

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Ana Stanković, dipl. fiz. hem.

*Uticaj parametara procesiranja na tok mehanohemijske sinteze i
sprečavanje pojave aglomeracije sintetisanih nanostrukturnih
prahova*

Magistarska teza

Beograd
2009.

Mentori:

1. dr Dragoljub Uskoković, naučni savetnik

Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

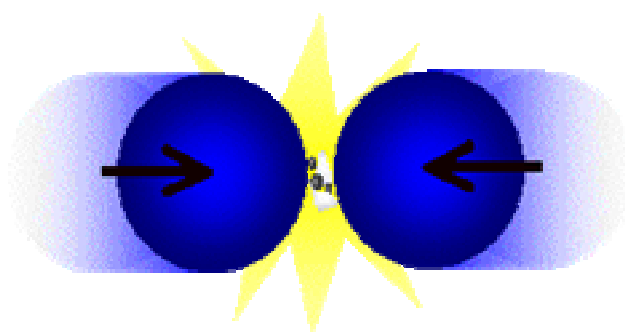
2. dr Vera Dondur, redovni profesor

Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

Član komisije:

1. dr Ljiljana Damjanović, docent

Fakultet za Fizičku hemiju, Beograd



Mechanochemistry is a branch of chemistry which is concerned with chemical and physico-chemical changes of substances of all states of aggregation due to the influence of mechanical energy.

Fridrich Wilhelm Ostwald, German Physicist. Nobel Prize, 1909.

Predgovor

Ovu magistarsku tezu posvećujem sinu Andreju i supruzi Nikoli.

Najiskrenije se zahvaljujem svojim roditeljima na razumevanju i podršci tokom čitavog školovanja, a naročito na ogromnoj pomoći tokom izrade ove teze.

Magistarska teza „Uticaj parametara procesiranja na tok mehanohemijske sinteze i sprečavanje pojave aglomeracije sintetisanih nanostrukturnih prahova“ urađena je u okviru angažovanja na projektu 142006 „Sinteza funkcionalnih materijala sa kontrolisanom strukturom na molekulskom i nano nivou“ Ministarstva nauke i životne sredine Republike Srbije.

Istraživanja izvršena u okviru ovog magistarskog rada predstavljaju deo istraživanja iz oblasti nauke o materijalima koja se realizuju u Institutu tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti pod rukovodstvom prof. dr Dragoljuba Uskokovića mentora ove teze kome dugujem iskrenu zahvalnost na svesrdnoj pomoći i zalaganju u izradi ove teze. Posebno se zahvaljujem prof. dr Veri Dondur sa Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu koja je prihvatila da bude mentor ove teze, na svojoj pomoći tokom školovanja i naučnog usavršavanja. Takođe se zahvaljujem doc. dr Ljiljani Damjanović sa Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, na pomoći i savetima.

Veliku zahvalnost dugujem dr Miodragu Zdujicu iz Instituta tehničkih nauka SANU na ispitivanju termijskih osobina uzoraka, DTA i TG merenjima.

Rendgenostrukturalna analiza uzoraka urađena je uz veliku pomoć dr Miodraga Mitrića, naučnog savetnika Instituta nuklearnih nauka „Vinča“, i kolegice Ljiljane Veselinović iz Instituta tehničkih nauka SANU kojima dugujem posebnu zahvalnost.

Zahvaljujem se dr Sreću Škapinu sa Jožef Štefan instituta iz Ljubljane na karakterizaciji uzoraka visokorezolucionom skanirajućom elektronskom mikroskopijom kao i prof. Milošu Bokorovu sa Biloškog fakulteta Univerziteta iz Novog Sada na karakterizaciji uzoraka skanirajućom elektronskom mikroskopijom.

Takođe bih se zahvalila svojim kolegicama i kolegama iz Instituta tehničkih nauka SANU na podršci tokom pisanja ove teze.

Zahvalnost dugujem i Milici Ševkušić, bibliotekaru Instituta tehničkih nauka na ogromnoj tehničkoj pomoći i lekturi teksta ove magistarske teze.

Sadržaj:

1	TEORIJSKI DEO	9
1.1	NANOMATERIJALI	10
1.1.1	<i>Istorijski pregled mehanohemijske sinteze.....</i>	<i>11</i>
1.2	MEHANOHEMIJSKO PROCESIRANJE	13
1.2.1	<i>Osnovni principi mehanohemijskog procesiranja.....</i>	<i>15</i>
1.3	PARAMETRI KOJI UTIČU NA PROCES MEHANOHEMIJSKE SINTEZE	16
	<i>Vrsta mlina i reakcionih posuda.....</i>	<i>17</i>
	<i>Brzina i vreme mlevenja.....</i>	<i>18</i>
	<i>Vrsta kuglica.....</i>	<i>19</i>
	<i>Odnos masa kuglica prema masi reaktanata.....</i>	<i>20</i>
	<i>Stepen ispunjenosti posude.....</i>	<i>20</i>
	<i>Atmosfera u kojoj se odigrava sinteza.....</i>	<i>20</i>
	<i>Vrsta reagensa za kontrolu procesa sinteze (PCA)</i>	<i>21</i>
	<i>Temperatura u posudi tokom sinteze</i>	<i>24</i>
1.4	REAKCIJE MEHANOHEMIJSKE SINTEZE	25
1.4.1	<i>Reakcije povratne sprege.....</i>	<i>26</i>
1.4.2	<i>Uticaj reakcionog proizvoda na tok reakcije.....</i>	<i>26</i>
1.4.3	<i>Uticaj oslobođene toplote na tok reakcije.....</i>	<i>27</i>
1.5	MEHANOHEMIJA - EKOLOŠKI ASPEKT.....	28
1.6	OSOBINE I SVOJSTVA ZnO MATERIJALA.....	29
1.7	PRIMENA ZnO MATERIJALA.....	32
1.8	OSOBINE I SVOJSTVA ZrO₂ MATERIJALA.....	35
1.9	PRIMENA ZrO₂ MATERIJALA.....	36
2	CILJ ISTRAŽIVANJA.....	39
3	EKSPERIMENTALNI DEO.....	41
3.1	PRINCIPI EKSPERIMENTALNE METODE	42
3.2	MATERIJALI	43
3.3	SINTEZA NANO-STRUKTURNOG PRAHA ZnO U PRISUSTVU NEORGANSKE INERTNE MATRICE ... KALCIJUM HLORIDA (CaCl₂)	43
3.4	SINTEZA NANO-STRUKTURNOG PRAHA ZnO U PRISUSTVU ORGANSKE INERTNE MATRICE..... OKSALNE KISELINE (H₂C₂O₄·2H₂O).....	44
3.5	SINTEZA NANO-STRUKTURNOG PRAHA ZnO U PRISUSTVU VODENOG RASTVORA ORGANSKE ... INERTNE MATRICE OKSALNE KISELINE (H₂C₂O₄·2H₂O)_{aq} (wet-milling)	44
3.6	SINTEZA NANO-STRUKTURNOG PRAHA CIRKONIJUM DIOKSIDA (ZrO₂).....	44

3. 7 METODE KARAKTERIZACIJE	46
3.7.1 Difrakcija X-zračenja na kristalnom prahu (XRPD)	46
3.7.2 Skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	46
3.7.3 Visokorezoluciona skanirajuća elektronska mikroskopija (FE SEM)	47
3.7.4 Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC) i termogravimetrija (TG).....	47
4 REZULTATI	48
4. 1 SINTEZA ZnO U PRISUSTVU NEORGANSKE INERTNE MATRICE CaCl₂	49
4.1.1 Rezultati difrakcije X-zračenja na prahu (XRPD)	49
4.1.2 Rezultati skanirajuće elektronske mikroskopije SEM.....	51
4. 2 SINTEZA ZnO U PRISUSTVU ORGANSKE INERTNE MATRICE OKSALNE KISELINE	52
(C ₂ H ₄ OH·2H ₂ O).....	52
4.2.1 Rezultati difrakcije X-zračenja na prahu (XRPD)	52
4.2.2 Rezultati skanirajuće elektronske mikroskopije (SEM)	53
4. 3 SINTEZA ZnO U PRISUSTVU VODENOG RASTVORA ORGANSKE INERTNE MATRICE OKSALNE	55
KISELINE (C₂H₂O₄·2H₂O)_{aq} (wet milling).....	55
4.3.1 Rezultati skanirajuće elektronske mikroskopije SEM i visokorezolucione skanirajuće	55
elektronske mikroskopije FE SEM.....	55
4. 4 SINTEZA ZrO₂ U PRISUSTVU NEORGANSKE INERTNE MATRICE NaCl.....	58
4.4.1 Rezultati difrakcije X-zračenja na prahu (XRPD)	58
4.4.2 Rezultati diferencijalne skanirajuće kalorimetrije (DSC) i termogravimetrije (TG)	60
4.4.3 Rezultati skanirajuće elektronske mikroskopije (SEM)	62
5 DISKUSIJA	63
5. 1 MEHANOHEMIJSKA SINTEZA NANOSTRUKTURNOG PRAHA ZnO	64
5.1.1 Sinteza nano-strukturnog praha ZnO u prisustvu neorganske inertne matrice kalcijum ...	65
hlorida (CaCl ₂)	65
5.1.2 Sinteza nano-strukturnog praha ZnO u prisustvu organske inertne matrice oksalne.....	66
kiseline (C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O)	66
5. 2 MEHANOHEMIJSKA SINTEZA NANOSTRUKTURNOG PRAHA ZrO₂	70
5. 3 MEHANOHEMIJA DANAS - PERSPEKTIVE	74
6 ZAKLJUČAK.....	78
7 LITERATURA	82
SADRŽAJ TABELA	95
SADRŽAJ SLIKA	96

APSTRAKT

Keramički nanomaterijali kao što su cink oksid (ZnO) i cirkonijum dioksid (ZrO₂), poseduju veliki potencijal za primenu u najrazličitijim oblastima industrijske proizvodnje pre svega zahvaljujući nanodimenzijama čestica. Konvencionalnim metodama sinteze kao što su sol-gel metoda, metoda precipitacije, hidrotermalna sinteza, sprej piroliza i druge, veoma često nije moguće prevazići problem aglomeracije čestica praha. Mehanohemijaska sinteza dala je izuzetne rezultate u dobijanju najrazličitijih materijala izgrađenih od fino dispergovanih čestica nanometarskih dimenzija.

U eksperimentima predstavljenim u ovom magistarskom radu korišćena je mehanohemijaska metoda u cilju dobijanja nanostrukturnih prahova ZnO i ZrO₂. Ispitivan je uticaj parametara (vremena mlevenja, temperature kalcinacije) na tok sinteze. Posebna pažnja posvećena je ispitivanju uticaja različitih vrsta neorganskih i organskih jedinjenja koja predstavljaju reagens za kontrolu procesa, PCA (process controlling agents), na morfologiju i dimenzije čestica sintetisanih keramičkih prahova. U svim eksperimentima korišćen je planetarni mlin proizvođača Retsch PM4, ahatne posude i kuglice od alumine. Vremena mehaničkog tretiranja varirana su od 30 min do 8 h. Kao neorganski PCA reagensi korišćeni su: natrijum hlorid (NaCl) u sintezi praha ZrO₂; kalcijum hlorid (CaCl₂) u sintezi praha ZnO; dok je kao organski PCA reagens u sintezi praha ZnO korišćena oksalna kiselina (C₂H₂O₄·2H₂O). Temperature kalcinacije kretale su se u intervalu od 300 do 800 °C.

Uzorak praha ZnO mehanohemijski je tretiran 4 h u vodenom rastvoru oksalne kiseline kao PCA, potom je kalcinisan 1 h na temperaturi 450 °C. Utvrđeno je da se sastoji od čestica najmanjih dimenzija u odnosu na ostale ispitivane materijale, da ima najveću uniformnost pri čemu su čestice dimenzija 50-90 nm i da je gotovo potpuno sprečena njihova aglomeracija.

Uzorci prahova karakterisani su pomoću difrakcije X-zračenja na kristalnom prahu, skanirajuće elektronske mikroskopije (SEM), visokorezolucione skanirajuće elektronske mikroskopije (FE SEM), diferencijalne termijske analize (DTA) i termogravimetrijske analize (TG).

ABSTRACT

Ceramic nanostructured materials, such as zinc oxide, ZnO, and zirconium dioxide, ZrO₂, have a great potential for the application in various areas of industrial production primarily due to their nanosized particles. In conventional methods of synthesis such as sol-gel processing, precipitation from the solution, hydrothermal synthesis, spray pyrolysis, etc., very often, it is not possible to overcome problems posed by powder particle agglomeration. Mechanochemical synthesis gives excellent results in obtaining nanostructured materials. It has been widely applied for preparation of large variety of materials composed of highly dispersed nanosized particles.

In the experiments presented in this thesis, mechanochemical synthesis was used to obtain nanostructured ZnO and ZrO₂ powders. We examined the influence of different processing parameters (milling time, calcination temperature) on the course of the synthesis. Special attention was paid to the study of the impact of different types of inorganic and organic compounds used as PCA (process controlling agent) on the morphology and dimensions of synthesized ceramic particles. In all experiments, we used planetary ball-mill, Retsch PM4, agate jars and alumina balls. Mechanical treatment time varied from 30 min to 8 h. NaCl was used in the synthesis of ZrO₂ powder as an inorganic PCA, whereas in the synthesis of ZnO powder we used CaCl₂. Oxalic acid (C₂H₂O₄·2H₂O) was used as an organic PCA in the synthesis of ZnO powder. Calcination temperature ranged in the interval of 300-800 °C.

The smallest particle sizes, varying between 50 and 90 nm, and the best particle size uniformity were obtained in the ZnO powder sample mechanochemically treated for 4 h, in water solution of oxalic acid (C₂H₂O₄·2H₂O)_{aq} as PCA, calcinated for 1 h at 450 °C. Particle agglomeration was almost completely prevented.

