slika 3.1. Difraktogram praha ZNO6. Oznake faza: ● – ZnO ; □ – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; ▲ – $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$; ○ – $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Na osnovu položaja pikova uočava se prisustvo nekoliko faza. Iz relativnog odnosa intenziteta pikova zaključujemo da dominantan udeo u prahu imaju faze cink-oksida (ZnO) i cink-acetata ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) (u približnom odnosu 1:1). Osim njih prisutni su i cink-hidroksid-acetati, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Položaji karakterističnih pikova za ZnO , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ i $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u potpunosti su saglasnosti sa JCPDS karticama broj 89-1397, 21-1467 i 56-0569, redom.

Prema tome, ZnO u sastavu sintetisanog praha ima vircitnu strukturu. Identifikacija faze cink-hidroksid-acetata $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ urađena je na osnovu literaturnih podataka prikazanih u radu Estruge i saradnika [Estruga M (2010)]. $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ najverovatnije predstavlja proizvod delimične dehidroksilacije $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Biswick (2009)], zbog čega pretpostavljamo da i ovo jedinjenje ima slojevit kristalnu strukturu kao i $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Karakteristični pikovi za $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nalaze se na uglovima: 6,02, 12,01, 18,05, 32,94, 58,8, 69,05 $^\circ 2\theta$, dok se, uporednim sagledavanjem našeg difraktograma i podataka datih u radu [Estruga M (2010)], karakterističnim pikovima za $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ smatraju oni na uglovima: 9,4, 21,9, 24,3, 26, 28,7 $^\circ 2\theta$.

Cink-hidroksid-acetati pripadaju široj grupi tzv. hidroksidnih dvojnih soli (HDS) opšte formule $[(\text{M}^{2+}_{1-x}\text{Me}^{2+}_{1+x})(\text{OH})_{3(1-y)}]^+ \text{A}^{n-}_{(1+3y)/n} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ gde M i Me predstavljaju divalentne metale (Cu, Co, Ni, Mn i Zn), a A^{n-} - promenljivi anjon (jednovalentni Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^- ili divalentni SO_4^{2-} , CO_3^{2-}). Ukoliko se u jedinjenju nalazi samo jedna vrsta metala, kao što je slučaj sa našim cink-hidroksid-acetatima, ova jedinjenja nose jedan od sledećih ravnopravnih naziva: slojevite bazne soli metala (*layered basic metal salts*, LBMS), slojevite hidroksidne soli metala (*layered hydroxide metal salts*, LHMS) i metal hidroksidne dvojne soli (*metal hydroxy double salts*, M-HDS). Iako struktura cink-hidroksid-acetata $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nije poznata, mnogi autori [Morioka H (1999 a); Hosono E (2004 a)] ovo jedinjenje svrstavaju u grupu minerala hidrocinikita sa slojevitom strukturom koju odlikuje raspodela atoma cinka na oktaedarskim i tetraedarskim mestima u odnosu 3:2, a kojoj pripadaju i $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{Zn}_4(\text{OH})_6(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Jedinjenje $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sastoji se od beskonačnih brucitnih slojeva polimernog 2-D katjona formule $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]_n^{2+}$ i acetat-jona smeštenih između slojeva [Stahlin W, Oswald H R (1970); Biswick T (2007)]. Međutim, postoje različita mišljenja o tome kako su vezani acetat-joni. Jedna grupa autora [Poul L (2000); Hosono E (2004 a)] smatra da se oni nalaze između slojeva kao slobodni, dok je u radu [Kandare E (2005)] zaključeno da se direktno vezuju za Zn^{2+} -jon kao monodentatni ligandi preko M–OCOCH₃ veza. SEM mikrofijama u radovima [Morioka H (1999 b); Morioka H (1999 a)] potvrđeno je da je struktura ovog jedinjenja slojevita sa rastojanjem između

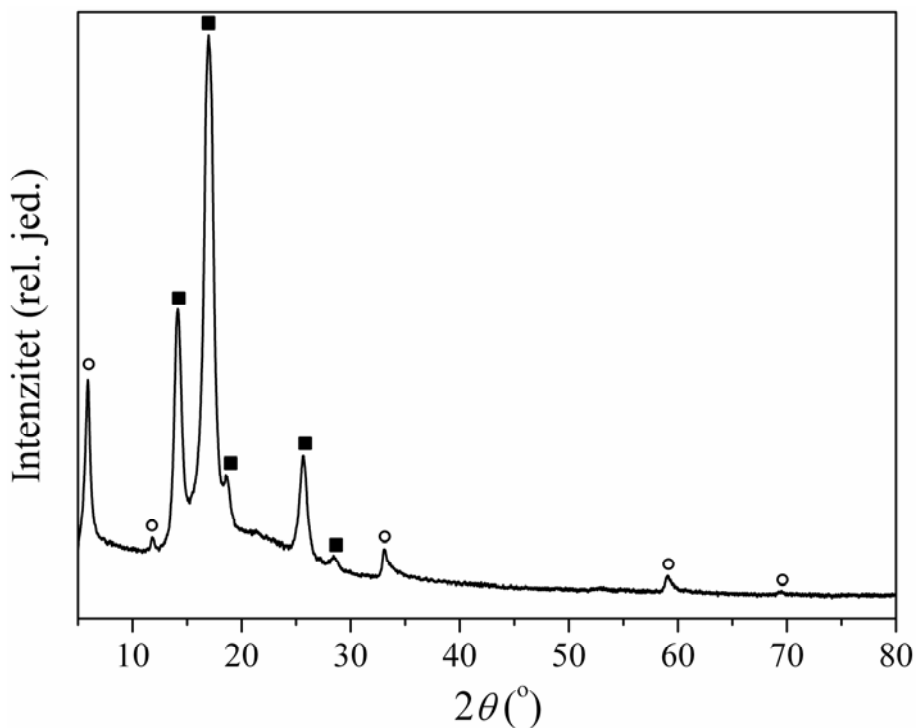
slojeva od 13,4 Å. Autori su pokazali da se tokom termalnog tretmana ovo jedinjenje razgrađuje do ZnO o čemu će biti više reči u sledećem poglavlju.

S obzirom da nisu poznati precizni kristalogrfski podaci za navedene cink-hidroksid-acetate, nismo u mogućnosti da na osnovu rezultata rendgenske strukturne analize odredimo relativne količine svake od četiri faze prisutne u prahu. Približni proračun za dve dominantne faze moguće je uraditi na osnovu rezultata TG/DT analize koje ćemo prikazati u poglavlju 3.1.2.

Višefazni sastav prahova dobijenih sol-gel metodom iz etanolskog rastvora i u prisustvu LiOH potvrđen je rezultatima drugih istraživača. Tokumoto i saradnici [Tokumoto M (2003)] su koristili prekursor napravljen po Španhelovoj proceduri (tročasovni refluks rastvora cink-acetata-dihidrata u apsolutnom etanolu, $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), a potom na temperaturi od 4 °C dodavali LiOH. Kada se on potpuno rastvorio, stavljali su rastvor u reakciono kupatilo sa temperaturnom regulacijom gde se na odabranim temperaturama 10, 40 i 70 °C odigravala reakcija hidrolize u trajanju od 30 do 240 minuta. Autori su pokazali da se u svakom slučaju dobija prah koji predstavlja mešavinu tri faze ZnO, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ i $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ čiji udeli zavise od temperature sinteze i od vrste dodate baze. Prah sa najvećim udelom ZnO dobili su pri niskim temperaturama sinteze (< 20 °C) bez ili sa dodavanjem LiOH. Čestice praha dobijenog nakon ispiranja vodom, kada je odstranjen cink-acetat, imale su srednju veličinu oko 2 nm. Porast temperature sinteze na 40 °C uz korišćenje LiOH ili uz dodavanje vode doveo je do stvaranja prahova sa najvećim udelom $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Milenkamp i saradnici [Meulenkamp E (1998)] su u Španhelovoj sintezi, modifikovanoj na svoj način, nakon stajanja sola od jednog dana dobili prah koji osim ZnO sadrži i bazni cink-litijum-acetat (pripada dvojnim solima), a nakon starenja u trajanju od jedne nedelje – nanoprah koji sadrži samo fazu cink-oksida.

Radi sagledavanja mehanizma reakcije bilo je potrebno da znamo fazni sastav gela dobijenog centrifugiranjem i ispiranjem želatinoznog taloga koji nastaje nakon dodavanja vodenog rastvora LiOH. Na osnovu difraktograma (slika 3.2) dobijenog rendgenskom strukturnom analizom želatinoznog taloga (pričvršćene selotejpom u ram plastičnog nosača) uočavamo isključivo pikove $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ je uklonjen ispiranjem, a očigledno je da se faze $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ i ZnO nisu formirale u ovom stadijumu. Hosono i saradnici [Hosono E (2004 b)] su u

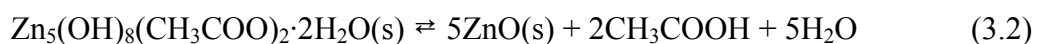
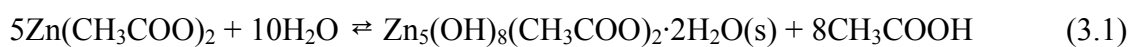
modifikovanom Španhelovom postupku sol-gel sinteze primenjujući iste polazne supstance, ali bez upotrebe baze, nakon znatno produženog refluksa (10 i 12 h) dobijali koloide koji sadrže isključivo cink-hidroksid-acetate, a posle 24 h refluksa fazno čist ZnO.



Slika 3.2. Difraktogram gela dobijenog nakon dodavanja vodenog rastvora LiOH u koloidni gel iz refluksa. Oznake faza: ○ – $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ■ – selotejp na plastičnom nosaču.

3.1.2. Mehanizam reakcije

Na osnovu rezultata rendgenske strukturne analize i iskustava drugih istraživačkih grupa [Hosono E (2004 b)] možemo pretpostaviti da se tokom i nakon refluksa etanolskog rastvora cink-acetata-dihidrata najverovatnije dešavaju sledeće hemijske reakcije:

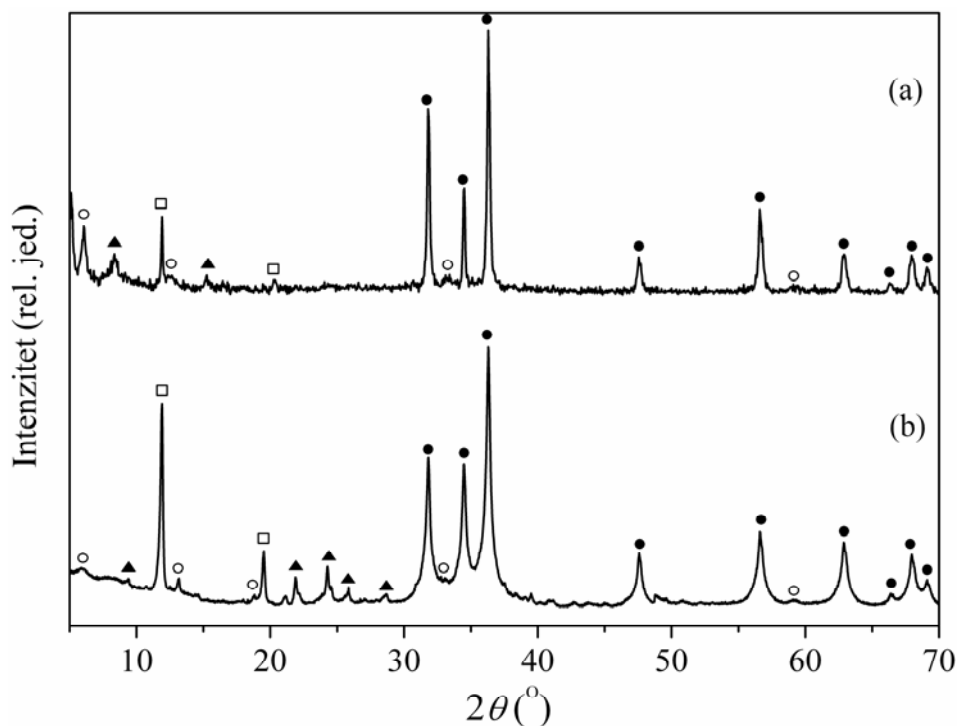


pri čemu je uzeto u obzir da sastav gela odgovara formuli $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Dodatak LiOH dovodi do neutralizacije sirćetne kiseline, čime se ravnoteža reakcije hidrolize cink-acetata (3.1) pomera u smeru nastanka $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Reakcija (3.2) uključuje dve čvrste faze što je daleko sporiji proces i praktično se ne odigrava pre procesa sušenja u vakuumu. Ovo je potvrđeno rendgenskom strukturnom analizom gela, koja je pokazala isključivo prisustvo jedinjenja $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (slika 3.2). Daljim vakumskim sušenjem, zbog isparavanja vode i sirćetne kiseline, i ravnoteža reakcije (3.2) pomera se udesno, čime nastaje ZnO. Međutim, kao što je pokazala rendgenska strukturna analiza, i u toj reakciji postoje intermedijeri, na primer $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (vidi takođe objašnjenje u poglavlju 3.1.3).

Važno je naglasiti da se cink-hidroksid-acetat $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ javlja kao prelazno jedinjenje reakcije hidrolize cink-acetata. Nastaje u prisustvu vode i OH^- -jona, a lako se transformiše u ZnO pri povišenoj temperaturi i/ili produženom vremenu refluksovanja [Spanhel L (2006)]. Odnos količine vode i etanola ima veliki uticaj na ravnotežu reakcije i, samim tim, na relativan udeo ZnO u dobijenom prahu [Santilli C (2007)]. Voda ulazi u reakcionu smešu kroz hidratizane soli, ali nastaje i tokom sinteze [Meulenkamp E (1998)].

Takođe, u literaturi se razmatra i uticaj produžavanja vremena starenja suspenzije dobijene nakon refluksa koje dovodi do nestajanja faze $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pa čak i na sobnoj temperaturi dolazi do spontanog prelaska $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u nanokristalni ZnO [Lee J (2009)]. Grasset i koautori [Grasset F (2008)], radeći sintezu veoma slično originalnoj Španhelovoj proceduri, ali uz naknadno dodavanje metanolskog rastvora piperidina kao baze, dobili su slične rezultate. Čuvanjem reakcione smeše koja sadrži i $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i ZnO dva meseca na sobnoj temperaturi došlo je do potpune transformacije cink-hidroksid-acetata u cink-oksidi. Posle sušenja na sobnoj temperaturi dobijen je prah koji sadrži samo ZnO. Zaključeno je da je za ovu transformaciju potrebno kraće vreme ukoliko je temperatura viša, i obratno. U našem eksperimentalnom radu najduže primenjeno vreme čuvanja gela nakon tročasovnog refluksa na sobnoj temperaturi jeste tri nedelje. Nakon dodavanja vodenog rastvora LiOH i ispiranja gela etanolom, dobijen

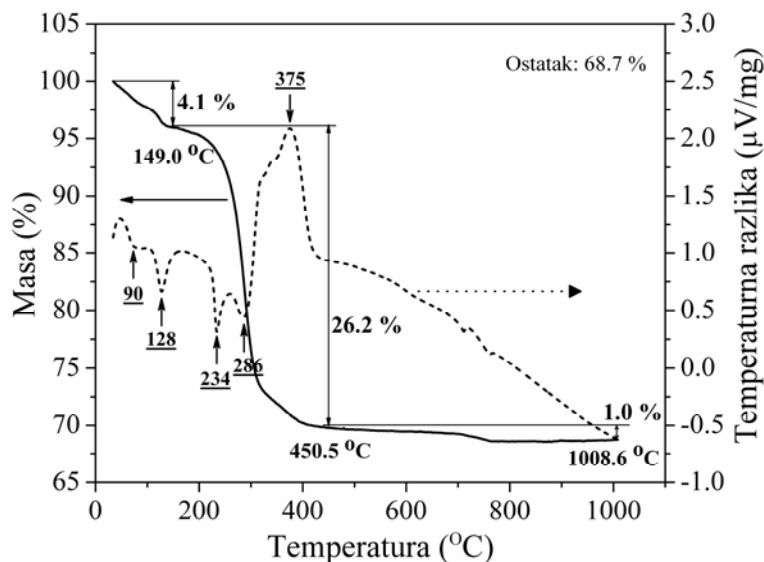
je prah koji i dalje sadrži obe faze cink-hidroksid-acetata. Njegov difraktogram je prikazan na slici 3.3. Pretpostavljamo da bi produžavanje vremena starenja dovelo do daljeg smanjenja udela i, na kraju, potpunog nestajanja cink-hidroksid-acetata.



Slika 3.3. Difraktogram praha (a) iz rastvora dobijenog modifikovanim Španhelovim postupkom čuvanog 3 nedelje na sobnoj temperaturi; (b) ZNO6. Oznake faza: ● – ZnO; □ – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; ▲ – $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$; ○ – $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Naše iskustvo pokazuje da ispiranje dobijenog praha destilovanom vodom i etanolom ne dovodi do uklanjanja cink-hidroksid-acetata već samo do odstranjivanja cink-acetata. Ispiranje gela metanolom ili acetonom, takođe, ne dovodi do uklanjanja neželjenih faza iz gela. Pokazalo se da tek ispiranje osušenog praha metanolom dovodi do uklanjanja ovih faza i dobijanja fazno čistog cink-oksida. U tom smislu, naši rezultati se razlikuju od zaključaka prikazanih u radu [Hosono E (2004 b)], a poklapaju se sa zaključkom datim u [Wu Y L (2007)], pri čemu je u oba navedena slučaja polazni rastvor bio napravljen od cink-acetata-dihidrata i metanola.

3.1.3. Termijska analiza



Slika 3.4. TG/DTA krive praha ZNO6. (Oznake: ↑ endotermni pik, ↓ egzotermni pik; podvučeni brojevi predstavljaju temperature koje odgovaraju maksimumima pikova termijskih procesa).

Snimljene TG i DTA krive date su na slici 3.4. Na njima se zapažaju tri karakteristična temperaturna intervala. U prvom temperaturnom intervalu 30 – 150 °C na DTA dijagramu se uočavaju dva endotermna pika, manji pik na oko 90 °C i intenzivan pik na 128 °C. Na TG dijagramu se na istim ovim temperaturama uočavaju uski platoi kao pandan navedenim pikovima. Oni ukazuju na dva slabo razdvojena procesa kojima su obuhvaćeni gubitak vlage, dehidracija i dehidroksilacija. Ovi podaci su u saglasnosti sa podacima datim u radu Bisvika i saradnika [Biswick T (2009)]. Na osnovu njihovih i naših rezultata pretpostavljamo da se $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ termijski razlaže na način sažeto prikazan jednačinom



uz napomenu da se razlaganje ne odvija direktno već preko intermedijara $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Smatramo da se proces razlaganja $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ do $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ u našem slučaju završio na znatno nižim temperaturama nego što je to

bio slučaj kod Bisvika i saradnika (160 – 230 °C). Prema tome, na temperaturi iznad 150 °C u našem sistemu ostaju samo cink-oksidi ZnO i cink-acetat $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

U drugom temperaturnom intervalu 150 – 400 °C primetna su ponovo dva endotermna pika na temperaturama 234 °C i 286 °C i jedan izrazit egzotermni pik na 375 °C. U ovom temperaturnom intervalu termijsko razlaganje se nastavlja, najverovatnije prema jednačini [Biswick T (2009)]



Gubitak mase u ovom intervalu posledica je razlaganja cink-acetata prema navedenoj jednačini kada se acetat-joni oslobađaju preko acetatnog anhidrida. Endotermni efekti u intervalu 230 – 290 °C povezani su sa dekompozicijom cink-acetata. Egzotermni pik na 375 °C može se pripisati sagorevanju organskih ostataka u prisustvu vazduha. Analogan pik ne postoji na DTA dijagramu kod Bisvika i saradnika, a razlika se objašnjava različitom atmosferom primenjenom u toku merenja (kod Bisvika – azot, kod nas – vazduh).

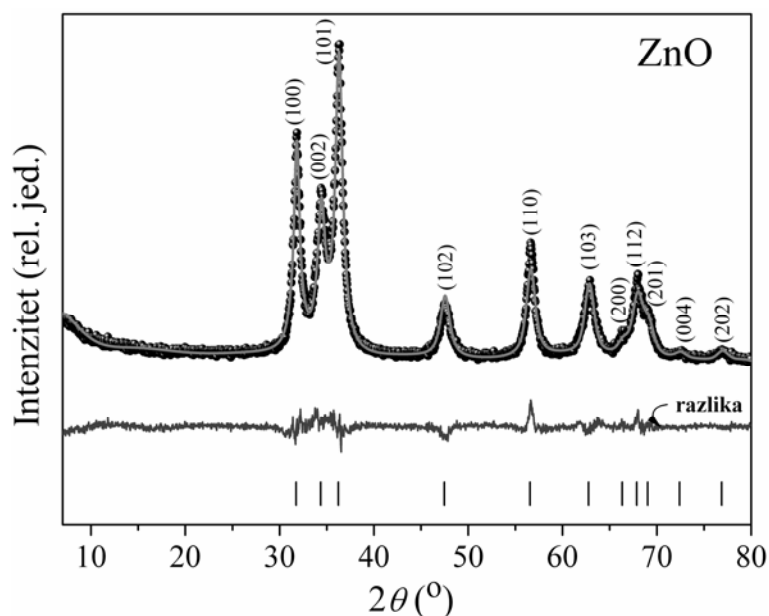
U trećem temperaturnom opsegu 450 – 1000 °C masa se može smatrati skoro konstantnom. U ovom opsegu primećen je mali gubitak mase od oko 1 %, najverovatnije usled oslobađanja zarobljenih gasova nastalih prilikom razlaganja organskih molekula, što navode i Barik i saradnici u radu [Barick K C (2008)]. Maloj promeni mase uzorka vidljivoj na TG dijagramu odgovaraju dva endotermna pika malog intenziteta na 711 °C i 762 °C na DTA dijagramu.

Analizom relativnog odnosa intenziteta pikova cink-hidroksid-acetata i pikova druge dve faze (slika 3.1) možemo zaključiti da je količina cink-hidroksid-acetata u prahu mala i proceniti je na manje od 10 %. Ova činjenica je uzeta za aproksimaciju u proračunu koji sledi.

Masa praha po završetku termijske analize iznosila je 68,7 % mase početnog praha. Ukupan gubitak mase uzorka u intervalu temperatura 150 – 1000 °C iznosi 27,2 %. Ukoliko gubitak mase u ovom intervalu pripišemo reakciji (3.4) proračunali smo da za ukupni gubitak mase od 27,2 % treba da nastane 21,7 % ZnO. Prah, preostao nakon termijske analize (68,7 %), po sastavu je fazno čist ZnO, bez sekundarnih faza, i u sebi sadrži ZnO koji je postojao u početnom prahu i ZnO nastao u toku termijske

analize (prema jednačini 3.4). Prema tome, u početnom uzorku bilo je oko 47 % (= 68,7 - 21,7 %) cink-oksida. Na sličan način, dobili smo da je za nastanak 21,7 % ZnO bilo potrebno 48,9 % cink-acetata. Dakle, početni prah, nastao modifikovanim Španhelovim postupkom (ZNO6), sadrži približno 47 % ZnO, 49 % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ i oko 4 % cink-hidroksid-acetata, na osnovu proračuna izvedenog sa navedenom aproksimacijom.

3.1.4. Ritveldova (*Rietveld*) analiza



Slika 3.5. Difraktogram fazno čistog praha ZnO analiziranog Ritveldovom metodom. Eksperimentalne vrednosti predstavljene su crnim kružićima, fitovane vrednosti debelom punom linijom, a razlika između eksperimentalne i izračunate krive tankom punom linijom. Vertikalne crtice predstavljaju položaje karakterističnih pikova ZnO.

S obzirom da je prah dobijen modifikovanim Španhelovim postupkom – mešavina četiri faze i da kristalna struktura cink-hidroksid-acetata nije poznata, nije bilo moguće izračunati tačan udeo svake faze na osnovu snimljenih difraktograma. Da bi se dobilo više informacija o kristalitima ZnO, bilo je potrebno ukloniti sve sekundarne faze kako bi se dobio fazno čist prah cink-oksida. U tu svrhu prah je ispiran metanolom, a zatim osušen na 80 °C. Rezultati analize pomoću programa Topaz-

-Akademik (*Topas-Academic software*) prikazani su na slici 3.5 i u tabeli 3.1. Primetno širenje difrakcionih linija potiče od prisustva nanokristalita ZnO.

Tabela 3.1. Vrednosti parametara kristalne rešetke ZnO (a , c), veličine kristalita (d_{XRD}) i naprezanja rešetke (σ) dobijenih Polijevom (*Pawley*) i Ritveldovom analizom praha ZnO.

	Parametri rešetke		d_{XRD} (nm)	σ (%)
	a (Å)	c (Å)		
ZnO	3,2518(1)	5,2158(3)	6,6(4)	0,58(3)

Primetno je da su vrednosti za parametre rešetke dobijene Ritveldovom analizom podataka rendgenske strukturne analize veće od onih datih na kartici JCPDS 36-1451 ($a = 3,2498$ Å, $c = 5,2066$ Å), a manje od parametara datih na kartici JCPDS 89-1397 ($a = 3,253(1)$ Å, $c = 5,213(1)$ Å). Stoga, možemo smatrati da se one uklapaju u interval literaturnih podataka za vrednosti parametara kristalne rešetke cink-oksida. Usled prisustva defekata dolazi do deformacije kristalne rešetke i pojave mikronaprezanja. U literaturi se mogu naći podaci za veličinu kristalita dobijenih drugim hemijskim metodama. Na primer, u radu [Prasad K, Jha A K (2009)] dobijena je vrednost 11 nm, a u radovima [Jagannatha Reddy A (2011)] i [Gusatti M (2009)] vrednosti 14 nm i 25 nm, redom. Kod prahova ZnO dobijenih mehanohemijskom metodom, veličina kristalita kreće se u intervalu 15 – 106 nm, a veličina mikronaprezanja u intervalu 0,32 – 1,54 %, u zavisnosti od uslova pri kojima su prahovi mehanički aktivirani [Šćepanović M (2010); Vojisavljević K (2010)]. Očigledno je da su vrednosti dobijene u našem slučaju znatno niže od literaturnih što ukazuje na prednosti ovde primenjene metode sinteze. Mikronaprezanja za navedene veličine kristalita iznose 0,35 %, 0,154 %, 0,21 %, redom, što znači da su nešto manja u poređenju sa vrednošću 0,58(3) % dobijenom za ispitivani prah. Ovo se možda može objasniti pojavom samouređenja kristalita ZnO, te prisustvom većeg broja defekata na mestima spajanja, o čemu će biti više reči u narednom poglavlju.

