

# Ultrazvučna sinteza anorganskih oksida

---

Rukavina, Domagoj

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:940080>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

PRIJEDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Domagoj Rukavina

**ULTRAZVUČNA SINTEZA ANORGANSKIH OKSIDA**

**ZAVRŠNI RAD**

Mentorica: izv. prof. dr. sc. Elvira Kovač–Andrić

Neposredna voditeljica: dr. sc. Jelena Kojčinović

Osijek, 2023.

## SAŽETAK

Posljednjih nekoliko desetljeća povećala se zainteresiranost istraživanja u području sinteze i primjene nanočestica. Razlog tomu je mala veličina čestica i njihova velika reaktivnost zbog velike specifične površine. Ultrazvučna sinteza je jedna od načina sinteze nanočestica pri čemu se koriste ultrazvučni valovi te se procesom kavitacije stvaraju visoka temperatura i tlak. U ovom radu opisana je i korištena ultrazvučna sinteza anorganskih oksida iz smjese vodenih otopina L-histidina, niklovog(II) nitrata heksahidrata i natrijevog hidroksida. U literaturnom dijelu opisani su pojmovi zvuka, ultrazvuka, kavitacije i optičkog energijskog procijepa. Metode koje su korištene za analizu spojeva dobivenih ovom sintezom su UV/VIS i infracrvena (IR) spektroskopija te termogravimetrijska analiza (TGA). U eksperimentalnom dijelu prikazan je postupak ultrazvučne sinteze i analiza rezultata. Utvrđeno je nastajanje NiO i Ni(OH)<sub>2</sub>. Taucovom metodom izračunata je energija indirektnog i direktnog optičkog energijskog procijepa koji ukazuje da je nastali anorganski oksid poluvodič.

**Ključne riječi:** ultrazvuk, ultrazvučna sinteza, kavitacija, nanočestice, L-histidin, niklov(II) nitrat heksahidrat

## ABSTRACT

In the last few decades, the interest in research in the area of nanoparticle synthesis and application has increased. The reason for this is the small size of the particles and their high reactivity due to their large surface area. Ultrasonic synthesis is one of the ways of nanoparticle synthesis, where ultrasonic waves are used, and high temperature and pressure are created through the cavitation process. In this paper, the ultrasonic synthesis of inorganic oxides was described and used from a mixture of aqueous solutions of L-histidine, nickel(II) nitrate hexahydrate, and sodium hydroxide. The literature section describes the concepts of sound, ultrasound, cavitation and optical band gap. The methods used to analyze the compounds obtained from the synthesis are UV/VIS and infrared (IR) spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). In the experimental part, the ultrasonic synthesis procedure and the analysis of the results are presented. The formation of NiO and Ni(OH)<sub>2</sub> was determined. Using the Tauc method, the values of indirect and direct band gaps were calculated, indicating that the formed inorganic oxide is a semiconductor.

**Keywords:** ultrasound, ultrasonic synthesis, cavitation, nanoparticles, L-histidine, nickel(II) nitrate hexahydrate

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. LITERATURNI DIO .....	2
2.1. Nanokemija .....	2
2.2. Zvuk .....	3
2.3. Ultrazvuk.....	5
2.4. Ultrazvučna sinteza – sonokemija.....	8
2.5. Optički energijski procijep.....	9
3. EKSPERIMENTALNE METODE ANALIZE.....	12
3.1. UV/VIS spektroskopija .....	12
3.2. IR spektroskopija.....	14
3.3. Termogravimetrijska analiza.....	17
4. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
4.1. Kemikalije i pribor .....	19
4.2. Priprema otopina .....	20
4.3. Sinteza .....	21
5. ANALIZA UZORAKA.....	24
5.1. UV/VIS spektroskopija .....	24
5.2. IR spektroskopija.....	24
5.3. Termogravimetrijska analiza.....	25
6. REZULTATI I RASPRAVA .....	27
6.1. UV/VIS spektroskopija .....	27
6.2. IR spektroskopija.....	28
6.3. Termogravimetrijska analiza.....	29
6.4. Optički energijski procijep.....	30
7. ZAKLJUČAK .....	32
8. LITERATURA.....	33

## 1. UVOD

U današnje vrijeme sve češće se u industriji i tehnologiji koriste nanomaterijali zbog svoje male veličine i prednosti nad većim česticama [1]. Ultrazvučna sinteza se temelji na upotrebi ultrazvučnih valova pri čemu dolazi do kavitacije. Kavitacijom dolazi do stvaranja mjehurića pri negativnom tlaku te njihovom kolapsu i imploziji što uzrokuje veliku toplinu i povećanje tlaka, te samim tim dolazi do povećanja reaktivnosti i ubrzava se reakcija. Kavitacija se odvija na nano razini pa tako i nastaju i vrlo male čestice produkta [1]. Cilj ovog završnog rada je ultrazvučnom sintezom iz smjese otopina L-histidina, niklovog(II) nitrata heksahidrata i natrijevog hidroksida, u omjeru 1:1:1, dobiti produkt anorganskog oksida. U literaturnom dijelu opisan je kratki uvod u nanokemiju, što su to zvuk i ultrazvuk te iz čega nastaje. U poglavlju ultrazvučne sinteze objašnjeno je kako dolazi do reakcije i što je to kavitacija. U nastavku je dano objašnjenje Taucove metode računanja optičkog energijskog procijepa i eksperimentalnih metode korištene za analizu, a to su UV/VIS i IR spektroskopija te termogravimetrijska analiza. U eksperimentalnom dijelu rada opisan je postupak sinteze, priprema otopina i pribor koji se koristi, analizirani su sintetizirani uzorci te su rezultati prikazani grafički i opisani.

## 2. LITERATURNI DIO

### 2.1. Nanokemija

Nanokemija je relativno nova grana kemije koja proizlazi iz nanoznanosti. Ona proučava kemijsku primjenu nanomaterijala. U svijetu znanosti, pojam nanotehnologije, 1974. godine uvodi Norio Taniguchi, japanski istraživač i profesor sa Sveučilišta u Tokiju, kako bi točno opisao veličinu i dimezije čestica [1]. Njegovim stopama je nastavio Eric Drexler koji se smatra „utemeljiteljem nanotehnologije“. Eric Drexler je 1986. godine objavio knjigu „*Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*“ u kojoj široj javnosti opisuje uporabu strojeva na razini molekula [2]. Napretkom i porastom istraživanja nanomaterijala, došlo je do porasta zainteresiranosti znanstvenika da istražuju u području nanokemije [3]. Nanokemija je stvorena prema ideji Geoffreyja Ozina kako bi se objasnila veza između nanomaterijala i anorganskih spojeva, a opisao ju je kao [4]:

*“the utilization of synthetic chemistry to make nanoscale building blocks of different size and shape, composition and surface structure, charge and functionality”.*

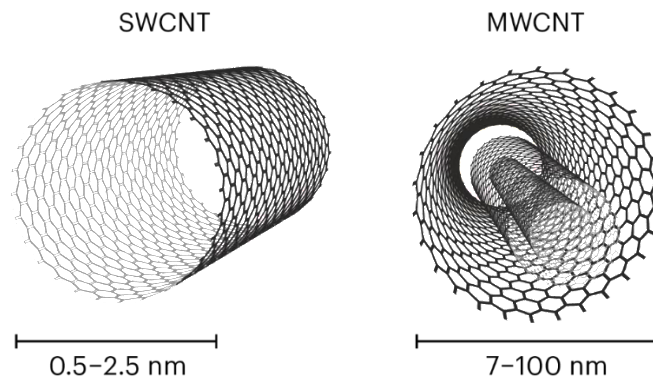
*“upotreba sintetičke kemije za izradu građevnih blokova nanorazmjera različitih veličina oblika, sastava i površinskih struktura, naboja i funkcionalnosti”.*

Dobitnik Nobelove nagrade i američki fizičar, dr. Richard Phillips Feynman, svojom poznatom rečenicom: „*there's plenty of room at the bottom*“, ukazao je kako je znanost na razini nano veličine nedovoljno proučena. Time je potaknuo mnoge znanstvenike i istraživače da istraže ovo područje [5].

Nanokemija je nova znanost koja se koristi alatima, tehnologijom i metodama za stvaranje novih kemijskih oblika. Cilj nanokemije je upotreba sintetičke kemije za stvaranje građevnih cjelina točno određenog sastava, oblika, veličine i površinske strukture [7]. Zaključno s tim može se reći da je svrha nanokemije „činiti puno više s puno manje“ i da je ključna za održivi razvoj gospodarstva i društva [4].

Nanočestice imaju veliku prednost ispred većih čestica, a razlog tomu je vrlo visoki omjer između površine i volumena. Taj omjer im daje sposobnost visoke kemijske reaktivnosti i korištenje manje količine katalizatora pa su katalizatori temeljeni na nanočesticama učinkovitiji. Za primjer se može uzeti razlika u reaktivnosti između srebrne folije i nanočestica srebra u reakciji s razrijeđenom klorovodičnom kiselinom. Srebrna folija neće

reagirati s kiselinom dok će nanočestice jako brzo reagirati zbog svoje velike specifične površine. Nanokemija je široko rasprostranjena i ima visoku primjenu u mnogo različitih područja. U medicini se nanočestice koriste za određenu i kontroliranu isporuku lijekova te se istražuju kako bi se mogle lakše apsorbirati putem kože direktno u stanice [6]. U kozmetici i farmaciji se koriste u sprejevima i kremama za sunčanje gdje velika površina nanočestica može apsorbirati velike količine štetnog ultraljubičastog zračenja [3]. U tehnologiji imaju vrlo važnu primjenu zbog svoje veličine, pa se nanomaterijali koji su vodiči koriste u svrhe proizvodnje mikročipova. Nanocijevi su u području nanomaterijala najistraživanije. Zbog svoje male veličine i osobina poput čvrstoće i vodljivosti, znanstvenicima su od velike koristi [6]. Ugljične nanocijevi su šuplje strukture koje su nastale od grafenskih ravnina koje su smotane u cilindar. Postoje dvije vrste ugljičnih nanocijevi, jednoslojne ili SWCNT (*eng. single-walled carbon nanotubes*) i višeslojne ili MWCNT (*eng. multi-walled carbon nanotubes*) (slika 1.). One imaju dobra adsorpcijska svojstva budući da su šuplje strukture te mogu u sebe pohraniti ili skladištiti različite plinove poput vodika. Iznimno su čvrste i male te su u usporedbi s čelikom čak 50 do 100 puta čvršće i imaju šest puta manju gustoću. Za razliku od bakra koji ima jako dobru električnu vodljivost, nanocijevi su tisuću puta bolji vodiči električne struje te također izvrsno provode toplinu [7].



Slika 1. Shematski prikaz jednoslojnih i višeslojnih ugljičnih nanocijevi [8].

## 2.2. Zvuk

Na pitanje što je to točno zvuk, može se dobiti puno različitih odgovora koji opisuju tu pojavu, a najčešći odgovor je sve što ljudsko uho može čuti. Taj opis za zvuk bi bio samo



djelomično točan jer postoje zvukovi koje mogu čuti samo životinje. Za primjer može se uzeti čovjeka koji puše u zviždaljku za pse, ljudsko uho neće moći čuti taj zvuk dok pseće uho hoće.