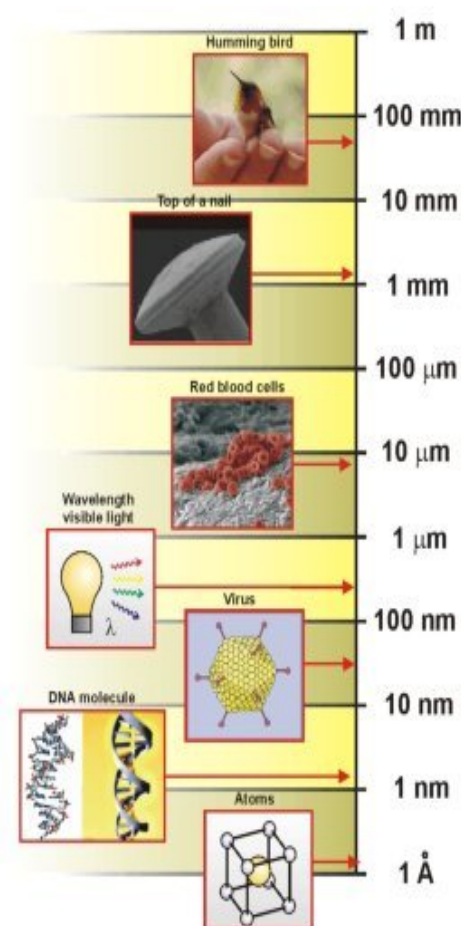
Powder samples were characterized using X-ray powder diffraction (XRPD), Scanning electron microscopy (SEM), Field emission microscopy (FE SEM), Differential thermal analysis (DTA) and Thermogravimetric analysis (TG).

1 Teorijski deo

1.1 Nanomaterijali

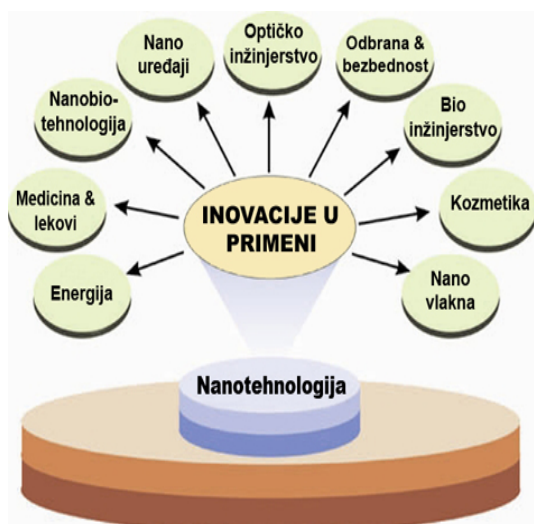
Nanotehnologija predstavlja termin sa kojim se susrećemo gotovo svakodnevno u najrazličitijim oblastima ne samo naučnog već i svakodnevnog života. Upotrebom različitih vrsta nanotehnologija moguće je sintetisati materijale izgrađene od čestica čije veličine ne prelaze dimenzije atomskih klastera, a koji ujedno poseduju značajno poboljšane električne, magnetne, optičke i hemijske osobine.

Pod nanomaterijalima podrazumevamo prahove i materijale optimizirane na skali nanodimenzija (1-100 nm).¹



Slika 1.1 Skala dimenzija
Primeri nanodimenzionalnih sistema

U oblasti nanodimenzija prestaju da važe principi na kojima se zasnivaju klasična i kvantna mehanika dok se istovremeno pojavljuju mnoge atipične osobine materijala, što za rezultat ima dobijanje materijala sa poboljšanim ili novim svojstvima. Nova svojstva materijala podrazumevaju transparentnost, hidrofobnost, fotoluminiscenciju, čvrstinu i tvrdoću, hemijsku osetljivost i mogućnost upotrebe u bio-sistemima. Proizvodi dobijeni od ovakvih vrsta materijala poseduju jedinstvene osobine zahvaljujući kojima imaju visokokomercijalnu upotrebu i velikom brzinom zauzimaju značajno mesto na tržištu materijala.² Ključna svojstva koja se očekuju od nekog nanomaterijala da bi postigao visokokomercijalnu upotrebu osim malih dimenzija čestica su: *uska raspodela veličina čestica, nizak stepen aglomeracije i visoka disperznost čestica.*



Slika 1.2 Primena nanotehnologije u različitim oblastima industrije

Nanotehnologija je već našla primenu u mnogim granama industrije kao npr. industriji plastike, elektronike, aero-industrije, zatim u medicini i energetici.³ U odnosu na konvencionalne materijale nanomaterijali poseduju znatno bolje osobine i uveliko se koriste kao: punioci plastike, kao različiti površinski premazi materijala ili UV-protektanti u kozmetičkim preparatima gde su apsolutno nezamenljivi.

1.1.1 Istorijski pregled mehanohemijske sinteze

Danas postoje veoma dobro usavršene i poznate metode za sintezu nanomaterijala koje ne uključuju procese sinteze na atomskom nivou. U tradicionalne metode sinteze ubrajaju se sinteze na visokim temperaturama ili sinteze iz rastvora kao što su kondenzacije iz gasova, sinteze sagorevanjem, termo-hemijske sinteze, sol-gel procesi i metode hemijske precipitacije.⁴ Pored navedenih, metoda mehaničkog procesiranja⁵ je u centru pažnje velikog broja istraživača i inženjera tokom proteklih decenija pre svega zbog daleko većih mogućnosti sinteze materijala poboljšanih karakteristika u odnosu na materijale sintetisane konvencionalnim metodama.^{5,6}

Prvi publikovani radovi koji se bave proučavanjem uticaja mehaničke energije na osobine supstanci vezuju se za američkog naučnika *Lea*.^{7,8} Njegovi prvi i najznačajniji radovi (1866-1891. god.) odnose se na proučavanje tri različite alotropske modifikacije srebra.^{7,8,9} Tokom narednih godina svoja istraživanja je proširio i na hloride, jodide i bromide plemenitih metala Au, Hg i Pt. 1892 god. *Lea* je izabran za člana Američke akademije nauka. Još jedan američki naučnik, *Parker*¹⁰ bavio se istraživanjima u oblasti mehanohemije. Njegov rad bio je baziran na izučavanju reakcija u čvrstoj fazi. On je ujedno i prvi istraživač koji je predstavio šematski prikaz mehanohemijskog reaktora. Zajedno sa *Lea*-om posebno se bavio izučavanjem uticaja atmosfere u reaktoru na osobine proizvoda.

Prvi evropski naučnik koji se bavio ispitivanjem mehanohemijskih reakcija u čvrstoj fazi bio je ruski istraživač *Flavicki*.^{12,13} Početak XX veka predstavlja svojevrstan period

„praznog hoda“ u razvoju mehanohemije neorganskih soli. Zapadnoevropski istraživači su se veoma malo zanimali za mogućnosti ove grane nauke. Posebna pažnja posvećena je istraživanju reakcija eksplozije u skladu sa ukupnom svetskom političkom krizom kroz dva svetska rata. Ova istraživanja vezuju se za nekolicinu engleskih, francuskih i ruskih naučnika.^{14,15,16}

Tamman je dvadesetih godina XX veka proučavao uticaj mehaničke energije na metale.¹⁷ On je otkrio da se ukupna mehanička energija ne prevodi u toplotnu, već da 5-15 % te energije zaostaje u metalu u vidu njegove potencijalne energije i na taj način uvećava njegov termodinamički potencijal. Nemački istraživač *Hedvall* dao je značajan doprinos u opovrgavanju jedne od najvećih naučnih dogmi tog doba „reakcije u čvrstoj fazi ne mogu teći u koliko nije prisutan tečni ili gasoviti medijum.“¹⁸

U ovo doba razvija se još jedna oblast mehanohemije koja se odnosi na ogranska jedinjenja. Publikovani su prvi radovi za potrebe papirne industrije.¹⁹ Mehaničko razlaganje polimera je oblast u kojoj zapažene rezultate predstavljaju radovi *Staudimger*-a i *Hess*-a.^{20, 21} *Fink*, *Bowden* i *Tabor*, su svaki pojedinačno, izučavali reakcije oksidacije metala i reakcije degradacije.^{14, 22, 23}

Transformacije čvrstih jedinjenja tokom mehaničkog tretmana proučavane su početkom četrdesetih godina XX veka.^{19, 24}

Nakon ovih pionirskih otkrića iz oblasti mehanohemije objavljen je čitav niz revijalnih radova koji su navedeni u tabeli 1.1.

Tabela 1.1 Najznačajnije publikacije o mehanohemiji – istorijski prikaz

Naziv revijalnog rada	Autor(i)
Nanocrystalline Materials ²⁵	Gleiter 1989.
The Synthesis and Structure of Nanocrystalline Materials Produced by Mechanical Attrition: Review ²⁶	Koch 1993.
Mössbauer Effect Studies of Nanostructured Materials ²⁷	Campbell and Gleiter 1993.
Nanocrystalline Materials ²⁸	Suryanarayana 1995.
Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying/Milling ²⁹	Murty and Ranganathan 1998.
Colloid-Chemical Aspects of Mechanical Activation ³⁰	Juh'asz 1998.
Some Recent Developments in Mechanical Activation and Mechanosynthesis ³¹	Gaffet et al. 1999.
Recent Development of Materials Design through a Mechanochemical Route ³²	Senna 2001.
Mechanical Alloying and Mixing ³³	Suryanarayana 2001.
Self-sustaining Reactions Induced by Ball Milling ³⁴	Takacs 2002.
Mechanical Activation of Precursors for Nanocrystalline Materials ³⁵	Heegn et al. 2003.
Mechanosynthesis of Nanophase Powders ³⁶	Miani and Maurigh 2004.
Mechanical Processing for Nanomaterials ³⁷	Gaffet and LeCaër 2004.
Nanocrystalline Materials and Coatings ³⁸	Tjong and Chen 2004.
Mechanochemistry: The Mechanical Activation of Covalent Bonds ³⁹	Beyer and Clausen-Schaumann 2005.
Mechanochemistry and Mechanical Activation of Solids ⁴⁰	Boldyrev 2006.

1.2 Mehanohemijsko procesiranje

U literaturi se mogu naći dva termina koja se veoma često koriste za opisivanje procesa dobijanja čestica praha u visokoenergetskim mlinovima. Prvi je: *Mechanical Alloying* (MA), odnosi se na proces u kom se smeša prahova (različitih metala ili jedinjenja metala) mehanički tretira zajedno.³³ Promene u strukturi tretiranih materijala posledica su težnje za dobijanjem homogene smeše prahova. Sa druge strane, mehaničko tretiranje materijala koji su homogeni ili pomešani u tačno određenom stehiometrijskom odnosu, kao što su čisti metali, intermetalna jedinjenja, gde promena strukture materijala nije neophodna za homogenizaciju, predstavlja *Mechanical milling*¹ (MM). Prednost MM u odnosu na MA ogleda se pre svega u tome što kod MM procesa nije potrebno homogenizovati materijal već se mehaničkom aktivacijom vrši

¹ Neki od istraživača često umesto termina *mechanical alloying* koriste termin *mechanical grinding* (MG).

samo usitnjavanje čestica ili neka hemijska transformacija. Samim tim i vreme potrebno za odvijanje ovog procesa je značajno kraće.

Osim istraživačke radoznalosti o mogućnostima primene u procesima sinteze materijala sa neekvivalentnim/metastabilnim kristalnim strukturama i mikrostrukturama, MA i MM takođe imaju značajnu industrijsku primenu. Mehanohemijsko procesiranje je danas u širokoj upotrebi u industrijskim pogonima za ekstrakciju metala iz njihovih ruda. Primer je ekstrahovanje antimona i arsena iz ruda sa različitih nalazišta u Čileu, Peruu i Slovačkoj.⁴¹ Mehanohemijskim tretiranjem znatno je poboljšan stepen izdvajanja i brzina ekstrakcije oba metala iz njihovih ruda.

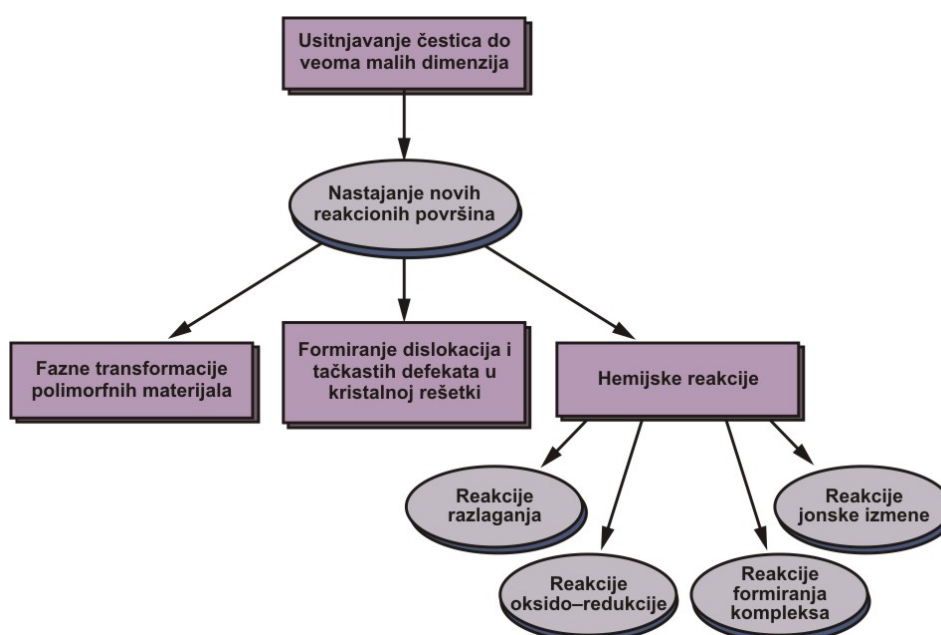
Teško je ne istaći važnost nanokristalnih materijala u razvoju modernih tehnologija. Upravo se nanokristalni materijali smatraju najintenzivnije proučavanim sistemima u oblasti mehanohemijskog procesiranja. Od kasnih 80-tih godina XX veka izvršeni su mnogi pokušaji sinteze nanokristalnih materijala.^{26, 28, 42-44} Danas se razvojem i usavršavanjem tehnika mehanohemijskog procesiranja bavi kompanija *Advanced Powder Technology Pty Ltd.* Australija. U cilju dobijanja nanokristalnih materijala ZrO_2 , ZnS , CdS i Ce_2S_3 koriste se uglavnom konvencionalni mlinovi kao niskotemperaturni hemijski reaktori. Svakako najvažnija primena mehanohemijski dobijenih produkata ogleda se u proizvodnji ODS (oxide-dispersion strengthened) legura. Ove legure poseduju veoma kompleksan sastav i veoma ih je teško dobiti konvencionalnim metalurškim procesima. Osim ODS legura, tehnike mehanohemijskog procesiranja koriste se i za dobijanje PVD (physical vapor deposition) meta u elektronskoj industriji *Tosoh*, USA.⁴¹

Osim već komercijalizovanih, postoji i veliki broj potencijalnih primena materijala dobijenih mehanohemijskim procesiranjem. Iako još uvek nisu pronašli komercijalnu upotrebu, sistemi za skladištenje vodonika na bazi Mg-legura svakako veoma privlače pažnju naučnika.⁴⁵⁻⁴⁷

Nanostrukturni materijali se danas razvijaju i proizvode u mnogim kompanijama širom sveta. Univerziteti svojim stručnim usavršavanjem u pogledu novih saznanja o procesima sinteza daju veliki doprinos u osavremenjivanju procesa proizvodnje. Materijali koji danas imaju najširu upotrebu su: gasoviti silicijum, nanoprahovi cink oksida, bakar oksida i aluminijum oksida. Primena saznanja ostvarenih u oblasti nauke koja se bavi nanomaterijalima u odgovarajuće tehnološke procese za dobijanje savremenih i visokozahtevnih materijala svakako predstavlja veliki izazov za nauku.