3.1.5. Mikrostrukturalna analiza

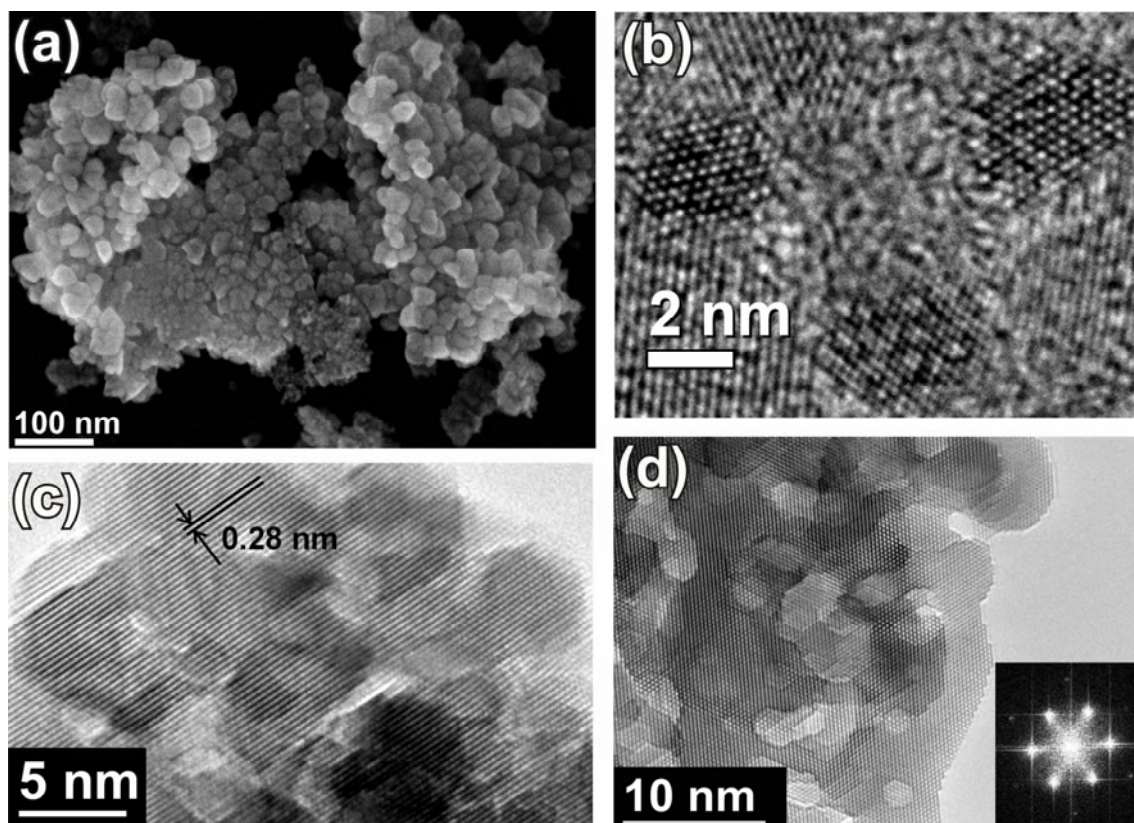
Mikrografije praha ZNO6, dobijene FESEM i TEM metodama, prikazane su na slici 3.6.

Može se primetiti da je najveći broj čestica praha aglomerisan (slika 3.6 a, c, d) i da se veličina primarnih čestica kreće u intervalu 20 – 40 nm. Takođe, očigledno je da se nanokristalne heksagonalne pločice ZnO, srednje veličine oko 4 nm, grupišu u veće čestice, ali tako da u okviru jednog aglomerata sve nanočestice pokazuju identičnu orijentaciju (slike 3.6 c, d). Očigledno je da heksagonalne nanopločice obrazuju monokristalne domene koje odlikuju d -rastojanja od 0,28 nm između ravni {100}. Prikaz brze Furijeove transformacije (*Fast Fourier transform*, skraćenica FFT) cele slike, dat u umetku slike 3.6 d, potvrđuje prethodnu tvrdnju o monokristalnoj strukturi u domenima unutar aglomerata.

Srednja vrednost veličine nanokristalita izmerena sa TEM mikrografija (slika 3.6 b) iznosi $d_{sr} \approx 4$ nm i za oko 40 % je manja od vrednosti 6,6(4) nm dobijene Ritveldovom metodom (poglavlje 3.1.4). Najverovatnije objašnjenje ove razlike sastoji se u tome što rendgenska strukturalna analiza „ne vidi“ odvojene, pojedinačne nanokristalite već samo uređene kristalografske ravni monokristalnih domena. Za razliku od nje, transmisiona elektronska mikroskopija nam omogućava da uočimo pojedinačne samouređene nanočestice i njihove jasne granice iako pokazuju kristalografski istu orijentaciju.

U literaturi postoje primeri dobijanja prahova koji se sastoje od veoma malih nanočestica sličnih dimenzija kao u našem slučaju, ali u prisustvu različitih organskih jedinjenja. Ge i saradnici [Ge M Y (2007)] su u vrlo kratkom (20 minuta) neznatno izmenjenom postupku sol-gel sinteze u odnosu na naš, polazeći od istih supstanci kao u našem slučaju dobili veoma sitne, monodisperzne, monokristalne čestice ZnO (≈ 5 nm) čija je aglomeracija izbegnuta dodavanjem oleinske kiseline u uložni surfaktanta. Produžavanjem vremena refluksa (24 – 176 h) nastali su prahovi sastavljeni od nanoštapića. Prema proceni autora, njihov rast se odigrao mehanizmom orijentisanog spajanja duž c -ose, a dužina im se povećavala produžavanjem sinteze. Milenkamp i saradnici [Meulenkamp E (1998)] su radeći po Španhelovom postupku sa izvesnim

modifikacijama, pri dugačkim vremenima starenja sola i u prisustvu heptana, koji zaustavlja rast čestica, dobili sitne čestice ZnO u intervalu 2 – 7 nm.



Slika 3.6. Mikrostruktura praha ZNO6: (a) FESEM mikrografija; (b) TEM mikrografija samouređenih nanopločica ZnO; (c) srednje rastojanje između kristalografskih ravni {100} iznosi 0,28 nm; (d) samouređeni nanokristaliti sa istom kristalografskom orijentacijom. (Prikaz odgovarajuće FFT nalazi se u umetku.)

Slika 3.6 pokazuje da se prah sastoji od čestica nepravilnih oblika, ali da svaka od njih ima potpuno uređene delove nastale slaganjem nanočestica ZnO, to jest njihovim samouređivanjem. Pojava samouređivanja nanočestica dobro je poznata u savremenoj literaturi [Whitesides G M, Boncheva M (2002); Lehn J (2002)], a definicija i teorijske osnove ovog fenomena već su date u poglavlju 1.4.1.

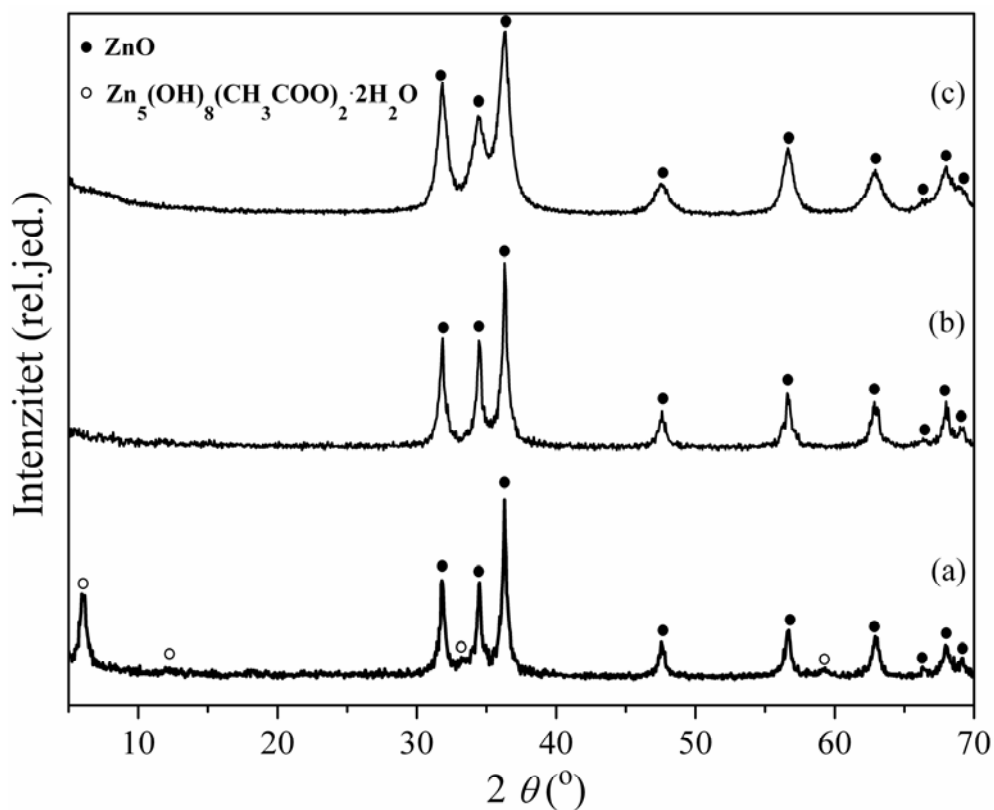
Pojava samouređivanja u našem slučaju može se objasniti na sledeći način. Kristaliti ZnO su polarni zbog velike razlike u elektronegativnosti između atoma cinka i kiseonika pa imaju određenu vrednost električnog dipolnog momenta. Imajući to u vidu, pretpostavljamo da se između nanopločica ZnO javlja dipol-dipol interakcija koja dovodi do samouređenja heksagonalnih nanopločica u ravni normalnoj na c -osu. S

obzirom da prah dobijen modifikovanim Španhelovim postupkom sadrži i cink-acetate postoji velika verovatnoća da se negativno naelektrisane acetat-grupe vezuju za pozitivne ravni cink-oksida [Fu Y S (2008); Yang R D (2005)], dakle za ravni koje se završavaju sa Zn^{2+} , čime se donekle umanjuje vrednost električnog dipolnog momenta. Ovakvom pojavom sprečava se slaganje čestica duž *c*-ose, a podstiče njihovo samouređivanje bočnim slaganjem u ravni (001).

Analizom snimljenih TEM mikrografija možemo zaključiti da je u prahu cink-oksida dobijenom opisanom sol-gel sintezom uspostavljen određeni stepen samouređenosti nanočestica (domeni samouređenih nanočestica unutar većih čestica nepravilnih oblika), ali da taj proces samouređivanja čestica nije sproveden u potpunosti. Logično je sledilo pitanje šta bi se desilo sa česticama ZnO ukoliko bi se rastvor nakon refluksa izložio intenzivnijem termičkom tretmanu. Jedna od mogućnosti bila je solvotermalna sinteza pod kontrolisanim uslovima, pri povišenoj temperaturi i povišenom pritisku. U tu svrhu urađen je čitav niz sinteza pri različitim temperaturama, vremenima trajanja tretmana i pH-vrednostima, što će biti detaljno opisano u poglavlju 3.3.

3.1.6. Tretiranje prahova – hemijsko i termalno

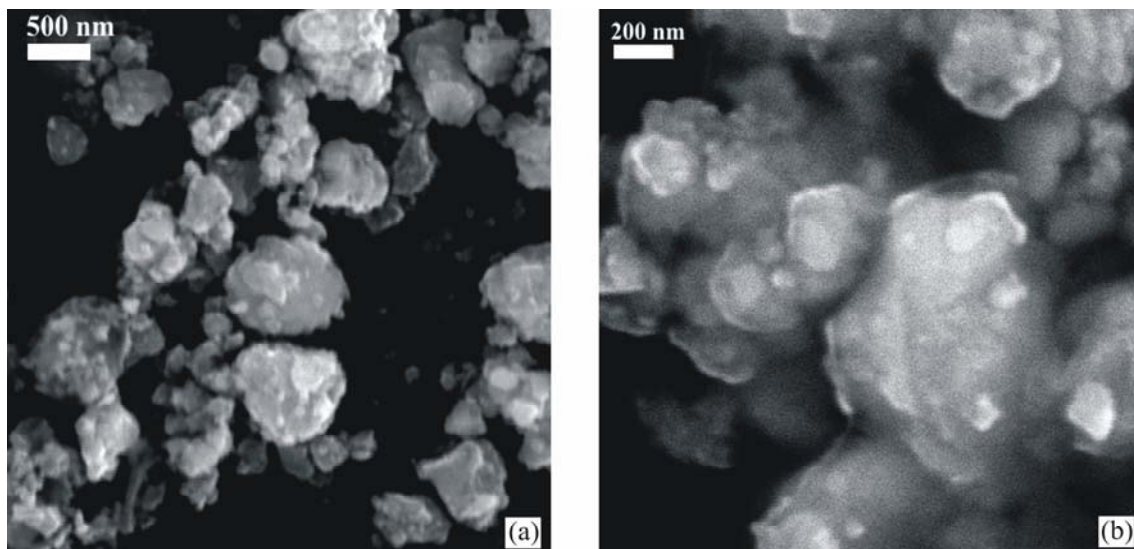
S obzirom da sintetisani prah, u svakom slučaju, sadrži osim cink-oksida i druge faze (cink-acetat i cink-hidroksid-acetate) nastojali smo da prah očistimo od sekundarnih faza i time ga učinimo jednofaznim. U tu svrhu primenjeno je ispiranje želatinoznog taloga, nastalog kada se u koloid dobijen nakon refluksa doda vodeni rastvor LiOH, različitim rastvaračima (destilovanom vodom, etanolom, metanolom) i ispiranje acetonom, odnosno, zagrevanje već osušenog praha do temperatura nešto većih od temperature vakuumskog sušenja.



Slika 3.7. Difraktogram praha sintetisanog modifikovanim Španhelovim postupkom, a zatim (a) ispiranog acetonom, (b) termički tretiranog na 100 °C dodatnih 4 sata, (c) ispiranog metanolom.

Difraktogrami prahova tretiranih nekim od navedenih načina prikazani su na slici 3.7. Ispiranjem želatinoznog taloga destilovanom vodom, etanolom ili metanolom uklanja se cink-acetat, dok cink-hidroksid-acetati ostaju u sastavu praha. Difraktogram praha dobijenog nakon ispiranja praha ZNO6 acetonom dat je na slici 3.7 a. Međutim, ako se prah ZNO6 ispira metanolom dobija se fazno čist cink-oksidi (slika 3.7 c). Sušenjem praha ZNO6 na temperaturi od oko 100 °C ili višoj, takođe nestaju sve sekundarne faze i ostaje samo cink-oksidi (slika 3.7 b).

SEM mikrofografije ovih prahova (slika 3.8) u poređenju sa mikrofografijom praha pre tretmana (slika 3.6 a) ukazuju na to da je prah koji je bio sklon aglomeraciji zadržao ovu karakteristiku i posle ispiranja acetonom i posle zagrevanja.



Slika 3.8. SEM praha sintetisanog modifikovanim Španhelovim postupkom, a zatim (a) ispiranog acetonom, (b) termički tretiranog na 100 °C dodatnih 4 sata.

3.1.7. Spektroskopska analiza praha

Cink-oksidi imaju virentnu strukturu koja se opisuje prostornom grupom $P6_3mc$. Prema teoriji grupa pripisuju joj se sledeći optički modovi:

$$\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1 \quad (3.5)$$

A_1 i E_1 su polarni modovi, aktivni i u Ramanskom i u infracrvenom spektru, E_2 modovi (E_2^{low} i E_2^{high}) su nepolarni i samo Raman-aktivni, dok su B_1 – tihi (*silent*) modovi.

3.1.7.1. Ramanska spektroskopija

Simetrija, pripisivanje i učestanosti svih Ramanskih modova, prvog i drugog reda, koji potiču od monokristala ZnO prikazani su u tabeli 3.2 (kolona sa referentnim vrednostima modova). U Ramanske modove prvog reda monokristala ZnO ubrajaju se: E_2^{low} , $A_1(TO)$, $E_1(TO)$, E_2^{high} , $A_1(LO)$ i $E_1(LO)$. Najintenzivniji među njima su modovi E_2^{low} na $\approx 99 \text{ cm}^{-1}$ i E_2^{high} na $\approx 438 \text{ cm}^{-1}$. E_2^{low} mod se javlja kao vrlo oštar i veoma uzan pik i pripisuje se vibracijama podrešetke cinka u ZnO [Lin K F (2006); Alim K A (2005); Cusco R (2007)]. Mod E_2^{high} , sa druge strane, ima asimetričan oblik koji se

pripisuje neuređenosti rešetke i anharmonijskim fonon-fonon interakcijama [Cusco R (2007)], a potiče od vibracija atoma kiseonika u ZnO. Suprotno E_2 fononima, fononi A_1 i E_1 simetrije su polarni i cepaju se na transversalne optičke (TO) i longitudinalne optičke (LO) fonone. Učestanosti odgovarajućih TO i LO modova, koji su istovremeno aktivni i u ramanskim i u infracrvenim spektrima, prilično su udaljene u ramanskom spektru kompaktnog (*bulk*) cink-oksida, što se može i videti iz tabele 3.2. S druge strane, može se zapaziti da su modovi $A_1(\text{LO}) \approx 574 \text{ cm}^{-1}$ i $E_1(\text{LO}) \approx 590 \text{ cm}^{-1}$ relativno blizu jedan drugom i pojavljuju se iz jake pozadine koja nastaje usled ramanskog rasejanja drugog reda. Prisustvo primesa i/ili defekata utiče na oba ova moda, ali znatno više na mod $E_1(\text{LO})$ [Cusco R (2007); Šćepanović M (2010)].

Ramanski spektar drugog reda cink-oksida je znatno bogatiji od ramanskog spektra prvog reda. Naime, zbog zakona održanja talasnog broja, u ramanskom rasejanju prvog reda mogu učestvovati samo fononi $k \approx 0$, a u ramanskom rasejanju drugog reda – fononi iz cele Briljuinove (*Brillouin*) zone (BZ). Ramanski modovi drugog reda cink-oksida mogu se razvrstati u tri grupe:

- u niskofrekventnoj oblasti ($160 - 540 \text{ cm}^{-1}$) gde preovlađuju akustički overtonovi
- u intermedijernoj oblasti ($540 - 820 \text{ cm}^{-1}$) u kojoj se uočavaju kombinacije optičkih i akustičkih fonona
- u visokofrekventnoj oblasti ($820 - 1120 \text{ cm}^{-1}$) gde se nalaze optički overtonovi i njihove kombinacije

Najintenzivniji ramanski mod drugog reda nalazi se u visokofrekventnoj oblasti na oko 1158 cm^{-1} i ima asimetričan oblik. On se pripisuje kombinacijama $2A_1(\text{LO})$ i $2E_1(\text{LO})$ u Γ - tački.

Vibracioni spektri nanostrukturnih materijala su u određenoj meri izmenjeni u odnosu na vibracione spektre kompaktnih zapreminskih kristala. Usled smanjenja dimenzija, povećanja neuređenosti, odnosno, povećanja mikronaprezanja i koncentracije defekata često dolazi do promene položaja, intenziteta i širine određenih fononskih modova, ali i do pojave novih vibracionih fononskih modova. Promene ramanskih modova u nanostrukturama se teorijski opisuju **modelom fononskog ograničenja, MFO** (*phonon confinement model*).

Polazna pretpostavka ovog modela je sledeća: fononi elementarne ćelije kristala više se ne mogu predstavljati ravanskim talasom čiji je talasni vektor iz neposredne blizine centra BZ, već odgovarajućom funkcijom koja opisuje fonon ograničen u maloj zapremini kristalita. Lokalizacija se uvodi u model primenom Gausove (*Gauss*) krive ograničenja [Richter H (1981)]. Dakle, zbog nedostatka uređenja dugog dometa u nanostrukturnim materijalima, u procesu ramanskog rasejanja prvog reda učestvuju i optički fononi izvan centra BZ sa vrednostima talasnih vektora $\vec{q} \neq 0$ određeni disperzionom funkcijom $\omega(\vec{q})$. Uticaj ovih fonona raste sa smanjenjem veličina čestica nanokristala što dovodi do asimetričnog širenja i pomeranja ramanskog moda u zavisnosti od nagiba (oblika) disperzione krive. Prema Rihteru i koautorima [Richter H (1981)], odnosno, Kempbelu i Fošeu [Campbell I I, Fauchet P M (1986)] rezultujući ramanski intenzitet za sfernu česticu prečnika L i Gausovu funkciju ograničenja $\exp(-q^2 L^2/8\beta)$ predstavlja se kao superpozicija lorencijana koji su centrirani oko vrednosti talasnih vektora duž čitave BZ. Konačno, ramanski intenzitet je predstavljen trostrukim integralom po BZ

$$I(\omega) \propto \sum_{i=1}^n \int_{BZ} \frac{\exp\left(\frac{-q^2 L^2}{8\beta}\right) d^3 q}{(\omega - \omega_i(q))^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (3.6)$$

gde su: q – talasni vektor izražen u jedinicama $2\pi/a$ (a je parametar kristalne rešetke duž odgovarajućeg pravca), L – prečnik čestice, β – jačina fononskog ograničenja, $\omega_i(q)$ – fononske disperzione funkcije ($\omega_i(0) = \omega_0$, $i = 1, n$), Γ – sopstvena širina ramanske linije (širina linije na polovini visine). Ova jednačina predstavlja osnovnu jednačinu modela fononskog ograničenja koja uključuje uticaj dimenzije nanočestice u zavisnosti od fononske disperzije i graničnih uslova u različitim nanomaterijalima.

Uticaj fonona izvan centra BZ uzima se u obzir duž glavnih pravaca visoke simetrije i prvenstveno se ogleda u određivanju smera pomeranja u odnosu na njegov položaj u zapreminskom kristalu. Ukoliko disperziona kriva ima pozitivan nagib, MFO predviđa pomeranje ramanskog moda ka višim učestanostima (tzv. plavi pomeraj,

blueshift). Ako disperziona kriva ima negativan nagib, MFO predviđa pomeranje ramanskog moda u smeru nižih učestanosti (tzv. crveni pomeraj, *redshift*).

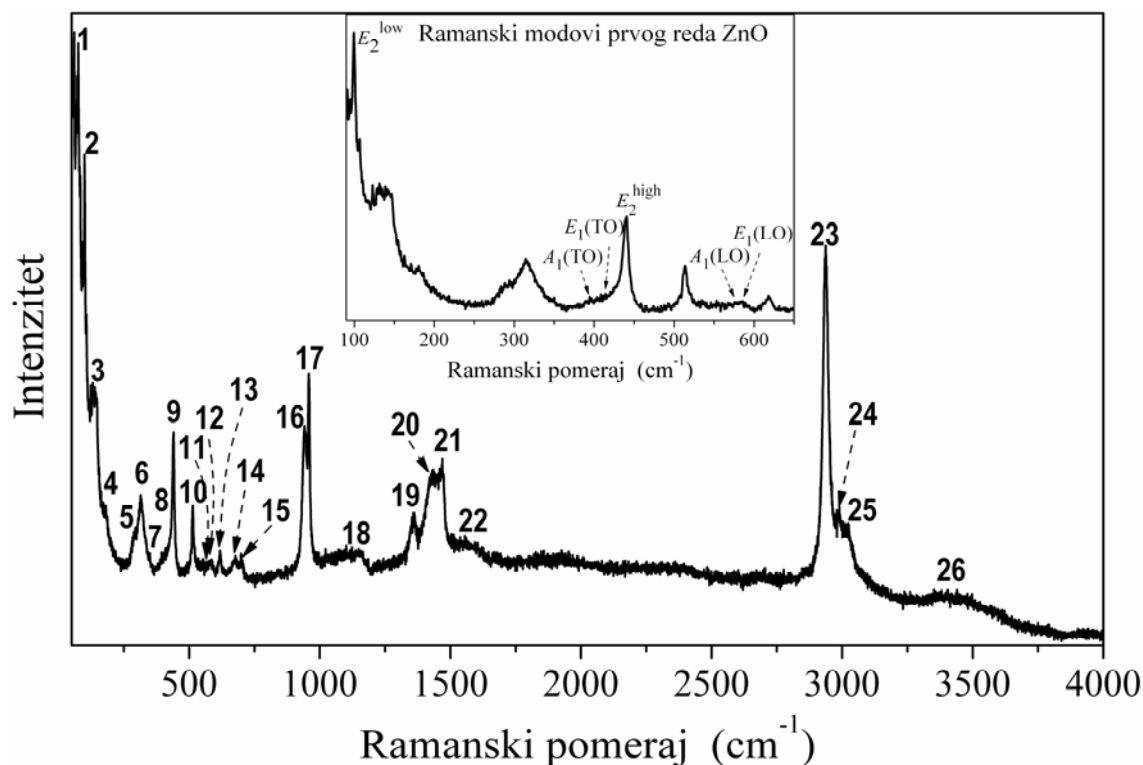
Asimetrija ramanskog moda kod nanokristalnih sistema ne potiče samo od fononskog ograničenja usled učešća fonona iz cele BZ pri ramanskom rasejanju, već i zbog postojanja raspodele dimenzije nanočestica i postojanja mikronaprezanja u kristalnoj rešetki. Uzimajući i to u obzir, osnovna jednačina MFO menja se na sledeći način

$$I(\omega) \propto \sum_{i=1}^n \int_0^{\infty} \rho(L) dL \int_{BZ} \frac{\exp\left(\frac{-q^2 L^2}{8\beta}\right) d^3 q}{\left(\omega - (\omega_i(q) + \Delta\omega)\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (3.7)$$

gde $\rho(L)$ predstavlja funkciju raspodele veličine kristalita, dok ostale veličine imaju isto značenje kao u jednačini (3.6). Prema navedenoj jednačini, ramanski intenzitet $I(\omega)$ je predstavljen kao superpozicija doprinosa lorencijana duž čitave BZ, računatih sa odgovarajućim težinskim faktorom. Suma se sprovodi duž n disperzionih krivih $\omega_i(q)$ u skladu sa stepenom degeneracije ramanskog moda. Pik centriran na ω_i se, usled mikronaprezanja, dodatno pomera za $\Delta\omega$ [Spanier J E (2001)]. Najčešće korišćena funkcija raspodele veličine nanočestica koja se uvodi pod pretpostavkom sferne nanočestice je Gausova

$$\rho(L) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(L - L_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.8)$$

gde je L_0 – centralna vrednost raspodele, a σ – njena standardna devijacija. U slučaju asimetrične raspodele veličine čestica uključuju se neke druge funkcije raspodele (npr. asimetrična Gausova raspodela) [Spanier J E (2001); Islam Md N, Kumar S (2001)].