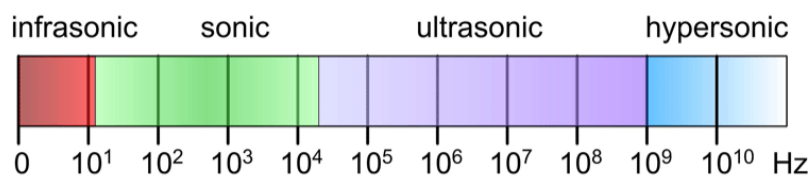
Zvuk je mehanički val čija se obilježja mogu opisati valnim vrijednostima, a to su frekvencija i valna duljina [9]. Leksikografski zavod Miroslav Krleža definira frekvenciju kao „fizička veličina koja iskazuje broj ponavljanja neke periodične pojave u jedinici vremena“ dok se valna duljina definira kao „najkraća udaljenost između dviju točaka u optičkome sredstvu ili mediju koje titraju u istoj fazi kad se kroz optičko sredstvo ili medij širi val“ [10]. Frekvencija se prikazuje jednadžbom 1 gdje  $f$  predstavlja frekvenciju, a  $T$  period, dok je njezina mjerna jedinica herc ( $\text{Hz}=\text{s}^{-1}$ ). Jednadžba 2 pokazuje formulu za računanje valne duljine u kojoj se može vidjeti da su frekvencija i valna duljina obrnuto proporcionalne. Valna duljina se označava grčkim slovom lambda ( $\lambda$ ) dok  $v$  označava brzinu širenja vala, a mjerna jedinica je metar (m) [11].

$$f = \frac{1}{T} \text{ (Hz)} \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{v}{f} \text{ (m)} \quad (2)$$

Područje frekvencije zvučnog vala koji se nalazi između 0,001 kHz sve do 20 Hz zove se infrazvuk. Čujni zvuk ili zvuk koje ljudsko uho može percipirati nalazi se u području frekvencije između 20 Hz pa sve do 20 kHz. Ultrazvuk se nalazi u području frekvencija između 20 kHz i 500 MHz, a područje frekvencije iznad ultrazvuka naziva se hiperzvuk [12].

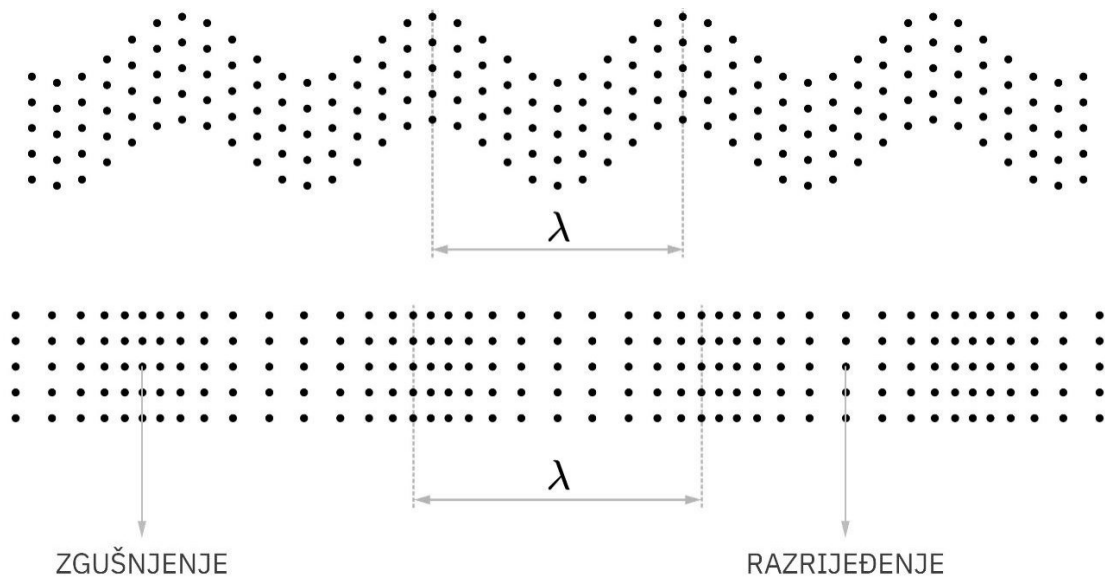
Na slici 2. može se jasnije vidjeti zvučni spektar i područja frekvencija u kojima se nalaze infrazvuk, čujni zvuk, ultrazvuk i hiperzvuk.



Slika 2. Zvučni spektar prikazan u hercima (Hz) [11].

Kako je već spomenuto da je zvuk mehanički val, važno je napomenuti da on djeluje tako što periodičnim titranjem mijenja tlak medija kroz koji prolazi te djeluje na čestice koje se

nalaze u tom mediju. Zvuk se širi tako što se prenose energija i impuls, ali ne dolazi do prijenosa mase. Mehanički val se ne može širiti kroz vakuum pa ovisno o vrsti medija kroz koji val prolazi i širi se, dijeli se na longitudinalni val i transverzalni val. Uglavnom se zvuk širi u obliku longitudinalnih valova. Prolaskom kroz fluidni medij, što su plinovi i tekućine, širi se u obliku longitudinalnih valova. Širenje longitudinalnih i transverzalnih valova dolazi kod prolaska vala kroz čvrsti medij [13]. Razlika između longitudinalnih i transverzalnih valova je u kojemu smjeru čestice titraju tijekom širenja vala. Kod longitudinalnih valova čestice će titrati paralelno ili u smjeru širenja vala, a okomito na smjer širenja vala kod transverzalnih valova [14]. Na gornjem prikazu iz slike 3. se nalazi primjer širenja transverzalnog vala koji je karakterističan po svojim „dolovima“ i „brjegovima“. Donji prikaz pokazuje primjer longitudinalnog vala koji se sastoji od „zgušnjavanja“ i „razrjeđenja“ za koje je odgovoran tlak medija.



Slika 3. Transverzalni (gore) i longitudinalni (dolje) [15] valovi.

Kada je tlak medija kroz koji prolazi val viši od normalnog onda će doći do „zgušnjavanja“, a kad je manji onda će doći do „razrjeđenja“. Također se može primijetiti kako se „zgušnjavanja“ i „razrjeđenja“ podudaraju s „dolovima“ i „brjegovima“ na transverzalnom valu [14].

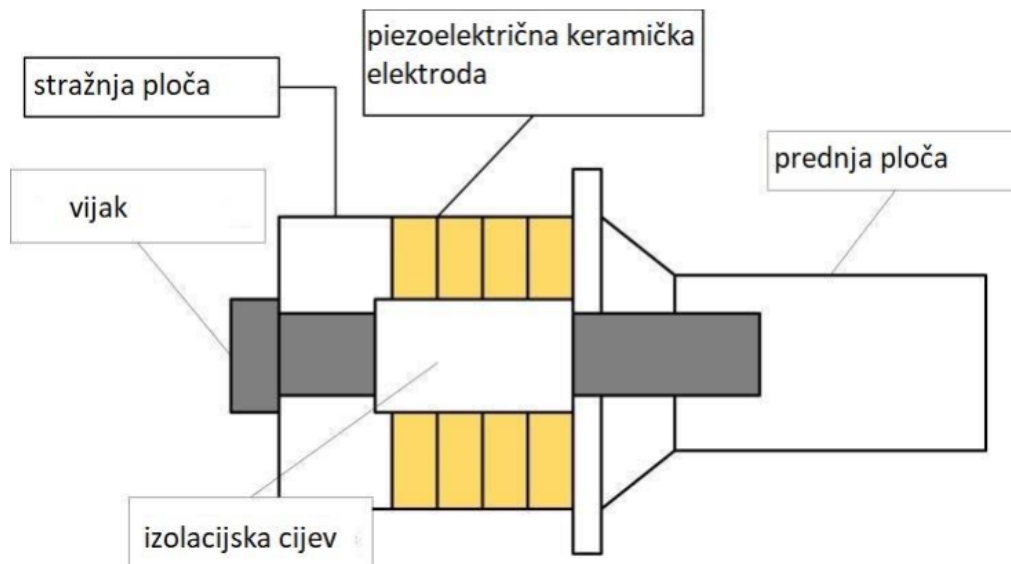
### 2.3. Ultrazvuk

Kao što je već navedeno, ultrazvuk je longitudinalni val koji se nalazi u području frekvencija između 20 kHz i 500 MHz. Ovisno o njegovoj frekvenciji u kojoj djeluje, koristi se u

različitim područjima. Djelovanjem frekvencije veće ili jednake jednome megahercu (MHz), ultrazvuk neće uspjeti ostvariti interakciju s medijem jer tada ima slab intenzitet. Ultrazvuk slabog intenziteta koristi se u industriji, vojsci ili u medicini za dijagnostiku. Ultrazvuk koji ima manju frekvenciju ujedno ima i veliki intenzitet zbog kojeg se još i naziva „*power ultrasound*“ ili ultrazvuk visoke energije. Kod njega dolazi do interakcija s medijem što uzrokuje mehaničke i kemijske posljedice, a koristi se u svrhe zavarivanja, čišćenja i sonokemije [12].

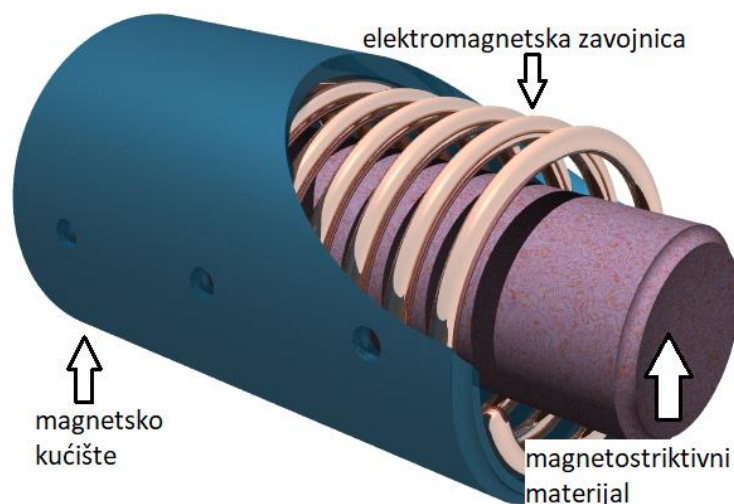
Za nastanak ultrazvuka, proizvode se vibracije koje se sastoje od visokih energija. U tu svrhu koriste se pretvornici koji su ujedno i izvor ultrazvuka, jer oni jedan oblik energije pretvaraju u drugi, što je u ovom slučaju pretvorba energije u visokoenergijsko vibriranje. Postoje različite vrste pretvornika, a to su tekućinski, plinski i elektromehanički. U današnje vrijeme najčešće se koriste elektromehanički pretvornici čiji izvori mogu biti zasnovani na magnetostriksijskom ili na piezoelektričnom efektu [12].

Piezoelektrični efekt prvi su otkrili francuski fizičari i braća Jacques i Pierre Curie 1880. godine. Do efekta dolazi kada se na plohama nekih kristala tijekom mehaničkih naprezanja, kao što su stlačivanje ili rastezanje, pojavljuje električni naboj [16]. Inverzni piezoelektrični efekt je svojstvo nekih kristala da se skupljaju ili šire pod utjecajem električnog polja (Lippmannov efekt). Kako bi se iz efekta stvorio ultrazvuk, mora se postići jaka vibracija. Faktori koji su važni za intenzitet i frekvenciju ultrazvuka su naboj koji utječe taj kristal te njegova veličina i vrsta. Kao kristal u piezoelektričnom pretvorniku uglavnom se koristi kvarc, ali uz njega su još koriste barijev, cirkonijev i olovni titanat. Za dobivanje ultrazvuka potrebno je više od jednog kristala pa zbog toga postoje dvije vrste piezoelektričnih pretvornika, a to su 1–3 kompozitivni pretvornik i pretvornik u obliku „sendviča“ (slika 4.). Zbog velikog broja dijelova pretvornika i za smanjenje gubitaka, za jednokristalni pretvornik se analizira smjesa spojeva olova, cirkonija i niobija [12].