1.2.1 Osnovni principi mehanohemijskog procesiranja

Početak XX veka, *W. Nernst* je izvršio klasifikaciju različitih oblasti hemije na osnovu tipa energije unete u sistem: termohemija, elektrohemija, fotohemija itd. Naziv mehanohemija se odnosio na deo reakcija pokrenut mehaničkom energijom. Uža oblast, tribohemija,⁴⁸ odnosila se na reakcije koje su inicirane procesom frikcije, lomljenja, tokom mehaničkog tretiranja čvrstih komponenti. Tokom mehaničkog usitnjavanja soli javlja se niz procesa prikazanih na slici 1.3:^{49, 50}



Slika 1.3 Šematski prikaz mehanohemijskog procesiranja

Mogućnost izvođenja ovih reakcija pripisuje se toploti oslobođenoj tokom procesa mehaničkog tretiranja, pomognutom, dozvoljenom, velikom kontaktnom površinom između čestica čvrstih reaktanata.^{49, 50} Krajem XX veka *Lee* je primetio da postoji značajna razlika između mehanohemijskih i termičkih procesa. Na primer, zagrevanje AgCl i HgCl vodi topljenju i sublimovanju ovih soli, dok se njihovim mehaničkim tretiranjem kao finalni proizvod razlaganja dobija gasoviti Cl_2 i čist metal.

Mehaničko procesiranje dve čvrste supstance pokreće kompleksnu seriju transformacija. Mehaničkom energijom narušava se uređenost kristalne strukture, nastaju pukotine i nove površine. Sa stanovišta sudara ivica čvrsti reaktanti se deformišu, čak može doći i do njihovog topljenja, stvarajući na taj način tzv. *vruće tačke* na kojima molekuli mogu

postići visoko pobuđena vibraciona stanja koja vode raskidanju veza u molekulu. Svi ovi procesi javljaju se u vremenskom intervalu od 10^{-7} s u kom nije moguće postići termičku ravnotežu sistema.⁴⁸

Nakon ovog perioda poznatog pod nazivom *faza plazme* nastavlja se *post plazma* period koji traje približno 10^{-6} s ili duže u kom relaksacioni procesi troše energiju i postiže se *Maxwell-Boltzmann*-ova raspodela. Upravo ovaj period odgovoran je za formiranje mnogih reakcionih proizvoda.

Konačno, energija koja se akumulira u defektima kristalne strukture može dovesti do sporijih hemijskih procesa. Kao što se jasno vidi, mehanohemijske reakcije predstavljaju veoma kompleksne procese.

1.3 Parametri koji utiču na proces mehanohemijske sinteze

Mehaničko tretiranje predstavlja izuzetno kompleksan proces i kao takav zahteva optimizaciju određenog broja promenljivih da bi se dobila odgovarajuća faza produkta i/ili mikrostrukture. Svakako u najvažnije parametre koji direktno utiču na strukturu krajnjeg proizvoda mehanohemijske sinteze su:

- Vrsta mlina i reakcionih posuda
- Brzina i vreme mlevenja
- Tip, veličina i raspodela veličine kuglica koje se koriste u procesu mehaničkog tretiranja
- Odnos masa kuglica i praha, BPR (ball-to-powder ratio)
- Stepun ispunjenosti posude za mlevenje
- Atmosfera u kojoj se vrši mlevenje
- Reagens koji kontroliše proces, PCA (process controlling agents)
- Temperatura mlevenja

Sve navedene promenljive nisu u potpunosti nezavisne jedna u odnosu na drugu. Na primer, optimalno vreme mlevenja zavisi od tipa mlina, polazne veličine čestica, medijuma u kom se vrši procesiranje, temperature mlevenja, odnosa masa praha i kuglica, itd.

Vrsta mlina i reakcionih posuda

Postoji nekoliko tipova mlinova koji se koriste u procesima mehanohemijskih sinteza. Oni se međusobno razlikuju u kapacitetu, brzini rada i mogućnosti kontrole nekoliko bitnih parametara:

- uslova mlevenja
- promene temperature mlevenja
- smanjenja kontaminacije uzorka.

U zavisnosti od vrste uzorka, njegove količine i zahtevane strukture finalnog proizvoda bira se odgovarajući tip mlina. U istraživačke svrhe u najčešćoj upotrebi je vibracioni mlin, dok se planetarni mlin i atritor koriste za dobijanje veće količine proizvoda. Postoje i mlinovi konstruisani prema specifičnim zahtevima za izvođenje date sinteze.

Materijal od kog su napravljene posude za mlevenje od izuzetnog je značaja zato što uticaj medijuma koji se koristi u procesu mlevenja na unutrašnjost zida posude može biti od velikog značaja. Naime, može doći do fizičke ali često i hemijske interakcije reakcione smeše ili kuglica sa unutrašnjim zidom posude usled čega dolazi do „otkidanja“ pojedinih atoma iz molekula i njihovog ugrađivanja u strukturu samog produkta mehaničkog procesiranja. Ova pojava dovodi do kontaminacije uzorka ili promene njegove stehiometrije. Ukoliko je materijal posude suštinski različit od praha koji se dobija sintezom, tada može doći do onečišćenja uzorka materijalom posude. Suprotno tome, ukoliko su ova dva materijala veoma slična i u fizičkim i u hemijskim svojstvima, može doći do promene stehiometrije samog proizvoda ukoliko se ne preduzmu odgovarajuće mere koje bi to sprečile i na taj način sačuvala čistoća proizvoda. U najčešćoj upotrebi su različite vrste čeličnih posuda, koje se međusobno razlikuju u sastavu legure, to su: *hromirani čelik, okaljen (žilav) čelik, nerđajući čelik*. Neki od specifičnih materijala koji su u upotrebi za izradu posuda za mlevenje uključuju: *bakar, titanijum, sinterovani korund (prirodni kristalisani oksid aluminijuma), WC-Co, YSZ (yttria-stabilized zirconia), safir, ahat, tvrdi porculan, Si₃N₄ i Cu-Be*.

Proučavanjem procesa mehanohemijske sinteze postaje jasno da je i oblik posude u kojoj se odigrava reakcija veoma bitan, što se pogotovu odnosi na oblik unutrašnjosti posude. Nekada su u upotrebi bile i pravougaone i zaobljene posude. Zapaženo je da je u posudama sa pravougaonim ivicama do same interakcije među česticama dolazilo pri mnogo većim brzinama nego u zaobljenim posudama. Vreme potrebno za dobijanje konstantnog intenziteta

i oblika (111) pika na difraktogramu X-zračenja u smeši Si-Ge bilo je 9 h, za pravougaone posude, a 15 h za zaobljene posude.⁵¹

Brzina i vreme mlevenja

Veoma je jednostavno izvesti zaključak da ukoliko je veća brzina mlevenja veća je i energija koja se unosi u sistem reaktanata. U zavisnosti od dizajna mlina, postoje odgovarajuća ograničenja po pitanju maksimalne brzine koja se može upotrebiti.

Na primer, kod konvencionalnih mlinova sa povećanjem brzine mlevenja povećava se brzina kretanja kuglica u posudi. Pri brzinama većim od kritične, kuglice prijanjaju na zidove posude za mlevenje i ne padaju na njeno dno, tako da ne dolazi ni do kakve interakcije, a samim tim nema ni prenosa energije na čestice praha reakcionih komponenti koje se u njoj nalaze. Upravo zato, maksimalna brzina mlevenja treba da bude nešto ispod kritične brzine, da bi bilo moguće da kuglice padaju na dno posude sa maksimalne visine i na taj način unose maksimalnu energiju u sudare sa česticama reaktanata. Osim ovoga pri velikim brzinama rotacije posuda dolazi do porasta temperature u reakcionom sistemu. Ova činjenica može biti prednost u nekim sistemima gde difuzija čestica dovodi do porasta homogenizacije uzorka, ali u određenim slučajevima, ova pojava može biti limitirajući faktor za uspešnost procesa sinteze, zato što porast temperature u reakcionom sudu ubrzava procese transformacija i dovodi do razlaganja superzasićenih čvrstih rastvora ili drugih metastabilnih faza nastalih tokom mlevenja.⁵² Takođe, postizanje velikih temperatura u sistemu može dovesti i do manje kontaminacije uzorka.

Vreme mehaničkog tretiranja predstavlja najvažniji parametar u procesu mehanohemijske sinteze. Vreme tretiranja uzorka u mlinu određuje se tako što se vodi računa da se u sistemu postigne ravnoteža između procesa u kom se vrši razlaganje komponenti reakcione smeše i procesa nastajanja reakcionih proizvoda ali i procesa slepljivanja upravo tih novonastalih čestica. Reakciona vremena variraju u zavisnosti od vrste mlina koji se koristi, intenziteta mlevenja, odnosa masa kuglica i uzorka i temperature mlevenja. Vreme mehaničkog tretiranja se određuje za svaku kombinaciju gore navedenih parametara i za svaki pojedinačni reakcioni sistem. Ono što je bitno naglasiti je da stepen onečišćenja uzorka raste i dolazi do nastajanja neželjenih faza u sistemu ukoliko se prah tretira duži vremenski period nego što je potrebno.⁵³ Upravo zato, bitno je naći odgovarajuće parametre sinteze za svaki pojedinačni proces.

Vrsta kuglica

Okaljen čelik, okaljen hromirani čelik, termički tretiran čelik, nerđajući čelik i WC-Co, bakar, titanijum, niobijum, cirkonijum, ahaf, safir, silicijum nitrid (Si₃N₄) i legura CuBe³³ samo su neki od najčešće korišćenih materijala za izradu kuglica za mehaničko tretiranje uzorka. Neophodno je da gustina kuglica u sistemu bude optimalna da bi kuglice mogle obezbediti dovoljnu silu u sudarima sa česticama reaktanata. Poželjno je kad god je to moguće koristiti kuglice izrađene od istog materijala kao i posuda u kojoj se vrši mlevenje, tako da se izbegne unakrsna kontaminacija uzorka.

Veličina kuglica za mlevenje takođe ima uticaja na efikasnost procesa mlevenja. Upotreba kuglica velikih dimenzija (velika gustina) je korisna zbog toga što veća masa kuglica prenosi veću količinu energije na čestice praha. Takođe je utvrđeno da konačna struktura proizvoda sinteze u mnogome zavisi od ove veličine. U nekim slučajevima, amorfna faza se neće formirati i samo stabilna kristalna faza će nastati ukoliko se u toku procesa mlevenja koriste kuglice većih dijametara.

Takođe je utvrđeno, da kuglice manjih dimenzija proizvode intenzivnije trenje u sistemu, što vodi lakšem formiranju amorfne faze. Naime, čini se da, „*blagi*“ uslovi mehaničkog tretiranja sistema (kuglice malih dimenzija, niže energije sudara, i niska vrednost odnosa masa kuglica prema masi uzorka) dovode do formiranja amorfne ili metastabilne faze u uzorku.

Iako se u najvećem broju eksperimenata koriste kuglice identičnih dijametara, postoje slučajevi u kojima su korišćene kuglice različitih dijametara u istom reakcionom sistemu jer se smatra da se mogu postići veće energije sudara ukoliko se koriste upravo kuglice različitih dimenzija. Uočeno je da kombinacija kuglica velikih i malih dimenzija tokom procesa mlevenja minimizira količinu praha zalepljenog na površini kuglice. Iako ne postoji jasno objašnjenje za poboljšanje dobijeno pod ovim uslovima, moguće je da različite dimenzije kuglica proizvode sile koje pomažu u odvajanju praha sa površine kuglica.⁵⁴

U početnim fazama mlevenja, tretirani prah se zadržava na površini kuglica i može doći do njegovog slepljivanja po njihovoj površini. Ova pojava može biti izuzetno korisna pošto se na taj način sprečava oštećenje kuglica ali i u značajnoj meri smanjuje kontaminacija praha do koje bi moglo doći usled njihovog oštećenja.

Odnos masa kuglica prema masi reaktanata

Odnos masa kuglica prema masi praha (BRP ili CR), je veoma bitan parametar za tok procesa mehaničkog tretiranja. Ovaj odnos može da varira od veoma malih vrednosti kao što je 1:1⁵⁵ pa sve do velikih vrednosti kao 220:1.⁵⁶ Uopšteno govoreći, odnos 10:1 je najčešće korišćen u procesima mehaničkog tretiranja koji se vrše u mlinovima malog kapaciteta, kao što je npr. vibracioni mlin. U slučajevima kada se mehaničko tretiranje odvija u mlinu velikog kapaciteta, kao što je npr. atritor, moraju se koristiti veće vrednosti BPR do 50:1 ili čak 100:1.

Ova veličina direktno je povezana sa vremenom koje je potrebno za nastajanje određene faze u sistemu koji se tretira. Što je veća vrednost BPR, utoliko je kraće vreme potrebno za sintezu. Takođe je moguće da se zahvaljujući visokoj energiji koja se oslobađa u reakcionom sistemu razvije mnogo više toplote što može dovesti do promena u strukturi nastalog proizvoda. Formirane amorfne faze mogu čak kristalisati pri značajnom porastu temperature u sistemu.