Slika 3.9. Ramanski spektar praha ZNO6. Umetak prikazuje uveličan deo spektra sa naznačenim ramanskim modovima ZnO prvog reda.

Ramanski spektar našeg praha snimljen je u opsegu $50 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ i prikazan je na slici 3.9. Svi registrovani Raman-aktivni modovi su navedeni u tabeli 3.2. Među njima su aktivni modovi vircitnog kristala ZnO [Cusco R (2007)]. Dva oštra pika, na 99 cm^{-1} i 440 cm^{-1} , su dominantna u spektru i pripisuju se optičkim modovima ZnO, E_2^{low} i E_2^{high} , redom. Prigušeni mod na oko 590 cm^{-1} pripisuje se optičkom fononu $E_1(\text{LO})$ na koji intenzivno utiču unutrašnji defekti u rešeci cink-oksida (intersticijali cinka i vakancije kiseonika) [Šćepanović M (2011); Šćepanović M (2010)]. Mali intenzitet ovog moda objašnjava se malom koncentracijom ovih defekata u sintetisanom prahu. Od Raman-aktivnih modova drugog reda u spektru je vidljiv jedino široki mod na oko 1150 cm^{-1} .

Tabela 3.2. Položaji ramanskih modova u spektru praha ZNO6. (Oznake modova: ν – istežući, δ – savijajući, R – istežući za C-C, π – van ravni za COO^- , α – savijajući za COO^- , γ – ljuljajući za COO^- .)

Ramanski modovi			
No.	Frekvenca (cm^{-1})	Ref. (cm^{-1})	Tip vibracije
1	75	76 ^a [**]	$\delta(\text{OZnO})$
2	99	99 [*]	E_2^{low}
3	137	134 ^a [**]	$\delta(\text{OZnO})$
4	175	174 ^a [**]	$\delta(\text{OZnO})$
5	294	298 ^a [**]	$\nu(\text{ZnO}_4)$
6	314	314 ^{***}	$\nu(\text{ZnO}_4)$
7	385	378 ^[*]	$A_1(\text{TO})$
8	415	410 ^[*]	$E_1(\text{TO})$
9	440	438 ^[*]	E_2^{high}
10	513	514 ^{***}	$\gamma(\text{COO})$
11	570	574 ^[*]	$A_1(\text{LO})$
12	582	590 ^[*]	$E_1(\text{LO})$
13	618	618 ^{***}	$\pi(\text{COO})$
14	677	?	
15	698	699 ^[**]	$\alpha(\text{COO})$
16	942	?	
17	958	958 ^[**]	$R(\text{CC})$
18	1150	1158 ^[*]	$2E_1(\text{LO})$
19	1358	1354 ^[**]	$\delta_s(\text{CH}_3)$
20	1435	1433 ^[**]	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
21	1470	1471 ^[**]	$\nu_s(\text{COO})$
22	1563	1560 ^a [**]	$\nu_{as}(\text{COO})$
23	2937	2938 ^{***}	$\nu_s(\text{CH}_3)$
24	2990	2995 ^[**]	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
25	3024	3023 ^[**]	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
26	3405	3400 ^[**]	$\nu_s(\text{OH})$

^a izračunati vibracioni modovi grupe simetrije $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
^{*} Cusco R (2007)
^{**} Ishioka T (1998 a)
^{***} Ghule A V (2003)

Oblik i frekvenca ramanskih modova prvog reda cink-oksida su veoma zavisni od veličine kristalita i mikronaprezanja. Generalno, crveni pomeraj (*redshift*) i asimetrično širenje modova E_2^{high} i $E_1(\text{LO})$ na ramanskim spektrima nanostruktura pripisuju se efektu fononskog ograničenja i mogu se fitovati modelom MFO [Šćepanović M (2010); Rajalakshmi M (2000); Lee Y C (2007); Wang J B (2005); Gruber Th (2004)]. Pored toga, naprezanje duž *c*-ose praćeno povećanjem parametara kristalne rešetke dovodi do plavog pomeraja E_2^{high} moda, a u slučaju sabijajućeg napreznja, praćenog smanjenjem parametara rešetke, dolazi do crvenog pomeraja ovog moda.

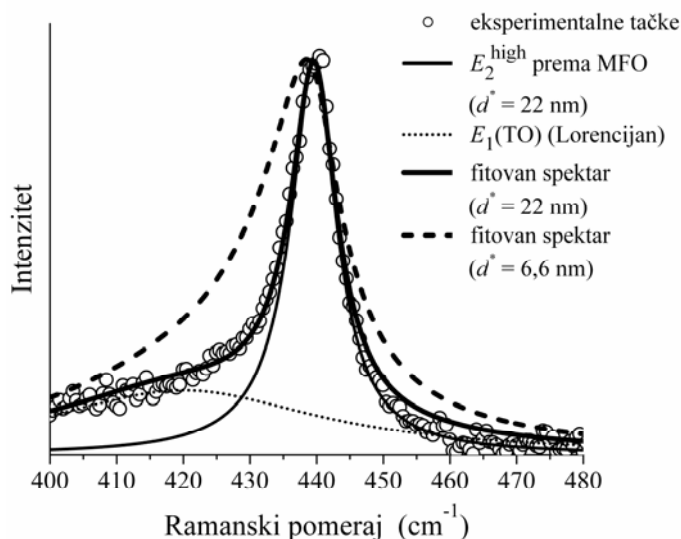
Pomeraj E_2^{high} moda se putem empirijske formule dovodi u vezu sa relativnom promenom parametra rešetke, c . Veličina pomeraja izračunava se prema formuli [Gruber Th (2004)]:

$$\Delta\omega = \left[b - a \left(\frac{C_{33}}{C_{13}} \right) \right] \varepsilon_{cc} = m \varepsilon_{cc} \quad (3.9)$$

gde su a i b – parametri fononskog deformacionog potencijala (*phonon deformation-potential parameters*), C_{13} i C_{33} su elastične konstante, dok je relativna promena parametra rešetke c , $\varepsilon_{cc} = \Delta c / c_0 = (c - c_0) / c_0$. Uzimajući u obzir relativnu promenu parametra c (tabela 3.1), izračunatu na osnovu Ritveldove analize difraktograma, prema formuli (3.9) određeno je da plavi pomeraj E_2^{high} moda usled naprezanja iznosi $0,9 \text{ cm}^{-1}$. Ovaj pomeraj je uzet u obzir tokom postupka fitovanja (simulacije) intenziteta E_2^{high} moda primenom MFO, pri čemu je pretpostavljeno da se ovaj mod u kompaktnom kristalu ZnO nalazi na 439 cm^{-1} i da njegova širina iznosi $6,5 \text{ cm}^{-1}$ [Šćepanović M (2010); Luković Golić D (2011)]. Međutim, položaj i oblik E_2^{high} moda određenog primenom MFO za srednju veličinu kristalita od $6,6(4) \text{ nm}$ (izračunatu na osnovu Ritveldove analize) u velikoj meri odstupa od eksperimentalno dobijenih rezultata. Kao što se može videti sa slike 3.10, dobro slaganje eksperimentalnog i fitovanog spektra dobija se tek kada se MFO primeni za srednju veličinu kristalita od 22 nm . To je tri puta veća vrednost od vrednosti dobijene Ritveldovom analizom što je, najverovatnije, posledica uticaja specifičnog strukturnog uređenja u ravni normalnoj na c -osu na svojstva ramanskog rasejanja. Na osnovu ovoga, zaključuje se da ramanska spektroskopija registruje prisustvo pojedinačnih domena nastalih samouređivanjem nanočestica, a ne prisustvo pojedinačnih čestica.

Očigledno je, na osnovu slike 3.9, da ramanski spektar sadrži i linije koje se ne mogu pripisati fononima ZnO. Neke od njih su oštre i jasno definisane, dok se pojedine teško razaznaju i verovatno potiču od dva ili više ramanskih modova. U tabeli 3.2 navedeni su svi modovi registrovani u spektru praha ZNO6, među kojima se nalaze i oni koji potiču od organskih grupa sekundarnih faza u prahu, a čije je prisustvo potvrđeno i rendgenskom analizom (slika 3.1). Preciznije govoreći, vibracioni modovi označeni na slici 3.9 kao 1, 3–6, 10, 13, 15, 17, 19–25 pripisuju se cink-acetatu [Ishioka T (1998 a);

Ishioka T (1998 b); Ghule A V (2003)], dok modovi (14, 16) najverovatnije potiču od cink-hidroksid-acetata (za sada ne postoji potvrda ovog iskaza u literaturi). Široki mod na oko 3400 cm^{-1} potiče od vibracija OH^- -grupa i molekula vode [Ishioka T (1998 a)].

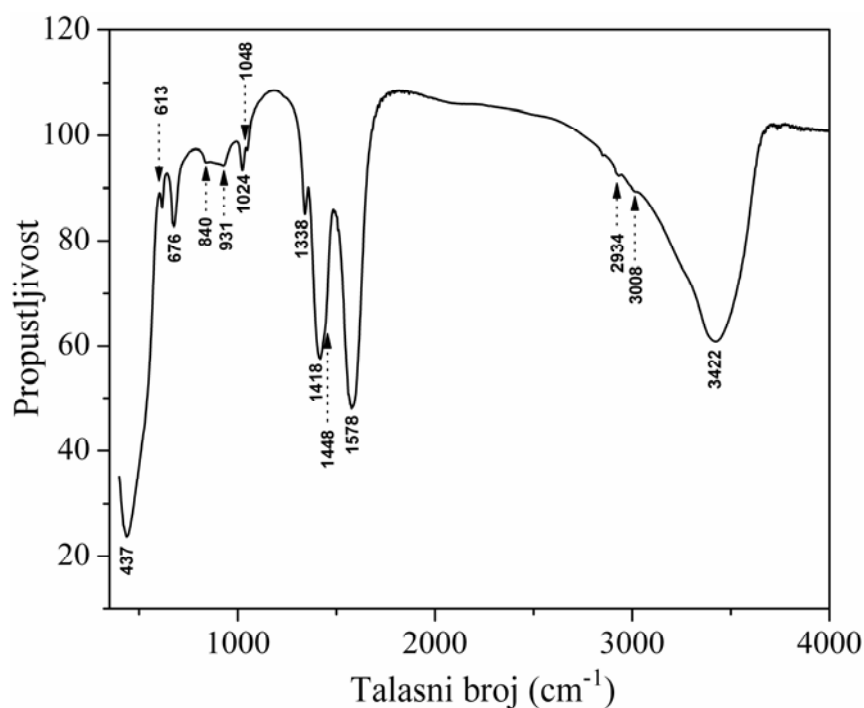


Slika 3.10. Eksperimentalni (o) i fitovani deo ramanskog spektra praža ZNO6. Intenzitet E_2^{high} moda je simuliran primenom MFO za dve specifične vrednosti srednje veličine kristalita d^* .

3.1.7.2. Infracrvena spektroskopija

Snimanje spektra urađeno je u srednjoj oblasti infracrvenog spektra, u opsegu $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$. U ovoj oblasti se ispoljavaju uglavnom vibracioni modovi organskih grupa, dok se modovi veza u cink-oksidu ne mogu pobuditi, osim na samom početku opsega snimanja. Na oko 437 cm^{-1} vidljiv je tzv. istežući (*stretching*) mod veze Zn–O [Azam A (2009)]. Na slici 3.11 prikazan je karakterističan IC spektar praža, dok su svi pobuđeni IC vibracioni modovi navedeni u tabeli 3.3. U poslednjoj koloni izvršeno je pripisivanje navedenih modova sa prikazom hemijskih veza od kojih potiču. Modovi na 1448 cm^{-1} i 1578 cm^{-1} pripisuju se, redom, simetričnom i asimetričnom istežućem (ν) vibracionom modu karboksilat-grupe. Razlika ova dva moda iznosi 130 cm^{-1} i prema literaturi [Deacon G B, Phillips R J (1980)] ukazuje na mostovno ili helatno vezivanje acetat-grupe sa jonima cinka. Takođe, primećeni su istežući vibracioni modovi za CH_3 -grupu, simetrični mod na 2934 cm^{-1} i asimetrični na 3008 cm^{-1} , kao i istežući

vibracioni mod OH^- -grupe na oko 3400 cm^{-1} . S druge strane, pobuđuju se i savijajući (*bending*) vibracioni modovi CH_3 -grupe, simetrični na 1338 cm^{-1} i asimetrični na 1418 cm^{-1} . Na kraju, ispoljeni mod na 613 cm^{-1} smatra se modom izvan ravni (*out-of-plane*) karboksilat-grupe, mod na 676 cm^{-1} potiče od istežućih vibracija karboksilat-grupe, a mod na 931 cm^{-1} smatra se C-C istežućim (*stretching*) modom.



Slika 3.11. Infracrveni spektar praška ZNO6.

Spektroskopskom analizom praška ZNO6 došli smo do zaključka da se u njegovom sastavu praška nalaze i jedinjenja koja sadrže acetat-grupe, što je u saglasnosti sa rezultatima rendgenske strukturne analize.

Tabela 3.3. Položaji infracrvenih modova u spektru praha ZNO6. (Oznake modova: ν – istežući, δ – savijajući, R – istežući za C-C, π – van ravni za COO⁻, α – savijajući za COO⁻.)

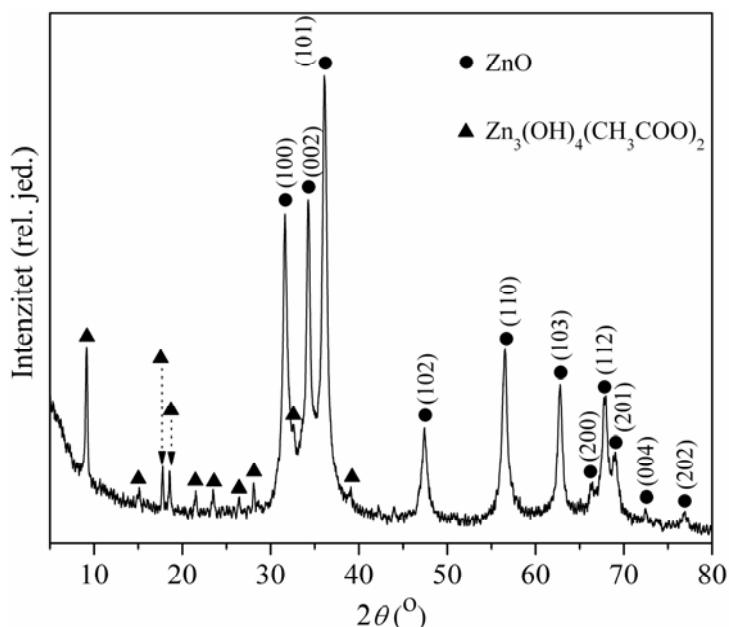
Infracrveni modovi		
Frekvencija (cm ⁻¹)	Ref. (cm ⁻¹)	Tip vibracije
437	460 ^[@, &]	Zn–O
613	612 ^[**]	π (COO)
676	697 ^[**]	α (COO)
840	847 ^[@]	H ₂ O ljuljanje
931	955 ^[**]	R (CC)
1024	1032 ^[**]	CH ₃ ljuljanje
1048	1050 ^[**]	CH ₃ ljuljanje
1338	1343 ^[**]	δ_s (CH ₃)
1418	1415 ^[**]	δ_{as} (CH ₃)
1448	1450 ^[**]	ν_s (COO)
1578	1565 ^[**]	ν_{as} (COO)
2934	2940 ^[**]	ν_s (CH ₃)
3008	3000 ^[**]	ν_{as} (CH ₃)
3422	3450 ^[**]	ν (OH)

[#] Jiang H (2008)
[&] Wahab R (2009)
^{**} Ishioka T (1998 a)
[@] Ishioka T (1998 b)

3.2. Prah sintetisan modifikovanim Španhelovim postupkom na pH = 8

Sinteza ovog praha urađena je sa namerom da uporedimo svojstva prahova sintetisanih modifikovanim Španhelovim postupkom u zavisnosti od pH-vrednosti, odnosno, od količine dodatog LiOH.

3.2.1. Rendgenska strukturna analiza



Slika 3.12. Difraktogram praha ZNO8 sintetisanog modifikovanim Španhelovim postupkom iz rastvora pH = 8. Oznake faza: ● – ZnO; ▲ – Zn₃(OH)₄(CH₃COO)₂.

Na slici 3.12 dat je prikaz snimljenog difraktograma za prah sintetisan po proceduri opisanoj u poglavlju 2.1. Na osnovu položaja pikova, korišćenjem istih JCPDS kartica i referenci kao i prilikom analize praha ZNO6, zaključeno je da su prisutne dve faze – ZnO i Zn₃(OH)₄(CH₃COO)₂. Odsustvo faze Zn(CH₃COO)₂ na difraktogramu praha ZNO8 objašnjava se činjenicom da je gel ispran etanolom. Uočava se da odnos intenziteta najvećih pikova ZnO, $I(101) > I(002) > I(100)$, odstupa od odnosa intenziteta karakterističnog za vircitnu strukturu, $I(101) > I(100) > I(002)$. Ovakav odnos intenziteta pikova ukazuje na postojanje preferentne orijentacije čestica

ZnO duž pravca [001]. Ipak, može se proceniti da ova pojava nije previše izražena, jer pik (002) ne dominira po intenzitetu nad ostalima, već ipak ostaje manji od najintenzivnijeg pika (101).

S obzirom da su pikovi ZnO znatno većeg intenziteta u odnosu na pikove $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ možemo zaključiti da je udeo cink-oksida u prahu znatno veći od udela cink-hidroksid-acetata.

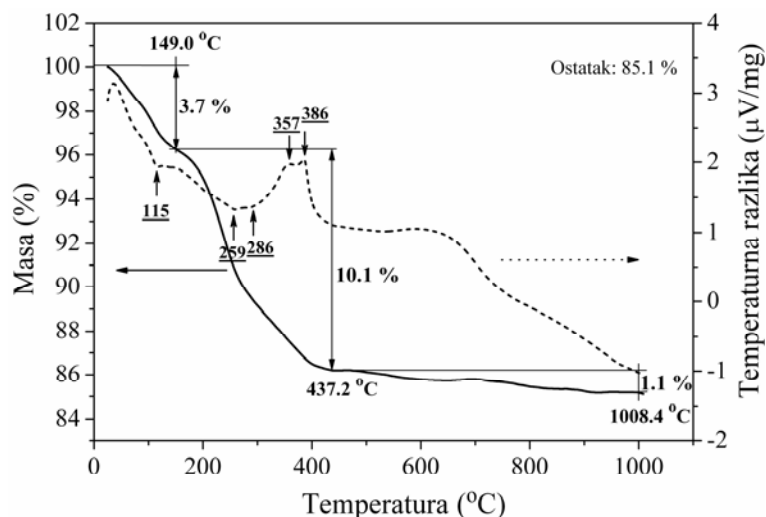
Očigledno je da se prahovi ZNO6 i ZNO8 razlikuju po sastavu. Prah ZNO6 je četvorofazni, dok prah ZNO8 sadrži samo dve faze. $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ne postoje u prahu ZNO8. Veća koncentracija LiOH doprinosi pomeranju ravnoteže reakcija datih jednačinama (3.1) i (3.2) udesno ka stvaranju ZnO čime se objašnjava fazni sastav nastalog praha. Međutim, u literaturi postoje nešto drugačiji zaključci. Tako, na primer, prah nastao iz reakcione smeše pH-vrednosti jednake 8 u radu [Wahab R (2009)] razlikuju se od ZNO8 po tome što su Vahab i saradnici dobili prah fazno čistog ZnO čije čestice imaju oblik štapića sa tendencijom formiranja kompleksnih cvetnih formi kada se pH-vrednost sola uvećava. Prekursor je pripremljen od $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora cink-acetata-dihidrata i 3 mol dm^{-3} rastvora NaOH u 100 ml destilovane vode, a pH-vrednost prekursora podešena vodenim rastvorom NaOH ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). Nakon jednočasovnog refluksa na 90°C dobijeni talog je ispiran metanolom i sušen na sobnoj temperaturi. Smatramo da uočena razlika u faznom sastavu i morfologiji prahova navedenih autora i praha ZNO8 potiče od razlika u odabiru polaznih supstanci i samom sol-gel postupku.

3.2.2. Termijska analiza

Termijska analiza praha ZNO8 urađena je u temperaturnom intervalu $30 - 1000^\circ\text{C}$, a dijagram je dat na slici 3.13.

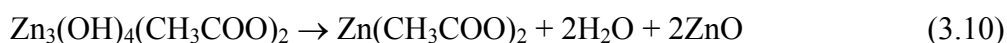
Diskusija ovog dijagrama se delimično oslanja na diskusiju navedenu u poglavlju 3.1.3. koja se odnosi na prah ZNO6 sintetisan modifikovanim Španhelovim postupkom iz sola $\text{pH} = 6$. Tok TG odnosno DTA krive se u priličnoj meri razlikuje od istog za prah ZNO6. Razlog leži, svakako, u različitom hemijskom i faznom sastavu

prahova. Za razliku od praha ZNO6, opisanog u poglavlju 3.1.3. koji sadrži četiri faze, prah nastao pri pH = 8 je dvofazni i sadrži samo ZnO i $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$.



Slika 3.13. TG/DTA krive praha ZNO8. (Oznake: ↑ endotermni pik, ↓ egzotermni pik; podvučeni brojevi predstavljaju temperature koje odgovaraju maksimumima pikova termijskih procesa.)

U temperaturnom intervalu 30 – 150 °C na DTA krivoj uočava se jedan slabi endotermni pik na 115 °C kome odgovara promena nagiba na TG krivoj. On bi se, s obzirom na ustanovljen sastav praha, mogao pripisati procesu dehidroksilacije i otpuštanja higroskopne vlage. Pozivajući se na jednačinu datu u radu Bisvika i koautora [Biswick T (2009)]



pretpostavljamo da se u ovom procesu $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ razgrađuje do cink-acetata pa se na kraju ovog temperaturnog intervala (150 °C) u prahu nalaze samo ZnO i $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (vidi objašnjenje u poglavlju 3.1.3). U drugom temperaturnom intervalu 150 – 400 °C, na DTA krivoj mogu se uočiti dva slaba i preklopljena endotermna pika, jedan na 259 °C, drugi na 286 °C, koji se dovode u vezu sa ponovnom promenom nagiba na TG krivoj. Oni ukazuju na dekompoziciju cink-acetata prema hemijskoj jednačini (3.4), koja se u potpunosti završava do oko 400 °C kada se na TG krivoj pojavljuje jedan duži plato. Dva slaba egzotermna pika, na 357 °C i 386 °C, najverovatnije imaju veze sa sagorevanjem organske materije u prisustvu vazduha. U

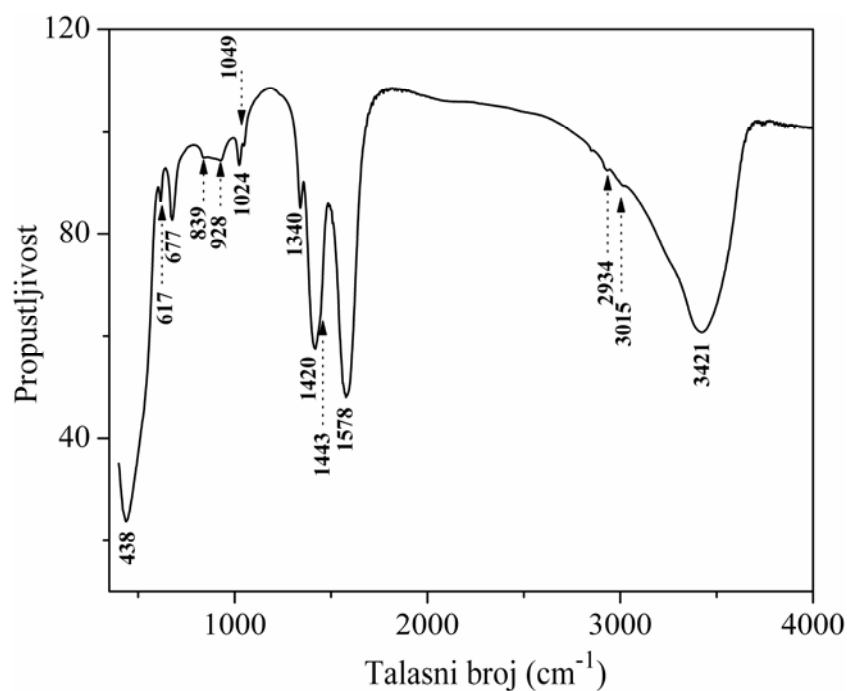
širokom temperaturnom intervalu 400 – 1000 °C, na osnovu analize TG krive, ne dolazi do značajne promene u masi uzorka. Ova promena iznosi 1,1 %, što se najverovatnije može pripisati, kao i u primeru sa prahom dobijenim na pH = 6, oslobađanju zarobljenih gasova nastalih prilikom razlaganja acetat-jona [Barick K (2008)]. Na DTA krivoj u ovom opsegu temperatura nisu uočeni nikakvi značajni pikovi.

Zaključujemo da je u procesu zagrevanja gubitak mase manji u odnosu na prah dobijen na pH = 6 (poglavlje 3.1.3). Ukupan gubitak mase tokom procesa zagrevanja za ovaj prah iznosi 14,9 %. Proračun masenih udela faza ZnO i $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sproveden je pod pretpostavkom da gubitak mase od 3,7 % u intervalu 30 – 150 °C potiče od isparavanja vode (jednačina 3.10) (uz zanemarivanje udela vode u hidratisanom obliku), kao i da se gubitak mase u temperaturnom intervalu 150 – 400 °C pripisuje oslobađanju $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (jednačina 3.4). Proračun prema navedenim jednačinama pokazuje da prah ZNO8 sadrži približno 60 % ZnO i 40 % $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Zaključujemo da prah sintetisan Španhelovim postupkom sa pH-vrednošću podešenom na 8 sadrži znatno veći udeo cink-oksida dok je u prahu sintetisanom istim postupkom, ali sa pH-vrednošću jednakom 6, udeo cink-oksida i cink-acetata približno jednak. Zaključci izvedeni iz rendgenske strukturne analize, na osnovu odnosa intenziteta pikova o udelu faza u prahu, delimično su u saglasnosti sa zaključcima izvedenim na osnovu TG/DT analize. Proračun na osnovu TG/DT analize pokazuje da udeo ZnO jeste veći, ali ne u meri koju smo očekivali na osnovu odnosa intenziteta pikova na difraktogramu.

3.2.3. Infracrvena spektroskopija

Diskusija i zaključci vezani za ovaj prah su veoma slični onima za prah nastao iz gela pH = 6 (poglavlje 3.1.7.2). Postoje izvesne male razlike u položajima odgovarajućih modova (slika 3.14, tabela 3.4), ali smo pretpostavili da su one zanemarljive u postupku prepoznavanja porekla modova tj. tipa vibracije. Razlika u položajima simetričnog i asimetričnog istežućeg moda karboksilat-grupe, koja iznosi 135 cm^{-1} , ukazuje na mostovno ili helatno vezivanje acetat-grupe sa jonima cinka, kao i kod praha ZNO6.