Slika 4. Shematski prikaz piezoelektričnog pretvornika u obliku „sendvič“ konstrukcije [17].

Magnetostrikijski pretvornici su kroz povijest već jako dobro poznati u industriji koja se bavi stvaranjem ultrazvuka te njegovom primjenom. Kao i svaki pretvornik, ima ulogu da jedan oblik energije pretvori u drugi, a u njegovom slučaju pretvara se energija koja se nalazi u magnetskom polju u mehaničku energiju [16]. Magnetostrikijski pretvornici (Slika 5.) rade na osnovi magnetostrikijskog efekta, koji govori da se tijekom djelovanja magnetskog polja na feromagnetični materijal smanjuje njegova veličina. Kao produkt ovog efekta nastaje ultrazvuk jer dolazi do visokoenergijskih vibracija. Materijali koji se koriste moraju imati magnetostrikijska svojstva, a najčešće se koriste legure i metali načinjeni od željeza, kroma, nikla i aluminija. Zbog velike količine i intenziteta ultrazvuka, ovaj pretvornik se koristi u industriji za ultrazvučno varenje. Najviša frekvencija koju pretvornik može postići za uspješan rad iznosi 100 kHz [12].



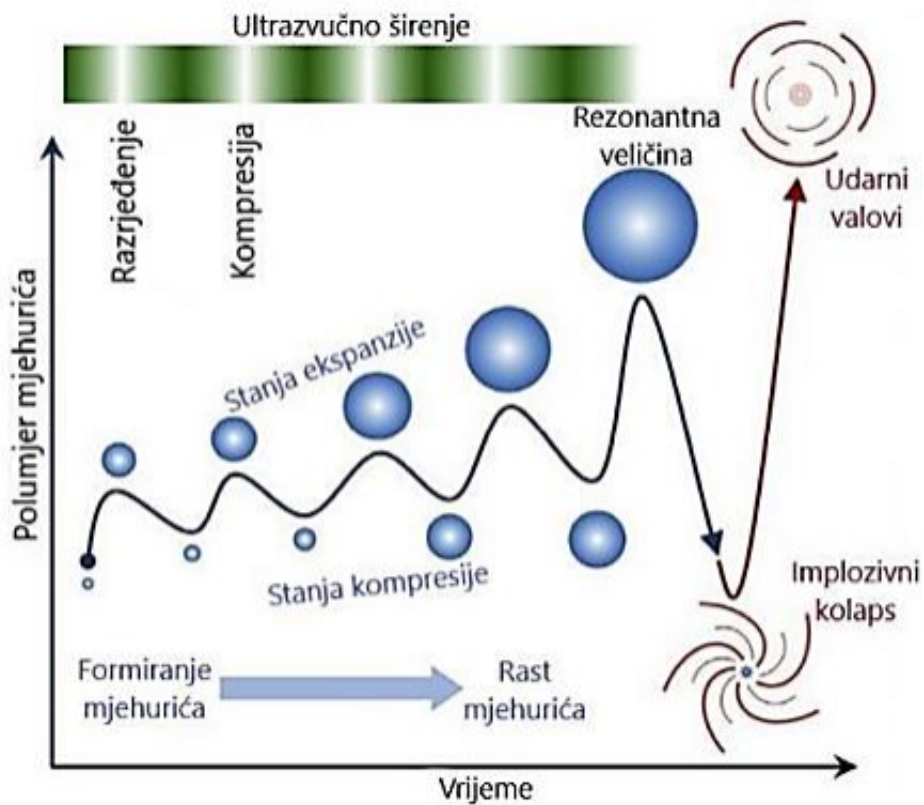
Slika 5. presjek magnetostruktivnog pretvornika [18].

#### 2.4. Ultrazvučna sinteza – sonokemija

Ultrazvučna sinteza, ili drugim imenom sonokemijska sinteza, temelji se na širenju longitudinalnih valova u frekvenzijskom rasponu od 20 do 100 kHz, koji prolaze kroz tekući medij te tijekom kojeg dolazi do promjene tlaka. Tlak koji je nastao djelovanjem ultrazvučnih valova postaje veći od atmosferskog pri čemu dolazi do nastanka posebne pojave koja se zove negativan tlak. Kao što je poznato da je tlak sila koja djeluje na neku površinu, tako negativan tlak djeluje na tvar s namjerom da uveća njegovu površinu. Nastankom negativnog tlaka pri prolasku ultrazvučnog vala kroz tekući medij, dolazi do nastanka mjehurića, jer plin ima sklonost napuštati prostor u kojemu se nalazi viši tlak (kompresija) te odlazi u područje nižeg tlaka (dekompresija). Ta pojava nastanka mjehurića naziva se i kavitacija. Kavitacija podsjeća na vrenje, ali je razlika u tome što nije termodinamičke prirode nego mehaničke. Još jedna velika razlika je u tome što stvoreni mjehurići tijekom procesa kavitacije pucaju, dok kod vrenja ostaju nepromijenjeni [19].

Do pucanja kavitacijskog mjehurića dolazi kada postigne maksimalnu veličinu pa slijedi njegov kolaps i implzija (Slika 6.). Pucanjem mjehurića dolazi do nastanka novog mjehurića i proces se ponavlja sve dok se ultrazvučni valovi šire kroz tekućinu i dolazi do dekompresije i kompresije. Vrijeme tog jednog procesa naziva se još akustični ciklus. Kada mjehurić postigne određenu veličinu i dogodi se implzija, doći će do ekspanzije udarnog vala kroz tekući medij, vrlo visokog zagrijavanja ( $T \sim 5000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) uz visoki tlak od približno 1000 atm te izuzetno veliku brzinu hlađenja koja približi 1010 K/s. Zanimljivo je što se ovo

zagrijavanje odvija na nano razini te kao takvo ne utječe na cjelokupnu temperaturu otopine koja ostaje nepromjenjiva. Tijekom pucanja mjehurića dolazi do povećanja reaktivnosti i ubrzavanja reakcije koja se događa između krutih i tekućinskih reaktanata. Smanjenjem reaktanata tijekom implozije povećava se njihova specifična površina što uzrokuje veću reaktivnost [12].

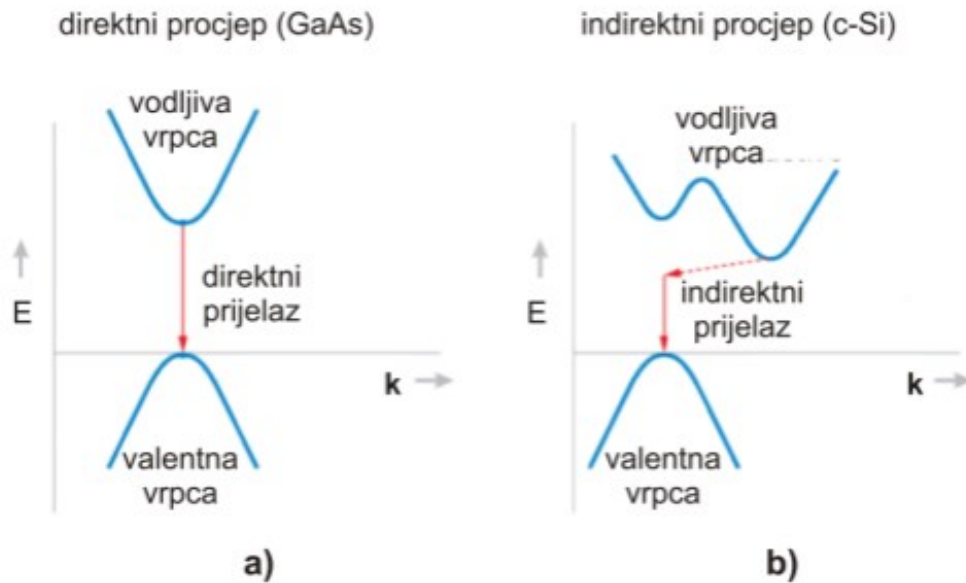


Slika 6. Shematski prikaz kavitacije [20].

## 2.5. Optički energijski procijep

Energijski procijep (*eng. band gap*) je područje granica između vodljive i valentne vrpce koja opisuje poluvodiče i izolatore. Kod vodiča elektroni vrlo lako mogu prelaziti iz valentne vrpce u vodljivu stoga je iznos njegova energijskog procijepa jednaka nuli za razliku od poluvodiča i izolatora. Spojevi čije se vrijednosti energijskog procijepa nalaze iznad 6 eV smatraju se izolatorima, dok se spojevi koji imaju vrijednost energijskog procijepa nižu od 6 eV, a višu od 0 eV smatraju poluvodičima [21]. Razlikuju se dvije vrste energijskog procijepa: indirektan i direktan. Na slici 7. jasno je vidljiva razlika između direktnog i

indirektnog prijelaza gdje valni vektor  $k$  predstavlja kristalni moment koji opisuje širinu vrpce [22].



Slika 7. Shematski prikaz direktnog (a) i indirektnog (b) energijskog procijepa [23].

Na a) dijelu slike vidi se direktan prijelaz jer se valentna vrpca i vodljiva vrpca sa svojim maksimumom i minimumom podudaraju te su njihovi vektori  $k$  identični. Na b) dijelu slike prikazan je indirektni prijelaz i jasno se vidi da su valentna i vodljiva vrpca različite širine te da se njihov minimum i maksimum ne preklapaju [22]. Kako bi se odredio optički energijski procijep, Tauc je zajedno sa svojim kolegama iz istraživanja predstavio jednadžbu. U jednadžbi 3 je prikazano kako optička apsorpcija ovisi o razlici između energije fotona i energijskog procijepa [24]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = (Bh\nu - E_g) \quad (3)$$

$\alpha$  – optički apsorpcijski koeficijent

$h$  – Planckova konstanta ( $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Js)

$\nu$  – frekvencija fotona

$E_g$  – energijski procijep

$B$  – konstanta proporcionalnosti

$n$  – priroda elektronskog prijelaza

Vrijednost  $n$  ovisi o kakvoj se prirodi elektronskog prijelaza radi. ukoliko je direktni dozvoljeni prijelaz,  $n$  će iznositi 0.5. Za direktni zabranjeni prijelaz iznositi će 1.5, dok će za indirektni dozvoljeni prijelaz iznositi 2, te za indirektni zabranjeni prijelaz vrijednost  $n$  bit će 3. U apsorpcijskim procesima uglavnom će prevladavati dozvoljeni energijski prijelazi. Za određivanje optičkog energijskog procijepa važno je odrediti optičku apsorbanciju. Optički apsorpcijski koeficijent  $\alpha$  dobije se iz apsorbancije ( $A$ ) kada se uvrsti u jednadžbu 4 [25]:

$$\alpha = 2,303 \cdot A \quad (4)$$

Iz svih poznatih podataka, vrijednost energijskog procijepa određuje se iz grafičkog prikaza gdje se  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  gleda kako funkcija energije ( $E = h\nu$ ). Ovisno o prirodi elektronskog prijelaza, može se izračunati energijski procijep za direktni ( $n = 0.5$ ) i indirektni ( $n = 2$ ) prijelaz. Iz grafičkog prikaza očita se vrijednost energetskog procijepa tako što se na spektru povuče tangenta na apsorpcijski rub, koji se u Taucovoj metodi naziva i Taucov segment [26].