Stepen ispunjenosti posude

Pošto se usitnjavanje i reakcija među česticama reaktanata javljaju kao posledica delovanja sila sudara, neophodno je da u posudi za mlevenje postoji dovoljno prostora za slobodno kretanje i interakciju kuglica i čestica praha. Zato je od izuzetnog značaja utvrditi stepen ispunjenosti posude reakcionim prahom i kuglicama. Ukoliko je količina kuglica i praha veoma mala tada je i brzina nastajanja produkta veoma mala. Nasuprot tome, ukoliko je ta količina velika, tada u posudi nema dovoljno prostora za slobodno kretanje kuglica pa je shodno tome i energija koja se oslobađa pri sudarima veoma mala. Upravo zato veoma je važno voditi računa da se posuda u kojoj se vrši mlevenje ne prepuni pa je optimalno obezbediti da oko 50% zapremine posude bude slobodno.

Atmosfera u kojoj se odigrava sinteza

Najznačajniji uticaj atmosfere u kojoj se vrši mehanohemijaska sinteza odnosi se na kontaminaciju uzorka. Poželjno je da se prahovi tretiraju u posudama koje su ili evakuisane (vakumirane) ili ispunjene nekim od inertnih gasova. U te svrhe najčešće se koristi argon, za sprečavanje oksidacije i/ili kontaminacije praha, ili helijum. Pošto je za azot utvrđeno da

reaguje sa metalnim prahovima nije poželjna njegova upotreba u prevenciji onečišćenja uzorka tokom procesa mlevenja, osim kada se radi dobijanje metalnih nitrida.³³ Oksidacija se može u potpunosti sprečiti ili minimalizovati u prisustvu azota. Prisustvo azota u slučaju sinteza sa reaktivnim prahovima kao što su titanijum ili njegova jedinjenja nije se pokazalo kao dobar izbor.

Unošenje i iznošenje prahova iz posude vrši se u uslovima kontrolisane atmosfere u posudi. Zatvorene posude se zato često prazne i iznova pune gasom argona. Neki od istraživača su obezbedili da se čak i sam proces mlevenja vršili unutar mlinova koji su smešteni u posebno evakuisanim boksevima.

Izbor inertnog gasa takođe direktno utiče na prirodu finalnog proizvoda. Pokazalo se da kada se Cr-Fe prah mehanički tretira u različitim tipovima atmosfere, sastav i struktura finalnog proizvoda potpuno se razlikuju.⁵⁷ Kada je prah tretiran u atmosferi argona, nije došlo do formiranja amorfne faze, pikovi koji potiču od Cr atoma pojavljuju se na rendgenskom difraktogramu. Sa druge strane, kada je prah tretiran u prisustvu vazduha sa argonom ili u atmosferi azota, dobijena je dominantna amorfna faza.

Vrsta reagensa za kontrolu procesa sinteze (PCA)

Čestice reakcionog praha se međusobno slepljuju naročito ukoliko su elastične, usled velikih plastičnih deformacija do kojih dolazi tokom procesa mlevenja. Reagens koji kontroliše mehaničko procesiranje PCA (surfaktant, lubrikant) dodaje se na samom početku ili tokom procesa mlevenja da bi se sprečilo slepljivanje čestica (aglomeracija). PCA mogu biti čvrste supstance, rastvori ili gasovi. Oni su najčešće, ali ne i obavezno, organska jedinjenja, koja deluju na principu površinski aktivnih materija. PCA se adsorbuje na površini čestica ometajući njihovo međusobno slepljivanje. PCA jedinjenja adsorbovana na površini čestica uzrokuju i smanjenje površinskog napona čvrstih materijala.

Energija neophodna za fizički proces redukcije veličine čestica, E , data je jednačinom:

$$E = \gamma \cdot \Delta S \quad (1.1)$$

gde γ predstavlja specifičnu površinsku energiju, a ΔS porast površine. Smanjenje površinske energije rezultira kraćim vremenima tretiranja prahova i/ili dobijanjem finijih prahova.

Veoma je širok spektar jedinjenja koja se mogu koristiti kao PCA. Količina koja je dovoljna da se obezbedi kontrola aglomeracije čestica nastalog proizvoda sinteze kreće se u opsegu 1-5 wt% ukupnog reakcionog praha.³³ Najčešće korišćena i najviše ispitivana jedinjenja su: *stearinska kiselina, heksan, metanol, etanol*.

U tabeli 1.2. navedena su jedinjenja koja se u obliku rastvora mogu dodati u sistem u funkciji kontrolišućeg reagensa, PCA.

Tabela 1.2 Organska jedinjenja koja se koriste kao PCA

PCA	Hemijska formula	Količina	Ref.
Benzen	C_6H_6	---	58, 59
C smola	$H_{35}C_{17}CONHC_2H_4NCOC_{17}H_3$ 5	1,5 wt%	60
Didodecil dimetil amonijum acetat	$C_{28}H_{59}NO_2$	---	61
Diheksadecil dimetil amonijum acetat	$C_{36}H_{75}NO_2$	---	61
Dodekan	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	---	62
Etanol	C_2H_5OH	4 wt%	63
Etil acetat	$CH_3CO_2C_2H_5$	---	64
Etilenbisdistearamid	$C_2H_{2..2}(C_{18}H_{36}ON)$	2 wt%	65
Grafit	C	0,5 wt%	64, 66
Heptan	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	0,5 wt%	67, 68
Heksan	$CH_3(CH_2)_4CH_3$		58, 61
		5 wt%	69
Metanol	CH_3OH		70-73
		1 wt%	74
		3 wt%	
		4 wt%	75 76
Oktan	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	1 wt%	77
Parafin	---	---	78
Polietilen glikol	$H(OCH_2CH_2)_6OH$	---	79
Silikonska mast	---	---	78
Natrijum hlorid	NaCl	2 wt%	80
Stearinska kiselina	$CH_3(CH_2)_{36}COOH$	1 wt%	81-84
Tetrahidrofuran	---	---	60
Toluen	$C_6H_5CH_3$	5 wt%	85-87

Većina ovih jedinjenja razlaže se tokom procesa mehaničkog tretiranja, interaguje sa česticama reaktanata i sa njima formira jedinjenja ili koloidne sisteme koji mogu predstavljati ili finalne produkte sinteze ili neki od međufaznih proizvoda.

Pored organskih jedinjenja navedenih u tabeli 1.1, kao PCA mogu se koristiti i različite vrste neorganskih soli (tabela 1.2.) koje u reakcionom sistemu imaju identičnu funkciju. One se dodaju u obliku praha, mešaju sa reaktantima i poput inertne matrice u kojoj se formiraju čestice proizvoda reakcije, onemogućavaju aglomeraciju tj. grupisanje čestica u velike klustere.

Tabela 1.3 Neorganska jedinjenja koja se koriste kao PCA

PCA	Hemijska formula	Količina
Natrijum hlorid	NaCl	2 wt%
Litijum hlorid	LiCl	1,5 wt%
Kalcijum hlorid	CaCl ₂	1-2 wt%

U sistemima u kojima su kao PCA korišćene neorganske soli (tabela 1.2) u vidu inertnih matrica, primećeno je da ukoliko se u sistemu ne nalazi neko od navedenih PCA jedinjenja, čestice tokom samog procesa sinteze veoma intenzivno aglomerišu, tj. dolazi do njihovog međusobnog slepljivanja kao i zadržavanja na zidovima posude i po površini kuglica. Suprotno tome, prisustvo neorganskog PCA reagenasa (tabela 1.3) u reakcionom sistemu u značajnoj meri smanjuje pojavu aglomeracije pa je u tim sistemima primećeno izdvajanje fino dispergovanih čestica praha.

Većina ovih jedinjenja podleže razlaganju tokom procesa mehaničkog tretiranja, interaguje sa prahovima reaktanata pri čemu nastaju jedinjenja koja se ugrađuju u česticu u obliku inkluzija tokom procesa mlevenja. Ugljovodonici, koji sadrže vodonik i ugljenik i karbohidrati koji sadrže vodonik, kiseonik i ugljenik najčešće ugrađuju atome ugljenika ili kiseonika u čestice praha formirajući karbide ili okside koji su uniformno dispergovani u matrici. Ova jedinjenja nisu obavezno nepovoljna za mehanički tretirani sistem pošto mogu dodatno doprineti povećanju njegove čvrstine i otpornosti.

Prisustvo vazduha u posudi za mlevenje ili u samom prahu tokom procesa mlevenja pokazalo se kao veoma povoljno za proces sinteze jer sprečava slepljivanje čestica praha kako međusobno tako i uz zidove posude u kojoj se vrši mehaničko tretiranje.^{88, 89}

Svojstva i količina izabranog PCA kao i osobine mehanohemijски tretiranog praha direktno će uticati na finalni oblik, veličinu i čistoću sintetisanih čestica proizvoda. Jedan od načina da se utvrdi efektivnost izabranog PCA jeste da se izvrši analiza dobijenog praha nakon delovanja PCA. Ukoliko je prinos proizvoda veliki tada se može reći da je PCA efikasan, ukoliko je prinos mali tada je verovatno ili uneta količina PCA nedovoljna ili nije načinjen njegov pravi odabir. Nakon 15 h mlevenja samo 50 % praha je sintetisano kada je u sistemu kao PCA korišćeno 2 wt % polietilen glikola, a prinos od gotovo 100 % je ostvaren kada je umesto njega korišćena stearinska kiselina.⁹⁰

Izbor PCA za određeni proces mehanohemijске sinteze zavisi od svojstava komponenti reakcione smeše ali i od zahtevane čistoće proizvoda koji se sintetiše.

Količina unetog PCA zavisi od:

- tendencije čestica ka međusobnom slepljivanju
- hemijske i termičke stabilnosti PCA
- količine prisutnog praha i kuglica u posudi mlina

Čestice praha teže povećanju ukoliko je uneta količina PCA ispod kritične vrednosti, dok iznad ove kritične vrednosti dolazi do njihovog smanjenja.

Temperatura u posudi tokom sinteze

Kako je difuzija proces koji direktno utiče na tok mehanohemijске sinteze bez obzira da li je konačni proizvod čvrst rastvor, intermetalna, nanostrukturalna ili amorfna faza, jasno je da temperatura mlevenja ima značajan uticaj na bilo koji reakcioni sistem.

Ispitivan je uticaj temperature na kojoj se odigrava sinteza na promenu rastvorljivosti komponenti reakcione smeše koje se nalaze u čvrstoj fazi. Ispitivano je da li dolazi do formiranja amorfne ili nanokristalne faze na različitim temperaturama sinteze. U procesu formiranja nanokristalnog praha uočeno je da je efektivna vrednost deformacije (napregnuća) rešetke niža i da je veličina kristalita veća za materijale koji su mehanohemijски tretirani na višim temperaturama.⁹¹ Osim toga, potvrđeno je značajno smanjenje rastvorljivosti čvrste faze sa smanjenjem temperature mlevenja.⁹²

Veoma su oprečna mišljenja o procesu nastajanja amorfne faze u zavisnosti od temperature na kojoj se vrši mehaničko procesiranje. Amorfizacija tokom mešanja podrazumeva formiranje mikro-difuzionih parova od čestica prahova koji interaguju po reakciji amorfizacije čvrstog stanja. Shodno tome, sa porastom temperature mlevenja dolazi i do povećanja kinetike amorfizacionog procesa.^{93, 94}

1. 4 Reakcije mehanohemijske sinteze

Problemi koje je neophodno rešiti tokom proučavanja hemijskih reakcija, koje se odigravaju među solima tokom mehanohemijske aktivacije njihove smeše, su identični onima sa kojima se susrećemo tokom izučavanja interakcija komponenti čvrstih faza.⁹⁵

Na prvom mestu to je problem koji se odnosi na obezbeđivanje kontakata na molekulskom nivou koji su neophodni da bi se obezbedila interakcija među česticama komponenti. Veoma je teško jednostavnim mlevenjem, mehaničkim tretiranjem uzorka, obezbediti potrebne kontakte među česticama da bi se reakcija odvijala dovoljnom brzinom. Granica maksimalnog sitnjenja postiže se mnogo pre nego što se postigne veličina zrna pri kojoj kontaktna površina postaje uporediva sa ukupnom površinom čestica.⁹⁶ Kao posledica ovog, od izuzetnog je značaja obezbediti dovoljne kontakte među česticama, ali tako da ne treba povećavati broj čestica već kontaktnu površinu uz pomoć plastične deformacije jedne ili obe komponente.

Postoji dodatni problem koji se javlja prilikom pripreme smeše reaktanata. Naime, poznato je da se stohastička distribucija komponenti u smeši može postići samo ukoliko su fizičko-hemijske osobine reaktanata identične. U praksi se međutim pokazalo da će pošto su komponente reakcione smeše najčešće različite u fizičko-hemijskim karakteristikama (gustina, površinska energija itd.) uvek postojati tendencija razdvajanja komponenti. U cilju prevazilaženja ovog veoma nepoželjnog problema, razvijene su mnoge specijane procedure koje se zasnivaju na teoriji smeša.⁹⁷

Postoje i druge metode kojima se obezbeđuju neophodni kontakti među reaktantima soli na molekulskom nivou. Jedna od najčešće primenjivanih je metoda prekursora koja uključuje mešanje komponenti reakcije koja se odvija u čvrstoj fazi na molekulskom nivou. Po ovoj metodi, komponente koje učestvuju u reakciji nisu uzete kao polazne supstance, već se uz pomoć neke od fizičkih procedura (na primer koprecipitacija iz rastvora) ili hemijskih načina (sol-gel metoda, kompleksna jedinjenja) dobijaju potrebni reaktanti. Verovatno se najčešće u ove svrhe koristi proces termičkog razlaganja.

Nakon što se ostvari kontakt među česticama potrebno je obezbediti uslove koji će omogućiti atomima, molekulima ili jonima da se izmešaju na molekulskom nivou. Ovo znači da je potrebno intezivirati transport mase kroz čvrstu fazu. U procesu mehanohemijske sinteze, pored koncentracionog gradijenta koji omogućava difuziju u uobičajenim slučajevima procesa u čvrstoj fazi, javlja se kretanje atoma stimulirano deformacionim poljem (balistička

difuzija). Ovaj proces omogućava odvijanje molekularnog mešanja na mnogo nižim temperaturama od onih koje su uobičajene za sinteze u čvrstom stanju.^{98, 99}

Nakon što je postignuto mešanje, dolazi do formiranja intermedijernog jedinjenja. Na primer, u eksperimentima *Senna-e* i saradnika^{100, 101} formiranje kalcijum silikata usled interakcije između kalcijum hidroksida i silicijum dioksida je praćeno nastajanjem intermedijernog jedinjenja, heterometaloksan grupe, Ca-O-Si. Ovaj intermedijer odgovara onome što *Hutting* naziva „Zwitterverbindungen“ (hibridne veze).