Slika 3.14. IC spektar praha ZNO8.

Tabela 3.4. Položaji infracrvenih modova praha ZNO8. (Način označavanja vibracionih modova dat je u tabeli 3.3)

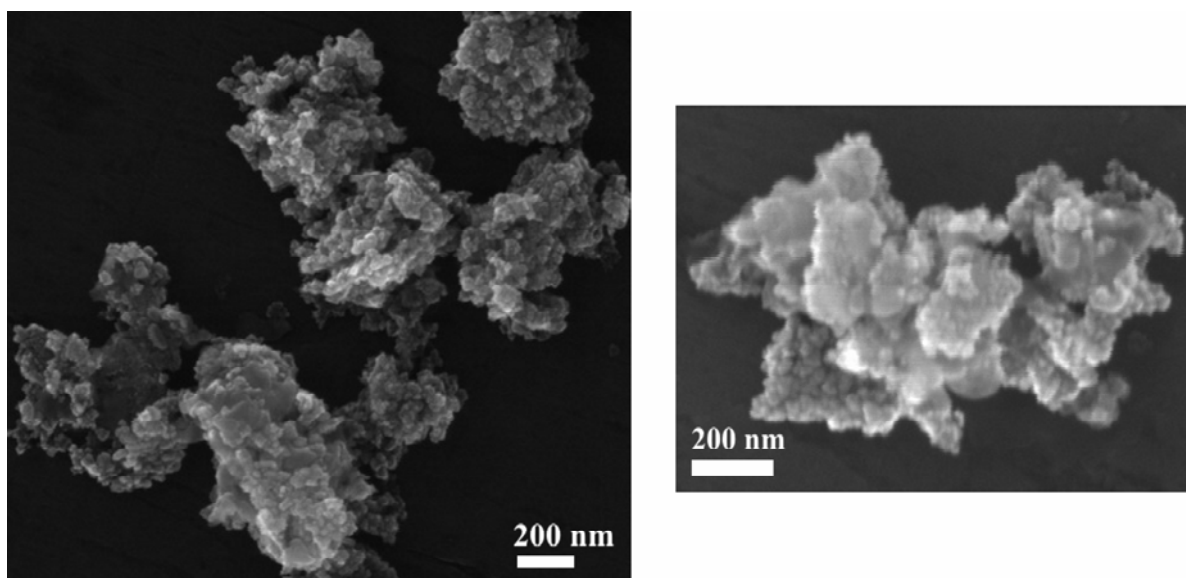
Infracrveni modovi		
Frekvencija (cm ⁻¹)	Ref. (cm ⁻¹)	Tip vibracije
438	460 ^{#, &}	Zn–O
617	612 ^[**]	$\pi(\text{COO})$
677	697 ^[**]	$\alpha(\text{COO})$
839	847 ^[@]	H ₂ O ljuljanje
928	955 ^[**]	$R(\text{CC})$
1024	1032 ^[**]	CH ₃ ljuljanje
1049	1050 ^[**]	CH ₃ ljuljanje
1340	1343 ^[**]	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1420	1415 ^[**]	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1443	1450 ^[**]	$\nu_s(\text{COO})$
1578	1565 ^[**]	$\nu_{as}(\text{COO})$
2934	2940 ^[**]	$\nu_s(\text{CH}_3)$
3015	3000 ^[**]	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3421	3450 ^[**]	$\nu(\text{OH})$

[#] Jiang H (2008)
[&] Wahab R (2009)
^{**} Ishioka T (1998 a)
[@] Ishioka T (1998 b)

3.2.4. Mikrostrukturalna analiza

Na slici 3.15 dat je prikaz mikrostrukture praha pri uvećanju od 60000. Na osnovu postojećih mikrografija veličina čestica se može proceniti na 20 – 50 nm. Vidljive su skupine (aglomerati) sitnih čestica. Zaključak o preferentnoj orijentaciji čestica duž pravca [001] nije moguće potvrditi na osnovu postojećih FESEM mikrografija.

Poređenjem sa mikrografijama za prah ZNO6 možemo primetiti da nema značajnije razlike u morfologiji i da kod oba praha postoje aglomerati čestica. Veličina primarnih čestica kod praha ZNO8 (20 – 50 nm) nešto je veća u proseku nego kod praha ZNO6 (20 – 40 nm). Očigledno je da povećanje pH-vrednosti gela tokom sinteze modifikovanim Španhelovim postupkom ne dovodi do značajne promene u veličini i mikrostrukтури čestica.



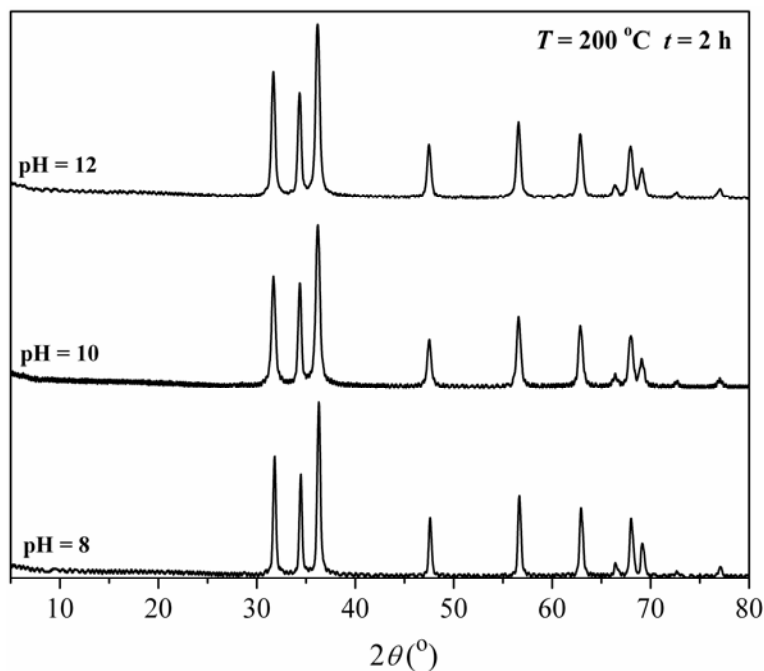
Slika 3.15. FESEM mikrografije praha ZNO8.

3.3. Prahovi sintetisani solvotermalnim postupkom

U toku eksperimentalnog rada urađeno je mnoštvo solvotermalnih sinteza pod različitim uslovima. Varirani su uslovi reakcije (temperatura, vreme trajanja i pH-vrednost koloidnog prekursora za solvotermalnu reakciju), a zatim je vršena karakterizacija dobijenih prahova ZnO. Zbog preglednosti, rezultate eksperimentalnog rada podelićemo u grupe definisane izabranim, fiksiranim uslovima solvotermalne sinteze.

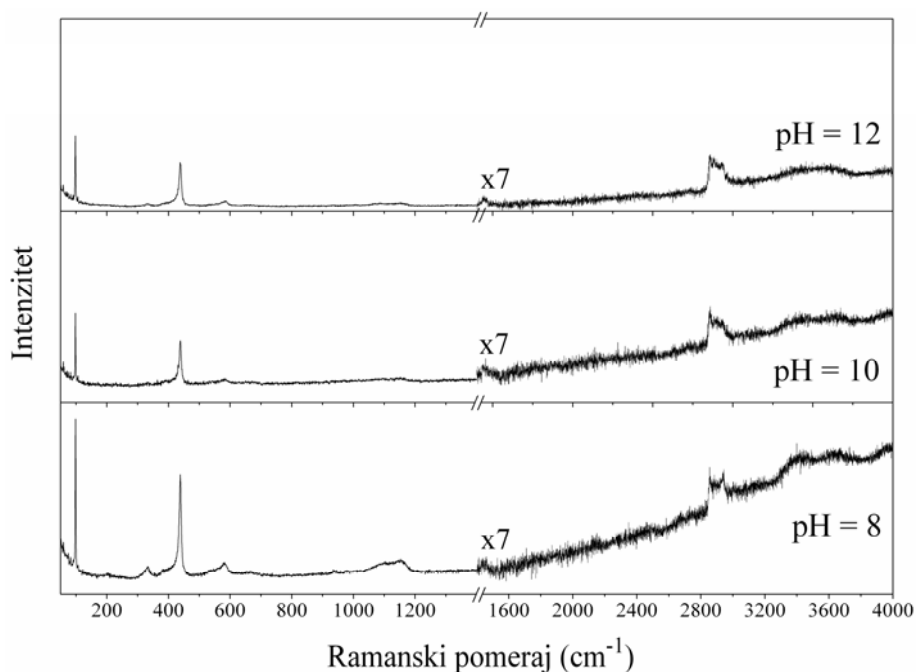
3.3.1. Uticaj pH-vrednosti koloidnog prekursora u sintezi na temperaturi 200 °C tokom 2 sata

Na datoj temperaturi i pri datom vremenu trajanja urađene su solvotermalne sinteze zadavanjem različitih pH-vrednosti prekursora – 8, 10 ili 12. Podešavanje pH-vrednosti koloidnog prekursora za solvotermalnu sintezu vršeno je 0,8 mol dm⁻³ rastvorom LiOH u dejonizovanoj vodi, kao što je već objašnjeno u odeljku 2.2.



Slika 3.16. Difraktogrami prahova P-200-2h-8, P-200-2h-10 i P-200-2h-12.

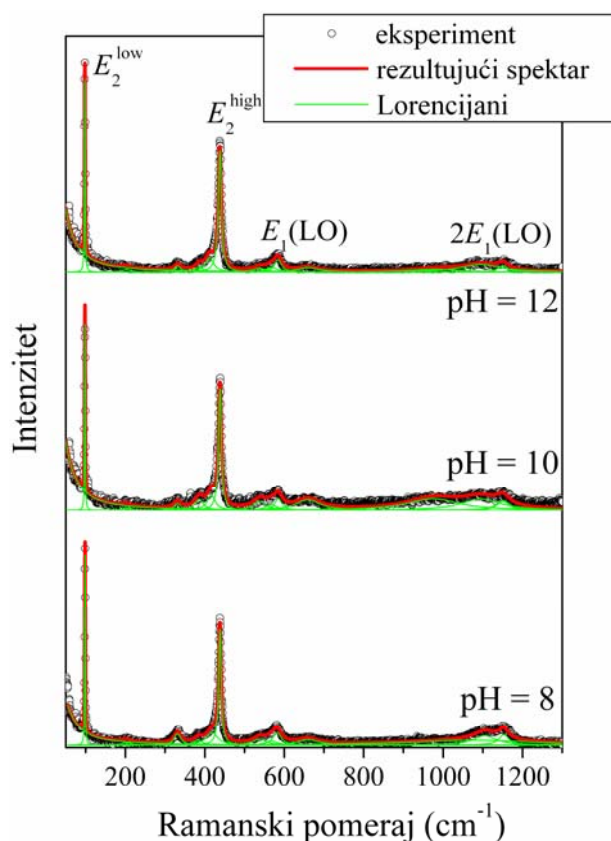
Rendgenska strukturna analiza prahova pokazuje da sva tri praha, bez obzira na pH-vrednost koloidnog prekursora od koga se pošlo u solvotermalnoj sintezi, sadrže samo cink-oksida sa vircitnom kristalnom strukturom (slika 3.16). Primetno je da su pikovi cink-oksida na difraktogramima za prahove P-200-2h-10 i P-200-2h-12 širi u odnosu na iste za prah P-200-2h-8, što ukazuje na smanjivanje dimenzija kristalita sa povećanjem pH-vrednosti koloidnog prekursora za solvotermalnu sintezu. Proračun izveden po Šererovoj formuli daje nam sledeće vrednosti veličine kristalita za prahove P-200-2h-8, P-200-2h-10 i P-200-2h-12: 29 nm, 20 nm i 20 nm, redom.



Slika 3.17. Ramanski spektri prahova P-200-2h-8, P-200-2h-10 i P-200-2h-12. Intenzitet spektara u opsegu 1400 – 4000 cm^{-1} pomnožen je faktorom 7, kako bi se uočili modovi malog intenziteta.

Ramanski spektri prahova dobijenih iz baznih koloidnih prekursora različitih pH-vrednosti (8, 10, 12) predstavljeni su na slici 3.17. Prikazani spektri potvrđuju postojanje faze ZnO, jer se u sva tri slučaja uočavaju karakteristični vibracioni modovi cink-oksida. Pored ramanskih modova vezanih za ZnO, na visokim frekvencijama, odnosno u opsegu 1400 – 4000 cm^{-1} , primećene su tri linije na sličnim pozicijama za sva tri praha ($\approx 1440, 2858, 2940 \text{ cm}^{-1}$). Na osnovu ranije određenih tipova vibracija

(tabela 3.2) zaključujemo da se one mogu povezati sa vibracionim modovima CH_3 -grupe koji potiču od neispranog cink-acetata. U svim spektrima su takođe registrovane i široke spektralne linije malog intenziteta na oko 3400 i 3600 cm^{-1} , koje najverovatnije potiču od vibracija OH^- -grupa i molekula vode. Na ovaj način je ramanskom spektroskopskom analizom registrovano prisustvo male količine acetat-jona, koje je očigledno ispod granice detekcije rendgenske strukturne analize.



Slika 3.18. Ramanski spektri (o) prahova P-200-2h-8, P-200-2h-10 i P-200-2h-12 u opsegu $50 - 1300\text{ cm}^{-1}$, normirani na maksimalni intenzitet E_2^{high} moda. Svi spektri su modelovani sumom (debele linije) lorencijana (tanke linije) koji odgovaraju pojedinim ramanskim modovima ZnO.

Sa slike 3.17 se već na prvi pogled uočava da je intenzitet ramanskih modova koji potiču od ZnO najveći za prah P-200-2h-8, što ukazuje na to da ovaj prah poseduje najuređeniju kristalnu strukturu. Rezultati detaljnije analize eksperimentalnih ramanskih spektara datih prahova u opsegu $50 - 1300\text{ cm}^{-1}$, dobijeni primenom metode najmanjih kvadrata, prikazani su na slici 3.18. Na ovoj slici su predstavljeni lorencijanski pikovi koji odgovaraju pojedinim ramanskim modovima cink-oksida, kao i njihova suma u

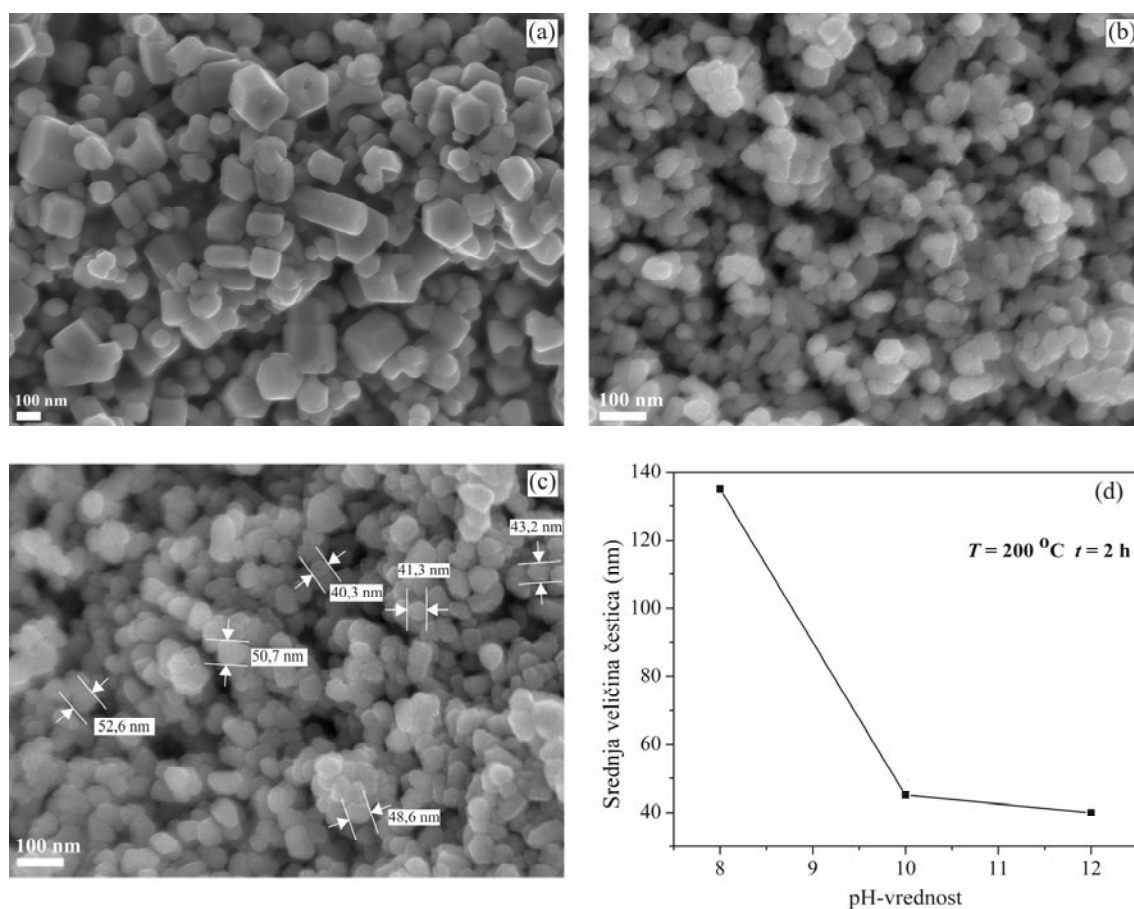
vidu rezultujuće krive. Na osnovu ove analize zaključeno je da se E_2^{high} mod, koji potiče od vibracija atoma kiseonika u kristalnoj rešetki ZnO vircitne strukture, u svim prahovima nalazi na oko 438 cm^{-1} ($\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$), dok se njegova širina povećava od približno 8 cm^{-1} u prahu P-200-2h-8, preko 9 cm^{-1} za prah P-200-2h-10, do $9,7 \text{ cm}^{-1}$ u prahu P-200-2h-12. To je u skladu sa rezultatima dobijenim za izračunatu veličinu kristalita jer veličina kristalita opada u nizu P-200-2h-8, P-200-2h-10, P-200-2h-12. Crveni pomeraj E_2^{high} moda u sintetisanim prahovima od oko 1 cm^{-1} u odnosu na položaj karakterističan za kompaktni kristal ZnO, kao i širina ovog moda koja je za oko $1,5$ do 3 cm^{-1} veća nego u kompaktnom ZnO ($6,5 \text{ cm}^{-1}$), najverovatnije su posledica efekta fononskog ograničenja usled nanometarskih dimenzija kristalita ZnO i prisustva defekata. Pri tome se, na osnovu rezultata dobijenih primenom modela fononskog ograničenja (opisanog u poglavlju 3.1.7.1), može zaključiti da veličina (homogenih) kristalita ZnO nije manja od 20 nm , dok povećano širenje E_2^{high} moda ukazuje na povećanje neuređenosti kristalne strukture i pojačano prisustvo defekata u sintetisanim prahovima pri povećanju pH-vrednosti koloidnog prekursora.

Promena jačine sparivanja elektrona sa LO fononima, određena odnosom intenziteta ramanskog rasejanja drugog i prvog reda [Šćepanović M (2011)], može poslužiti kao još jedan od pokazatelja promene defektne strukture sintetisanih prahova sa promenom pH-vrednosti baznih prekursora. Sa slike 3.18 se jasno vidi da je odnos intenziteta ramanskog moda drugog reda, $2E_1(\text{LO})$, i odgovarajućeg moda prvog reda, $E_1(\text{LO})$, najveći u prahu P-200-2h-8, a najmanji u prahu P-200-2h-12, što nedvosmisleno potvrđuje izvesno smanjenje stepena kristalichnosti, odnosno povećanje strukturne neuređenosti sa povećanjem pH-vrednosti baznih koloidnih prekursora.

Potpuni uvid u mikrostrukturu ovih prahova daju FESEM mikrofografije (slika 3.19). Prah P-200-2h-8 većim delom čine šestougaone prizmatične čestice čiji prečnici leže u opsegu $70 - 200 \text{ nm}$, a dužina u intervalu $100 - 200 \text{ nm}$. Među krupnijim česticama mestimično se nalazi mali broj onih sa šupljinom u sredini (oblik zavrtnja). Može se uočiti da se šestougaone prizmatične čestice mestimično spajaju ili polarnim ili bočnim kristalografskim pljosnima. Sitnije čestice su nepravilnih oblika, više zaobljene.

Očigledno je da prahove sintetisane pri uslovima viših pH-vrednosti koloidnog prekursora (P-200-2h-10 i P-200-2h-12) odlikuje drugačija mikrostruktura. Na osnovu njihovih FESEM mikrofografija možemo zaključiti da su čestice ZnO u oba slučaja

prilično sitne i zaobljene, bez vidljivih šestougaonih oblika. Njihove dimenzije se kreću u opsezima 30 – 60 nm za prah P-200-2h-10, odnosno, 30 – 50 nm za prah P-200-2h-12. U oba slučaja čestice ZnO se skupljaju u aglomerate. Primetno je da čestice oba praha pokazuju veliku homogenost u pogledu veličina i oblika. Zaključci o veličini kristalita, izvedeni na osnovu širine difrakcionih pikova (slika 3.16) primenom Šererovoj formule, u saglasnosti su sa zaključcima o veličini kristalita dobijenim analizom ramanskih spektara (slika 3.18).



Slika 3.19. FESEM mikrografije prahova: (a) P-200-2h-8; (b) P-200-2h-10; (c) P-200-2h-12; (d) promena srednje veličine čestica navedenih prahova ZnO sa promenom pH-vrednosti koloidnog prekursora.

U poređenju sa literaturnim podacima [Suchanek W L (2009)], koji kažu da se uniformna raspodela veličine kristalita dobija pod sledećim uslovima: $[\text{Zn}^{2+}] = 1 - 2\text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 9 - 12$, $T = 160 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, naši rezultati se uklapaju u opseg pH-vrednosti i temperatura, ali koncentracije koloidnih prekursora u našim sintezama značajno odstupaju od opsega koncentracija primenjenog u navedenoj referenci. Naime,

koncentracije koloidnih prekursora iz kojih su sintetisani prahovi P-200-2h-8, P-200-2h-10, P-200-2h-12 iznose, redom 0,074, 0,072 i 0,067 mol dm⁻³. Gosal i saradnici [Ghosal T (2006 a)] dobili su konusne i štapičaste oblike ZnO mikronskih dimenzija za pH-vrednosti 9,2 i 13,6, redom, u solvotermalnoj sintezi (200 °C, 12 sati) etanolskog rastvora cink-nitrata-heksahidrata sa NaOH kao bazom. Dakle, sa porastom pH-vrednosti prekursora tokom znatno dužeg vremena sinteze (u odnosu na naših 2 h) došlo je do smanjivanja veličine čestica ZnO, ali njihove dimenzije ostaju u mikronskom opsegu. Trend promene oblika čestica ZnO navedenih autora ne poklapa se sa našim rezultatima što se najverovatnije objašnjava upotrebom drugih prekursora, kao i razlikom u dužini trajanja reakcije.

Oblik i veličina čestica sintetisanih prahova ZnO u velikoj meri zavisi od pH-vrednosti koloidnog prekursora. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da porast pH-vrednosti dovodi do smanjivanja veličine (slika 3.19 d) i promene oblika čestica, od uglavnom pravilnih, heksagonalnih prizmi do zaobljenih čestica (slika 3.19 a-c).

Treba naglasiti da je morfologija čestica uvek određena načinom rasta koji je energijski najpovoljniji za zadate uslove solvotermalne reakcije, a mehanizam rasta po kome se formiraju čestice pod zadatim termodinamičkim uslovima uvek dovodi sistem u stanje sa slobodnom energijom minimalnom za zadate uslove sinteze, pa je i konačna morfologija sintetisanog praha rezultat smanjivanja energije sistema.

Izloženi rezultati navode nas na pretpostavku o mehanizmu rasta kristala ZnO pod navedenim uslovima. Proces rasta kristala uvek se sastoji od nukleacije i rasta čestica. Koncentracija OH⁻-jona bitno utiče na brzinu nukleacije nanokristala ZnO, u smislu da veće koncentracije OH⁻-jona stvaraju uslove za bržu nukleaciju. Prema literaturi [Li W J (2001)] veća brzina nukleacije dovodi do stvaranja sitnijih čestica ZnO sa uniformnom raspodelom veličine. Ovi zaključci idu u prilog našim rezultatima za bazne pH-vrednosti koloidnog prekursora.

Zbog očiglednih razlika u morfologiji prahova P-200-2h-8, s jedne strane, i P-200-2h-10 i P-200-2h-12, s druge strane, pretpostavljamo da se njihov mehanizam rasta razlikuje u osnovi. U kolodnim prekursorima sa pH-vrednošću 7 ili 8, kada koncentracija OH⁻-jona nije tako velika, proces se najverovatnije odigrava prema hemijskoj jednačini



Jednačina opisuje proces rastvaranja (*dissolution*) ($\leftarrow$) i proces rekristalizacije (*recrystallisation*) ($\rightarrow$) čijom se ravnotežom definiše kvantitativan odnos ZnO i $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Zn^{2+} -joni potiču od $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, u skladu sa zaključcima o faznom sastavu gela dobijenog u Španhelovom postupku (odjeljak 3.1.1). U jako baznim sredinama očekujemo da se reakcija odvija po drugačijem mehanizmu. U takvim uslovima $\text{Zn}(\text{OH})_2$ utoliko više se rastvara što je veća pH-vrednost koloidnog prekursora, tako što se kompleksira sa OH^- -jonima obrazujući kompleksne jone $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ prema jednačini



[Wang J (2008); Zhang H (2004 b); Luković Golić D (2012)]. Sada ovi kompleksni joni predstavljaju prekursore za rast kristala ZnO [Wang B G (1997)].

Poznato je na osnovu literaturnih podataka [Degen A, Kosec M (2000)] da se u rastvorima sa vrlo visokom pH-vrednošću ($\text{pH} > 12,5$) na sobnoj temperaturi (25°C) formiraju kompleksni joni $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Pretpostavljamo da se u uslovima visoke temperature i povišenog pritiska tokom solvothermalne sinteze proces formiranja $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ dešava čak i za pH-vrednosti niže od 12,5, odnosno, da se ovi joni mogu smatrati prekursorima za formiranje čestica ZnO u prahovima P-200-2h-10 i P-200-2h-12. Prema tome, možemo reći da se razlike u morfologiji i veličini čestica navedenih prahova mogu pripisati različitim hemijskim reakcijama u toku solvothermalnih procesa.