### 3. EKSPERIMENTALNE METODE ANALIZE

#### 3.1. UV/VIS spektroskopija

Spektroskopija je dio znanosti koja istražuje vezu između elektromagnetskog zračenja i tvari na koje to zračenje djeluje. Upotrebljava se u različitim prirodnim znanostima, a najčešće se koristi u analitičkim metodama tijekom kojih daje saznanje o sastavu i građi tvari. Ovisno o kojem se dijelu znanosti radi, područje spektra u kojemu se provodi istraživanje će se razlikovati. UV/VIS spektroskopija se provodi u ultrazvučnom i vidljivom dijelu spektra, a njezina svrha je kvantitativno utvrđivanje organskih tvari i prijelaznih metala. Također se koristi za određivanje koncentracije tvari iz uzorka koji se istražuje. Kako bi rezultati bili pouzdani metoda mora zadovoljavati nekoliko čimbenika, a to su jednostavnost i točnost analize te selektivnost i velika osjetljivost. Mnogi anorganski i organski spojevi koji se koriste kao uzorci u UV/VIS spektroskopiji s lakoćom mogu apsorbirati elektromagnetsko zračenje pa ih je lako detektirati [28, 29].

Tijekom spektroskopije, elektromagnetsko zračenje iz ultraljubičastog i vidljivog područja djeluje na uzorak u kojemu se nalaze anorganski ili organski spojevi koji će apsorbirati kvant energije što će dovesti do prijelaza elektrona iz nižeg stanja u više. Ako je razlika energijskih razina iz kojih elektron mora prijeći velika, potrebno je utrošiti više energije. Prijelaz elektrona iz HOMO (*eng. highest occupied molecular orbital*) ili najviše popunjene molekulske orbitale u LUMO (*eng. lowest unoccupied molecular orbital*) ili najniže nepopunjene molekulske orbitale predstavlja prijelaz koji zahtjeva najnižu razinu energije [29].

Molekule koje apsorbiraju elektromagnetsko zračenje iz područja ultraljubičastog i vidljivog spektra moraju imati vezne elektrone ( $\pi$ ) ili nevezne elektrone ( $n$ ). Tijekom apsorpiranja svjetlosti, molekula prima kvant energije koji uzrokuje pobuđivanje elektrona i prijelaz u protuveznu (označeno s  $*$ ) molekulsku orbitalu. Razlikuju se 4 vrste prijelaza elektronskih prijelaza [29]:

- $\pi - \pi^*$  – prijelaz iz vezne u protuveznu orbitalu
- $n - \pi^*$  – prijelaz iz nevezne u protuveznu orbitalu
- $\sigma - \sigma^*$  – prijelaz iz vezne u protuveznu orbitalu
- $n - \sigma^*$  – prijelaz iz nevezne u protuveznu orbitalu

Uređaj koji se koristi pri UV/VIS spektroskopiji se zove spektrofotometar, a njegova uloga je očitavanje intenziteta svjetlosti koja je tijekom analize prošla kroz uzorak. Za izračunavanje mjere neapsorbiranog zračenja traži se omjer propuštenog zračenja ( $I$ ) i početnog zračenja ( $I_0$ ). Taj omjer prikazuje transmitanciju ( $T$ ) koja je izražena jednadžbom 5 [30].

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

Logaritmiranjem izraza za transmitanciju dobije se izraz za absorbanciju ( $A$ ) prema jednadžbi 6 [30].

$$A = \log \frac{I}{I_0} = -\log T \quad (6)$$

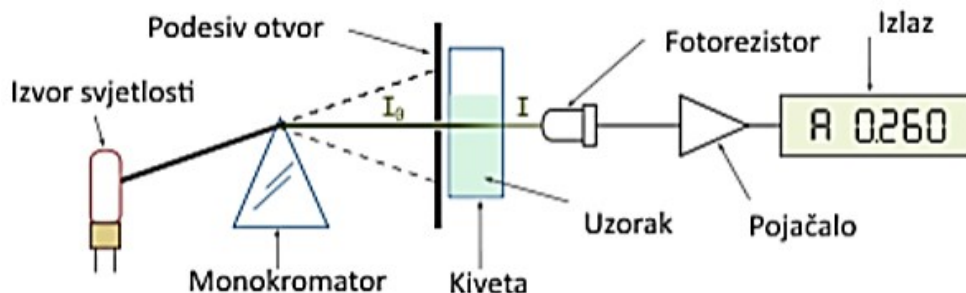
Kako je koncentracija tvari proporcionalna s absorbancijom može se opisati i Beer-Lambertovim zakonom (jednadžba 7) u kojoj  $\varepsilon$  ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) predstavlja molarni apsorpcijski koeficijent,  $b$  (cm) je oznaka za put koji svjetlost prođe kroz uzorak i  $c$  ( $\text{molL}^{-1}$ ) koncentracija tvari u uzorku [30].

$$A = \varepsilon bc \quad (7)$$

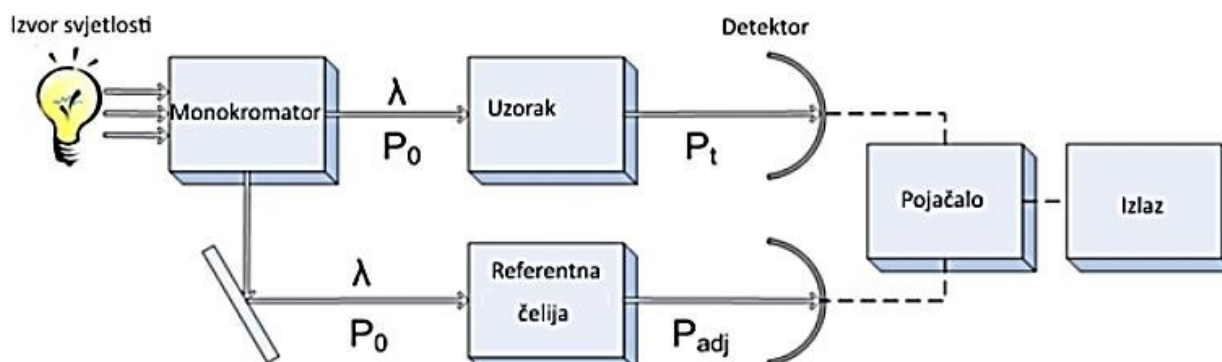
Beer-Lambertov zakon se koristi samo pri niskim koncentracijama otopine tvari, a razlog tome je što molarni apsorpcijski koeficijent ovisi o nekoliko čimbenika (koncentracija, temperatura, otopljena tvar i valna duljina) pa promjenom jednog od njih dolazi do odstupanja od zakona [31].

UV/VIS spektrofotometar se dijeli na 2 vrste: jednosnopni (Slika 8.) i dvosnopni (Slika 9.). Razlika između njih je što kod dvosnopnog spektrofotometra u isto vrijeme se može mjeriti uzorak za slijepu probu i uzorak koji se analizira, dok se kod jednosnopnog mora posebno mjeriti uzorak za slijepu probu pa nakon toga uzorak koji se analizira. Spektrofotometar se sastoji od izvora zračenja, monokromatora, spremnika za uzorke, detektora zračenja i pretvornika te procesora signala i računala. Za vidljivo zračenje uglavnom se koristi halogena žarulja, dok se za izvor ultraljubičastog zračenja koristi deuterijeva žarulja. Kod monokromatora za disperziju svjetlosti koristi se optička prizma ili optička rešetka. U spremnik za uzorke je najčešće se polaže kiveta koja ima duljinu od 1 cm, a ovisno o vrsti

spektrofotometra, može se staviti jedna kiveta ako je u pitanju jednosnopni spektrofotometar ili više kiveta ako se koristi dvosnopni spektrofotometar. Za detekciju zračenja koriste se fotoćelije koje služe kao senzor te će očitani signal pretvoriti u absorbanciju, a istu prikazati na računalu na koje je spojen spektrofotometar [30].



Slika 8. Shematski prikaz jednosnopnog spektrofotometra [27].



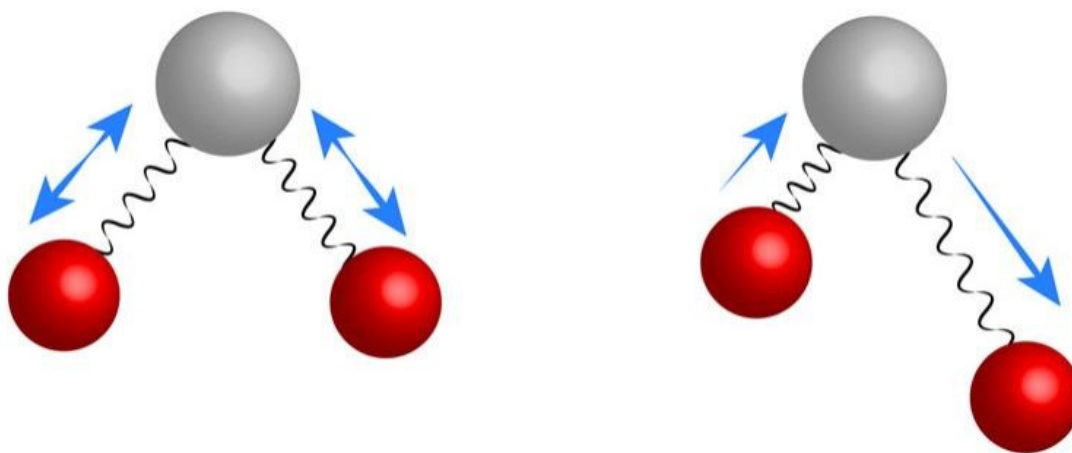
Slika 9. Shematski prikaz dvosnopnog spektrofotometra [27].

### 3.2. IR spektroskopija

Elektromagnetsko zračenje koje se nalazi u području valnih duljina između  $0,7 \mu\text{m}$  i  $500 \mu\text{m}$  zove se infracrveno zračenje (*eng. infrared* – IR). U elektromagnetskom spektru se nalazi između vidljivog zračenja i mikrovalnog zračenja. Infracrveno zračenje se dijeli na 3 područja, a to su blisko ( $0,7 \mu\text{m} - 2,8 \mu\text{m}$ ), srednje ( $2,8 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$ ) i daleko ( $50 \mu\text{m} - 500 \mu\text{m}$ ). Djelovanjem infracrvenog zračenja na tvar dolazi do promjene u vibracijskim energijskim razinama. Elektronski prijelazi koji se događaju u bliskom području infracrvenog zračenja zahtijevaju nisku energiju i izmjene u vibracijskim razinama

molekula. U srednjem području infracrvenog zračenja dolazi do mijenjanja vibracijskih razina kod većine molekula, dok se u području dalekog infracrvenog zračenja samo neke promjene u vibracijskim razinama i primjećuju se promjene u rotacijskim razinama molekule. U molekuli dolazi do promjene u vibracijskim razinama samo ako elektromagnetsko zračenje i vibracije te molekule imaju istu valnu duljinu. Kako bi se molekula smatrala aktivna u infracrvenom području, mora doći do promjene dipolnog momenta kako bi se apsorbiralo infracrveno zračenje. Ako molekule nemaju promjenu dipolnog momenta neće moći apsorbirati infracrveno zračenje te su neaktivne [33].