Finalni proizvod se formira razlaganjem, prevođenjem intermedijernog jedinjenja nekom od odgovarajućih ekperimentalnih tehnika npr. procesom kalcinacije (slika 1.4).



Slika 1.4 Prikaz toka mehanohemijske sinteze

Postoje još neke od karakteristika reakcija u čvrstom stanju koje su jedinstvene za proces mehanohemijske sinteze. Na primer, strukturalno slaganje između polaznih komponenti i proizvoda reakcije je od velike važnosti.

1.4.1 Reakcije povratne sprege

Kao i u slučaju uobičajenih sinteza u čvrstom stanju, tokom proučavanja mehanohemijskih procesa potrebno je obratiti pažnju na glavne forme reakcije povratne sprege.

1.4.2 Uticaj reakcionog proizvoda na tok reakcije

Teškoće koje se javljaju u procesu transporta mase tokom difuzije su direktna posledica formiranja čvrstog produkta tokom reakcije. Glavna karakteristika ove povratne informacije je da je mehanohemijska aktivacija propraćena, bar što se tiče početnog vremenskog intervala, mehaničkim tretiranjem i uklanjanjem reakcionog proizvoda iz

reakcione zone. Upravo ovim se postiže da se reakcija iz difuzionog režima vrati na kinetički tok.

Proizvod formiran tokom reakcije se topi ukoliko je dovoljna količina Džulove toplote oslobođena na kontaktima ostvarenim među česticama tokom njihovog mehaničkog tretiranja.^{102, 103} Ovakav sled događaja je verovatniji ukoliko polazni reaktant i reakcioni proizvod formiraju jedinjenje koje predstavlja lako topivu eutektičku smešu i tako formiraju uslove za takozvano „kontaktno topljenje“.¹⁰⁴ Formiranje komponente tečne faze među česticama reaktanata umesto sloja čvrstog produkta olakšava transport mase i na taj način ubrzava reakciju.

Tokom trajanja mehanohemijske reakcije tečna faza može nastati ne samo kao posledica topljenja, već i usled odigravanja drugih procesa. Ukoliko je jedna od komponenti kristalohidrat, voda koja se oslobodi tokom reakcija može se uključiti u reakcioni sistem i direktno uticati na tok reakcije; identično stanje može se uspostaviti ukoliko se radi o reakciji neutralizacije kada je jedna komponenta kiselina, a druga baza.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷

Moguće je pretpostaviti mehanizam kojim oslobođena voda može uticati na proces sinteze. U toku mehanohemijske aktivacije smeše, voda može biti zagrevana i do nekoliko stotina stepeni toplotom koja se oslobodi tokom same reakcije i Džulovom toplotom, u isto vreme pritisak može dostići i nekoliko kilobara. Polazeći od pretpostavke da uslovi u reakcionoj smeši čvrstih komponenti i vode odgovaraju onim koji postoje u autoklavu, možemo reći da su identični uslovima hidrotermalne sinteze.¹⁰⁸⁻¹¹⁰ Ova pretpostavka potvrđena je eksperimentalno u laboratorijama koje se bave proučavanjem mehanohemijskih procesa sinteze.¹¹¹

1.4.3 Uticaj oslobođene toplote na tok reakcije

Posledica činjenice da su sve reakcije koje se odvijaju između dve čvrste komponente egzotermne, pored Džulove toplote, toplota se još oslobađa i usled odigravanja same reakcije, pa proces može preći u režim rasprostruće visokotemperaturske sinteze. Važnost ovog efekta uočili su *Tschakorov* i *Gospodinov*.¹¹² Danas je ovo oblast kojom se bavi nekoliko eminentnih istraživačkih laboratorija^{113, 114} kako u cilju proučavanja procesa sinteza tako i zbog razumevanja mehanizama po kojima se odvijaju ovi procesi.

Ključno pitanje na koje je potrebno pronaći odgovor je sledeće: šta je to što predstavlja neku vrstu okidača da se u sistemu uspostave uslovi za odigravanje rasprostruće visokotemperaturske sinteze? Da li je to Džulova toplota ili uspostavljanje kontakata između

čestica, koji bi bili dovoljni da dovedu do samozagrevanja u zoni kontakta i prevedu proces u režim rasprostirućih visoko-temperaturskih sinteza?

1.5 Mehanohemija - ekološki aspekt

Termin *Green chemistry* odnosi se na oblast hemije koja se bavi proučavanjem mogućnosti za razvijanje procesa kojima se redukuje ili potpuno eliminiše nastajanje supstanci koje na bilo koji način zagađuju životnu okolinu. Ova oblast je od naročitog značaja za industriju pre svega zbog smanjenja troškova proizvodnje. Ukoliko se smanji količina štetnih koprodukata proizvodnog procesa utoliko će manje novca biti potrebno izdvojiti za razvijanje ekoloških programa zaštite životne sredine. Osnovni principi na kojima se bazira ova oblast hemije su:

- Izbor netoksičnih polaznih materijala
- Izbegavanje upotrebe toksičnih rastvarača
- Upotreba materijala koji se mogu reciklirati
- Smanjenje potrošnje energije
- Vraćanje netoksičnih materijala u prirodu

Mehanohemijska tehnologija može se primeniti na veliki broj važnih reakcija u sklopu industrijskih procesa proizvodnje kao na primer: intenziviranje procesa rastvaranja i mešanja supstanci, brže odvijanje sinteza i procesa razlaganja jedinjenja, dobijanje supstanci sa novim, poboljšanim osobinama i poboljšanja u procesu sinterovanja.¹¹⁵

Jedan od primera praktične primene mehanohemije u zaštiti životne sredine je mehanohemijsko razlaganje polihloridnih bifenila (PCBs), hloridnih pesticida, polihloridnih dibenzodioksina i furana kao veoma opasnih zagađivača¹¹⁶. Metodu je razvila grupa istraživača *Rowlands et al.*¹¹⁷ a njenom primenom dolazi do transformacije reaktanata zagađivača do vodonika, grafita, kalcijum halida i/ili kalcijum hidrid halida. Čitav proces razgradnje ovih opasnih materija odvija se tokom samo jednog procesa mlevenja u mlinu tipa Spex Mixer-Mill na 850 rpm u atmosferi argona.

Azbestni materijali (asbestos containing wastes ACWs) predstavljaju izuzetno ozbiljne zagađivače i veoma ih je teško eliminisati. Njihova količina dostiže 30 miliona tona. Tretiranje ovih materijala u mlinu u toku samo nekoliko minuta vodi potpunoj razgradnji azbestnih vlakana. Prednost mehanohemijskog tretiranja ogleda se u činjenici da gotovo sva prašina i gasovi koji nastaju tokom procesa mlevenja ostaju izolovani u posudama mlina. U ovom slučaju nije potrebna dodatna termička obrada otpadnog materijala.

Među brojnim biomaterijalima keramika izgrađena od hidroksiapatita uspešno se koristi u ortopediji i stomatologiji. Konvencionalne metode sinteze odvijaju se na visokim temperaturama ili reakcijom soli kalcijuma i fosfata ili kalcinisanjem slabo iskristalisanog hidroksiapatita. Mehanohemijaska sinteza je postala veoma atraktivna nakon analize sintetisanog materijala i potvrđivanja boljih karakteristika i visoke biokompatibilnosti sa prirodnom kosti.^{118, 119}

Tradicionalne metode za dobijanje katalizatora zasnovane na procesu precipitacije ili sjedinjavanja komponenti jedinjenja, podrazumevaju višestepene procese. Mehanohemijasko tretiranje u visokoenergetskim mlinovima polaznih katalitičkih prekursora znatno olakšava njihovu sintezu pre svega kao jednostepeni proces.¹²⁰

1. 6 Osobine i svojstva ZnO materijala

Cink oksid predstavlja hemijsko neorgansko jedinjenje formule ZnO. Gotovo je nerastvoran u vodi a rastvoran u kiselinama i bazama. Javlja se u vidu praškastog belog kristalnog materijala heksagonalne strukture poznatog kao cink belo. Bela boja ostaje postojana prilikom izlaganja ultravioletnom zračenju ili dejstvu vodonik sulfida. Fizička i strukturna svojstva ZnO predstavljena su u tabeli 1.4. Kristalni cink oksid ispoljava piezoelektrična svojstva i termohromičan je (dolazi do promene boje od bele do smeđe tokom procesa zagrevanja i ponovnog menjanja boje do bele prilikom hlađenja). Cink oksid se razlaže do gasovitog cinka i kiseonika na temperaturama oko 1975 °C. Visokokvalitetni monokristalni ZnO je gotovo transparentan. U prirodi se javlja u obliku minerala cinkita. Nanostrukturni ZnO materijali danas privlače izuzetnu pažnju zbog svojih odličnih osobina i mogućnosti primene u elektronici, optici i fotonici.¹²¹ Od šezdesetih godina dvadesetog veka, proizvodnja cink oksidnih tankih filmova predstavlja veoma aktivnu oblast istraživanja zbog njihove primene kao senzora, transduktora (elektronskih transformatora) i katalizatora. U nekoliko poslednjih decenija izučavanje jednodimenzionalnih (1D) materijala preuzima vodeću ulogu u oblastima nanonauke i nanotehnologije. Sa smanjenjem dimenzija čestica javljaju se nova svojstva materijala izražena kroz izmenjene električne, mehaničke, hemijske i optičke osobine za koje se smatra da su posledica, rezultat, efekata površinskih i kvantnih sabijanja.

Tabela 1.4 Fizička i strukturna svojstva ZnO

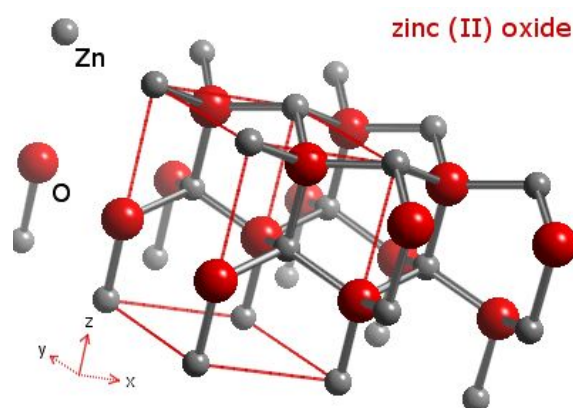
Drugi nazivi	Cink belo, kalamín
Molekulska formula	ZnO
Molarna masa	81,4084 g/mol
Kristalna struktura	Heksagonalna (P6 ₃ mc)
Parametri rešetke	a=3,205 Å c=5,205 Å
Gustina	5,606 g/cm ³
Temperatura topljenja	1975 °C
Rastvorljivost u vodi	Nerastvoran

Tabela 1.5 Termohemijske osobine ZnO

Standardna entalpija nastajanja $\Delta_f H^\circ_{298}$	-348,0 kJmol ⁻¹
Standardna molarna entropija S°_{298}	43,9 J.K ⁻¹ mol ⁻¹

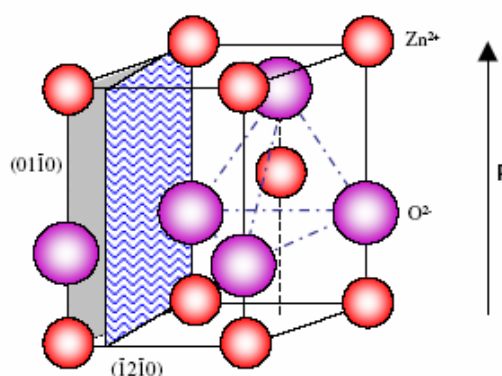
ZnO predstavlja izuzetno važan materijal u tehnološkom smislu. Nedostatak centra simetrije kod vurticne, heksagonalne stukture, u kombinaciji sa velikim elektromehaničkim kuplovanjem rezultuje veoma izraženim piezoelektričnim i piroelektričnim osobinama. Kao posledica ovog svojstva ZnO materijali se koriste u izradi mehaničkih servomotora i piezoelektričnih senzora. Dodatno, ZnO predstavlja jedinjenje iz grupe poluprovodnika sa veoma širokom zabranjenom zonom (3,37 eV) i može se upotrebiti u kratkotalasnoj optoelektronici. Visoka energija pobuđivanja veze (60 meV) u kristalu ZnO može obezbediti uspešnu ekscitonsku emisiju na sobnoj temperaturi ali i ultravioletnu (UV) luminiscenciju koja se javlja kod neuređenih nanočestica i tankih filmova na sobnoj temperaturi. ZnO je transparentan u vidljivom delu spektra i može postati visokoprovodni materijal dopiranjem određenim metalnim katjonima.

Molekul ZnO poseduje heksagonalnu strukturu (grupa simetrije C6mc) sa parametrima rešetke a=0,3296 i c=0,52065 nm koja se može jednostavno opisati pomoću određenog broja naizmeničnih ravni koje čine tetraedarno razmešteni O²⁻ i Zn²⁺ joni smešteni naizmenično duž z-ose kao što je prikazano na slici 1.5.



Slika 1.5 Kristalna rešetka ZnO

Tetraedarska koordinacija u molekulu ZnO rezultira necentralno simetričnom strukturom što kao posledicu ima izražena piezoelektrična i piroelektrična svojstva. Još jedna u nizu veoma važnih karakteristika molekula ZnO jeste polarizovana površina. Najčešće zastupljena polarna površina naziva se bazalna ravan (*basal plane*). Suprotno naelektrisani joni proizvode pozitivno naelektrisane $Zn-(001)$ i negativno naelektrisane $O-(000\bar{1})$ površine koje rezultuju normalnim dipolnim momentom i spontanom polarizacijom duž c-ose kao i divergencijom površinske energije.



Slika 1.6 Prikaz jedinične ćelije u kristalu ZnO

Da bi se održala stabilna struktura, polarna površina obično ispoljava masivna površinska preuređenja. Pljosni $ZnO \pm (0001)$ predstavljaju izuzetke; one su atomski ravne,

stabilne i bez preuređenja.^{122, 123} Druge dve najčešće uočene ravni ZnO strukture su $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ i $\{0\bar{1}\bar{1}0\}$, slika 1.6. One predstavljaju nepolarne površine i poseduju manju energiju nego $\{0001\}$ ravni.