Mnoštvo literaturnih podataka potvrđuje da se proces rasta čestica ZnO tokom solvothermalne sinteze iz izrazito baznog prekursora odvija posredstvom cink-hidroksida. U radu Hua i saradnika [Hu Q R (2010)] istaknut je uticaj alkalnih baza u formiranju centara rasta i formiranju nanočestica ZnO. Oni smatraju da u reakciji na niskoj temperaturi između Zn^{2+} i OH^- -jona nastaje koloidni $\text{Zn}(\text{OH})_2$, koji se taloži kada dođe do zasićenja. Izlaganjem visokoj temperaturi, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ se razgrađuje do nukleusa ZnO, koji zatim rastu do oblika nanočestica, nanožica ili nanoštapića u zavisnosti od vrste upotrebljene baze alkalnih metala. Međutim, autori objašnjavaju mehanizam rasta

čestica preko procesa samouređivanja i ukрупnjavanja, ne praveći jasnu razliku između ovih procesa.

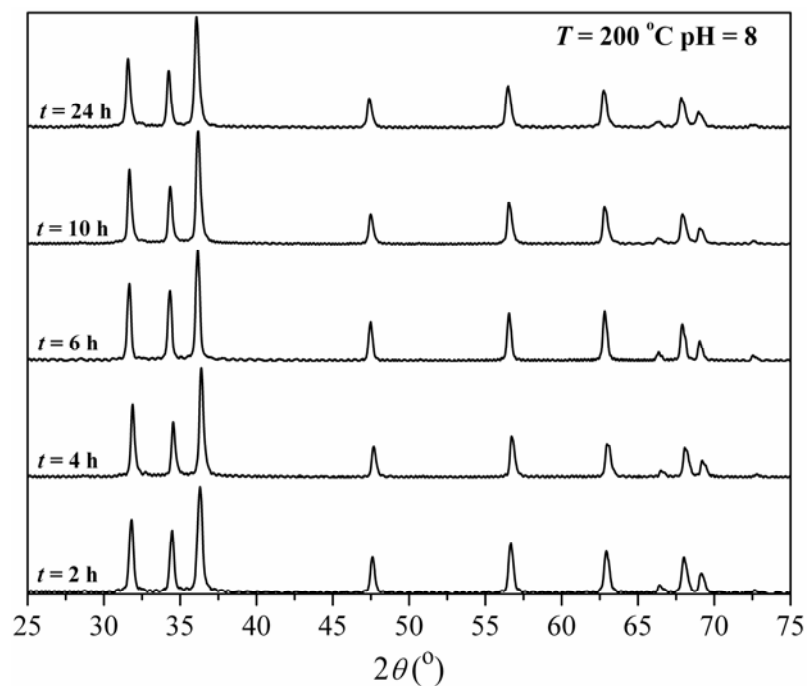
Ideja o procesima rastvaranja/rekristalizacije, kao osnovnim koji se dešavaju u hidro- i solvotermalnim reakcijama, zastupljena je kod mnogih istraživača. Polazeći od veoma baznog $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ prekursora ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ vodeni rastvor cink-acetata, 5 mol dm^{-3} vodeni rastvor NaOH u zapreminskom odnosu 1:3), koji je zatim pomešan sa vodom u zapreminskom odnosu 1:11, Vu i saradnici [Wu J (2010)] su u hidrotermalnoj sintezi na različitim temperaturama (142°C i 175°C) dobili čestice ZnO mikronskih dimenzija redom, u obliku cveta i štapića. Po njihovom mišljenju mikrostrukture u obliku cveta nastale su u uslovima hidrotermalne sinteze u procesu kristalizacije iz prethodno formiranih nukleusa cink-oksida. Na višoj temperaturi, međutim, došlo je do potpunog rastvaranja mikrostrukture u obliku cveta, a potom do rasta mikronskih štapićastih čestica (proces rekristalizacije) većih dimenzija od prethodnih.

3.3.2. Uticaj vremena trajanja sinteze iz koloidnog prekursora pH-vrednosti jednako 8 na temperaturi 200°C

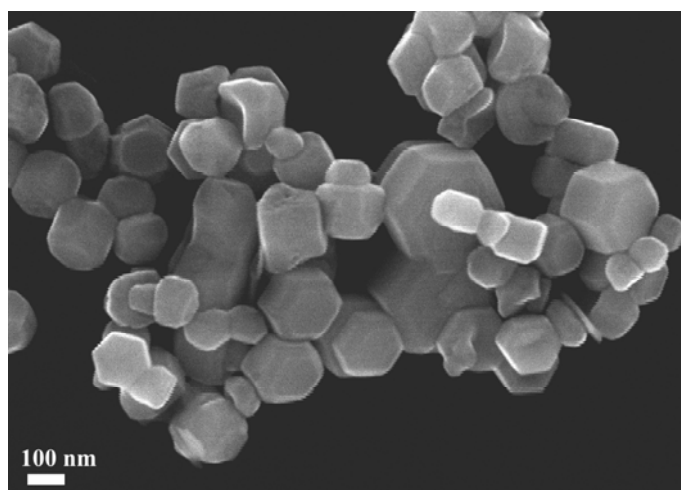
U ovom poglavlju analiziraćemo uticaj vremena trajanja solvotermalne sinteze na morfologiju prahova ZnO pri odabranoj, konstantnoj temperaturi (200°C) i odabranoj pH-vrednosti koloidnog prekursora ($\text{pH} = 8$). Karakteristike praha P-200-2h-8 već su opisane u poglavlju 3.3.1.

Rendgenskom strukturnom analizom (slika 3.20) ponovo je pokazano da je svaki od prahova, bez obzira na razlike u dužini trajanja sinteze, po svom sastavu fazno čist cink-oksid i da ima vireitnu kristalnu strukturu. Očigledno je da su vrednosti FWHM (*full width at half maximum*) određivane na osnovu najintenzivnijih pikova na difraktogramima prahova međusobno slične. Jedino se izdvaja vrednost FWHM za prah P-200-6h-8, koja je nešto manja od ostalih. Navedeni rezultat govori o tome da se veličine kristalita navedenih prahova ne razlikuje mnogo, osim kristalita praha P-200-6h-8 koji su manji od ostalih. Ovi zaključci biće potvrđeni rezultatima TEM analize prahova u nastavku ovog poglavlja.

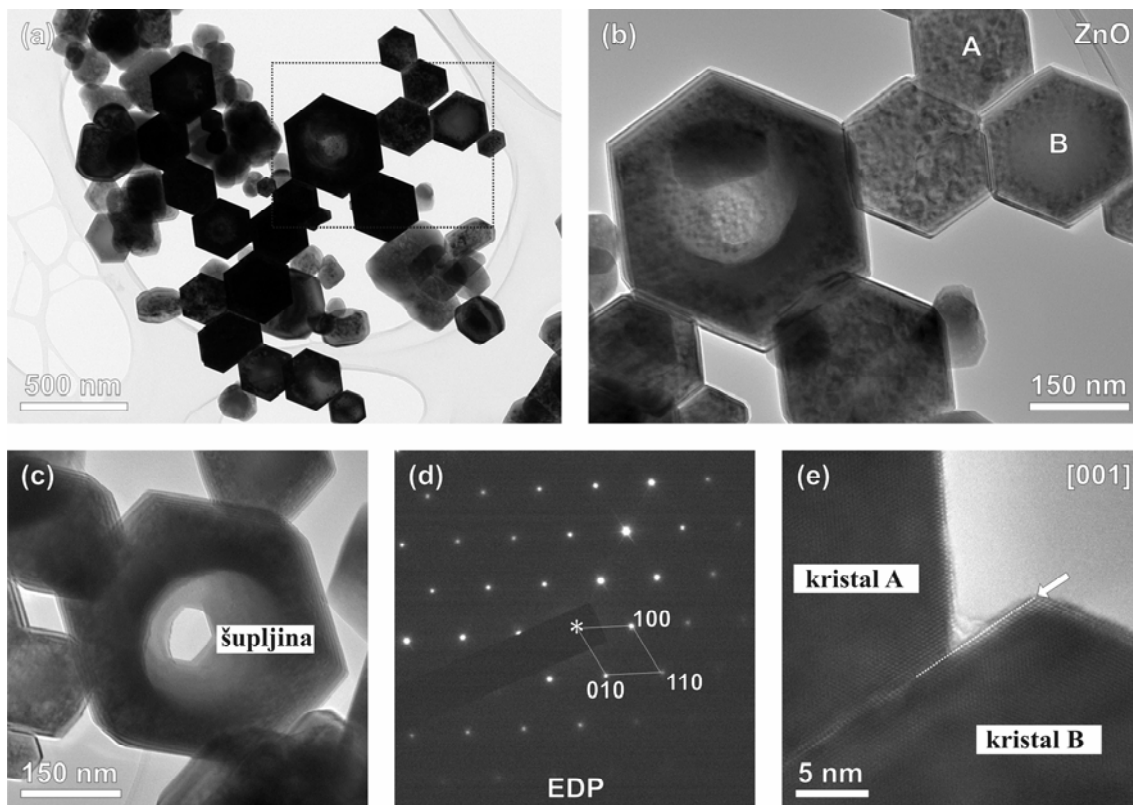
FESEM mikrografija praha P-200-4h-8 pokazuje (slika 3.21) da se sintetisani prah sastoji od heksagonalnih, prizmatičnih čestica sa širokom raspodelom veličine, prečnika od nekoliko desetina do nekoliko stotina nanometara.



Slika 3.20. Difraktogrami prahova P-200-2h-8, P-200-4h-8, P-200-6h-8, P-200-10h-8 i P-200-24h-8.



Slika 3.21. FESEM mikrografija praha P-200-4h-8.



Slika 3.22. (a) HRTEM mikrografija praha P-200-4h-8 (b), (c) Uvećana HRTEM mikrografija istog praha; (d) SAED slika uzorka na slici (a); (e) granična ravan između dva susedna heksagonalna mezokristala označena je strelicom ([001] predstavlja pravac iz koga je snimljena slika).

Na HRTEM mikrografiji praha P-200-4h-8 (slika 3.22) uočavaju se dve grupe čestica: sitnije čestice nepravilnog oblika, srednjeg prečnika 80 nm i krupnije, heksagonalne čestice, srednje veličine 200 nm. Pojedine krupnije čestice su stanjene u sredini i po rubovima, a neke od njih su čak šuplje.

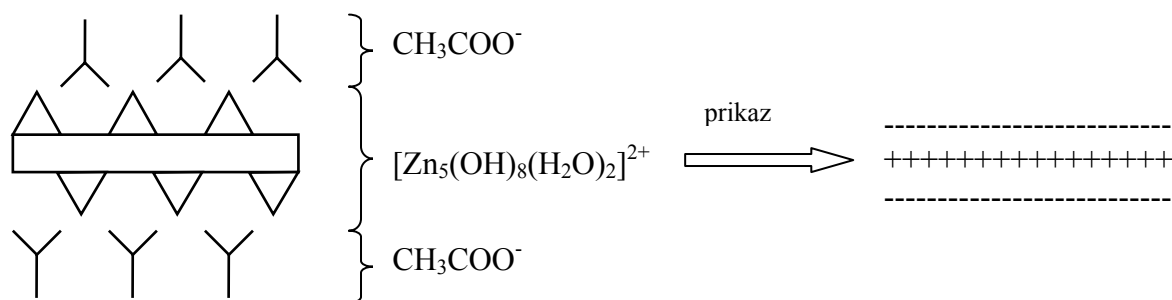
Očigledno je, s druge strane, da krupnije, heksagonalne čestice imaju tendenciju slaganja u ravni (001), tako da im se orijentacije podudaraju. Takođe se primećuje da ova vrsta čestica ZnO nema glatke kristalografske površi već se nazire određena unutrašnja struktura – vidljive su granice sitnih čestica (slika 3.22 b). Krupnije čestice izgledaju kao da se sastoje od mnoštva sitnijih gradivnih čestica koje imaju jednake orijentacije. SAED (*selected area electron-diffraction*) slika (slika 3.22 d) snimljena na uzorku prikazanom na slici 3.22 a potvrđuje da sve čestice ZnO ovog uzorka imaju istu orijentaciju i vircitnu strukturu ZnO, što uključuje i sitnije čestice u sastavu krupnijih. Prisustvo sitnih čestica i pora unutar krupnijih heksagonalnih pločica i difrakciona slika karakteristična za monokristale navode nas na zaključak da se radi o mezokristalnoj

strukturi ZnO. Dakle, krupniji mezokristali ZnO najverovatnije su formirani procesom samouređivanja nanočestica ZnO jednakih orijentacija. Proces uređivanja započet u sol-gel sintezi nastavljen je pri datim uslovima solvotermalne reakcije. Usled brzog rasta kod pojedinih mezokristala javljaju se defekti u strukturi, pa određeni broj krupnijih čestica ima šupljinu u centru. Iako veoma liče na monokristale i daju istovetnu SAED sliku kao monokristali, mezokristali predstavljaju prelaznu formu od polikristalnog ka monokristalnom uređenju [Song R Q, Cölfen H (2010)]. Naime, kod monokristala nisu dozvoljene ni hrapave kristalne površine, niti šupljine unutar strukture.

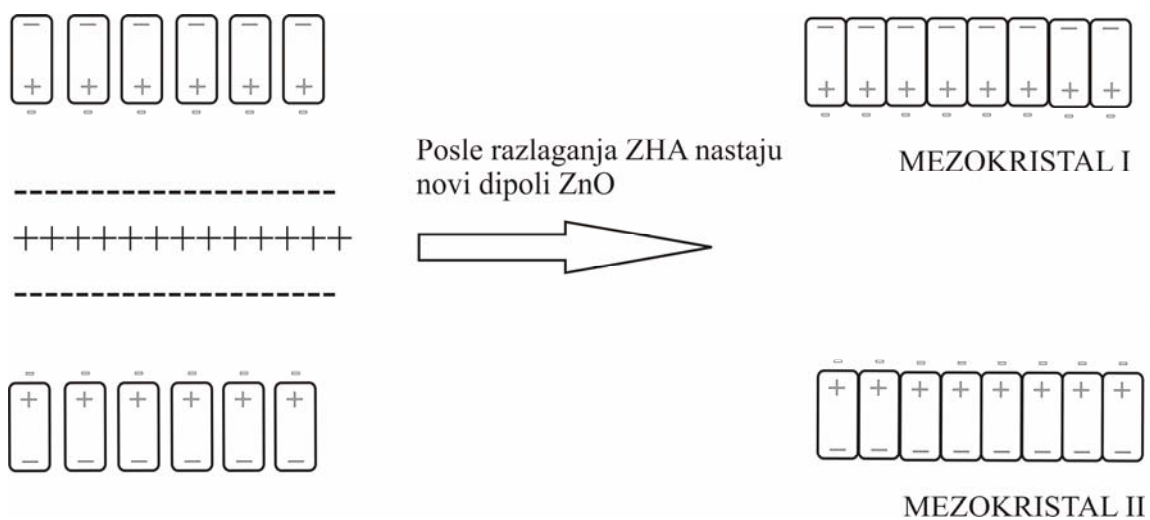
Veličina kristalita procenjena na osnovu difraktograma ovog praha primenom Šererove jednačine iznosi 45 nm. Razlika između ove i vrednosti veličine čestica određenih na osnovu HRTEM mikrografija (> 80 nm) potvrđuje postojanje sitnijih, gradivnih čestica unutar prizmatičnih, heksagonalnih čestica, tj. postojanje mezokristalnih formi.

Mnogo je primera mezokristalnih ZnO struktura u literaturi [Song R Q, Cölfen (2010); Li Z (2008)] gde je pokazano da prisustvo organskih jedinjenja može da potpomogne ili spreči rast mezokristala ZnO duž pravca [001] koji predstavlja pravac spontanog, neometenog rasta kristala cink-oksida. Pregled dosadašnjih rezultata iz ove oblasti već je dat u poglavlju 1.4.2. Na ovom mestu samo bismo istakli da je u radu [Tang H (2008)] objašnjen mehanizam nastajanja mezokristalnih formi ZnO u prisustvu organskog dodatka, a posredstvom dvojnih soli cinka i da se mikrostruktura tih formi razlikuje u određenoj meri od mikrostrukture mezokristala dobijenih u našem radu.

S obzirom da smo dobili mezokristale ZnO, iako nismo koristili dodatna organska jedinjenja, nismo mogli zanemariti ulogu prisutnih organika. Zato smo pretpostavili da ključnu ulogu u formiranju mezokristala imaju acetat-grupe iz cink-acetata i cink-hidroksid-acetata u koloidnom prekursoru, koje se vezuju za pozitivan pol dipola cink-oksida čineći ga manje pozitivnim. Zahvaljujući već opisanoj slojevitoj strukturi cink-hidroksid-acetata sa prisutnim acetat-grupama smeštenim između pozitivno naelektrisanih ravni (slika 3.23), novonastali dipoli ZnO sa vezanim acetat-jonima se orijentišu i samouređuju. Da bi smanjili energiju površine, oni se slažu i zbijaju jedan do drugog u ravni normalnoj na c -osu formirajući na taj način heksagonalne pločice ZnO. Šematski prikaz pretpostavljenog procesa rasta mezokristala ZnO prikazan je na slici 3.24.



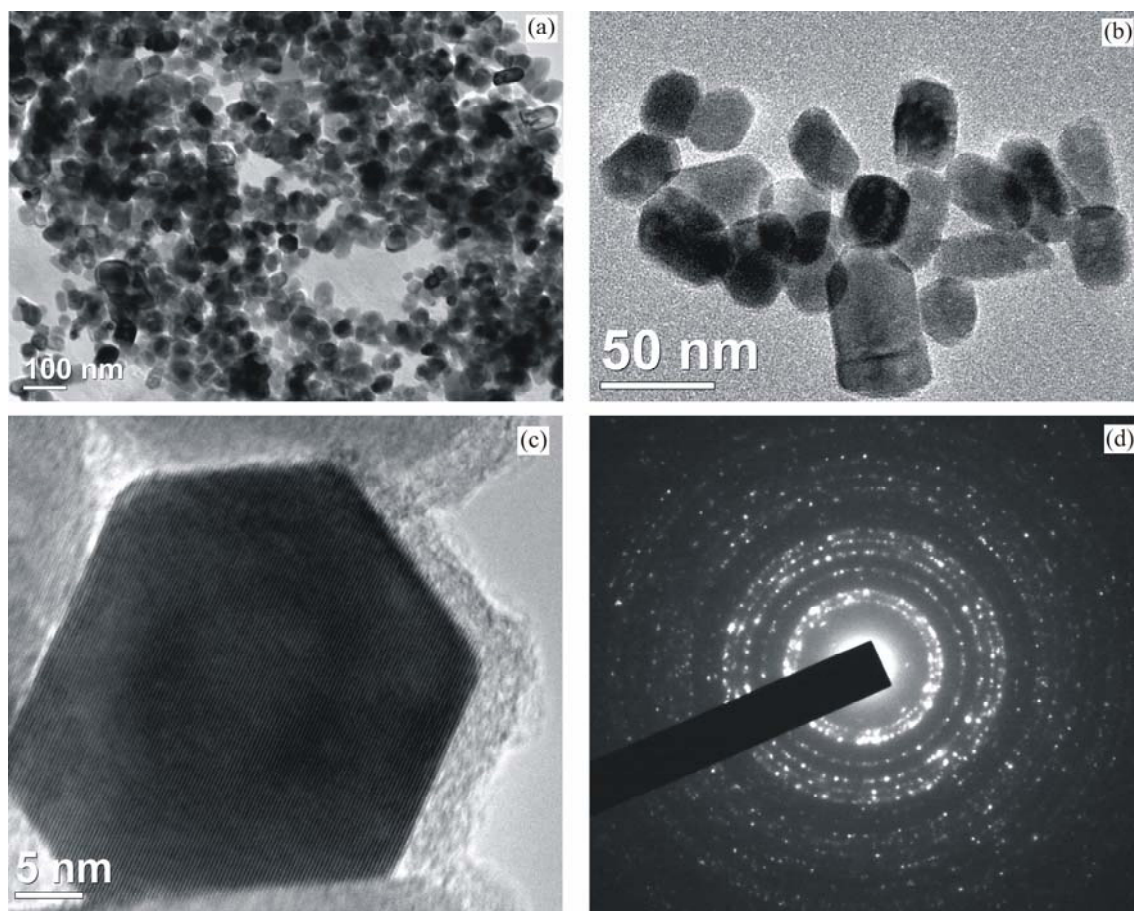
Slika 3.23. Šematski prikaz strukture $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ZHA) i dipola ZnO za koji je vezana acetat-grupa.



Slika 3.24. Šematski prikaz pretpostavljenog mehanizma nastajanja mezokristala ZnO.

Ceng i koautori pretpostavili su da dipolno polje između formiranih nanopločica može dovesti do uređivanja i slaganja kristalografskih ravni, što dovodi do orijentisanog povezivanja nanopločica [Tseng Y H (2009)].

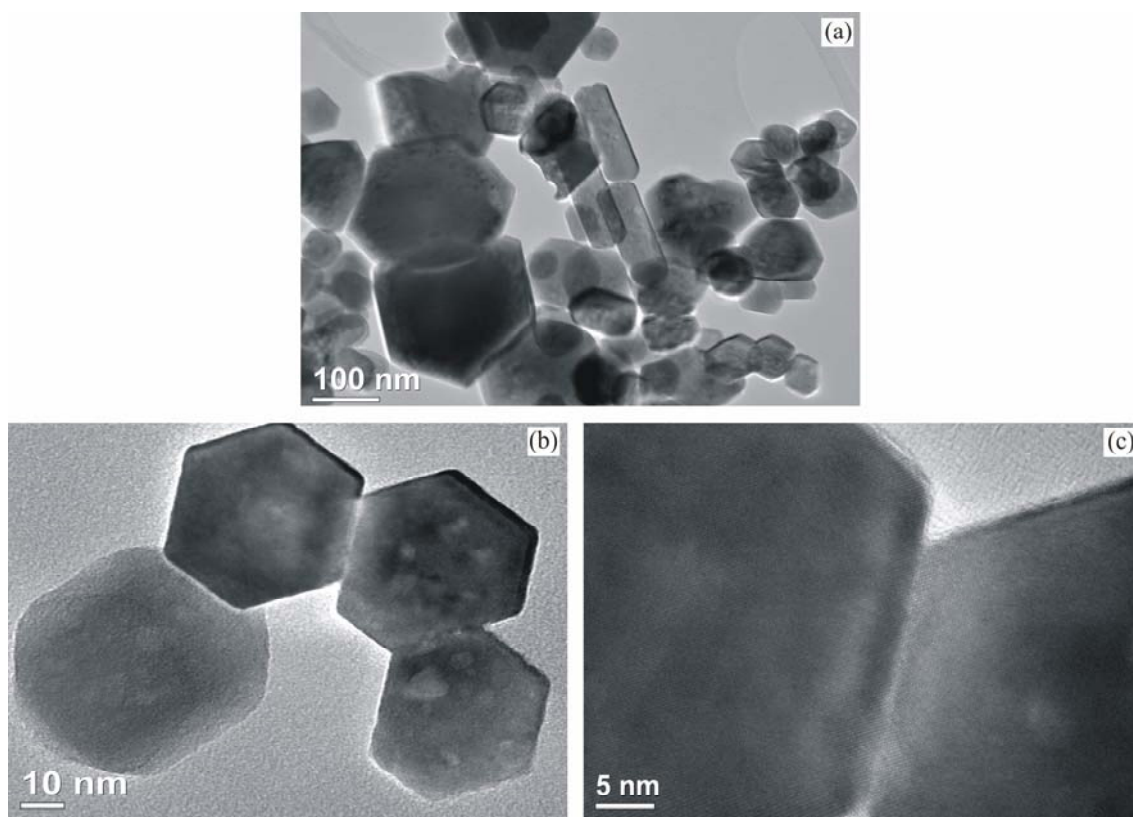
HRTEM mikrofografije praha P-200-6h-8 prikazane su na slici 3.25. Očigledno je da preovlađaju čestice nepravilnih oblika, srednje veličine oko 50 nm, ali se mogu uočiti i neke heksagonalnog oblika. Primetno je (slika 3.25 c) da čestice imaju tanak, amorfni sloj debljine oko 5 nm na svojoj površini, što ih izdvaja od čestica svih ostalih sintetisanih prahova dobijenih tokom našeg eksperimentalnog rada. Na pojedinim HRTEM mikrofografijama (slika 3.25 b) vidljive su i štapićaste forme dužine 50 – 70 nm. SAED slika (slika 3.25 d) u vidu koncentričnih krugova, sastavljenih od diskretnih tačaka, svedoči o prisustvu kristalne faze u prahu.



Slika 3.25. HRTEM mikrofografije praha P-200-6h-8.
(SAED slika uzorka prikazanog na slici (a) data je na slici (d).)

Na osnovu opisanih rezultata zaključujemo da je produžavanje vremena sinteze na 6 sati dovelo do formiranja sitnijih čestica od kojih većina ima tanak amorfni sloj na površini. Pretpostavljamo da je ovaj amorfni sloj rezultat započetog procesa rastvaranja čestica cink-oksida.