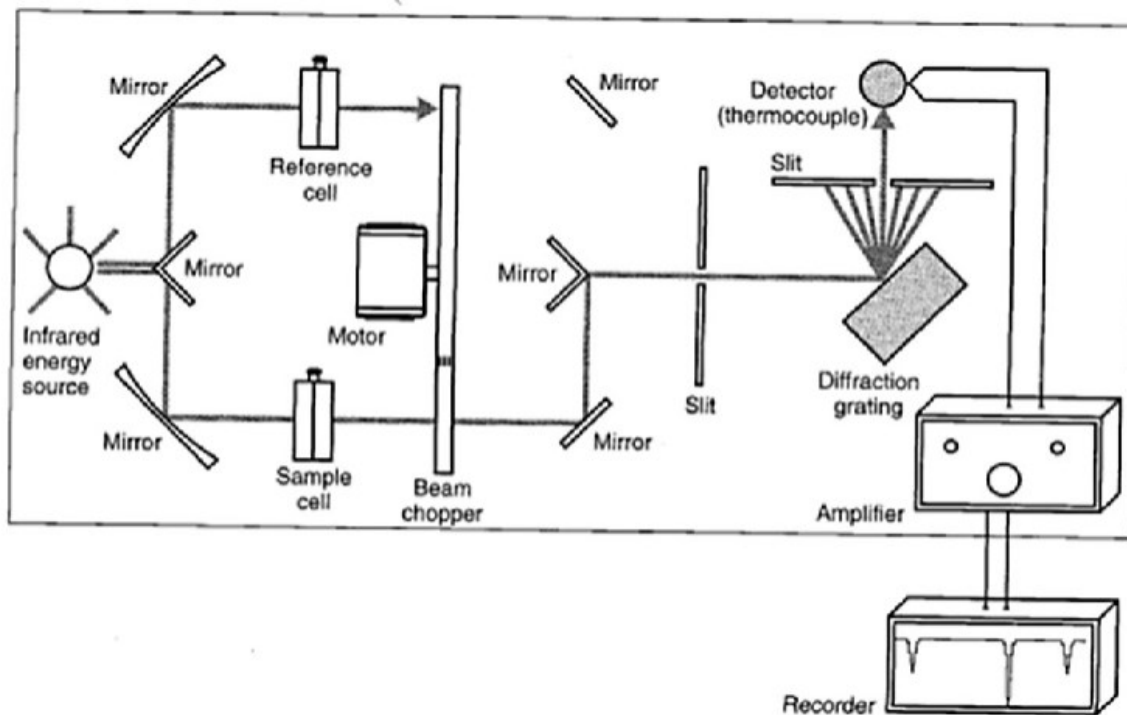
Molekulske vibracije se dijele na 2 vrste: istezanje i deformacije. Molekulske vibracije istezanja se pojavljuju cijelom dužinom međunuklearne osi, a dijele se na simetrične i asimetrične vibracije. Do simetričnog istezanja dolazi kada se u isto vrijeme 2 jezgre približavaju ili udaljuju od centra mase. Kod asimetričnog istezanja jedna jezgra će se približavati dok će se druga udaljavati od centra mase. Vibracijske deformacije molekule će prouzročiti promjenu kuta između veza koje vibriraju pa zbog toga molekule sadržavaju najmanje tri atoma. Kod vibracijskih deformacija razlikujemo 4 vrste: uvijanje, mahanje, njihanje i deformacija u ravnini [34].



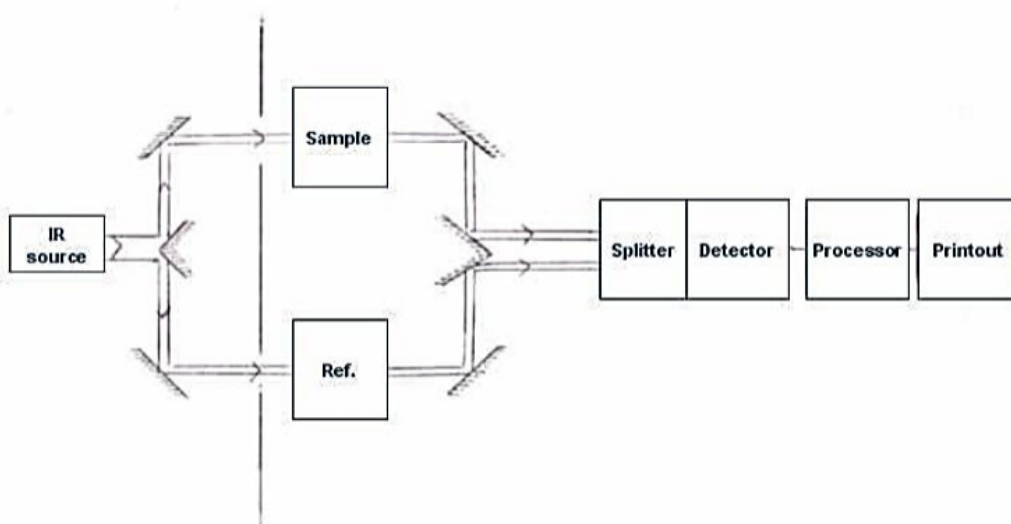
Slika 10. Simetrično (lijevo) i asimetrično (desno) istezanje molekula [28].

Infracrveni spektrofotometri se dijele u 2 vrste: disperzivni spektrofotometri (slika 11.) i FTIR (*eng. Fourier transform infrared spectroscopy*) spektrofotometar. Disperzivni spektrofotometar sadrži monokromatski izvor infracrvenog zračenja i mjeri apsorpciju u vremenu te daje jedan spektar. FTIR spektrometar (slika 12.) sadrži izvor zračenja,

interferometar, nosač uzorka, detektor i računalo. Za razliku od disperznog, FTIR spektrofotometar u širokom području valnih duljina mjeri apsorpciju polikromatskog izvora te interferometrom koristeći se Fourierovim transformacijama prevodi signale u infracrveni spektar. Zbog toga FTIR spektrofotometar ima mnogobrojne prednosti kao što su velika osjetljivost, brže i višestruko snimanje te široki spektralni opseg [35].



Slika 11. Shematski prikaz disperzivnog infracrvenog spektrofotometra [36].



Slika 12. Shematski prikaz principa rada FTIR spektrofotometra [37].

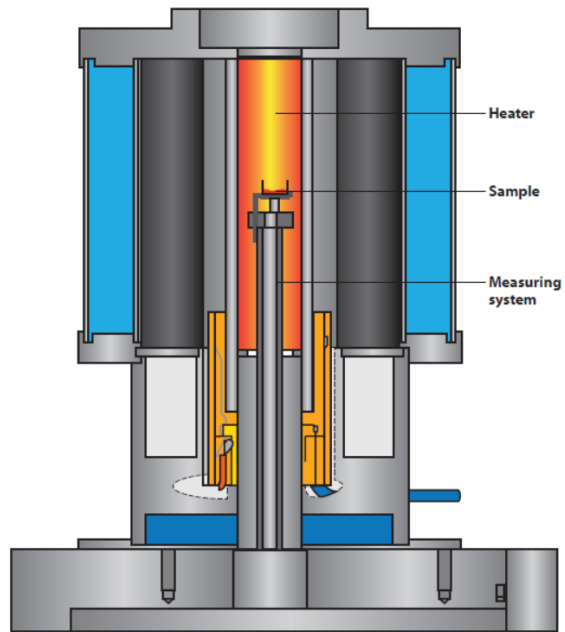
Iz dobivenog IR spektra se mogu odrediti grupe koje apsorbiraju u malom području frekvencija koje ne ovise o ostatku molekule. Taj dio frekvencija se još naziva i frekvencije funkcionalnih skupina te se nalaze u dijelu spektra koji se drugim imenom zove područje otiska prsta [38].

### 3.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička metoda koja daje podatke o izmjeni kemijskih i fizikalnih svojstava tvari koje podliježu konstantnom povećanju temperature u određenom vremenskom periodu. Metoda se zasniva na uzastopnom mjerenju mase koja se mijenja tijekom povećanja temperature. Također ima ulogu u određivanju stabilnosti materijala u različitom termičkom području, gdje održavanjem mase materijal dokazuje svoju stabilnost. Iz gravimetrijske analize može se dobiti puno podataka o ispitivanom materijalu kao što su promjena mase, toplinski kapacitet, koeficijent termalne ekspanzije i entalpija. Gravimetrijsko mjerenje se može odvijati i u kontroliranoj atmosferi elementarnog kisika, dušika ili helija koji struji zrakom. U nekim slučajevima kako bi se usporila oksidacija, analiza se može odvijati u slaboj atmosferi kisika. Većina termogravimetrijskih analiza će se odvijati u oksidativnoj atmosferi uz ravnomjerno povećanje temperature. Odabire se najviša temperatura na način da je pri završetku analize masa uzorka stabilna, što govori da su završene sve kemijske reakcije. Uređaji za termogravimetrijsku analizu dijele se na 2 skupine s obzirom na položaj vage koji može biti vertikalni ili horizontalni [39].

Analiza se odvija tako što se nekoliko miligrama uzorka usitni i prenese u posudu od aluminijske, ako se koristi analiza do 600 °C, ili od aluminijskog oksida (glinice) čije je talište oko 2000 °C

Nakon završetka analize, dobiveni rezultati se prikazuju krivuljom koja se još zove i termogravimetrijska krivulja. Ovisno o uzorku koji se analizira, prikazat će se slabiji ili jači gubitak mase. Deriviranjem krivulje nastaje DTG krivulja (*eng. differential thermogravimetric curve*) koja prikazuje ovisnost brzine promjene mase i temperature [39]. Shematski prikaz TGA uređaja nalazi se na slici 13.



Slika 13. Shematski prikaz TGA uređaja [40].

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### 4.1. Kemikalije i pribor

Kemikalije koje su korištene pri ultrazvučnoj sintezi su niklov(II) nitrat heksahidrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), natrijev hidroksid ( $\text{NaOH}$ ) i L-histidin ((S)-2-amino-3-(4-imidazol) propionska kiselina). U tablici 1. navedeni su detalji o kemikalijama i njihovim proizvođačima. Niklov(II) nitrat heksahidrat (slika 14.) korišten je kao prekursor prijelaznog metala koji će se koristiti za sintezu niklovog(II) oksida. L-histidin (Slika 15.) korišten je kao agens za zarobljavanje nastalih nanočestica sintetiziranog oksida. Otopine su pripravljene s ultračistom MiliQ vodom dobivenom pomoću sustava za pročišćavanje TKA GenPure, u staklenim odmjernim tikvicama od 50 mL za koncentracije od 0,1M i od 25 mL za koncentracije 0,2 M, 0,5 M i 1 M. Za pripremu smjese otopina korištene su trbušaste pipete od 10 mL. Smjesa otopina pripravljena je u Erlenmayerovim tikvicama od 100 mL, koje su u konačnici bile uronjene u ultrazvučnu kupelj (Bandelin Sonorex). Dobiveni talog je ispran s etanolom ( $w = 96\%$ ) centrifugiranjem (Centrifuga s hlađenjem Rotina 380R) u Falcon kivetama od 50 mL tijekom 3 ciklusa od 10 min pri 9000 rpm i 20 °C. Nakon centrifugiranja provedeno je sušenje taloga u sušioniku (Instrumentaria ST-01/02). Za kalcinaciju uzoraka korištene su porculanske zdjelice od 50 mL, te mufolna peć Nabertherm LT5/11/B410. Za termogravimetrijsku analizu uzoraka uzorci su stavljeni u posudice od glinice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) od 70 $\mu\text{L}$  (Mettler Toledo).

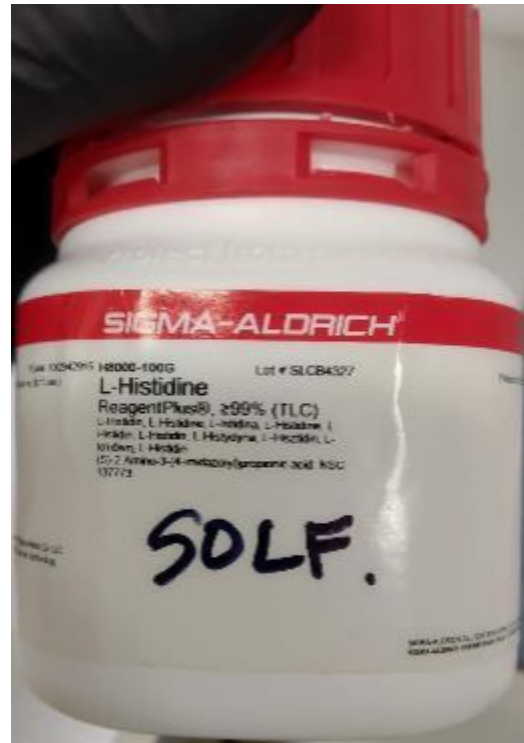
Tablica 1. Podaci o kemikalijama koje su korištene u sintezi.