1.7 Primena ZnO materijala

U alternativnoj medicini je poznata primena ZnO pastila u lečenju prehlada iako mnoge studije koje su izvođene nisu uspele da potvrde njihov značajni efekat.¹²⁴ Smeša cink oksida sa oko 0,5 % gvožđe(III)oksida (Fe_2O_3) poznata pod imenom kalamini koristi se u izradi kalaminskog losiona. Dva minerala cinkit i hemimorfit sa eugenolom daju smešu koja ima dobro poznatu primenu u rekonstrukcionoj stomatologiji u obliku zubnih obloga.

Cink peroksid, predstavlja beli ili smeđi prah koji ima primenu u proizvodnji antiseptičnih sredstava.

U farmaceutskoj industriji ZnO se najviše koristi za izradu cinkovih sapuna, cinkovih pasta (krema) i aditiva za konzerviranje namirnica. Različiti oblici cink oksida predstavljaju nezamenljivu komponentu u proizvodnom procesu prehrambene industrije.

Optičke i biohemijske osobine cink oksida, pre svega njegova netoksičnost, kao i netoksičnost njegovih derivata daju poseban doprinos u primeni u kozmetičkim tretmanima, u nezi kose i kože. Kremama i losionima za sunčanje ZnO se dodaje u cilju zaštite kože od štetnih UVA i UVB zraka zahvaljujući tome što ih odlično apsorbuje i potpuno je fotostabilan. ZnO predstavlja jedinjenje sa najširim spektrom apsorpcije UVA i UVB zračenja i ima odobrenje za upotrebu u proizvodnji krema za sunčanje od strane relevantnih zdravstvenih institucija. Kao sastavni deo masti uspešno se koristi u lečenju opekotina.

Jedinjenja cinkovih soli obezbeđuju zatezanje i podmlađivanje kože kada se koriste u kremama za negu lica, dok neka kompleksnija jedinjenja cinka pokazuju odlična antifungicidna svojstva i kao takva imaju široku primenu u poboljšanju svojstava dezodoranasa, sapuna, šampona i losiona za uklanjanje peruti i osipa kod beba.

Cinkovo belo se u obliku pigmenta koristi u proizvodnji boja i dosta je neprozirni od litopona (smeša cinksulfida i barijum sulfida) a manje proziran od titanijum dioksida. Takođe se koristi kao premaz u proizvodnji papira. Kinesko belo predstavlja posebnu vrstu cinkovog belog i sastavni je deo boja za slikanje.¹²⁵

Razvoj industrije gume tokom prošlog veka uspešno je iskoristio brojna izuzetno korisna fizička, hemijska i optička svojstva cink oksida. Pokazao se kao najbolji katalizator u procesu konzerviranja namirnica. U procesu konzerviranja prirodne gume u najvećem broju vrsta sintetičkih guma, cink oksid se koristi kao aktivator organskog katalizatora kod procesa vulkanizacije. Takođe, njegova veoma bitna uloga ogleda se u sprečavanju procesa devulkanizacije mnogih vrsta guma na visokim temperaturama.¹²⁵

U visokonaponskim žicama i kablovima, cink oksid poboljšava otpornost prema korona efektima svojom dielektričnom snagom i omogućava postojanost fizičkih i hemijskih osobina gume koja oblaže kabal neutralizacijom kiselih jedinjenja koja nastaju tokom razlaganja.

Cinkova jedinjenja mnoštvom svojih osobina doprinose kvalitetu proizvoda u industriji plastike. Otpornost prema toploti kao i mehanička čvrstina plastike pripisuju se akrilnim kompozitima cink oksida. Cink oksid doprinosi i dobijanju i jačanju epoksidnih smola. Dodavanje cink oksida epoksidnim smolama ojačanim dodatkom alifatičnih amina, doprinosi većoj otpornosti na istezanje i većoj otpornosti na vlagu. U proizvodnji najlonskih vlakana cink oksid se dodaje za poboljšavanje njihove viskoznosti. Termička stabilnost PVC materijala, antistatička i antifungicidna svojstva kao i emulziona stabilnost materijala pripisuju se dodatku cink oksida vinilnim polimerima. Upravo zbog ovih svojstava plastični materijali imaju višestruku primenu: u proizvodnji zaštitnih kaciga, stolica na stadionima, u proizvodnji izolacionih materijala, raznih podijuma od plastike, kesa, vlakana i žica, opreme koja se koristi u zemljoradnji ili rekreaciji.¹²⁵

Neka od jedinstvenih elektronskih svojstava cink oksida iskorišćena su za proces fotokopiranja. Primena ZnO u ovom procesu uslovljena je povećanjem njegove foto-provodljivosti i poluprovodničkih osobina posebnim termičkim tretmanom ili dopiranjem odgovarajućim elementima. Optička svojstva cink oksida znatno su poboljšana dodavanjem određenih boja koje su adsorbovane na njegovoj površini a samim tim i apsorpcija svetlosnih zraka iz vidljivog dela spektra.

Prah metalnog cinka (cinkov prah) kao i cinkova jedinjenja dugi niz godina su zbog svojih antikorozivnih svojstava upotrebljavani kao zaštitni premazi a danas predstavljaju osnovu za usavršavanje kvaliteta cink hromatnih premaza. Boje koje sadrže smešu čistog cinkovog praha i cink oksida posebno se koriste kao premazi za nove ili vremenskim prilikama istrošene predmete od gvožđa. Smeša cinkovog praha i cink oksida takođe odlično štiti čelične konstrukcije koje se nalaze pod vodom kao što su delovi brana ili kao što je unutrašnjost buradi ili kanistera u kojim se skladišti voda.

Cink oksid se takođe koristi kao sastavni deo filtera za cigarete zbog efikasnosti u uklanjanju štetnih komponenti duvanskog dima kao što su HCN i H₂S a da pritom ne menja bitno aromu duvana. Može se koristiti i kao filter u raznim granama industrije za sakupljanje sumpora i sumpornih jedinjenja iz gasovitih produkata ili tečnih komponenti.

ZnO i njegovi derivati usled veoma izraženog antifungicidnog dejstva široko se primenjuju za konzerviranje hrane (konzerviranje mesa, ribe, biljnih proizvoda itd.) Cink oksid se dugo koristio kao premaz kojim se oblaže metalna posuda u cilju sprečavanja promene boje namirnica usled nastajanja nekih sulfidnih jedinjenja.

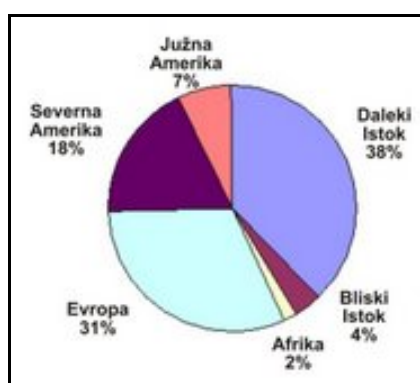
Cink oksid već dugi niz godina predstavlja jednu od ključnih komponenti mekih feritnih materijala koji se koriste u proizvodnji televizora, radio uređaja kao i u telekomunikacijama. U ovim oblastima industrije feriti koji se zasnivaju na manganu, nikel oksidu i cink oksidu se koriste kao delovi elektronskih komponenti uređaja.

Koristi se i u proizvodnji cink-karbon suvih baterija (akumulatora), cink-srebro oksidnih baterija, nikel oksid-kadmijum baterija pa čak i u sekundarnim baterijama. U gorivim ćelijama, cink oksid se koristi kao katodni elektrodni materijal i kao gorivni materijal. U solarnim energetske ćelijama može delovati kao fotokatalizator.

Cink oksid ima veoma važnu ulogu kao sastavni deo poluprovodničkih keramičkih elemenata za rad na visokim temperaturama ili pri visokim naponima. Ovakvi termoelementi mogu biti proizvedeni da pokriju širok opseg termičkih i električnih karakteristika.

Varistori se sastoje od cink oksida modifikovanog drugim oksidima. Razvijeni da se koriste kao svetlosni osigurači i visokonaponski talasni osigurači u elektronskim transmisionim uređajima zasnivaju se na jedinstvenom električnom svojstvu poluprovodničkog ZnO, nelinearnoj otpornosti. Cink oksidni varistori imaju visokotemperaturnu stabilnost i otpornost na uticaj vode, elektronsko naelektrisanje i strujne udare.

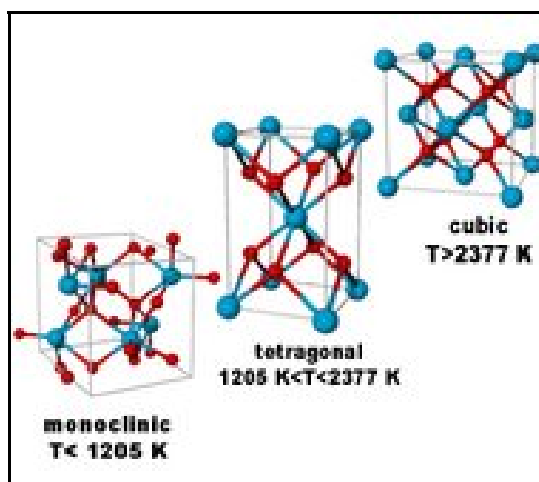
Na slici 1.7 predstavljena je procentualna potrošnja ZnO materijala po regionima.



Slika 1.7 Potrošnja ZnO materijala po regionima

1.8 Osobine i svojstva ZrO_2 materijala

Cirkonijum dioksid (ZrO_2) je beli kristalni prah. U prirodi se najčešće javlja kao kristalni monoklinični mineral badelit. Postoji nekoliko kristalnih modifikacija ZrO_2 : *monoklinična* koja je termodinamički stabilna na temperaturama ispod $1172\text{ }^\circ\text{C}$, *tetragonalna*, stabilna u intervalu temperatura $1172\text{-}2347\text{ }^\circ\text{C}$, *kubična*, stabilna na temperaturama iznad $2347\text{ }^\circ\text{C}$ i *rombična* kristalna modifikacija koja je stabilna samo pri visokim pritiscima (slika 1.8). Tetragonalna i kubična kristalna forma cirkonijum dioksida mogu se sintetisati na niskim temperaturama (interval $550\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$) u obliku fino dispergovane metastabilne faze dopiranjem odgovarajućim anjonima i/ili polivalentnim metalnim katjonima kao što su magnezijum oksid (MgO), itrijum oksid (Y_2O_3), kalcijum oksid (CaO) i cerijum III oksid (Ce_2O_3).^{126, 127}



Slika 1.8 Kristalne forme molekula ZrO_2

Tabela 1.6 Fizička i strukturna svojstva ZrO_2

Drugi nazivi	Cirkonija
Molekulska formula	ZrO_2
Molarna masa	123,218 g/mol
Gustina	$5,89\text{ g/cm}^3$
Temperatura topljenja (razlaganja)	$2715\text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura ključanja	$4300\text{ }^\circ\text{C}$
Rastvorljivost u vodi	Nerastvoran

Tabela 1.7 Termohemijske osobine ZrO_2

Standardna entalpija nastajanja $\Delta_f H^\circ_{298}$	-1080 kJmol ⁻¹
Standardna molarna entropija S°_{298}	50,3 J.K ⁻¹ mol ⁻¹

Keramički materijali čija se struktura zasniva na delimično stabilisanom cirkonijum dioksidu **PZT** (*partially stabilized zirconium dioxide*) predstavljaju novu savremenu vrstu materijala sa nizom veoma značajnih osobina: visoka temperatura topljenja, otpornost na koroziju, velika čvrstina i tvrdoća, otpornost na termički šok, otpornost na habanje, hemijska inertnost, dobra provodljivost kiseonikovih jona i niska termička provodljivost.^{128, 129}

Najčešće hemijske metode koje se koriste u cilju dobijanja visokodisperznih prahova stabilisanog ZrO_2 su: koprecipitacija^{130, 131} iz rastvora procesom isparavanja^{132, 133} i sol-gel metoda.¹³⁴ Hemijska precipitacija i sol-gel metoda predstavljaju najčešće laboratorijske tehnike za sintezu finih, dispergovanih ZrO_2 prahova (3-5 nm) koji pokazuju izrazitu težnju stvaranju aglomerata što predstavlja negativnu osobinu materijala koji je potrebno sinterovati. Mehanička aktivacija (MA) se koristi da bi se ubrzao proces sinteze ultradispergovanih čestica iz čvrstih rastvora ili oksidnih materijala. Ovaj metod je potpuno konkurentan sintezi iz rastvora i može se vršiti na niskim temperaturama za dobijanje kako kristalnih tako i amorfnih materijala.

1.9 Primena ZrO_2 materijala

Proizvodnja noževa i makaza

Abrazija ili otupljivanje oštrice se javlja prilikom rezanja tvrdih materijala kao što je veća količina papira (koji obično sadrži dispergovane minerale) metalnim noževima ili makazama. Materijali na bazi cirkonijum dioksida omogućavaju da oštrica duže zadrži oštrinu.

Cirkonijum dioksid se može koristiti u ove svrhe zahvaljujući sledećim osobinama:

- Otpornosti na lomljenje i velikoj tvrdoći (tvrđi je od materijala koji se režu)
- Finoj zrnatosti koja omogućava dobijanje izuzetno oštre ivice sečiva
- Ojačavanju oštrice faznom transformacijom.

Cirkonijum dioksid se koristi za izradu sečiva za plastične filmove i magnetne trake, kao i za izradu drugih tvrdih ili brusnih materijala. Koristi se i za izradu kompozitnih alata za sečenje i brusnih točkova.

Ortopedski implanti

Cirkonijum dioksid se koristi za izradu glave kuka na veštačkom kuku. Zahvaljujući velikoj izdržljivosti i tvrdoći materijala, veštački kuk može biti manjih dimenzija, što omogućava preciznije uklapanje delova. S obzirom da se poliranjem ovog materijala dobija veoma glatka površina, trenje između delova koji čine zglob kod kuka je manje.

Hemijska inertnost ovog materijala smanjuje opasnost od infekcija. Iz tog razloga, u pomenute svrhe mogu se koristiti samo materijali na bazi cirkonijuma dobijeni iz niskoradioaktivnih materijala.

Elektronska primena

Primena cirkonijum dioksida u elektronskim i električnim uređajima zasniva se na relativno velikoj provodljivosti elektrona i jona kiseonika kod potpuno stabilizovanog materijala.