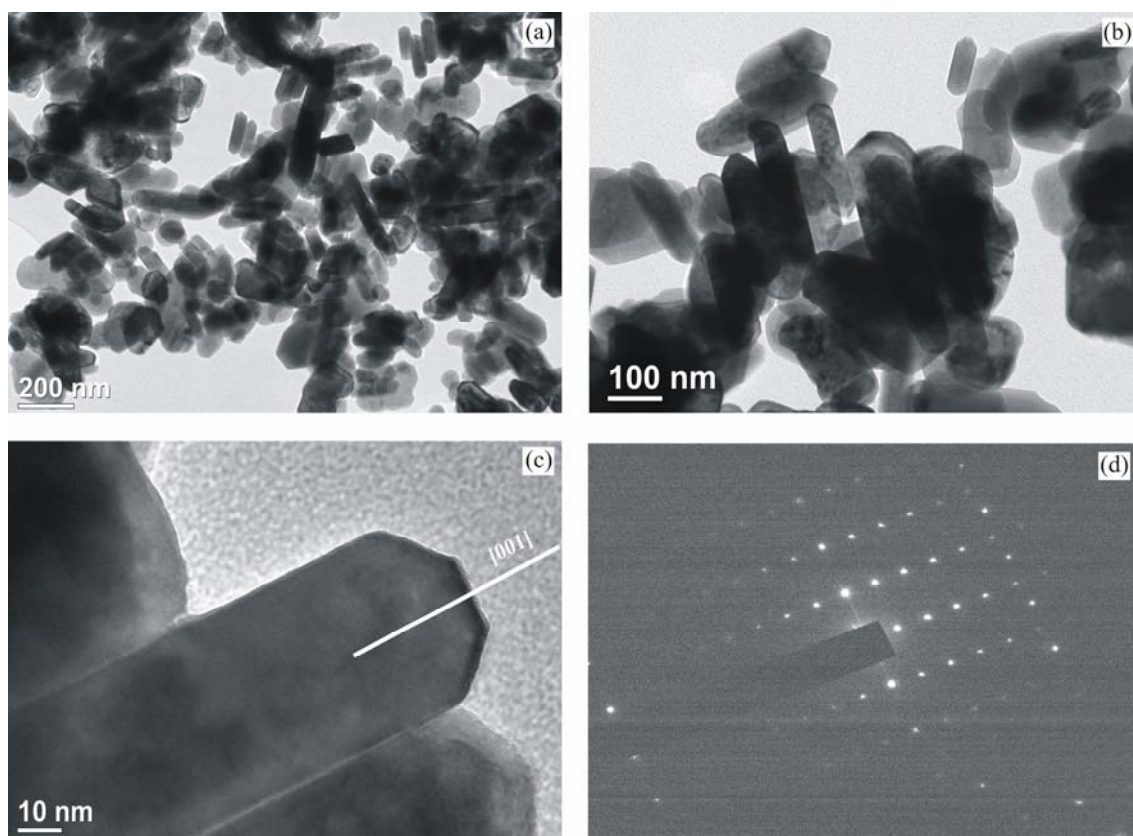
Produžavanjem vremena solvotermalne sinteze na 10 sati dobijen je prah koji se sastoji od sitnijih čestica dimenzija manjih od 100 nm i krupnijih čestica dimenzija 200 – 300 nm. Među oblicima preovlađuju heksagonalne prizme, mada postoje i čestice nepravilnih oblika. Krupnije čestice su pravilne, heksagonalne pločice koje se mestimično uređuju po svojim kristalnim pljosnima, pa na pojedinim mestima izgledaju kao da su srasle (slike 3.26 b, c). Treba istaći da se u ovom prahu mogu uočiti i štapićaste forme, prečnika oko 50 nm i dužine 100 – 150 nm (slika 3.26 a).



Slika 3.26. HRTEM mikrografije praha P-200-10h-8.

Prah sintetisan tokom 24 sata P-200-24h-8 po svojoj morfologiji je vrlo specifičan, jer na HRTEM mikrografijama dominiraju štapićaste čestice (slike 3.27 a, b). One su prilično uniformne po veličini, prečnika oko 40 nm i dužine 200 – 300 nm, i pretpostavljamo da imaju heksagonalni poprečni presek (slika 3.27 c).

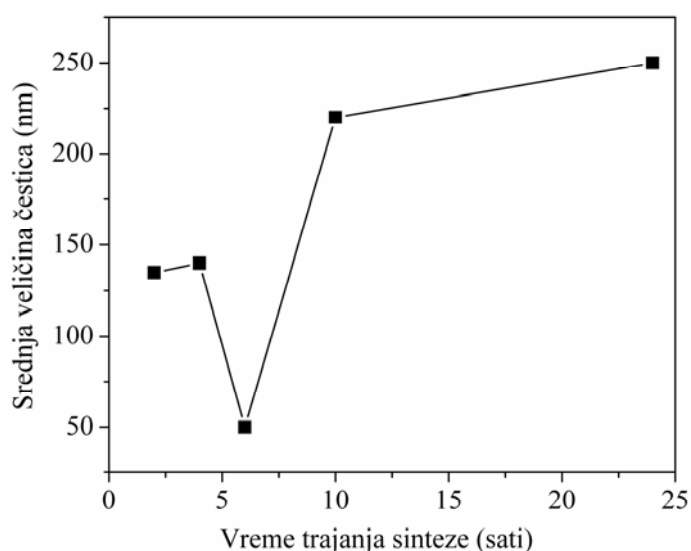
Štapići, "izrasli" duž *c*-ose, mestimično se grupišu (po 2-3) i slažu po dužini obrazujući monokristalne strukture, o čemu svedoči SAED slika (slika 3.27 d). Heksagonalne čestice nisu primećene na HRTEM mikrografijama praha P-200-24h-8, ali se zato u manjem broju mogu uočiti sitnije čestice nepravilnih oblika i dimenzija manjih od 100 nm.



Slika 3.27. (a), (b), (c) HRTEM mikrografije praha P-200-24h-8; (d) SAED slika sa uzorka na slici (c).

Na osnovu prikazanih rezultata možemo zaključiti da produžavanje vremena trajanja solvotermalne sinteze pri konstantnoj temperaturi i određenoj pH-vrednosti dovodi do obrazovanja štapićastih, monokristalnih struktura. Proces rasta štapićastih formi ZnO posledica je postojećih razlika u brzinama rasta polarnih i nepolarnih kristalnih ravni ZnO [Li W J (1999); Tseng Y H (2009); Zhang H (2004 a)]. Polarne kristalne ravni imaju veću energiju površine od nepolarnih ravni što ih čini nestabilnima. S obzirom da ravni sa većom energijom površine imaju i veću brzinu rasta, sledi da je tendencija rasta kristalita ZnO u pravcu polarnih ravni veća nego u pravcu nepolarnih ravni. Verovatnoća za nastanak štapića ZnO povećava se sa

produžavanjem vremena trajanja sinteze ($t = 6, 10$ i 24 h) pa možemo pretpostaviti da bi dalje produžavanje vremena možda dovelo i do formiranja nanožica ZnO. Opravdanost ovakve pretpostavke nalazimo u radu Hara i saradnika [Hara Y (2009)]. Oni su za sintezu polaznog prekursora solvotermalne sinteze koristili iste reaktante kao mi (etanolski rastvor cink-acetata-dihidrata, litijum-hidroksid), primenjivali niže temperature i znatno duža vremena trajanja reakcije. Pokazali su, između ostalog, da produženo vreme trajanja sinteze pri konstantnoj temperaturi ($170\text{ }^{\circ}\text{C}$) i konstantnom stehiometrijskom odnosu koncentracija Zn^{2+} i OH^{-} -jona, dovodi do formiranja sve dužih i debljih štapićastih formi. Primena znatno dužih vremena reakcije (nekoliko dana) rezultirala je formiranjem štapića mikronskih dužina. Trend promene morfologije čestica ZnO isti je kao kod naših prahova dobijenih pri najdužim vremenima sinteze (10 i 24 h).



Slika 3.28. Uticaj vremena trajanja solvotermalnih sinteza ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$) na srednju veličinu čestica dobijenih prahova.

Promena srednje veličine čestica ZnO sa vremenom trajanja solvotermalnih sinteza pri $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$ prikazana je na slici 3.28. Primetno je da se u sintezi koja je trajala 6 sati dobijaju najsitnije čestice ZnO. Da bismo objasnili ovaj trend promene veličine čestica zadržaćemo se na razmatranju mogućeg mehanizma reakcija, odnosno, mehanizma rasta čestica.

Uzećemo u obzir već objašnjene moguće mehanizme rasta u hidro- i solvothermalnim reakcijama – procese rastvaranja/rekristalizacije i orijentisanog grupisanja [Sun Y (2010)] (poglavlje 1.4.1). Pretpostavićemo da se isti procesi dešavaju i u ovde opisanim solvothermalnim reakcijama, u umereno baznoj sredini ($\text{pH} = 8$) pri produženom vremenu trajanja sinteze. Poređenjem rezultata HRTEM analize prahova sintetisanih za različita vremena trajanja možemo primetiti da je na česticama praha P-200-6h-8 započeo proces rastvaranja. Tanak amorfni sloj, najverovatnije cink-hidroksida, na površini ovih čestica ukazuje na započeti proces rastvaranja čestica ZnO koji kao rezultat daje veliki broj sitnih čestica, i heksagonalnog i različitih nepravilnih oblika. Produžavanjem vremena sinteze na 10 h primećujemo da, osim brojnih sitnih čestica, prah P-200-10h-8 sadrži i krupnije heksagonalne čestice. Može se pretpostaviti da se tokom procesa površinskog rastvaranja čestica ZnO formirani Zn(OH)_2 izdvaja kao talog, od koga će ponovo nastati ZnO na način opisan reakcijom (3.11). Produžavanje vremena solvothermalne sinteze dovodi do rekristalizacije čestica ZnO tokom koga se sitnije čestice slažu i orijentisano grupišu gradeći krupnije heksagonalne pločice kakve smo dobili u prahu P-200-10h-8. Istovremeno, u skladu sa termodinamičkim principom o postizanju minimalne slobodne energije, neke od čestica rastu duž polarne ose formirajući nanoštapice. Daljim produžavanjem vremena očigledno se stvaraju uslovi koji još više podstiču rast nanoštapića. Pretpostavljamo da se produžavanjem vremena trajanja sinteze smanjuje uticaj faktora koji su uslovljavali orijentisano grupisanje u ravni (001) kao najverovatniji mehanizam rasta čestica ZnO i da se formiranje štapica čestica ZnO odvija po drugačijem mehanizmu rasta kristala. Smatraćemo da sitne čestice ZnO heksagonalnog oblika, nastale u procesu rastvaranja, predstavljaju jezgro (nukleus) za rast štapića duž c -ose tokom dužih solvothermalnih sinteza. Rastom nanočestica duž c -ose (formiranjem nanoštapića) smanjuje se odnos površine i zapremine koji određuje stepen reaktivnosti nanočestica. Drugim rečima, ovakvim rastom čestica (izduživanjem) reaktivnost čestica se smanjuje i ceo sistem prelazi u termodinamički stabilnije stanje [Cao H L (2006)].

Rast monokristalnih nanoštapića najčešće je u literaturi objašnjavan procesom Osvaldovog ukрупnjavanja koji je „vođen” kinetičkim i termodinamičkim principom. Tako, na primer, Kao i saradnici [Cao H L (2006)] smatraju sledeće: pošto manje čestice imaju veći hemijski potencijal od krupnijih (hemijski potencijal raste sa

smanjenjem veličine čestica), u njihovoj blizini je ravnotežna koncentracija rastvora veća nego u blizini krupnijih čestica. Usled postojanja gradijenta koncentracije u rastvoru dolazi do rasta većih kristala na račun manjih (ukrupnjavanja) što je energijski povoljnije za sistem. Posebno, za bimodalnu raspodelu veličine čestica hidro- i solvotermalno sintetisanih prahova ZnO odgovoran je upravo proces Osvaldovog ukрупnjavanja [Suchanek W L (2009)]. U slučaju štapićastih čestica u prahovima P-200-10h-8 i P-200-24h-8 ne može se sa sigurnošću tvrditi da li se rast odvija pretežno mehanizmom orijentisanog grupisanja ili Osvaldovog ukрупnjavanja i verovatno su oba mehanizma uključena. Čestice nepravilnog oblika najverovatnije nastaju procesom Osvaldovog ukрупnjavanja.

Treba istaći da i vrsta rastvarača, tačnije polarnost njegovih molekula, ima uticaj na morfologiju čestica ZnO. Sa povećanjem dužine lanca organskog molekula njegova polarnost se smanjuje. Među molekulima alkohola, etanol se smatra relativno polarnim molekulom. Ispitivanja uticaja vrste alkohola na rast čestica ZnO tokom solvotermalne sinteze pokazala su da se upotrebom manje polarnih alkohola podstiče rast štapića i da su oni utoliko duži što je polarnost molekula alkohola manja. U radu Tonta i saradnika [Tonto P (2008)] pokazano je da u solvotermalnoj reakciji na 250 °C tokom 2 sata, primenom 1-butanola, 1-heksanola, 1-oktanola i 1-dekanola, redom, sve su više zastupljeni nanoštapići ZnO u dobijenim prahovima i da im se dužina sve više povećava. Polarniji molekuli, kakav je etanol, više ometaju rast čestica ZnO u pravcu polarnih ravni, pa je ovaj efekat rasta nanoštapića manje izražen nego kod manje polarnih alkohola. U našim istraživanjima pokazali smo da produženo vreme solvotermalnog tretmana ipak dovodi do rasta nanoštapića, čak i u etanolskim rastvorima. U radu Čenga i Samulskog [Cheng B, Samulski E T (2004)] pokazano je da je rast čestica duž *c*-pravca u etanolskom rastvoru brži nego u metanolskom rastvoru pod istim uslovima solvotermalne sinteze ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 24\text{ h}$).

Sumirajući dosadašnje rezultate pokazali smo da se čestice ZnO oblika pločica i štapića mogu formirati procesom samouređivanja i bez dodavanja specifičnih organskih jedinjenja, već samo zahvaljujući prisutnim acetat-grupama, za razliku od mnoštva primera u literaturi [Kuo C L (2005); Li F (2004)]. U našem radu, većina prahova sintetisanih u solvotermalnim reakcijama pokazuje sklonost ka formiranju čestica oblika heksagonalnih pločica čija se veličina kreće od nekoliko desetina nanometara do

nekoliko mikrona. U prahu P-200-10h-8 istovremeno su zastupljene i heksagonalne nanopločice i naoštapići, zbog čega možemo smatrati da se nalazi u prelaznom stanju. Prah P-200-24h-8 ne sadrži pločaste čestice, već u njemu dominiraju nanoštapićaste forme. Posebno bismo izdvojili prah P-200-4h-8 čije pločaste čestice imaju mezokristalnu strukturu.

3.3.3. Uticaj temperature i vremena trajanja u sintezi iz slabo kiselog (pH = 6) koloidnog prekursora

Uporedni prikaz srednje veličine kristalita (izračunate na osnovu Šererove formule), parametara rešetke (izračunatih primenom programa *LSUCRI*), odnosa krupnijih i sitnijih čestica za sve prahove dobijene solvotermalnom sintezom iz slabo kiselog (pH = 6) koloidnog prekursora dat je u tabeli 3.5.

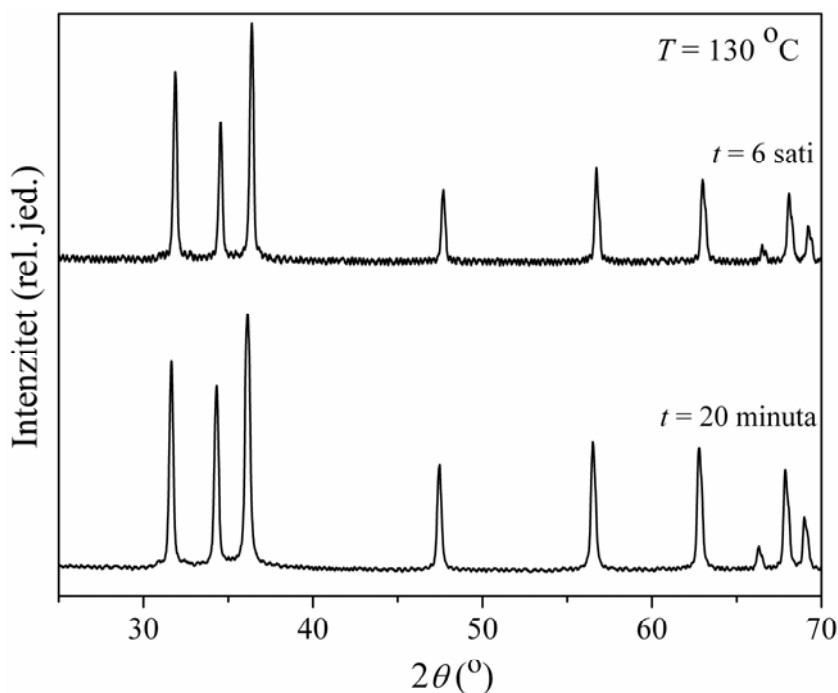
Tabela 3.5. Izračunate vrednosti veličina koje karakterišu prahove sintetisane iz slabo kiselog koloidnog prekursora.

	Srednja veličina kristalita (nm)	Parametar rešetke, <i>a</i> (Å)	Parametar rešetke, <i>c</i> (Å)	Zapremina jedinične ćelije, <i>V</i> (Å ³)	Odnos udela krupnijih prema udelu sitnijih čestica
ZnO (JCPDS 89-1397)	–	3,253	5,213	47,77	–
P-130-20min-6	26	3,254(1)	5,215(4)	47,82(4)	0,5:1
P-130-6h-6	38	3,244(1)	5,193(3)	47,32(3)	1,9:1
P-200-2h-6	25	3,2506(8)	5,210(2)	47,67(3)	2,4:1
P-200-6h-6	35	3,252(1)	5,213(3)	47,73(4)	11:1
P-250-15min-6	31	3,254(1)	5,213(3)	47,81(4)	8:1

Vrednosti date u tabeli 3.5 biće diskutovane u daljem tekstu.

3.3.3.1. Temperatura sinteze $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, vreme trajanja sinteze: $t_1 = 20$ minuta i $t_2 = 6$ sati

U cilju karakterizacije prahova P-130-20min-6 i P-130-6h-6 urađene su rendgenska strukturna i mikrostrukturna analiza. Prikaz njihovih difraktograma dat je na slici 3.29, dok su njihove mikrografije prikazane na slici 3.30.



Slika 3.29. Difraktogrami prahova P-130-20min-6 i P-130-6h-6.

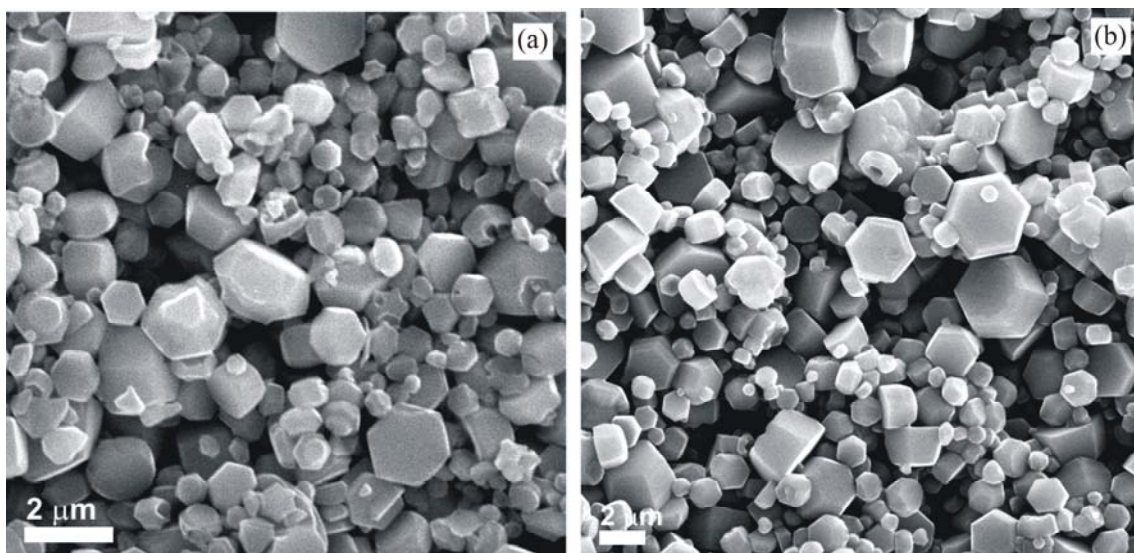
Na osnovu slike 3.29 zaključujemo da prahovi po sastavu predstavljaju fazno čist cink-oksidi sa vircitnom kristalnom strukturom. SEM mikrografije pokazuju da oba praha sadrže čestice slične morfologije i široke raspodele veličina. U prahu P-130-20min-6 uočavaju se krupne čestice ($1 - 3\text{ }\mu\text{m}$) oblika zarubljenih šestouganih piramida od kojih mnoge imaju određene mikrostrukturne nepravilnosti. Sitnije čestice ($0,4 - 1\text{ }\mu\text{m}$) najčešće su nepravilnog oblika.

Prah P-130-6h-6 sadrži krupne čestice ($1 - 4\text{ }\mu\text{m}$) oblika zarubljenih, šestouganih piramida, ali za razliku od prethodnog praha, sa manje nepravilnosti u mikrostrukтури. Među sitnijim česticama ($0,5 - 1\text{ }\mu\text{m}$) postoje kako one pravilnog, heksagonalnog oblika, tako i one nepravilnog oblika, slično prethodnom prahu.

Očigledno je da se srednja veličina čestica povećava sa produžavanjem vremena sinteze na 130 °C.

Pošto je za graničnu vrednost, koja razdvaja sitnije od krupnijih čestica u prahovima P-130-20min-6 i P-130-6h-6, redom, pretpostavljena vrednost od 1 μm može se, na osnovu SEM mikrografija (slika 3.30 a i 3.30 b) proceniti da odnos udela krupnijih i sitnijih čestica iznosi 0,5:1, odnosno, 1,9:1. Stoga, može se zaključiti da oba praha pokazuju bimodalnu raspodelu veličina čestica.

Očigledno je da ova temperatura dovodi do stvaranja čestica ZnO vrlo široke raspodele veličine. Prisustvo i krupnijih i sitnijih čestica najverovatnije se objašnjava malom brzinom nukleacije koja je prouzrokovana relativno niskom koncentracijom OH⁻-jona [Li W J (2001)].



Slika 3.30. SEM mikrografije za prahove (a) P-130-20min-6 i (b) P-130-6h-6.

Treba istaći da ovi prahovi sadrže veliki broj čestica oblika piramida, uglavnom zarubljenih (slika 3.30). Formiranje čestica oblika piramida dovodi se u vezu sa razlikama u brzini rasta među različitim kristalnim ravnima. Zbog velike energije polarne kristalne ravni obično predstavljaju i ravni duž čijeg pravca kristal raste, a kao rezultat toga nastaju čestice ZnO oblika štapića. Odnos brzina rasta duž pravaca različitih kristalnih ravni ZnO može se predstaviti kao $V_{\{001\}} > V_{\{111\}} > V_{\{1-10\}}$ [Zhang Z, Mu J (2007)]. Žou i saradnici [Zhou X (2005)] smatraju da rast kristala duž polarnih ravni (ravni sa najvećom energijom) dovodi, u krajnjem, do njihovog nestajanja tj.

svodenja na tačku na c -osi i nastajanja čestica oblika pravilnih piramida. Pojavu čestica čiji oblik odstupa od pravilne piramide (čestice oblika zarubljene piramide) autori pripisuju usporenom rastu duž pravca polarnih ravni prouzrokovanom vezivanjem blokirajućeg reagensa za njih. Na osnovu njihovih zaključaka, pretpostavljamo da ulogu blokirajućeg reagensa kod prahova P-130-20min-6 i P-130-6h-6 imaju acetat-joni, koji se vezuju za polarnu ravan (001) i time uslovljavaju formiranje čestica oblika zarubljenih piramida. Kod oba praha imamo čestice oblika zarubljenih piramida, ali ne uočavamo porast njihovog broja sa produženjem vremena trajanja reakcije. Poređenjem sa mikrostrukturom prahova iz poglavlja 3.3.2, kod kojih smo uočili da sa znatnim produženjem vremena trajanja sinteze čestice rastu kao štapići, možemo zaključiti da je temperatura od 130 °C suviše niska da bi došlo do rasta čestica duž pravca polarnih ravni i formiranja štapića. Kao rezultat konkurencije energija ravni $\{111\}$ i $\{001\}$, pri zadatim uslovima sinteza formiraju se čestice oblika zarubljenih piramida. Može se uočiti, takođe, da prah P-200-6h-6 (vidi poglavlje 3.3.3.2) sadrži znatno manji broj čestica ovog oblika što se, svakako, dovodi u vezu sa višom temperaturom (200 °C) u kombinaciji sa dužim vremenom (6 h).

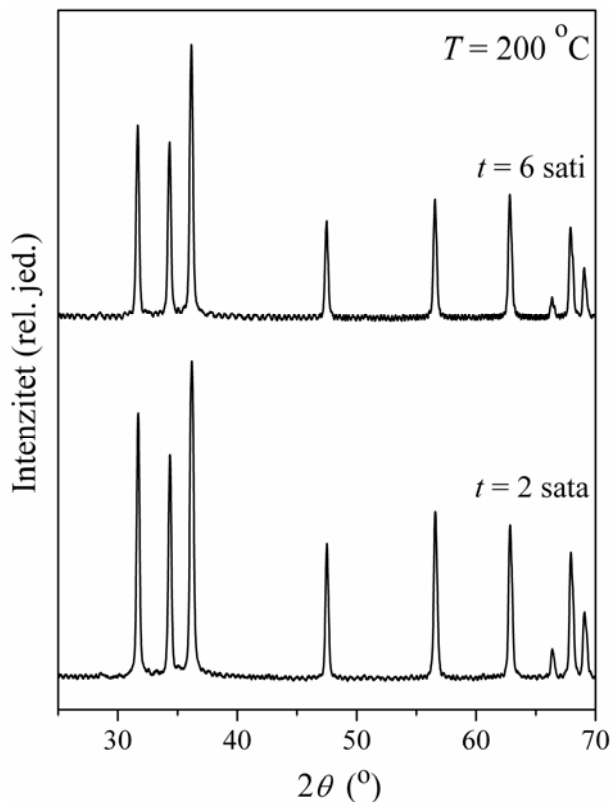
Analizom rezultata u tabeli 3.5 zaključujemo da je srednja veličina kristalita za prah P-130-6h-6 veća nego za prah P-130-20min-6. S druge strane, parametri jedinične ćelije za prah P-130-6h-6 imaju niže vrednosti u odnosu na vrednosti date na kartici JCPDS 89-1397 za ZnO, dok se parametri za prah P-130-20min-6 slažu u granicama greške sa vrednostima datim na kartici. Pretpostavka je da pojava smanjivanja vrednosti parametara rešetke potiče od njenog nestehiometrijskog sastava usled postojanja sopstvenih defekata i naprezanja u rešeci.

3.3.3.2. Temperatura sinteze $T = 200$ °C, vreme trajanja sinteze: $t_1 = 2$ sata i $t_2 = 6$ sati

Prahovi P-200-2h-6 i P-200-6h-6 predstavljaju fazno čist cink-oksidi vircitne kristalne strukture (slika 3.33).

Analizom SEM mikrofografije praha P-200-2h-6 (slika 3.33) može se uočiti da su krupnije čestice pretežno pravilne šestougaoe prizme, dok su sitnije čestice – šestougaoe prizme zaobljenih ivica ili nepravilne sfere. Veličina svih prisutnih

čestica nalazi se u opsegu 200 – 600 nm. Odnos udela krupnijih prema udelu sitnijih čestica iznosi 2,4:1, pod pretpostavkom da granična vrednost za veličinu čestica u ovom prahu, koja razlikuje krupnije od sitnijih, iznosi 250 nm. Na osnovu ovog podatka može se zaključiti da prah P-200-2h-6 ima približno bimodalnu raspodelu veličine čestica.