NAZIV KEMIKALIJE	KEMIJSKA FORMULA	PROIZVOĐAČ
L-histidin	$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	Sigma Aldrich, Njemačka
Niklov(II) nitrat heksahidrat	$(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	T.T.T., Hrvatska
Natrijev hidroksid	$\text{NaOH}$	Gram-Mol, Hrvatska





Slika 14. Niklov(II) nitrat heksahidrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), T.T.T., Hrvatska.



Slika 15. L-histidin ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ ), Sigma Aldrich, Njemačka.

#### 4.2. Priprema otopina

Otopine natrijeva hidroksida, niklovog(II) nitrata heksahidrata i L-histidina pripremljene su otapanjem krutih spojeva u ultračistoj MiliQ vodi. Detaljni prikaz podataka za pripremu otopina prikazan je u tablici 2. Mase krutina za pripremu određene su iz volumena ( $V$ ), molarne mase spoja ( $Mr$ ) i koncentracije otopine ( $c$ ) prema jednadžbi 8:

$$m(\text{spoja}) = c(\text{otopine}) \cdot V(\text{otopine}) \cdot Mr(\text{spoja}) \quad (8)$$

Tablica 2. Podaci za pripremu otopina.

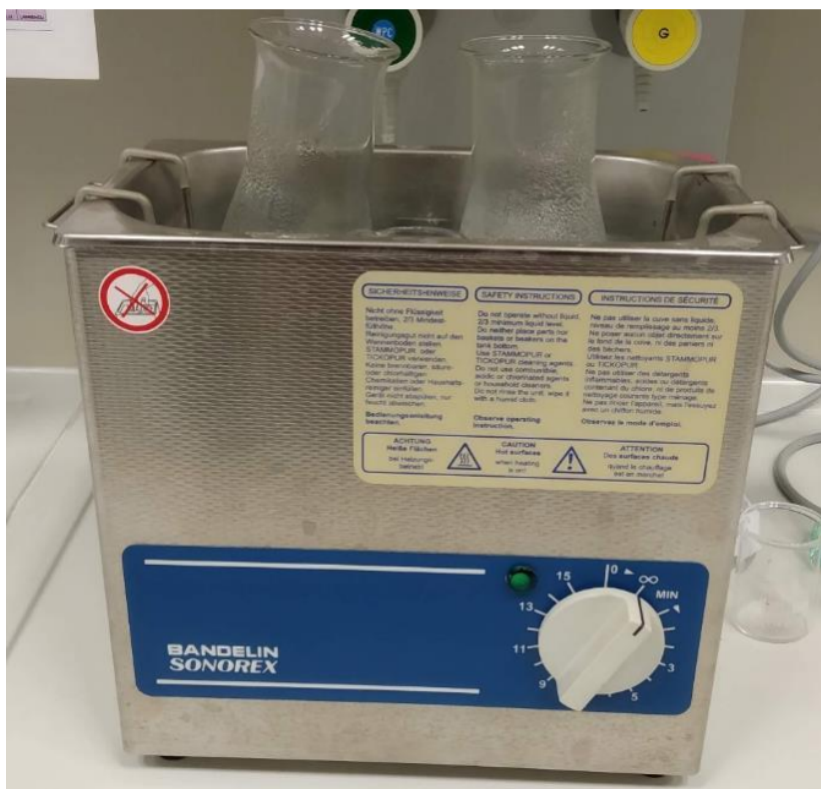
$c(\text{otopine})$ [mol/L]	$V(\text{otopine})$ [mL]	$m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{L-histidin})$ [g]	$m(\text{NaOH})$ [g]
0,1	25	1,45	0,77	0,20
0,2	50	1,45	0,77	0,20
0,5	50	3,63	1,93	0,50
0,5	50	7,26	3,87	1,00

### 4.3. Sinteza

Iz vodenih otopina natrijeva hidroksida, L-histidina i niklovog(II) nitrata heksahidrata različitih molarnih koncentracija (0,1 M, 0,2 M, 0,5 M, 1 M) pripremljeno je osam uzoraka za sintezu: pet uzoraka koncentracije 0,1 M te po jedan uzorak svake od preostalih koncentracija 0,2 M, 0,5 M i 1 M. Uzorci su pripremljeni tako što je pomiješano 10 mL svake od 3 pripremljene otopine jednake koncentracije (npr. 1 M otopina natrijeva hidroksida + 1 M otopina niklovog(II) nitrata heksahidrata + 1 M otopina L-histidina) u volumnom omjeru 1:1:1 u Erlenmayerovoj tikvici, te su pripremljene smjese otopina postavljene u ultrazvučnu kupelj (Slika 16.) na sintezu pri različitim vremenima (75, 90, 105, 210 i 270 min) (tablica 3.). Otopine postavljene u ultrazvučnu kupelj bile su plave boje, a tijekom sinteze dolazilo je do nastanka zelenih čestica (Slika 17.). Nakon sinteze uzorci su prebačeni Falcon kivete od 50 mL (slika 18.) kako bi se odvoji talog od supernatanta te kako bi se dobiveni talog isprao etanolom tijekom centrifugiranja. Nakon centrifugiranja, talog je ostavljen na sušenje u sušionik pri 60 °C tijekom noći. Nakon sušenja, provedena je kalcinacija taloga uzoraka 6, 7 i 8 u mufolnoj peći pri 600 °C u vremenu od 4 h. Brzina zagrijavanja je iznosila 10 °C/min.

Tablica 3. Detaljni prikaz uvjeta za sintezu pojedinih spojeva.

Uzorak	$c$ (smjese otopina) [mol/L]	$V$ (smjese otopina) [mL]	$t$ (sinteza) [min]
1	0,1	30	75
2	0,1	30	90
3	0,1	30	105
4	0,1	30	210
5	0,1	30	270
6	0,2	30	270
7	0,5	30	270
8	1,0	30	270



Slika 16. Prikaz aparature za ultrazvučnu sintezu.



Slika 17. Nastanak zelenog taloga nakon sinteze.



Slika 18. Odvojeni zeleni talog i plavi supernatant nakon centrifuge.

## 5. ANALIZA UZORAKA

### 5.1. UV/VIS spektroskopija

Na UV-1900 spektrofotometru (slika 19.) snimljen je UV/VIS spektar svih uzoraka. Praškasti uzorci su pripremljeni za snimanje tako da je disperzija male količine svakog uzorka (vrh špatule) u ultračistoj vodi MiliQ ulivena u plastične kivete (Eppendorf uvette) duljine jednog centimetra. Otopine supernatanata su snimljene bez razrjeđivanja, uzimanjem alikvota dovoljnog za popunjavanje kivete. Tijekom snimanja uzorci su bili osvjetljeni halogenom lampom od 20 W. Snimanje je provedeno u rasponu od 300 do 800 nm. Spektri su prikupljeni pomoću računalnog programa UV Probe, a obrađeni su u računalnom programu OriginPro 8.5.



Slika 19. UV-1900 spektrofotometar [41].

### 5.2. IR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija je provedena uređajem Shimadzu FTIR 8400S (Slika 20.) u valnom rasponu od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Snimanje uzoraka je provedeno DRIFT (*eng. Diffuse reflectance infrared Fourier transform*) metodom. Prije snimanja uzoraka snimljena je

pozadina spektra s kalijevim bromidom (KBr) koji apsorbira u području nižem od  $400\text{ cm}^{-1}$  te neće utjecati na rezultate. Mala količina uzorka pomiješana je s KBr-om te sitno smrvljena u ahatnom tarioniku. Uzorci koji su odabrani za snimanje su uzorak 6 (0,2 M), 7 (0,5 M) i 8 (1 M). Podaci dobiveni računalnim programom IR Solution 1.30 obrađeni su pomoću računalnog programa OriginPro 8.5.



Slika 20. Shimadzu FTIR 8400S uređaj [42].

### 5.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza provedena je uređajem TGA-DSC Mettler Toledo System 1 (Slika 21.), a rezultati snimanja su prikupljeni računalnim programom STARe Software 10.0, te obrađeni pomoću računalnog programa OriginPro 8.5. Za snimanje je pripremljen talog uzorka 8 (1 M) tako što je izvagano između 5 do 10 mg uzorka i postavljeno u posudice od glinice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) volumena  $70\ \mu\text{L}$ . Snimanje je provedeno u kontroliranim uvjetima struje zraka u temperaturnom području od  $30$  do  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , dok je brzina zagrijavanja iznosila  $10\text{ }^\circ\text{C}$  po minuti.

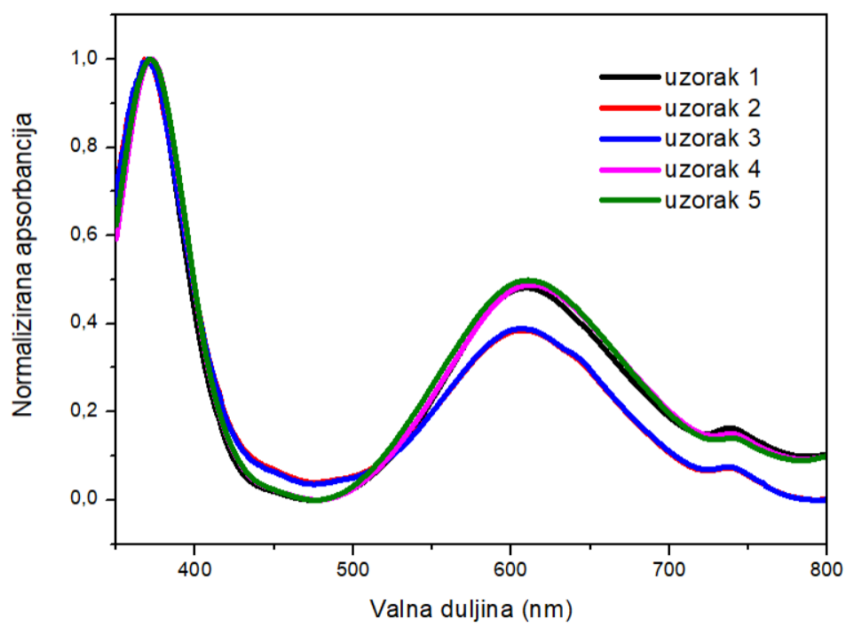


Slika 21. TGA-DSC Mettler Toledo System 1 uređaj [43].