Zahvaljujući tome, ovaj materijal se može koristiti za izradu:

- Elementa otpornih na toplotu, koji mogu da se koriste na temperaturama koje premašuju otpornost konvencionalnih materijala.
- Senzora za kiseonik koji rade u skladu sa Nernstovim principom.
- Elektrolita u čvrstim gorivim ćelijama na bazi kiseonika.

Veštačko drago kamenje

Topljenjem cirkonijum dioksida uz prisustvo dopanata i ponovnom kristalizacijom tokom hlađenja može se proizvoditi veštačko drago kamenje koje liči na dijamante, rubine, topaze i smaragde. Ovi materijali su poznati kao kubični oksidi cirkonijuma.

Vatrostalni materijali

Cirkonijum dioksid (monoklinički i delimično stabilizovan) u obliku praha koristi se u izradi materijala otpornih na različite uticaje. Njegova funkcija je da poboljša otpornost na temperaturne šokove i abraziju. Ovi materijali se koriste za izradu kliznih ležaja koji se upotrebljavaju prilikom livenja čelika i čeličnih delova za uranjanje, kao što su šipke za zatvaranje i hvataljke koje se uranjaju.

Cirkonijum dioksid se koristi za izolaciju vlakana kao i za prevlake koje služe kao termička barijera.

Čepovi, ventili i propeleri za pumpe

Rukovanje gustim disperzijama i opasnim hemikalijama i njihov transport predstavljaju ozbiljan problem. Usled visoke temperature i pritiska dolazi do trenja i stvaraju se uslovi u kojima lako može doći do hemijskih reakcija. Cirkonijum dioksid se koristi u ove svrhe zahvaljujući sledećim osobinama:

- Hemijskoj otpornosti.
- Velikoj tvrdoći i otpornosti na habanje.
- Dobroj obradi površine koja sprečava skupljanje prljavštine i smanjuje trenje između površina koje se dodiruju.
- Velikoj tvrdoći koja sprečava oštećenja tokom spajanja delova ili usled udara.

Druge primene

Zahvaljujući velikoj otpornosti na habanje, cirkonijum dioksid se koristi u izradi vođica za konac, zubne implantate i ploče za izvlačenje žice. Koristi se i kao katodni materijal za plazma baklje i kao nukleacioni reagens za staklo-keramiku.

2 Cilj istraživanja

Keramički materijali, pre svega ZnO, imaju široku primenu u izradi gasnih senzora, katalizatora, solarnih ćelija, pretvarača, varistora, kozmetičkih preparata, UV-apsorbera i aditiva u mnogim industrijskim granama.¹²⁵ U skladu sa prethodno iznetim činjenicama, cilj ovog rada bio je da se izvrši optimizacija uslova mehanohemijske sinteze radi dobijanja nanostrukturne keramike (ZnO i ZrO₂) sa odgovarajućim morfološkim karakteristikama kojim bi se znatno poboljšale njihove fizičko-hemijske osobine, i samim tim omogućila šira primena u mnogim granama industrije. Kontrolisanjem uslova sinteze odnosno dobijanja prahova ZnO i ZrO₂ tj. menjanjem odgovarajućih parametara kao što su vreme mlevenja, odnos masa kuglica/masa reaktanata (BPR) i temperature kalcinacije mehanohemijski tretiranog praha, moguće je uticati na morfologiju sintetisanih čestica. Urađena je i serija eksperimenata u kojima je praćen uticaj H₂O kao medijuma u kom se odigrava proces mehanohemijske sinteze na morfologiju i aglomeraciju čestica. Posebna pažnja bila je usmerena na ispitivanje uticaja različitih neorganskih i organskih supstanci u svojstvu inertnih matrica ili surfaktanata čija je osnovna uloga modifikacija površinskog naelektrisanja i na taj način uticaj na smanjenje ili potpuno suzbijanje procesa aglomeracije kao i uticaj na morfologiju dobijenih čestica.

Postoje tri osnovna segmenta na koja će istraživanja biti fokusirana:

- Dobijanje nano-čestica prahova ZnO i ZrO₂, što pravilnijeg sfernog oblika, velike uniformnosti veličina procesom mehanohemijske sinteze u planetarnom mlinu variranjem parametara sinteze.
- Proučavanje pojave aglomeracije sintetisanih čestica tokom procesa sinteze i pronalaženje mogućeg rešenja za njeno suzbijanje dodatkom odgovarajućih supstanci (PCA) koje bi fizički, elektrostatičkim odbijanjem čestica, onemogućile njihovo međusobno slepljivanje.
- Ispitivanje strukturnih, morfoloških i termijskih karakteristika sintetisanih prahova ZnO i ZrO₂ metodama rendgenostrukturne analize, skanirajuće elektronske mikroskopije, visokorezolucione skanirajuće elektronske mikroskopije i termijskih metoda analize.

3 Eksperimentalni deo

3.1 Principi eksperimentalne metode

Za dobijanje nanostrukturnih prahova cink oksida ZnO i cirkonijum dioksida ZrO₂ korišćen je princip mehanohemijske sinteze.^{6, 135-145} Mehanohemijska sinteza već dugi niz godina daje veoma značajne naučne rezultate, a zahvaljujući svojoj ekonomičnosti i pre svega jednostavnosti predstavlja veoma čest izbor istraživača. Ovom metodom sintetisani su najrazličitiji materijali veoma visokog kvaliteta, otuda i ideja da se njeni principi iskoriste za dobijanje nanostrukturnih prahova ZnO i ZrO₂.

Osnovni princip ove metode zasniva se na činjenici da se mehanička energija dobijena velikom brzinom rotacije diska na kom se nalaze posude sa kuglicama u planetarnom mlinu, međusobnim sudarima kuglica, prenese na čestice prahova reaktanata i na taj način inicira početak hemijske reakcije koja vodi dobijanju odgovarajućih proizvoda. Upravo ovi uslovi imaju veliki uticaj na strukturu i morfologiju sintetisanih čestica proizvoda.

Proces sinteze prahova ZnO i ZrO₂ može se podeliti u tri faze. U prvoj fazi reaktanati se u stehiometrijskom masenom odnosu unose u posude od odgovarajućeg materijala. Smeši reaktanata dodaje se precizno određena količina kuglica. Ovakav sistem se potom postavlja na rotirajući disk planetarnog mlina i započinje sinteza. Vremenski interval u kom se odigrava mehanohemijska reakcija moguće je varirati i na taj način direktno uticati na proizvod sinteze.¹¹ U ovom radu vremena mlevenja varirana su od 30 min do 8 h u zavisnosti od vrste sistema koji se ispituje.

U svim slučajevima urađen je i kontrolni uzorak kojim je potvrđeno da nema promena u sistemu i da je mehanohemijska reakcija završena.

U drugoj fazi dobijeni reakcioni međuproizvodi identifikovani su difrakcijom X-zračenja na kristalnom prahu nakon čega su uzorci kalcinirani u vazduhu na različitim temperaturama u intervalu od 100 do 800 °C. Nakon kalcinacije uzoraka, XRPD metodom je potvrđeno da je dobijen željeni proizvod sa određenom količinom nečistoća koje je potrebno ukloniti iz sistema.

Treća faza eksperimenta podrazumeva odstranjivanje svih pratećih proizvoda mehanohemijske reakcije, a da ujedno ne bude narušena struktura dobijenog praha. Ispiranje uzoraka vršeno je u ultrazvučnom kupatilu u odgovarajućem rastvaraču pa potom u destilovanoj vodi posle čega su uzorci ostavljeni da se osuše na sobnoj temperaturi.

3.2 Materijali

U procesu mehanohemijske sinteze nanostrukturnog ZnO praha korišćeni su sledeći prekursori: cink hlorid (ZnCl_2) i kalcijum hidroksid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ proizvođača „Zorka“ Šabac. Kao reagens za kontrolu procesa sinteze (PCA) korišćena je oksalna kiselina ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) proizvođača „Zorka“ Šabac. Ispiranje uzorka nakon kalcinisanja vršeno je u apsolutnom etanolu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) dobavljača „Superlab“ Beograd.

U procesu mehanohemijske sinteze nanostrukturnog ZrO_2 kao prekursori korišćeni su cirkonijum-oksihlorid-oktahidrat ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) i natrijum-hidroksid (NaOH). U ovom sistemu ulogu PCA reagensa imala je neorganska inertna matrica NaCl . Ispiranje uzorka vršeno je destilovanom vodom u ultrazvučnom kupatilu.

3.3 Sinteza nano-strukturnog praha ZnO u prisustvu neorganske inertne matrice kalcijum hlorida (CaCl_2)

Polazna smeša prahova reaktanata ZnCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCl_2 , stehiometrijskog molarnog odnosa, uneta je u ahatne posude sa odgovarajućom količinom kuglica od alumine (BPR 10:1) i mehanički je tretirana u cilju iniciranja početka mehanohemijske reakcije.

Ukupno vreme ispitivanja toka mehanohemijske sinteze iznosilo je 16 h, pri čemu su kontrolni uzorci uzimani posle 1, 4 i 8 h od početka sinteze kao i uzorak nakon isteka 16 h. Brzina rotacije nasećeg diska sa posudama iznosila je 180 rpm pri naizmeničnom režimu rada mlina.

Nakon mehanohemijskog tretiranja kalcinisanje uzoraka vršeno je u konstantnom vremenskom intervalu od 4 h pri konstantnim temperaturama od 300, 400 i 500 °C na vazduhu.

Ispiranje uzoraka nakon kalcinacije u cilju uklanjanja nepoželjnih reakcionih koproizvoda vršeno je u ultrazvučnom kupatilu apsolutnim etanolom ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Uzorci su nakon ispiranja etanolom ispirani i destilovanom vodom.

3. 4 Sinteza nano-strukturnog praha ZnO u prisustvu organske inertne matrice oksalne kiseline ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Sinteza nanostrukturnog praha cink oksida u prisustvu organskog PCA reagensa, oksalne kiseline ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), vršena je polazeći od prekursorskih jedinjenja cink hlorida (ZnCl_2) i oksalne kiseline ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) koji su u ahatnoj posudi pomešani u molarnom odnosu $2[\text{HC}_2\text{O}_4]:\text{Zn}^{2+}$. Reakcionoj smeši dodate su kuglice od alumine pri čemu je BPR iznosio 10:1.

Mehanohemijско procesiranje vršeno je u vremenskim intervalima od 30 min, 1, 2 i 4 h pri konstantnoj brzini rotacije posuda od 180 rpm i naizmeničnom režimu rada mlina. Nakon mehaničkog tretiranja uzorci su kalcinисani na vazduhu pri konstantnoj temperaturi od 450 °C tokom 1h.

3. 5 Sinteza nano-strukturnog praha ZnO u prisustvu vodenog rastvora organske inertne matrice oksalne kiseline ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)_{aq} (wet-milling)

U ovom segmentu našeg istraživanja želeli smo da ispitamo uticaj prisustva tečne faze u reakcionoj posudi na morfologiju i dimenzije sintetisanih ZnO čestica. U tu svrhu, polazna reakciona smeša je delimično izmenjena uvođenjem zasićenog vodenog rastvora oksalne kiseline kao reaktanta u zamenu za čvrstu fazu oksalne kiseline ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Parametri sinteze bili su identični kao u prethodnom eksperimentu sa tom razlikom što je nakon 3 h mehaničkog tretiranja reakcione smeše u sistem dodata destilovana voda i nastavljeno sa mlevenjem još 1 h, ukupno 4 h. Sintetisani su i uzorci koji su mehanički tretirani 1 i 2 h. Uzorci su potom kalcinисani 1 h na konstantnoj temperaturi od 450 °C na vazduhu.

3. 6 Sinteza nano-strukturnog praha cirkonijum dioksida (ZrO_2)

Postupak dobijanja nano-strukturnog praha ZrO_2 započinje iniciranjem hemijske reakcije među prekursorima u ahatnim posudama planetarnog mlina. Kao polazni reaktanti korišćeni su $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i NaOH. Odnos masa kuglica i reaktanata iznosio je 10:1.

Brzina rotacije posuda sa uzorkom bila je konstantna i iznosila je 180 rpm pri naizmeničnom režimu rada mlina. Varirana su vremena mehaničkog tretiranja u četiri različite serije od 15, 30, 45 min, i 1h.

Po završetku mehanohemijskog tretiranja uzorci su kalcinirani u peći na vazduhu. Uticaj temperature kalcinacije na morfologiju i veličinu čestica ZrO_2 je takođe ispitan. Varirana je visina temperature kalcinacije u intervalu od 400-900 °C i to na četiri kontrolne vrednosti temperature (400, 450, 500 i 900 °C) u konstantnom vremenskom intervalu od 1h.

Ispiranje kalciniranih prahova vršeno je destilovanom vodom u ultrazvučnom kupatilu nakon čega su uzorci centrifugirani (CENTRIKA, Ependorf) 30 min brzinom od 4000 rpm, potom dekantovani i ostavljeni da se suše na sobnoj temperaturi.

Svi parametri procesa navedeni su u tabeli 3.1.

Tabela 3.1 Parametri mehanohemijskog procesiranja u sistemima ZnO i ZrO_2 .

Sistem	PCA	BPR	Vreme mlevenja (h)				Temperatura kalcinacije (°C)				Vreme kalcinacije (h)
			1	4	8	16	300	400	500	900	
ZnO	$CaCl_2$	10:1	1	4	8	16	300	400	500		4
	$C_2H_2O_4$		0,5	1	2	4	450				1
	$(C_2H_2O_4)_{aq}$		1	2	4	450				1	
ZrO_2	NaCl		0,25	0,5	0,75	1	400	450	500	900	1

3.7 Metode karakterizacije

U cilju ispitivanja morfologije i dimenzija čestica sintetisanih prahova ZnO i ZrO₂ korišćene su sledeće metode karakterizacije:

- Difrakcija X-zračenja na kristalnom prahu (XRPD)
- Skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i visokorezoluciona skanirajuća elektronska mikroskopija (FE SEM)
- Diferencijalna termijska analiza (DTA) i termogravimetrija (TG)

3.7.1 Difrakcija X-zračenja na kristalnom prahu (XRPD)

Difrakcija X-zračenja na kristalnom prahu predstavlja prvi korak u karakterizaciji sintetisanog uzorka i njen značaj je višestruk. Najpre se ovom metodom utvrđuje kvalitativni sastav uzorka, tj. vrši se pouzdana identifikacija jedinjenja nastalih tokom procesa mehaničkog tretiranja reakcione smeše, a zatim se na osnovu intenziteta difrakcionih pikova može vršiti i kvantitativna analiza tj. određivanje masenih udela svakog reakcionog proizvoda pojedinačno. Primenom rendgenostrukturne metode analize precizno se može izračunati veličina kristalita sintetisanih čestica. Princip se zasniva na interakciji X-zraka sa česticama uzorka, njihovom detekcijom, a daljom obradom se dobijaju difraktogrami predstavljeni kao funkcija intenziteta od ugla rasejanja zraka (2θ) nakon interakcije sa uzorkom. Svi uzorci su analizirani metodom praha na uređaju Philips PW-1050 pomoću CuK _{α 1,2} zraka, pri naponu od 40 kV i jačini struje od 20 mA. Merenja su vršena u oblasti difrakcije 2θ od 0 do 80 ° sa korakom od 0,02 ° i vremenom trajanja ekspozicije 15 s po koraku.