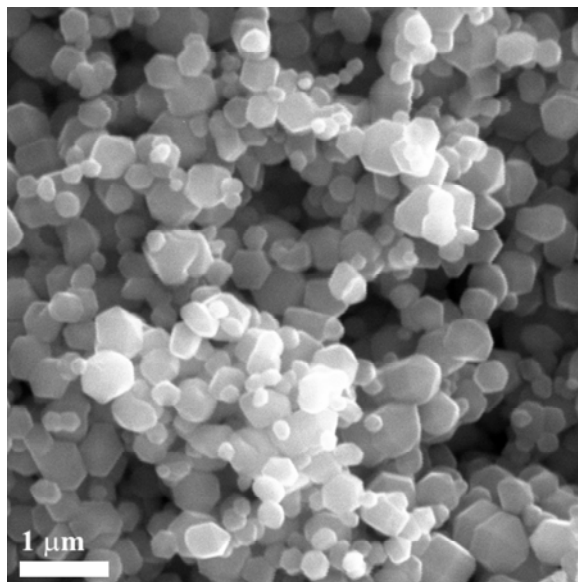


Slika 3.32. Difraktogrami prahova P-200-2h-6 i P-200-6h-6.

Prah P-200-6h-6 sadrži čestice prilično ujednačene po veličini i obliku (slika 3.34). Najveći broj ima oblik zaobljenih, šestouganih prizmi, dok manji broj čine zarubljene šestougane piramide. Mestimično su prisutne okrnjene ili ulubljene čestice. Veličina svih čestica kreće se u opsegu 400 – 700 nm, ali najveći broj njih ima prečnik u intervalu 500 – 600 nm. Odnos udela krupnijih prema udelu sitnijih čestica iznosi 11:1, pod pretpostavkom da granična vrednost, koja razlikuje krupnije od sitnijih, iznosi 400 nm. Ovaj podatak svedoči o homogenosti veličine čestica praha P-200-6h-6. Prahovi P-200-2h-6 i P-200-6h-6 pokazuju blagu tendenciju ka aglomeraciji (slike 3.33 i 3.34).

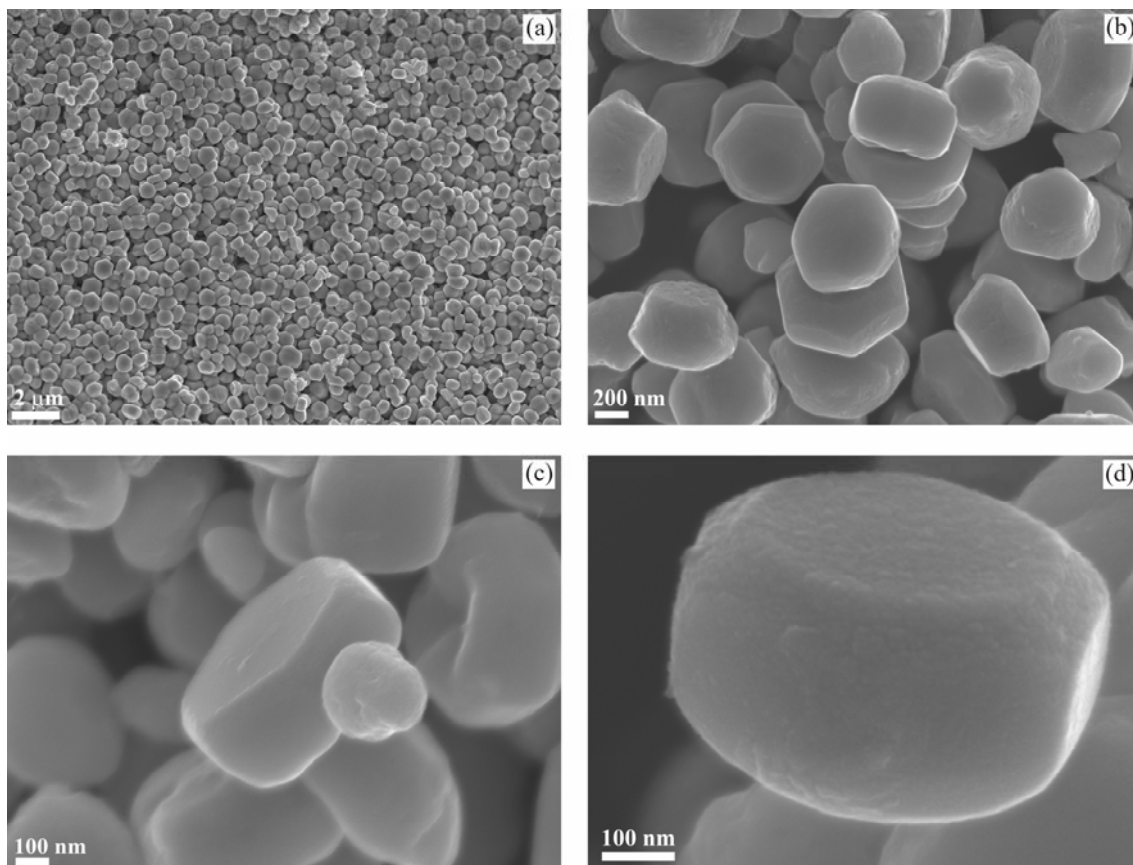
U prahovima P-200-2h-6 i P-200-6h-6 nalazi se manje čestica oblika zarubljenih šestouganih piramida nego što je to bio slučaj kod prahova P-130-20min-6 i P-130-6h-

-6. Najverovatnije da ni temperatura od 200 °C nije bila dovoljna da se formiraju čestice oblika pravilnih šestougaoih piramida ili štapića (videti objašnjenje dato u poglavlju 3.3.3.2).



Slika 3.33. SEM mikrografija praha P-200-2h-6.

Na osnovu podataka u tabeli 3.5 dolazimo do zaključka da su vrednosti parametara jedinične ćelije za prah P-200-2h-6 manje od vrednosti datih na kartici JCPDS 89-1397, što znači da je došlo do skupljanja rešetke usled pojave sopstvenih defekata u strukturi. Vrednosti parametara jedinične ćelije za prah P-200-6h-6 poklapa se sa vrednostima datim na navedenoj kartici u granicama greške, pa možemo reći da je kristalna struktura praha P-200-6h-6 bez značajnih defekata. Srednja veličina kristalita se povećala sa povećanjem vremena trajanja sinteze, pa su kristaliti praha P-200-6h-6 veći od kristalita praha P-200-2h-6.



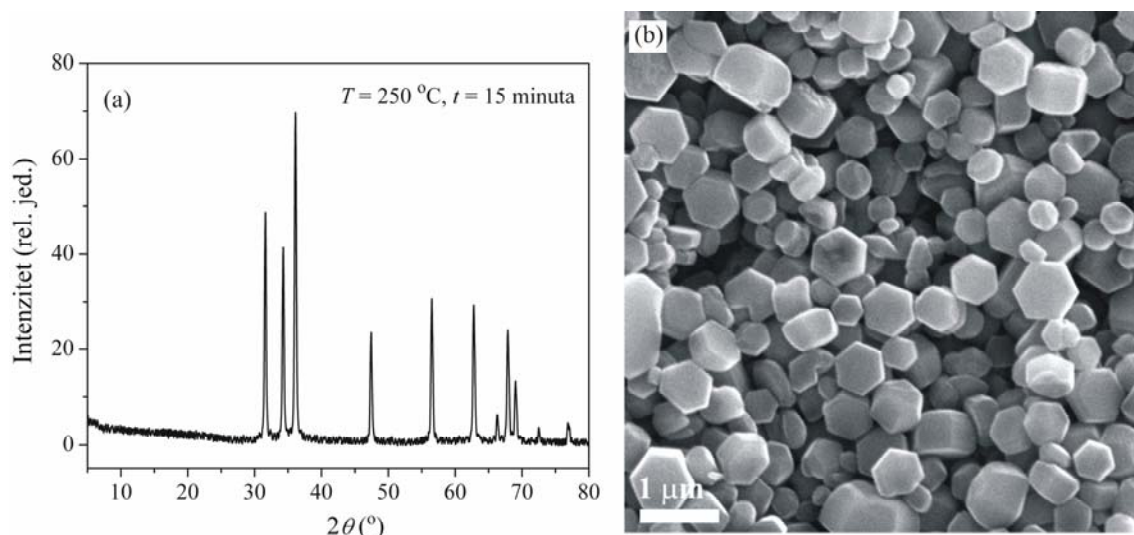
Slika 3.34. FESEM mikrografije praha P-200-6h-6.

3.3.3.3. Temperatura sinteze $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, vreme trajanja sinteze $t = 15$ minuta

Prah P-250-15min-6 je po svom sastavu fazno čist ZnO vircitne strukture (slika 3.35 a), kao i prahovi iz prethodno opisanih solvotermalnih reakcija. Na osnovu SEM mikrografije (slika 3.35 b) može se primetiti da su krupnije čestice uglavnom pravilne šestougane prizme, dok su sitnije – zaobljene, a vidljive su i čestice sa nepravilnostima u mikrostrukтури („okrnjene“). Veličina čestica ZnO kreće se u intervalu 300 – 800 nm i one pokazuju blagu tendenciju ka aglomeraciji.

Izračunata srednja veličina kristalita iznosi 31 nm. Parametri jedinične ćelije slažu se u granicama greške sa parametrima datim na kartici JCPDS 89-1397 što ukazuje na pravilnu stehiometriju u kristalnoj rešeci (tabela 3.5). Odnos udela krupnijih i sitnijih čestica iznosi približno 8:1, uz pretpostavku da je za vrednost koja razlikuje krupnije od sitnijih čestica uzeto 250 nm. Zato se može reći da su čestice praha P-250-15min-6 vrlo ujednačene po veličini.

Analizom mikrostrukture nabrojanih prahova iz solvotermalnih reakcija pri $\text{pH} = 6$ zaključujemo da se solvotermalnom sintezom na relativno niskoj temperaturi dobija prah ZnO vrlo široke raspodele veličine čestica, dok na višim temperaturama nastaje prah ZnO sa znatno užom raspodelom veličine čestica. S druge strane, kratko vreme trajanja reakcije daje prah u kome ima mnogo čestica sa nepravilnostima u mikrostrukтури jer vreme trajanja solvotermalne sinteze nije dovoljno dugačko da dođe do postepene eliminacije defekata u strukturi. Zato je za dobijanje čestica ZnO pravilnih oblika neophodno duže vreme trajanja solvotermalne sinteze. Poređenjem rezultata mikrostrukturne analize za prahove P-130-20min-6 i P-250-15min-6 izvodimo zaključak da se na povišenoj temperaturi, čak i za kratko vreme sinteze, dobija prah znatno homogeniji po obliku i veličini čestica. Povišena temperatura sinteze nadoknadi nedostatke kratkog vremena trajanja reakcije i daje prah boljih mikrostrukturnih svojstava. Treba istaći da je prah sa najboljim mikrostrukturnim svojstvima dobijen u solvotermalnoj sintezi $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6$ sati, dakle kada su vrednosti oba parametra relativno visoke. Stoga, možemo reći da je za uslove slabo kiselog koloidnog prekursora izvršena optimizacija termodinamičkih uslova solvotermalne reakcije.



Slika 3.35. (a) Difraktogram i (b) SEM mikrografija praha P-250-15min-6.

Teško je sa sigurnošću reći po kom mehanizmu rastu čestice prahova u opisanim solvotermalnim reakcijama iz slabo kiselih prekursora. Za razliku od prahova sintetisanih iz baznih prekursora, kod sinteza iz slabo kiselog prekursora ne postoje

uslovi za formiranje dovoljne količine Zn(OH)_2 i $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ pa se i procesi rastvaranja/rekristalizacije mogu odigravati u vrlo maloj meri. Zbog karakterističnog oblika čestica ZnO (uglavnom pravilne, heksagonalne prizme), zajedničkog za sve ove prahove, pretpostavljamo da presudnu ulogu u formiranju morfologije ponovo ima cink-hidroksid-acetat $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ slojevitih struktura. On se, kao međuproizvod reakcije hidrolize, može lako transformisati u ZnO na povišenoj temperaturi [Spanhel L (2006)], a zbog svoje slojevite strukture može se smatrati templatom koji određuje rast čestica. Orijentisanjem dipola ZnO u blizini $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i njihovim samouređivanjem, formirane su relativno krupne čestice ZnO oblika heksagonalnih prizmi. U skladu sa navedenim pretpostavkama i argumentima, proces rasta čestica ZnO kod prahova nastalih solvotermalnom sintezom iz slabo kiselih prekursora ($\text{pH} = 6$) najverovatnije se odigrava na način koji je vrlo sličan ranije datom šematskom prikazu (slika 3.23), s tom razlikom što umesto mezokristala nastaju kristalne čestice ZnO.

Pošto je koncentracija OH^- -jona u slabo kiselom prekursoru mala, brzina nukleacije tokom rasta čestica znatno je manja nego u slučaju baznih prekursora, što rezultira nastajanjem relativno krupnih čestica [Li W J (2001)].

U literaturi nisu nađeni primeri praha ZnO sintetisanog solvotermalnim postupkom iz slabo kiselog koloidnog prekursora, pH -vrednosti jednake 6. Možemo reći da su sinteze prikazane u poglavlju 3.3.3 jedinstven slučaj, do sada.

Ako pokušamo da sumiramo sve rezultate analize prahova dobijenih solvotermalnom sintezom pri različitim uslovima, u smislu odabira optimalnih uslova sinteze, možemo zaključiti da najuniformnija raspodela veličine čestica, dobro definisana morfologija i submikronska veličina čestica izdvajaju prah P-200-6h-6, sintetisan na 200°C tokom 6 sati iz prekursora $\text{pH} = 6$. Na osnovu prikazanih karakteristika i činjenice da je u pitanju vrlo jednostavna i reproduktivna metoda, kao i poznavanja svojstava koje treba da zadovoljava prah visokog kvaliteta, možemo pretpostaviti da ovaj prah ZnO ima veliki potencijal za primenu, na primer, kao osnova za dobijanje funkcionalne keramike.

4. ZAKLJUČAK

Cilj ove doktorske disertacije bio je dobijanje fazno čistog praha cink-oksida sa vircitnom strukturom i kontrolisanom veličinom čestica u rasponu od nano- do mikronskih dimenzija. Dobijene čestice ZnO trebalo je da budu ujednačenog oblika i sa što užom raspodelom njihove veličine. Za pripremu prahova ZnO odabrana su dva postupka: **sol-gel** i **solvothermalna sinteza**. Tokom izrade disertacije ispitan je uticaj uslova sinteze (pH-vrednosti koloidnog prekursora, temperature i vremena trajanja sinteze) na veličinu i mikrostrukturu čestica dobijenih prahova. Uspešno je izvršena optimizacija navedenih uslova, tako da se na kontrolisan način mogu dobiti prahovi željene veličine i mikrostrukture pogodni za upotrebu u različitim oblastima primene ZnO.

Sol-gel sinteza je rađena po modifikovanom Španhelovom postupku [Spanhel L, Anderson M (1991)], pri čemu je pH-vrednost podešavana dodatkom vodenog rastvora LiOH. U ovom slučaju ispitan je uticaj pH-vrednosti (6 ili 8) koloidnog prekursora na svojstva dobijenih prahova ZnO.

Kao proizvod ovog postupka iz koloidnog prekursora pH-vrednosti jednake 6 dobijen je četvorofazni prah koji se sastoji od cink-oksida, cink-acetata i dva cink-hidroksid-acetata različitog sastava (prve dve faze imaju većinski maseni udeo), dok proizvod modifikovanog Španhelovog postupka iz koloidnog prekursora pH-vrednosti jednake 8 predstavlja dvofazni prah koji se sastoji od cink-oksida i cink-hidroksid-acetata $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Veličina čestica kreće se u intervalu 20 – 40 nm za prah dobijen iz gela na pH = 6, odnosno, 20 – 50 nm za prah dobijen iz gela na pH = 8, a oblici čestica vrlo su slični. Razlika u faznom sastavu između prahova dobijenih iz koloidnih prekursora različitih pH-vrednosti objašnjena je ulogom LiOH u predloženom mehanizmu reakcije. Naime, tokom sol-gel sinteze odigrava se reakcija hidrolize cink-acetata-dihidrata, a dodavanjem vodenog rastvora LiOH ravnoteža ove reakcije pomera se ka stvaranju $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, što je potvrđeno rendgenskom strukturnom analizom dobijenog gela. U toku procesa vakuumskog sušenja dolazi do transformacije cink-hidroksid-acetata u cink-oksid koja se odigrava postepeno, preko intermedijara $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ i $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Razlika u veličini čestica navedenih prahova

može se smatrati zanemarljivom na osnovu čega je zaključeno da promena pH-vrednosti od 6 na 8 nema bitan uticaj na veličinu čestica.

Pokazano je da se prah dobijen ovom metodom iz gela na $\text{pH} = 6$ sastoji od čestica nepravilnog oblika, pri čemu svaka od njih ima potpuno uređene delove nastale slaganjem nanokristalita ZnO oblika heksagonalnih pločica i srednje veličine 4 nm. Uočeno je da se nanokristaliti, približno jednakih orijentacija međusobno slažu u ravni normalnoj na c -osu (ravan (001)), obrazujući monokristalne domene unutar primarnih čestica nepravilnog oblika. Zaključeno je da je u osnovi ove pojave proces samouređivanja nanočestica, koji se odigrava zahvaljujući dipolnoj prirodi ZnO. Treba naglasiti da je samouređivanje nanočestica ostvareno bez dodavanja organskih jedinjenja, što je prema podacima iz literature vrlo redak slučaj. Pretpostavljeno je da su ključnu ulogu u ovom procesu imali acetat-joni, prisutni još u prekursoru, koji su se vezivali za pozitivan pol dipola ZnO. Acetat-joni ometaju rast čestica duž c -ose, a podstiču slaganje istih duž pravaca bočnih, nepolarnih ravni.

Uočena samouređenost nanokristalita unutar monokristalnih domena, ali ne i na nivou cele čestice (koja ostaje nepravilnog oblika), kod dobijenih prahova navodi na zaključak da proces uređivanja čestica nije dovršen. Zato je u nastavku ispitivano kako solvotermalna reakcija utiče na proces uređivanja čestica, odnosno da li samouređivanje čestica može biti nastavljeno do stanja sa većom uređenošću.

Tokom **solvotermalnih sinteza**, polazeći od koloidnog prekursora dobijenog prethodno opisanom sol-gel metodom, ispitan je uticaj vremena trajanja, temperature i pH-vrednosti prekursora na svojstva dobijenih prahova.

Zaključeno je da povećanje pH-vrednosti koloidnih prekursora sa 8, preko 10, na 12, pri konstantnoj temperaturi ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$) i konstantnom vremenu sinteze (2 h) dovodi do smanjivanja srednje veličine čestica sa 135, preko 45, do 40 nm. Istovremeno, dolazi i do promene oblika čestica ZnO od heksagonalnih prizmi do zaobljenih čestica nepravilnog oblika. Na osnovu razmatranja mehanizma rasta, pretpostavljeno je da način rasta čestica iz slabo baznog ($\text{pH} = 8$) koloidnog prekursora određuju procesi rastvaranja/rekristalizacije, dok se u sintezi iz jako baznih prekursora ($\text{pH} = 10$ i 12) formiraju kompleksni joni $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ koji predstavljaju osnovu za rast ZnO.

Ustanovljeno je da se produžavanjem vremena trajanja solvotermalne sinteze pri odabranoj temperaturi ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$) i odabranoj pH-vrednosti koloidnog prekursora ($\text{pH} = 8$)

morfologija čestica ZnO menja u znatnoj meri. Primenom najkraćeg vremena sinteze (2 h) dobijene su čestice oblika heksagonalnih prizmi, a produžavanjem sinteze na 4 h nastale su heksagonalne mezokristalne čestice, od kojih pojedine imaju šupljinu u centru. Daljim produžavanjem sinteze na 6 h uočeno je da su čestice znatno manje, uniformnije po veličini i manje pravilnog oblika, a na površini pojedinih primećen je tanak amorfni sloj. Tokom sinteze u trajanju od 10 h dobijen je prah koji osim heksagonalnih pločica sadrži i štapićaste čestice cink-oksida, dok u prahu nastalom nakon 24 h preovlađuju štapićaste čestice, bez prisustva heksagonalnih formi.

Utvrđeno je da je važnu ulogu u formiranju čestica navedenih prahova imala koncentracija OH^- -jona koja određuje brzinu nukleacije tokom rasta čestica, pa, samim tim, i njihovu veličinu. U poređenju sa prahovima dobijenim iz jako baznih prekursora prahovi iz prekursora čija je pH-vrednost jednaka 8 sadrže znatno krupnije čestice zbog manje koncentracije OH^- -jona u prekursoru. Na osnovu dobijenih rezultata, pretpostavljeno je da je proces rastvaranja čestica ZnO započeo u sintezi koja je trajala 6 h (pojava amornog sloja na površini) da bi sa produžavanjem vremena na 10 h, nakon rekristalizacije ZnO čestica, došlo do slaganja čestica sa istom orijentacijom u krupnije heksagonalne pločice. Istovremeno, pojedine čestice su narasle duž *c*-ose formirajući monokristalne štapiće, dok su čestice nepravilnog oblika najverovatnije nastale procesom Osvaldovog ukрупnjavanja. Zaključeno je, dakle, da se mehanizam rasta čestica promenio sa produžavanjem vremena sinteze. Pri daljem produžavanju vremena trajanja sinteze na 24 h uočena je tendencija ka formiranju štapićastih monokristalnih formi i pretpostavljeno da bi dalje produžavanje vremena dovelo do formiranja dužih štapića. Zbog postojanja razlike u energiji između polarnih i nepolarnih ravni, ovakav način rasta se smatra termodinamički opravdanim jer se njime postiže smanjivanje energije sistema.

Uticaj temperature i vremena trajanja sinteze na svojstva prahova proučen je na primerima solvothermalne sinteze iz slabo kiselog ($\text{pH} = 6$) koloidnog prekursora. Utvrđeno je da se na relativno niskoj temperaturi ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$), bez obzira na dužinu trajanja sinteze, dobijaju prahovi koje odlikuje nehomogena raspodela čestica po veličini i obliku. Porast temperature iznad $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, čak i za vrlo kratko vreme sinteze (15 minuta), dovodi do uniformnije raspodele veličine i oblika čestica, čime je pokazano da povećanje temperature sinteze nadoknađuje kratko vreme trajanja. Produžavanjem

vremena sinteze na temperaturi od 200 °C postiže se homogenizacija čestica po veličini i obliku. Važno je istaći da je prah sa najboljim mikrostrukturnim svojstvima, čije su čestice pravilne, heksagonalne prizme sa uniformnom raspodelom veličina (srednjeg prečnika oko 600 nm), dobijen u sintezi na 200 °C tokom 6 sati. Zbog navedenih kvaliteta očekuje se da bi bilo moguće koristiti ovaj prah u izradi varistora na bazi cink-oksida (na primer, za visokofrekventnu naizmeničnu struju) zbog čega je potrebno nastaviti započeta istraživanja. Smatra se da tokom sinteza iz slabo kiselog koloidnog prekursora važnu ulogu u formiranju čestica ZnO ima cink-hidroksid-acetat prisutan u koloidnom prekursoru. Karakteristike prahova ZnO sintetisanih solvotermalnim postupkom iz koloidnog prekursora pH-vrednosti jednake 6 do sada nisu bile poznate.

Na osnovu rezultata brojnih sol-gel i solvotermalnih sinteza praha ZnO, pokazano je da se oblik i veličina čestica na nano i mikro skali mogu kontrolisati uslovima reakcije. Pravilnim izborom uslova sinteze lako se sintetiše prah unapred zadatih karakteristika. Zaključeno je da se prahovi u kojima preovlađuju čestice oblika heksagonalnih prizmi mogu dobiti iz prekursora pH-vrednosti jednake 6 pri temperaturama 130 – 250 °C i dužini trajanja sinteze 15 min – 6 h, odnosno iz prekursora pH = 8 na 200 °C u trajanju 2 – 4 h. Prahovi kod kojih dominiraju štapiceaste čestice mogu nastati isključivo pri značajno produženom vremenu od 24 h, iz prekursora pH = 8 pri temperaturi od 200 °C. Prahovi koji se sastoje isključivo od zaobljenih čestica nastaju iz jako baznih prekursora (pH = 10 – 12) na 200 °C tokom 2 h.

Pored toga, utvrđeno je da se prahovi sa najsitnijim česticama, veličine ne veće od 70 nm, formiraju pri sledećim uslovima: 200 °C, 2 h, pH = 10 i 12, i 200 °C, 6 h, pH = 8. Čestice veličine 80 – 400 nm formiraju se u sintezama na 200 °C iz prekursora pH = 8, u trajanju od 4, 10 i 24 h. Prahovi koji su u priličnoj meri homogeni po obliku čestica mogu se sintetisati iz prekursora pH = 6 pri sledećim vrednostima temperature i vremena: 200 °C, 2 h i 6 h, odnosno 250 °C, 15 min (veličine čestica 200 – 800 nm), uključujući i sintezu na 200 °C, 2 h, pH = 8. Prahovi homogeni i po obliku i po veličini mogu se dobiti iz jako baznih prekursora (pH = 10 i 12) na 200 °C tokom 2 h, kao i pri 200 °C, 6 h, pH = 8 (čestice su pretežno nepravilnog oblika). Važno je istaći da se prah koga odlikuju čestice sa najvećom ujednačenošću po obliku i veličini dobija u sintezi iz

prekursora pH = 6, na 200 °C u trajanju od 6 h. Njegove čestice su oblika pravilnih heksagonalnih prizmi, a njihova veličina nalazi se u intervalu 400 – 700 nm.

Kao vrlo značajan rezultat ove disertacije izdvaja se prah ZnO mezokristalne strukture sintetisan bez dodavanja specifičnih organskih jedinjenja, što je jedinstven slučaj u dosadašnjim istraživanjima. U vezi sa tim, istaknuta je uloga acetat-jona u formiranju mezokristala ZnO. Mezokristalne čestice ZnO, srednje veličine 200 nm, dobijene u solvotermalnoj sintezi (200 °C, 4 h, pH = 8) izgledaju kao da se sastoje od mnoštva sitnijih gradivnih čestica koje imaju jednake orijentacije, tj. imaju određenu unutrašnju strukturu. Predložen je mehanizam njihovog formiranja i naglašeno je da ključnu ulogu u ovom procesu ima cink-hidroksid-acetat, koji svojom slojevitom strukturom određuje rast mezokristalnih formi. Dakle, zahvaljujući prisustvu acetat-jona i slojevitoj strukturi cink-hidroksid-acetata postignut je isti efekat za koji je u dosadašnjim istraživanjima bilo nužno prisustvo dodatnih organskih jedinjenja.