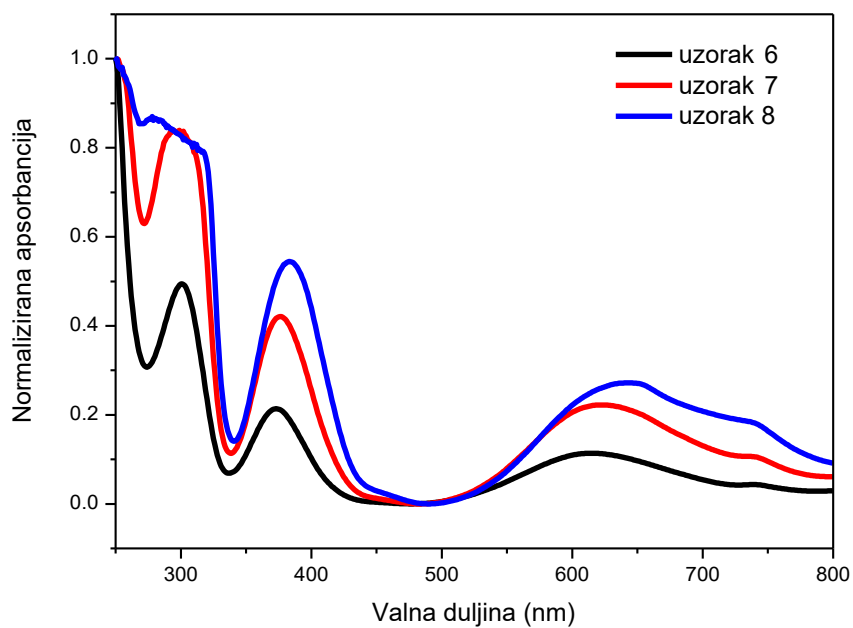
## 6. REZULTATI I RASPRAVA

### 6.1. UV/VIS spektroskopija

UV/VIS spektri svih snimljenih uzoraka prikazani su slikama od 22 do 24.

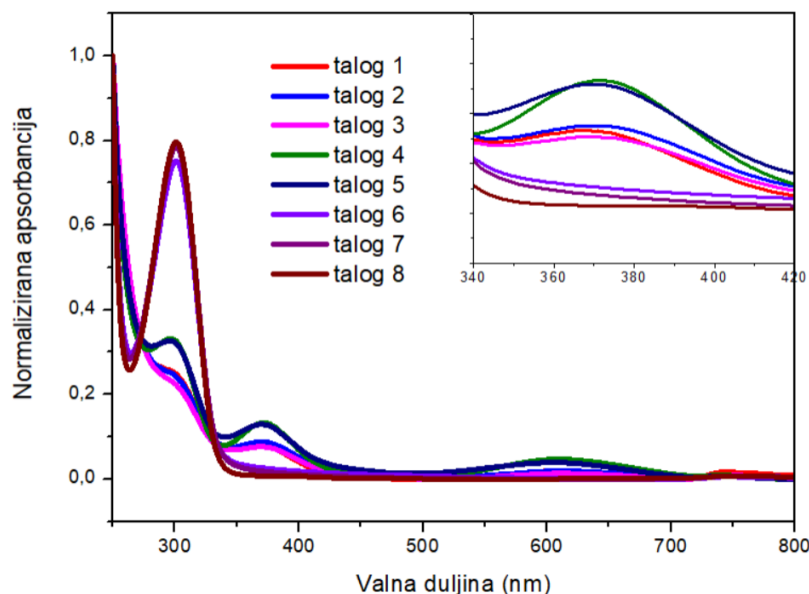


Slika 22. UV/VIS spektri supernatanta uzoraka 1–5.



Slika 23. UV/VIS spektri supernatanta uzoraka 6–8 (veće koncentracije).





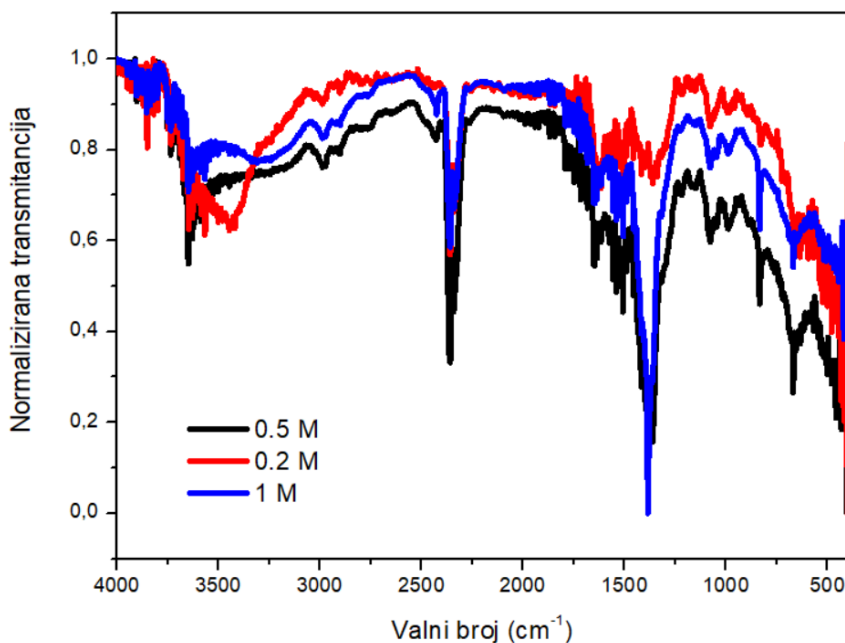
Slika 24. UV/VIS spektri taloga uzoraka 1–8.

Iz UV/VIS spektara supernatanta (Slika 22. i 23.) jasno se vide apsorpcijski pikovi pri 370 i u rasponu 610 – 620 nm koji odgovaraju  $d-d$  prijelazu elektrona što ukazuje na prisustvo niklovog(II) nitrata koji je preostao u uzorcima tijekom ultrazvučne sinteze. Apсорpcijski pik na 740 nm može se pripisati prilazu naboja s metala na ligand što potvrđuje nastanak kompleksa L-histidina i niklovog iona ( $\text{Ni}^{2+}$ ). Za razliku od uzoraka 1–5, uzorci većih koncentracija 6–8 koji su prikazani na slici 23. prikazuju apsorpciju pri 300 nm što ukazuje na  $\pi-\pi^*$  elektronski prijelaz nekompleksnog oblika nitrata. Na slici 24. prikazani su UV/VIS spektri taloga uzoraka 1–8 koji također imaju apsorpcijske pikove na 300 nm za  $\pi-\pi^*$  prijelaz. Taloz i uzoraka 6–8 su kalcinirani za razliku od taloga uzoraka 1–5, pa oni ne prikazuju apsorpciju pri 740 nm pa se može pretpostaviti da je tijekom kalcinacije došlo do raspada L-histidina. Slične se pojave kod ovakvih spojeva mogu pronaći u istraživanjima drugih autora [44].

## 6.2. IR spektroskopija

IR spektri uzoraka koncentracija 0,2 M, 0,5 M i 1 M. prikazani su na slici 25. Pikovi na  $3649\text{ cm}^{-1}$  prikazuju O–H istežanja što je karakteristično kod  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Široki pik na  $3446\text{ cm}^{-1}$  prikazuje vibraciju rastežanja O–H vode što govori da je adsorbirana voda na površini nanokristala. Oštri vrh pri  $1384\text{ cm}^{-1}$  može se dodijeliti vibracijama rastežanja O–C=O veza

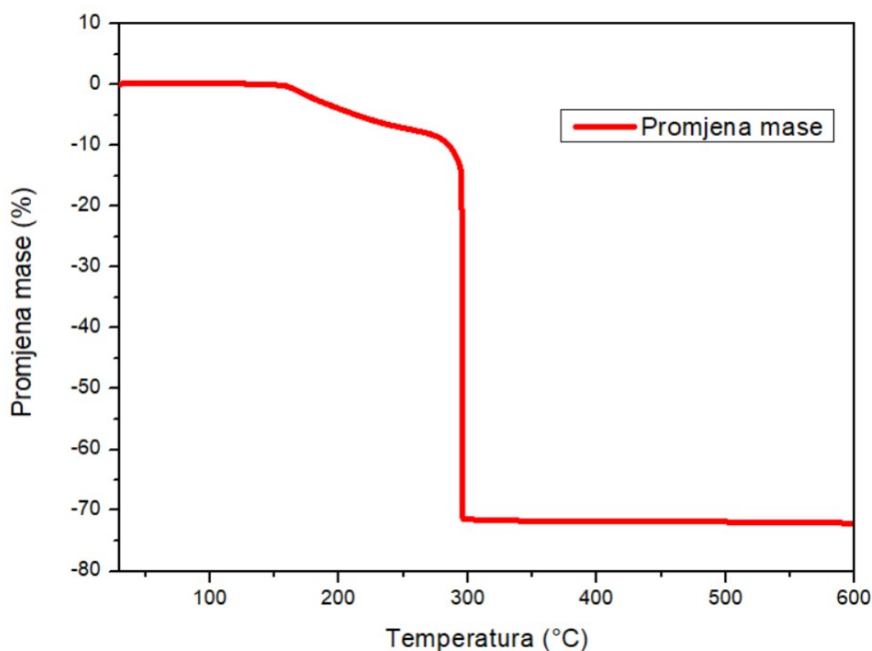
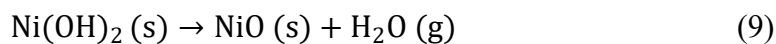
ili vibracijama istezanja C–O veza, a one potječu od adsorpcije atmosferskog CO<sub>2</sub>. Uočeni pik na 1647 cm<sup>-1</sup> se pripisuje vibracijama savijanja molekula vode. U spektru se može zapaziti prisustvo istezanja N–H veza što ukazuje na prisustvo aminokiselina pa se može pretpostaviti prisutnost L-histidina. Pri 433 cm<sup>-1</sup> se nalaze vibracije Ni–O veze koja prikazuje prisutnost niklovih oksida [45, 46].



Slika 25. IR spektri uzoraka 6–8 (veće koncentracije) prije kalcinacije.

### 6.3. Termogravimetrijska analiza

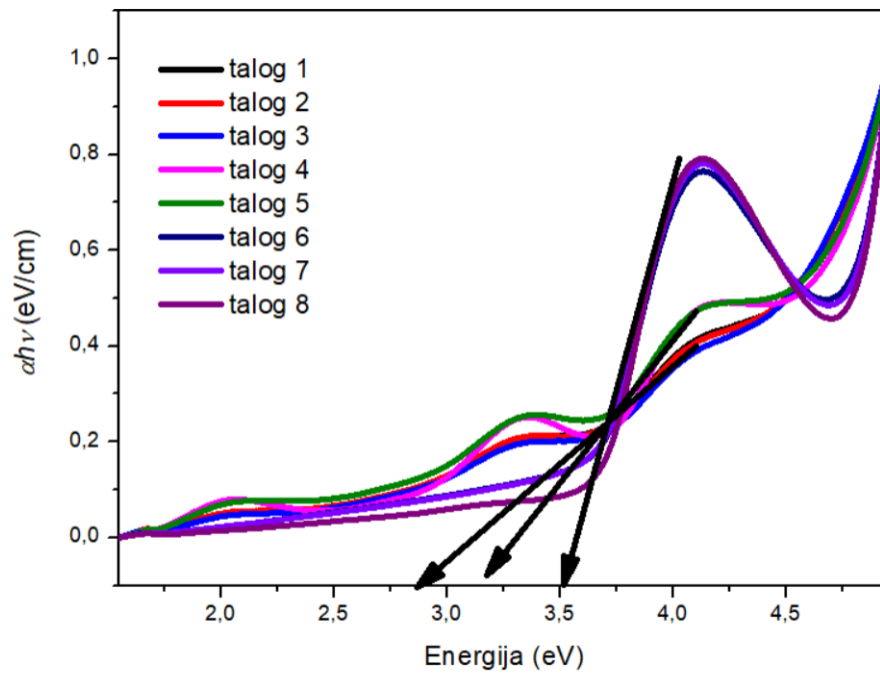
Termogram uzorka koncentracije 1 M (prije kalcinacije) prikazan je na slici 26. Iz dobivene krivulje se može vidjeti da postoje 2 pada mase tijekom snimanja. Prva promjena mase kreće od 150 °C pa do 275 °C gdje je postotak izgubljene mase iznosi 8,5 %. Ta bi promjena mase mogla odgovarati isparavanju vode koja je adsorbirana na površini nanokristala. Drugi gubitak mase iznosi 62,9 %. Tu promjenu mase može se pripisati raspadu niklogov(II) hidroksida, nastalog najvjerojatnije kao međuprodukta ultrazvučne sinteze, te nastanku niklogov oksida. Ova s epromjena odvija u temperaturnom rasponu od 275 °C pa do 300 °C nakon čega masa ostaje gotovo nepromijenjena. Nastanak oksida tijekom zagrijavanja može se opisati jednadžbom 9:



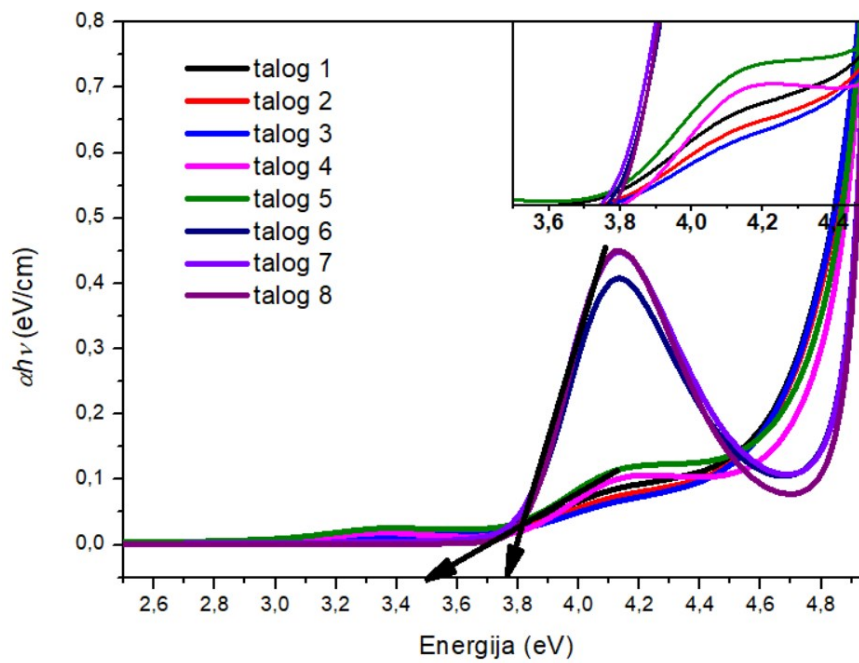
Slika 26. TGA krivulja uzorka koncentracije 1 M (uzorak 8) prije kalcinacije.

#### 6.4. Optički energijski procijep

Za procjenu vrijednosti optičkog energijskog procijepa UV/VIS spektri taloga 1–8 obrađeni su Taucovom metodom. Taucovi grafovi za vrijednosti direktnog i indirektnog energetskog procijepa prikazani su na slikama 27. i 28.. Iz rezultata je vidljivo da je vrijednost direktnog energijskog procijepa za uzorke taloga 1–5 3,50 eV, dok za uzorke taloga 6–8 iznosi 3,77 eV. Razlika među rezultatima može se objasniti različitim veličinama nastalih nanočestica koje su posljedica različitih uvjeta sinteze. Rezultati za indirektni energijski procijep su u rasponu od 2,85 eV do 3,52 eV. Indirektni energijski procijep za uzorke 1–3 iznosi 2,85 eV, za uzorke 4 i 5 iznosi 3,14 eV i za uzorke 6–8 iznosi 3,52 eV, što je također posljedica različite veličine nastalih nanočestica. Dobiveni rezultati se poklapaju s literaturnim podacima za vrijednosti optičkog energijskog procijepa niklovog(II) oksida [47].



Slika 27. Taucovi grafovi za indirektni energijski procijep.



Slika 28. Taucovi grafovi za direktni energijski procijep.

## 7. ZAKLJUČAK

Ultrazvuk je longitudinalni val koji se nalazi u području frekvencija od 20 kHz do 500 MHz. Za nastanak ultrazvuka potrebno je proizvesti dovoljno visoke energijske vibracije koje se mogu dobiti korištenjem elektromehaničkih pretvornika. Ultrazvučna sinteza ili sonokemijska sinteza je proces pri kojim se koristi ultrazvučni valovi za kemijsku sintezu. Kavitacijom dolazi do nastanka negativnog tlaka pri čemu nastaje mjehurić koji raste te dolazi do njegovog kolapsa i implozije pri čemu raste reaktivnost reaktanta. Korištenjem otopina L-histidina, niklov(II) nitrata heksahidrata i natrijevog hidroksida tijekom sinteze došlo je do nastanka zelenih nanokristala. Koristeći se analitičkim metodama UV/VIS spektroskopije, IR spektroskopije i termogravimetrijske analize iz rezultata može se pretpostaviti da je produkt sinteze anorganski oksid NiO i međuprodukt Ni(OH)<sub>2</sub>. Rezultati Taucove metode računanja energijskog procijepa upućuju da je nastali anorganski oksid poluvodič čija je energija direktnog procijepa 3.50–3.77 eV, a indirektnog 2.85–3.52 eV. Također rezultati ovog rada ukazuju da vrijeme sinteze i koncentracije smjese reaktanata utječu na veličinu nastalih nanočestica.

## 8. LITERATURA

1. N.R.R. Anbusagar, K. Palanikumar, A. Ponshanmugakumar, 2 - Preparation and properties of nanopolymer advanced composites: A review, *Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, (2018.) 27-73
2. <https://aeispeakers.com/speakers/dr-eric-drexler/> (24.8.2023.)
3. <https://www.grace.edu/what-is-nanochemistry-a-faculty-blog-by-andrew-zhou/> (24.8.2023.)
4. L. A. G. de la Rosa, M. A. Méndez-Rojas, *Direct Synthesis of Nanomaterials: Building Bridges Between Metal Complexes and Nanomaterials*, Elsevier, Universidad de las Americas Puebla, San Andres Cholula, Mexico, 2018.
5. <https://www.grace.edu/what-is-nanochemistry-a-faculty-blog-by-andrew-zhou/> (24.8.2023.)
6. <https://docbrown.info/page03/nanochem02.htm> (23.8.2023.)
7. <https://sciencealpha.com/hr/carbon-nanotubes-their-production-properties-and-applications/> (26.8.2023.)
8. <https://tuball.com/articles/multi-walled-carbon-nanotubes> (26.8.2023.)
9. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/6b9de2eb-c6d7-412b-8afc-c0820325b64d/razina-zvuka.html> (26.8.2023.)
10. <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=20569> (26.8.2023.)
11. <https://sciencedoing.blogspot.com/2012/10/sound-frequency.html> (26.8.2023.)
12. T. J. Mason, J. P. Lorimer, *Applied Sonochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
13. <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=20569> (26.8.2023.)
14. V. Henč-Bartolić, P. Kulišić, *Valovi i optika*, Školska knjiga d.d., Zagreb, 2004.
15. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/00032329-8067-4561-8260-18f27db1731f/nastanak-i-opis-mehanickog-vala.html> (29.8.2023.)
16. M. H. Repacholi, M. Grandolfo, A. Rindi, *Ultrasound*, Springer New York, New York, 1987.
17. [https://www.researchgate.net/figure/Structure-diagram-of-piezoelectric-ultrasonic-transducer-with-sandwich-composite-horn\\_fig1\\_330667133](https://www.researchgate.net/figure/Structure-diagram-of-piezoelectric-ultrasonic-transducer-with-sandwich-composite-horn_fig1_330667133) (16.9.2023.)
18. [https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetostriction#/media/File:Magnetostrictive\\_transducer.PNG](https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetostriction#/media/File:Magnetostrictive_transducer.PNG) (19.9.2023.)

19. K. Yasui, *Fundamentals of Acoustic Cavitation and Sonochemistry. Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems*, Springer Netherlands, Heidelberg, Njemačka, 2011.
20. B. Kumari, B. K. Tiwari, M. B. Hossain, N. P. Brunton, D. K. Rai, *Food and Bioprocess Technology*, **11** (2017) 223–241.
21. J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice Hall, New Jersey, 1971.
22. D. K. Seo i R. Hoffmann, *Theor. Chem. Acc.* **102** (1999) 23–32
23. <https://www.laserfocusworld.com/test-measurement/research/article/16546687/photonic-frontiers-silicon-photonics-closing-in-on-silicon-lasers> (26.9.2023.)
24. J. Tauc, R. Grigorovici i A. Vancu, *Phys. Status Solidi* **15** (1966) 627–637.
25. J. Puthenpurayil, O. H.-C. Cheng, T. Qiao, D. Rossi i D. H. Son, *J. Chem. Phys.* **151** (2019) 154706
26. E. Vella, F. Messina, M. Cannas, R. Boscaino, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 174201.
27. D. A. Skoog, F. J. Holler, D. M. West, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, Hrvatska, 1999.
28. <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/spectrum.htm> (26.9.2023.)
29. T. W. G. Solomons, C.B. Fryhle, *Organic chemistry*, Wiley & Sons, New York, 2009.
30. D. C. Harris, *Quantitative chemical analysis*. 8th ed., W. H. Freeman Custom Publishing, New York, SAD, 2010.
31. <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/beers1.htm> 26.9.2023.
32. D. C. Harris, *Quantitative chemical analysis*. 8th ed., W. H. Freeman Custom Publishing, New York, SAD, 2010.
33. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wieberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964.
34. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 1987.
35. R. D. Braun, *Intoduction to Instrumental Analysis*, McGraw – Hill, New York, 1987.
36. [https://forensicfield.blog/infrared-spectroscopy/?expand\\_article=1](https://forensicfield.blog/infrared-spectroscopy/?expand_article=1) (26.9.2023.)
37. [https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared\\_spectroscopy#/media/File:IR\\_spectroscopy\\_apparatus.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy#/media/File:IR_spectroscopy_apparatus.svg) (26.9.2023.)
38. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2001.

39. A. W. Coats, J. P. Redfern, *Thermogravimetric Analysis: A Review*, *Analyst*, (1963) **88** (1053): 906–924
40. <https://www.linseis.com/en/methods/thermogravimetric-analysis/> (26.9.2023.)
41. <https://www.shimadzu.eu/new-uv-1900-uv-vis-spectrophotometer> (26.8.2023.)
42. <https://www.spectralabsci.com/equipment/shimadzu-ftir-8400s-spectrometer/> (26.9.2023.)
43. [https://www.researchgate.net/figure/Mettler-Toledo-TGA-DSC-1\\_fig8\\_337936980](https://www.researchgate.net/figure/Mettler-Toledo-TGA-DSC-1_fig8_337936980) (26.9.2023.)
44. M. Medvidović-Kosanović, A. Stanković, M. Jozanović, M. Drulak, M. Ilić, *Electrochemical and UV/VIS Study of L-Histidine and Its Complexes with Cobalt and Nickel*, *Croat. Chem. Acta* (2018) **91**(4), 421–426
45. M. El-Kemary , N. Nagy, I. El-Mehasseb, *Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose*, *Materials Science in Semiconductor Processing* **16** (2013) 1747–1752
46. V.G. Sreevalsa , P.P. Jeeju , M. Sajimol Augustine , K.M. Anilkumar, S. Jayalekshmi, *L-Histidine-modified biocompatible zinc oxide nanocrystals*, *Journal of Experimental Nanoscience*, (2013) 8:7-8, 937-946
47. N. M. Hosny, *Synthesis, characterization and optical band gap of NiO nanoparticles derived from anthranilic acid precursors via a thermal decomposition route*, *Polyhedron*, (2011) **30**(3), 470-476