5. LITERATURA

Alim K A, Fonoberov V A, Shamsa M, Balandin A A, „Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals“, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 124313

Azam A, Ahmed F, Arshi N, Chaman M, Naqvi A H, „Low temperature synthesis of ZnO nanoparticles using mechanochemical route: A green chemistry approach“, *International Journal of Theoretical & Applied Sciences* 1 (2009) 12–14

Bacsa W, „Self-Assembly and Nanostructures: Fabricating Without a Top-Down Tool“, *Scitizen*, 23. April 2007

Barick K C, Aslam M, Dravid V, Bahadur D, „Self-Aggregation and Assembly of Size-Tunable Transition Metal Doped ZnO nanocrystals“, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 15163–15170

Biswick T, Jones W, Pacula A, Serwicka E, Podobinski J, „Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to ZnO “, *Solid State Sciences* 11 (2009) 330–335

Biswick T, Jones W, Pacula A, Serwicka E, Podobinski J, „The role of anhydrous zinc nitrate in the thermal decomposition of the zinc hydroxy nitrates $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnOHNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 1171–1179

Brinker C J, Scherer G W, „Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing“ New York, Academic Press (1990)

Brown H E, „Zinc Oxide: Properties and Applications“, Pergamon, International Lead Zinc Research Organization, New York (1976)

Brown H E, „Zinc Oxide: Rediscovered“, Market Development Division, The New Jersey Zinc Company, New York (1957)

Buha J, Djerdj I, Niederberger M, „Nonaqueous Synthesis of Nanocrystalline Indium Oxide and Zinc Oxide in the Oxygen-Free Solvent Acetonitrile“, *Crystal Growth and Design* 7 (2007) 113–116

Campbell I I, Fauchet P M, „The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors“, *Solid State Communications* 58 (1986) 739–741

Cao H L, Qian X F, Gong Q, Du W M, Ma X D, Zhu Z K, „Shape- and size-controlled synthesis of nanometre ZnO from a simple solution route at room temperature“, *Nanotechnology* 17 (2006) 3632–3636

Cheary R W, Coelho A A, Software: Topas-Academic V4.1 (2007) (<http://members.optusnet.com.au/~alancoelho/>)

Chen D, Jiao X, Cheng G, "Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies", *Solid State Communications* 113 (2000) 363–366

Cheng B, Samulski E, „Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios”, *Chemical Communications* (2004) 986–987

Cho K S, Talapin D V, Gaschler W, Murray C B, „Designing PbSe Nanowires and Nanorings through Oriented Attachment of Nanoparticles”, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 7140–7147

Cusco R, Lladó E A, Ibañez J, Artus L, Jimenez J, Wang B, Callahan M J, „Temperature dependence of Raman scattering in ZnO“, *Physical Review B* 75 (2007) 165202

Daniszewska A, Lojkowski W, Fecht H, Kurzydłowski K J, Narkiewicz U, Salishchev G A, Zehebauer M J, Kulczyk M, Chmielecka M, Kuzienko D, „Metallic Nano-Materials and Nanostructures: Development of Technology Roadmap”, *Solid State Phenomena* 114 (2000) 345–350

Deacon G B, Phillips R J, „Relationships Between the Carbon-Oxygen Stretching Frequencies of Carboxylato Complexes and the Type of Carboxylate Coordination“, *Coordination Chemistry Reviews* 33 (1980) 227–250

Degen A, Kosec M, „Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution”, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 667–673

Demazeau G, „Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials“, *Journal of Materials Science* 43 (2008) 2104–2114

Duran J, Reisinger A, „Sands, Powders, and Grains: An Introduction to the Physics of Granular Materials“, Springer-Verlag New York, Inc., New York (1999)

Dutta J, Hofmann H, Nanomaterials, 2/11/05,
<http://www.scribd.com/doc/48924073/Nanomaterials-copy> (provereno 01.11.2012.)

Estruga M, Domingo C and Ayllon J, „Mild Synthetic Routes to High-Surface Zinc Oxide Nanopowders”, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2010 (2010) 1649–1654

Faraday M, „The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147 (1857) 145–181

Forster P M, Cheetham A K, „Open-Framework Nickel Succinate, $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: A New Hybrid Material with Three-Dimensional

Ni–O–Ni Connectivity“, *Angewandte Chemie (International Edition)* 41 (2002) 457–459

Fu Y S, Song Y F, Kulinich S A, Sun J, Liu J, Du X W, „Single Crystal ZnO flocky sphere formed by three-dimensional oriented attachment of nanoparticles“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 880–883

Garvey R G, „LSUCRI least squares unit cell refinement for the personal computer“, *Powder Diffraction* 1 (1986) 114–116

Ge M Y, Wu H P, Niu L, Chen S Y, Shen P Y, Zeng Y W, Wang Y W, Zhang G Q, Jiang J Z, „Nanostructured ZnO: From monodisperse nanoparticles to nanorods“, *Journal of Crystal Growth* 305 (2007) 162–166

Ghosal T, Kar S, Chaudhuri S, „Synthesis and optical properties of nanometer to micrometer wide hexagonal cones and columns of ZnO“, *Journal of Crystal Growth* 293 (2006 a) 438–446

Ghoshal T, Kar S, Chaudhuri S, „ZnO Doughnuts: Controlled Synthesis, Growth Mechanism and Optical Properties“, *Crystal Growth & Design* 7 (2006 b) 136–141

Ghule A V, Lo B, Tzing S H, Ghule K, Chang H, Ling Y C, „Simultaneous thermogravimetric analysis and in situ thermo-Raman spectroscopic investigation of thermal decomposition of zinc acetate dihydrate forming zinc oxide nanoparticles“, *Chemical Physics Letters* 381 (2003) 262–270

Granqvist C G, Buhrman R A, „Ultrafine metal particles“, *Journal of Applied Physics* 47 (1976) 2200–2219

Grasset F, Lavastre O, Baudet C, Sasaki T, Haneda H, „Synthesis of alcoholic ZnO nanocolloids in the presence of piperidine organic base: Nucleation-growth evidence of $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fine particles and ZnO nanocrystals“, *Journal of Colloid Interface Science* 317 (2008) 493–500

Gruber Th, Prinz G M, Kirchner C, Kling R, Reuss F, Limmer W, Waag A, „Influences of biaxial strains on the vibrational and exciton energies in ZnO“, *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 289–293

Gusatti M, Rosário J A, Barroso G S, Campos C E M, Riella H G, Kunhen N C, „Synthesis of ZnO nanostructures in low reaction temperature“, *Chemical Engineering Transactions* 17 (2009) 1017–1021

Halley J D, Winkler D A, „Consistent Concepts of Self-organization and Self-assembly“, *Complexity* 14 (2008) 10–17

Hara Y, Brownson J, Anderson M, „Solvothermal fabrication of ZnO nanorods using ethanolic quantum dot precursors“, *Physica Status Solidi A* 206 (2009) 711–717

Heiland H, Mollwo E, Stöckmann F, *Solid State Physics*, Vol. 8, Ed. Seitz and Turnbull (1952) p.191

Hosono E, Fujihara S, Kimura T, Imai H, „Growth of layered basic zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films“, *Journal of Colloid and Interface Science* 272 (2004 a) 391–398

Hosono E, Fujihara S, Kimura T, Imai H, „Non–Basic Solution Routes to Prepare ZnO Nanoparticles“, *Journal of Sol-gel Science and Technology* 29 (2004 b) 71–79

<http://www.engr.sjsu.edu/WofMatE/ceramics.htm> (provereno 01.11.2012.)

Hu Q R, Wang S L, Tang W H, „Effects of alkali on the morphologies and photoluminescence properties of ZnO nanostructures“, *Materials Letters* 64 (2010) 1822–1824

Hutson A R, „Hall Effect Studies of Doped Zinc Oxide Single Crystals“, *Physical Review* 108 (1957) 222– 230

Ishioka T, Shibata Y, Takahashi M, Kanesaka I, „Vibrational spectra and structures of zinc carboxylates II. Anhydrous zinc acetate and zinc stearate“, *Spectrochimica Acta A* 54 (1998 a) 1811–1818

Ishioka T, Shibata Y, Takahashi M, Kanesaka I, Kitagawa Y, Nakamura K, „Vibrational spectra and structures of zinc carboxylates I. Zinc acetate dihydrate“, *Spectrochimica Acta A* 54 (1998 b) 1827–1836

Islam Md N, Kumar S, „Influence of crystallite size distribution on the micro-Raman analysis of porous Si“, *Applied Physics Letters* 78 (2001) 715–717

Jagannatha Reddy A, Kokila M K, Nagabhushana H, Rao J L, Shivakumara C, Nagabhushana B M, Chakradhar R P S, „Combustion synthesis, characterization and Raman studies of ZnO nanopowders“, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 81 (2011) 53–58

Jia B, Gao L, „Growth of Well-Defined Cubic Hematite Single Crystals: Oriented Aggregation and Ostwald Ripening“, *Crystal Growth and Design* 8 (2008) 1372–1376

Jiang H, Hu J, Gu F, Li C, „Large-Scaled, Uniform, Monodispersed ZnO Colloidal Microspheres“, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 12138–12141

Jose-Yacamán M, Rendon L, Arenas J, Puche M C S, „Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material“, *Science* 273 (1996) 223–225

Kandare E, Hossenlopp J M, „Hydroxy Double Salt Anion Exchange Kinetics: Effects of Precursor Structure and Anion Size“, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 8469–8475

Klein L C, Garvey G J, „Kinetics of the Sol-Gel Transition”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 38 (1980) 45

Kubo R, „Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I.”, *Journal of the Physical Society of Japan* 17 (1962) 975–986

Kuo C L, Kuo T J, Huang M, „Hydrothermal Synthesis of ZnO Microspheres and Hexagonal Microrods with Sheetlike and Platelike Nanostructures”, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 20115–20121

Lee E J H, Ribeiro C, Longo E, Leite E R, „Oriented Attachment: An Effective Mechanism in the Formation of Anisotropic Nanocrystals”, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 20842–20846

Lee J, Eastal A J, Palm U, Bhattacharya D, „Evolution of ZnO nanoparticles in sol–gel synthesis”, *Current Applied Physics* 9 (2009) 792–796

Lee Y C, Hu S Y, Water W, Huang Y S, Yang M D, Shen J L, Tiong K K, Huang C C, „Improved optical and structural properties of ZnO thin films by rapid thermal annealing”, *Solid State Communications* 143 (2007) 250–254

Lehn J, „Toward self–organization and complex matter”, *Science* 295 (2002) 2400–2403

Li F, Ding Y, Gao P, Xin X, Wang Y L, „Single-Crystal Hexagonal Disks and Rings of ZnO: Low-Temperature, Large-Scale Synthesis and Growth Mechanism”, *Angewandte Chemie (International Edition)* 43 (2004) 5238–5242

Li W J, Shi E W, Zheng Y Q, Yin Z W, „Hydrothermal preparation of nanometer ZnO powders”, *Journal of Materials Science Letters* 20 (2001) 1381–1383

Li W J, Shi E W, Zhong W Z, Jin Z W „Growth mechanism and growth habit of oxide crystals”, *Journal of Crystal Growth* 203 (1999) 186–196

Li Z, Geßner A, Richters J P, Kalden J, Voss T, Kübel C, Taubert A, „Hollow Zinc Oxide Mesocrystals from an Ionic Liquid Precursor (ILP)”, *Advanced Materials* 20 (2008) 1279–1285

Lin K F, Cheng H M, Hsu H C, Hsieh W F, „Band gap engineering and spatial confinement of optical phonon in ZnO”, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 263117

Lu C -H, Yeh C -H, „Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder”, *Ceramics International* 26 (2000) 351–357

Luković Golić D, Branković G, Počuča Nešić M, Vojisavljević K, Rečnik A, Daneu N, Bernik S, Šćepanović M, Poleti D, Branković Z, „Structural characterization of self-assembled ZnO nanoparticles obtained by the sol-gel method from $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”, *Nanotechnology* 22 (2011) 395603

- Luković Golić D, Branković Z, Daneu N, Bernik S, Branković G, „Solvothermal syntheses of nano- and micro-sized ZnO powders with a controllable morphology”, *Journal of Sol-gel Science and Technology* 63 (2012) 116–125
- Meldrum F C, Cölfen H, „Controlling Mineral Morphologies and Structures in Biological and Synthetic Systems“, *Chemical Reviews* 108 (2008) 4332– 4432
- Meulenkamp E, „Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles“, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 5566–5572
- Miller P H, Jr. in *Proc. Intern. Conf. on Semiconducting Materials Reading* (1950) (Ed.: H.K. Henisch), Butterworths, London (1951) p.172
- Morioka H, Tagaya H, Kadokawa J I, Chiba K, „Studies on layered basic zinc acetate“, *Journal of Materials Science Letters* 18 (1999 a) 995–998
- Morioka H, Tagaya H, Karasu M, Kadokawa J, Chiba K, „Effects of Zinc on the New Preparation Method of Hydroxy Double Salts“, *Inorganic Chemistry* 38 (1999 b) 4211–4216
- Niederberger M, Cölfen H, „Oriented Attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 3271–3287
- Oskam G, Hu Z, Penn R L, Pesika N, Searson P C, „Coarsening of metal oxide nanoparticles”, *Physical Review E* 668 (2002) 011403
- Pacholski C, Kornowski A, Weller H, „Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods”, *Angewandte Chemie (International Edition)* 41 (2002) 1188–1191
- Patnaik P, „Dean's Analytical Chemistry Handbook” 2nd ed. McGraw-Hill (2004)
- Peng Y, Xu A W, Deng B, Antonietti M and Cölfen H, „Polymer-Controlled Crystallization of Zinc Oxide Hexagonal Nanorings and Discs”, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 2988–2993
- Penn R L, „Kinetics of Oriented Aggregation”, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 12707–12712
- Polleux J, Pinna N, Antonietti M, Niederberger M, „Ligand-Directed Assembly of Preformed Titania Nanocrystals into Highly Anisotropic Nanostructures”, *Advanced Materials* 16 (2004) 436–439
- Poul L, Jouini N, Fievet F, „Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal = Zinc, Cobalt and Nickel: Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study“, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 3123–3132

- Prasad K, Jha A K, „ZnO Nanoparticles: Synthesis and Adsorption Study”, *Natural Science* 1 (2009) 129–135
- Rajalakshmi M, Arora A K, Bendre B S, Mahamuni S, „Optical phonon confinement in zinc oxide nanoparticles“, *Journal of Applied Physics* 87 (2000) 2445–2448
- Richter H, Wang Z P, Ley L, „The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon”, *Solid State Communications* 39 (1981) 625–629
- Santilli C V, Pulcinelli S H, Tokumoto M S, Brios V, „*In situ* UV-vis and EXAFS studies of ZnO quantum-sized nanocrystals and Zn-HDS formations from sol-gel route“, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 3691–3695
- Šćepanović M, Grujić Brojčin M, Vojisavljević K, Bernik S, Srećković T, „Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders“, *Journal of Raman Spectroscopy* 41 (2010) 914–921
- Šćepanović M, Grujić Brojčin M, Vojisavljević K, Srećković T, „Defect induced variation in vibrational and optoelectronic properties of nanocrystalline ZnO powders“, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 034313
- Singh L K, Mohan H, „Electroluminescence in ZnO-CdO alloy system”, *Indian Journal of Pure and Applied Physics* 13 (1975) 486–488
- Song R Q, Cölfen H, „Mesocrystals – Ordered Nanoparticle Superstructures”, *Advanced Materials* 22 (2010) 1301–1330
- Spanhel L, „Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey“, *Journal of Sol-gel Science and Technology* 39 (2006) 7–24
- Spanhel L, Anderson M, „Semiconductor Clusters in the Sol–Gel Process: Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids”, *Journal of the American Chemical Society* 113 (1991) 2826–2833
- Spanier J E, Robinson R D, Yhang F, Chan S W, Herman I P, „Size dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering“, *Physical Review B* 64 (2001) 245407
- Stahlin W, Oswald H R, „The Crystal Structure of Zinc Hydroxide Nitrate, Zn₅(OH)₈(NO₃)₂×2H₂O“, *Acta Crystallographica B* 26 (1970) 860–863
- Suchanek W L, „Systematic study of hydrothermal crystallization of zinc oxide (ZnO) nano-sized powders with superior UV attenuation”, *Journal of Crystal Growth* 312 (2009) 100–108
- Sun Y, Fox N A, Fuge G M, Ashfold N R, „Toward a Single ZnO Nanowire Homojunction”, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 21338–21341

Tang H, Chang J C, Shan Y, Lee S T, „Surfactant-Assisted Alignment of ZnO Nanocrystals to Superstructures”, *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 4016–4021

Tang Z, Kotov N A, Giersig M, „Spontaneous Organization of Single CdTe Nanoparticles into Luminescent Nanowires”, *Science* 297 (2002) 237–240

Taniguchi N, „On the basic concept of nanotechnology”, *Proceedings of International Conference on Precision Engineering*, Tokyo, Part II (Tokyo: Japan Society of Precision Engineering, 1974) pp. 18–23

Taubert A, Kübel C, Martin D C, „Polymer-Induced Microstructure Variation in Zinc Oxide Crystals Precipitated from Aqueous Solution“, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 2660–2666

Tian Z R, Voigt J A, Liu J, McKenzie B, McDermott M J, Rodriguez M A, Konishi H, Xu H, „Complex and oriented ZnO nanostructures“, *Nature Materials* 2 (2003) 821–826

Tokumoto M, Pulcinelli S, Santilli C and Brios V, „Catalysis and Temperature Dependence on the Formation of ZnO Nanoparticles and of Zinc Acetate derivatives Prepared by the Sol–Gel Route”, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 568–574

Tong Y, Liu Y, Shao C, Liu Y, Xu C, Zhang J, Lu Y, Shen D, Fan X, „Growth and Optical Properties of Faceted Hexagonal ZnO Nanotubes“, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 14714–14718

Tonto P, Mekasuwandumrong O, Phatanasri S, Pavarajarn V, Praserttham P, „Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols”, *Ceramics International* 34 (2008) 57–62

Tseng Y H, Lin H Y, Liu M H, Chen Y F, Mou C Y „Biomimetic Synthesis of Nacrelike Faceted Mesocrystals of ZnO–Gelatin Composite”, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 18053–18061

Tsuzuki T, McCormick P G, „Mechanochemical synthesis of nanoparticles“, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 5143–5146

Vayssieres L, Graetzel M, „Highly Ordered SnO₂ Nanorod Arrays from Controlled Aqueous Growth” *Angewandte Chemie (International Edition)* 43 (2004) 3666–3670

Vayssieres L, Keis K, Hagfeldt A, Lindquist S E, „Three-Dimensional Array of Highly Oriented Crystalline ZnO Microtubes“, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 4395–4398

Vojisavljević K, „Modifikacije strukture i svojstava cink-oksida indukovana mehaničkom aktivacijom”, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2010

- Wahab R, Ansari S G, Kim Y S, Song M, Shin H S, „The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures”, *Applied Surface Science* 255 (2009) 4891–4896
- Wang B G, Shi E W, Zhong W Z, „Understanding and Controlling the Morphology of ZnO Crystallites under Hydrothermal Conditions”, *Crystal Research and Technology* 32 (1997) 659–667
- Wang J B, Zhong H M, Li Z F, Lu W, „Raman study for E_2 phonon of ZnO in $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanoparticles”, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 086105.
- Wang J, Zhang S, You J, Yan H, Li Z, Jing X, Zhang M, „ZnO nanostructured microspheres and grown structures by thermal treatment”, *Bulletin of Materials Science* 31 (2008) 597–601
- Wang Q, Pan D, Jiang S, Ji X, An L, Jiang B, „A solvothermal route to size- and shape-controlled CdSe and CdTe nanocrystals”, *Journal of Crystal Growth* 286 (2006) 83–90
- Wen B, Huang Y, Boland J J, „Controllable Growth of ZnO Nanostructures by a Simple Solvothermal Process”, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 106–111
- Whitesides G, Boncheva M, „Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 99 (2002) 4769–4774
- Whitesides G M, Grzybowski B, „Self-assembly at all scales”, *Science* 295 (2002) 2418–2421
- Wu J, Chen S, Gao S, „In situ calorimetric investigation of ZnO transformation from flower-like nanostructures to microrod”, *Materials Chemistry and Physics* 122 (2010) 301–304
- Wu L, Wu Y, Lü Y, „Self-assembly of small ZnO nanoparticles toward flake-like single crystals”, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 128–133
- Wu Y L, Tok A I Y, Boey F Y C, Zeng X T, Zhang X H, „Surface modification of ZnO nanocrystals”, *Applied Surface Science* 253 (2007) 5473–5479
- Xu L, Hu Z-L, Pelligra C, Chen C-H, Jin L, Huang H, Sithambaram S, Aindow M, Joesten R, Suib S L, „ZnO with Different Morphologies Synthesized by Solvothermal Methods for Enhanced Photocatalytic Activity”, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 2875–2885
- Yan Z, Zhu K, Chen W, „Fabrication and sintering of mesocrystalline ZnO discs”, *Materials Letters* 63 (2009) 486–488
- Yang R D, Tripathy S, Li Y, Sue H J, „Photoluminescence and micro-Raman scattering in ZnO nanoparticles: The influence of acetate adsorption”, *Chemical Physics Letters* 411 (2005) 150–154

Yao K X, Sinclair R, Zeng H C, „Symmetric Linear Assembly of Hourglass-like ZnO Nanostructures“, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 2032–2039

Yao K X, Zeng H C, „ZnO/PVP Nanocomposite Spheres with Two Hemispheres“, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 13301–13308

Yuwono V M, Burrows N D, Soltis J A, Penn R L „Oriented Aggregation: Formation and Transformation of Mesocrystal Intermediates Revealed“, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 2163–2165

Zhang H, Yang D, Ji Y, Ma X, Xu J, Que D „Low Temperature Synthesis of Flowerlike ZnO Nanostructures by Cetyltrimethylammonium Bromide-Assisted Hydrothermal Process“, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004 a) 3955–3958

Zhang H, Yang D, Ma X, Ji Y, Xu J, Que D, „Synthesis of flower-like ZnO nanostructures by an organic-free hydrothermal process“, *Nanotechnology* 15 (2004 b) 622–626

Zhang X L, Kim Y H, Kang Y S, „Low-temperature synthesis and shape control of ZnO nanorods“, *Current Applied Physics* 6 (2006) 796–800

Zhang Z, Mu J, „Hydrothermal synthesis of ZnO nanobundles controlled by PEO-PPO-PEO block copolymers“ *Journal of Colloid and Interface Science* 307 (2007) 79–82

Zhou X, Xie Z X, Jiang Z Y, Kuang Q, Zhang S H, Xu T, Huang R B, Zheng L S, „Formation of ZnO hexagonal micro-pyramids: a successful control of the exposed polar surfaces with the assistance of an ionic liquid“ *Chemical Communications* 2005, 5572–5574

Zu K, Zhao J, Zhao X, Ding X, Zhu Y, Wang Z, „Self-assembly and oriented organization of shape-controlled nanocrystalline TiO₂“, *Materials Letters* 59 (2005) 2676–2679

BIOGRAFIJA AUTORA

Danijela Luković Golić rođena je 27.12.1972. godine u Beogradu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju prirodno-matematičkog smera. Školske 1991/92 upisala je Fizički fakultet, Univerziteta u Beogradu, smer Teorijska i eksperimentalna fizika, gde je 1999. godine diplomirala sa prosečnom ocenom 8,96. Magistrirala je 2005. godine, na istom fakultetu, sa temom "*Uticaj dopiranja niklom na optička, transportna i neka toplotna svojstva olovo-telurida*". Izabrana je u zvanje istraživača-saradnika u Centru za multidisciplinarne studije BU 2005. godine. Od 2000. do 2002. godine bila je stipendista Ministarstva za nauku, tehnologije i razvoj Republike Srbije pri Institutu za nuklearne nauke "Vinča". U periodu 2002 – 2008 bila je zaposlena u Institutu tehničkih nauka SANU, a od 2008. godine radi u Institutu za multidisciplinarna istraživanja, na Odseku za materijale.

Njen dosadašnji naučno-istraživački rad odnosio se na oblasti fizike čvrstog stanja i nauke o materijalima, a pre svega na sintezu i karakterizaciju poluprovodnih materijala. Uže oblasti sadašnjeg istraživanja su: razvoj hemijskih metoda za dobijanje nano i mikroprahova cink-oksida, ispitivanje uticaja uslova sinteze na mikrostrukturna i optička svojstva materijala, optimiziranje uslova sinteze sol-gel i solvothermalnim postupkom u cilju dobijanja prahova cink-oksida sa najboljim mikrostrukturnim svojstvima. Takođe, bavi se proučavanjem varistora na bazi nanoprahova cink-oksida.

Autor je 28 radova objavljenih u međunarodnim časopisima i značajnog broja radova prezentovanih na međunarodnim i domaćim konferencijama. Od toga, dva rada objavljena u vodećim međunarodnim časopisima odnose se na problematiku izloženu u doktorskoj disertaciji:

1. **Luković Golić D.**, Branković G., Počuča-Nešić M., Vojisavljević K., Rečnik A., Daneu N., Bernik S., Sćepanović M., Poleti D., Branković Z. (2011) „Structural characterization of self-assembled ZnO nanoparticles obtained by the sol-gel method from $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “ *Nanotechnology* 22: 395603 (9pp).
2. **Luković Golić D.**, Branković Z., Daneu N., Bernik S., Branković G. (2012) „Solvothermal syntheses of nano- and micro-sized ZnO powders with a controllable morphology“ *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 63: 116-125.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Данијела Т. Луковић Голић

број индекса _____

Изјављујем

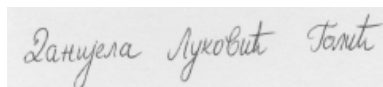
да је докторска дисертација под насловом

Солвотермална синтеза цинк-оксида са контролисаном величином честица на
нано и микро скали

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

Потпис докторанда

У Београду, 07.02.2013.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Данијела Т. Луковић Голић

Број индекса:

Студијски програм: наноструктурни материјали

Наслов рада: **Солвотермална синтеза цинк-оксида са контролисаном
величином честица на нано и микро скали**

Ментори: др Зорица Бранковић и проф. др Дејан Полети

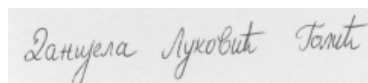
Потписани/а: Данијела Т. Луковић Голић

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

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

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

Потпис докторанда



У Београду, 07.02.2013.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Солвотермална синтеза цинк-оксида са контролисаном величином честица на нано и микро скали

која је моје ауторско дело.

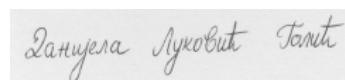
Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

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

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

Потпис докторанда



У Београду, 07.02.2013.

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.