3.7.2 Skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skansirajuća elektronska mikroskopija (SEM) predstavlja veoma moćnu eksperimentalnu tehniku kojom je moguće posmatrati svaku pojedinačnu česticu sintetisanog materijala i na taj način veoma precizno utvrditi morfologiju ali i odrediti dimenzije čestica. Princip metode zasniva se na rasejanju visokoenergetskih elektrona sa površine uzorka koji zahteva specifičnu pripremu. Potrebno je da pripremljeni uzorak bude neisparljiv kako bi se u sistemu održao visoki vakuum ali i da uzorak bude elektroprovodan kako bi čestice mogle da

interaguju sa visokoenergetskim elektronima i na taj način obezbede povratne informacije u obliku mikrografija. Za karakterizaciju uzoraka sintetisanih mehanohemijским postupkom korišćen je uređaj tipa JEOL JSM-6460 LV Japan sa elektronima energije opsega od 10 do 50 KeV. Da bi se obezbedila neophodna provodnost, uzorci su najpre naneti na odgovarajuće nosače a potom i napareni zlatom.

3.7.3 Visokorezoluciona skanirajuća elektronska mikroskopija (FE SEM)

Uzimajući u obzir veličinu sintetisanih čestica ZnO i ZrO₂ i ograničenja u rezoluciji skanirajućeg elektronskog mikroskopa tipa JEOL JSM-6460 LV, na dobijenim mikrografima uzoraka nije moguće precizno utvrditi dimenzije ni morfologiju većine snimljenih čestica pa su neki od uzoraka snimljeni pomoću FE SEM-a kako bi se ostvarila bolja rezolucija snimanja i dobili kvalitetniji mikrografi. Uzorci su najpre dispergovani u etanolu pa potom naparavani ugljenikom. Snimanje je rađeno na SUPRA 35 VP Carl Zeiss modelu visokorezolucionog skanirajućeg elektronskog mikroskopa.

3.7.4 Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC) i termogravimetrija (TG)

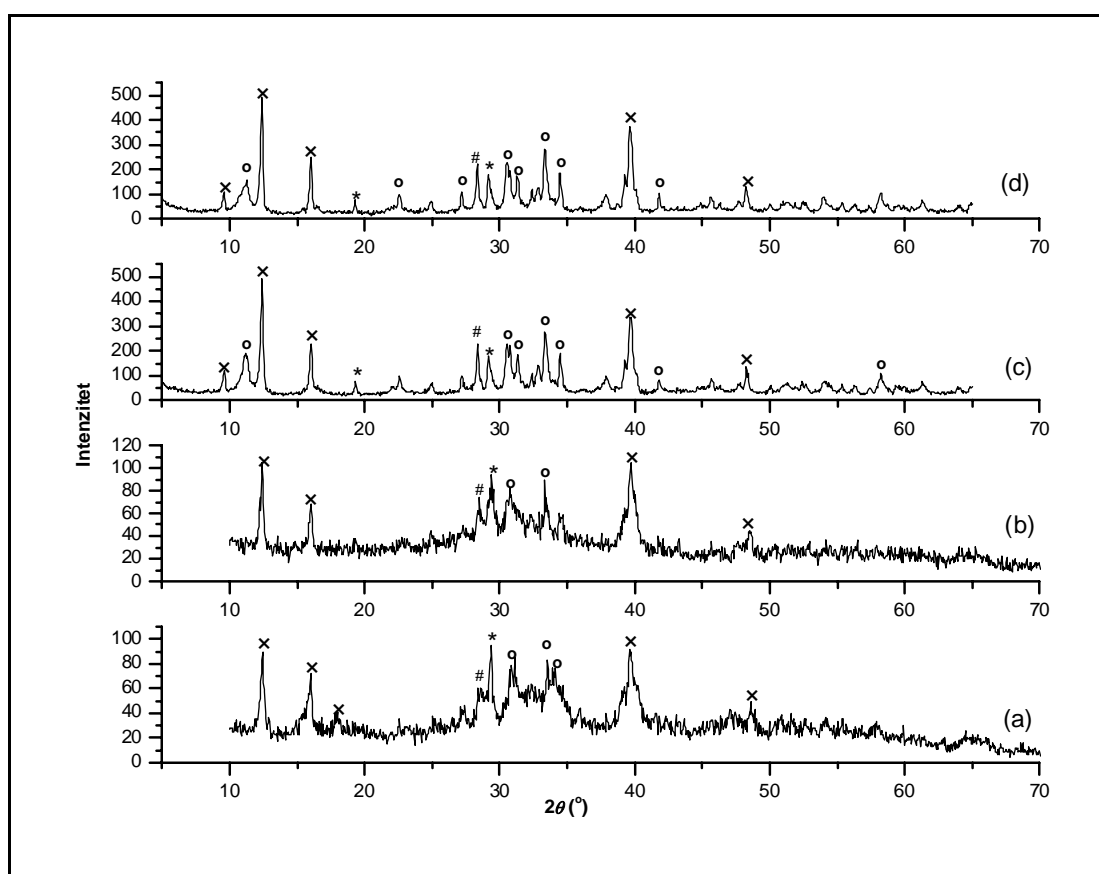
Princip na kom se zasniva diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC) jeste merenje razlike toplotnog fluksa uzorka i etalona pri njihovom istovremenom zagrevanju.¹⁵³ Ovom metodom moguće je pratiti promenu entalpije uzorka. Istovremenim zagrevanjem uzorka i etalona dolazi do promene njihovih entalpija, pojave temperaturske razlike koja inicira pojavu elektromotorne sile između dva izvoda od hromela.¹⁵³ Usled endotermnog procesa koji se dešava u uzorku dolazi do zaostajanja temperature uzorka u odnosu na etalon što pojačava intenzitet toplotnog fluksa ka uzorku dok u suprotnom slučaju, prednjačenje temperature uzorka u odnosu na etalon usled egzotermnog procesa vodi smanjenju toplotnog fluksa ka uzorku.¹⁵³ Nastala razlika u temperaturi između uzorka i etalona prikazuje se u jedinicama toplotnog fluksa dQ/dT u funkciji temperature.¹⁵³ Otklon krive dijagrama na odgovarajuću stranu u odnosu na baznu liniju (zavisno od toga da li se radi o endotermnom ili egzotermnom procesu) predstavlja promenu toplotnog fluksa u toku zagrevanja uzorka. Površina pika DSC krive direktno je srazmerna odgovarajućoj promeni entalpije.¹⁵³ DSC merenja vršena su na SDT Q600 simultanom DSC-TGA instrumentu zagrevanjem uzorka od sobne temperature do temperature od 800 °C. Brzina zagrevanja odnosno hlađenja uzorka iznosila je 30 K min⁻¹ u uslovima konstantnog strujanja N₂ brzinom od 100 cm³ min⁻¹.

4 Rezultati

4.1 Sinteza ZnO u prisustvu neorganske inertne matrice CaCl₂

4.1.1 Rezultati difrakcije X-zračenja na prahu (XRPD)

XRPD metodom izvršena je karakterizacija kvalitativnog sastava reakcione smeše cink hlorida (ZnCl₂) i kalcijum hidroksida Ca(OH)₂ nakon mehaničkog tretiranja u različitim vremenskim intervalima. Dobijeni rezultati predstavljeni su na slici 4.1.

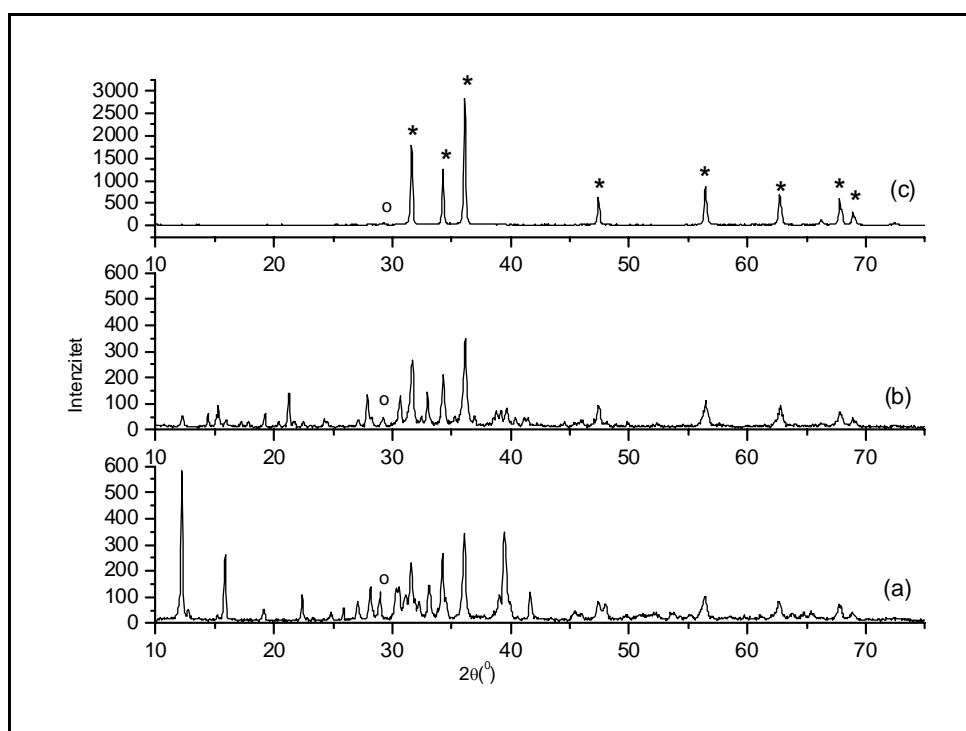


Slika 4.1 Difraktogrami reakcione smeše ZnCl₂/Ca(OH)₂ nakon mehaničkog tretiranja 1h, 4h, 8h i 16h. (o)- Zn(OH)₂; (#)- CaCl₂; (*)-Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O; (x) -CaClOH.

Slika 4.1 (a) predstavlja difraktogram uzorka ZnCl₂/Ca(OH)₂ mehanički tretiran 1 h. Na osnovu identifikacije difrakcionih pikova procesiranog uzorka jasno je da je u sistemu započelo odvijanje hemijske reakcije i da se u datom vremenskom intervalu (1h) nagradio niz kristalnih intermedijernih jedinjenja: Zn(OH)₂, Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O, CaClOH i CaCl₂. Sa produžetkom vremena mehaničkog tretiranja uzorka na 4 h (slika 4.3 b), na difraktogramu se uočava da dolazi do porasta intenziteta difrakcionih pikova koji potiču od navedenih

intermedijera. Ova činjenica ukazuje na to da se hemijska reakcija u posudi odvija i nakon 4 h mlevenja i da se povećava količina i kristaliničnost reakcionih proizvoda. U isto vreme se intenziteti difrakcionih pikova koji potiču od polaznih reaktanata smanjuju. Nakon isteka 8 i 16 h od početka reakcije u posudi mlina, na snimljenim difraktogramima (slike 4.3 c i d) nisu uočeni difrakcioni pikovi koji potiču od formiranja nove faze u sistemu, što predstavlja indicaciju da je hemijska reakcija najverovatnije završena u okviru 16 h mehaničkog procesiranja reaktanata. Uočeno je da dolazi do porasta intenziteta i sužavanja širine pikova koji potiču od faza $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kao posledica intenziviranja procesa kristalizacije i uređenja sistema sa produženjem vremena mehaničkog tretiranja od 1 do 16 h.

Uzorak koji je mehanohemijski tretiran 16 h nakon završene sinteze kalcinisan na vazduhu u konstantnom vremenskom intervalu od 4 h, na različitim vrednostima temperatura (300, 400 i 500 °C) u cilju ispitivanja uticaja temperature na veličinu i oblik sintetisanih ZnO čestica. Ponovljena je difrakciona analiza. Dobijeni difraktogrami predstavljeni su na slici 4.2.



Slika 4.2 Difraktogrami uzorka $\text{ZnCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ mehanički tretiranog 8 h i kalcinisanog na: (a) 300 °C, (b) 400 °C i (c) 500 °C tokom 4 h.
(*)-ZnO, (o) - CaCl_2

Na slici 4.2 (a) predstavljen je difraktogram uzorka koji je kalcinisan na 300 °C tokom 4 h i ispran etanolom u ultrazvučnom kupatilu. Identifikacijom dobijenih pikova utvrđeno je da su procesi razgradnje intermedijernih jedinjenja $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i formiranja ZnO faze započeti. Kalcinisanjem uzorka na temperaturi od 400 °C i ispiranjem etanolom,

slika 4.2 (b), sa difraktograma se jasno može uočiti značajno smanjenje intenziteta refleksija koje potiču od intermedijernih faza i porast intenziteta refleksija koje potiču od nastale faze ZnO. Na slici 4.2 (c) predstavljen je difraktogram uzorka koji je kalcinisan na 500 °C i ispiran etanolom. Indeksiranjem snimljenih refleksija utvrđeno je da je tokom procesa zagrevanja praha došlo do potpunog razlaganja intermedijernih faza i da se prah sastoji od heksagonalne faze ZnO sa izuzetno malom količinom nečistoće koja potiče od neorganske inertne matrice CaCl₂ a koja nije u potpunosti uklonjena procesom ispiranja.

Na osnovu *Scherrer*-ove jednačine sa difraktograma predstavljenog na slici 4.2 c, izračunata je srednja veličina kristalita (*D*) čestica ZnO:

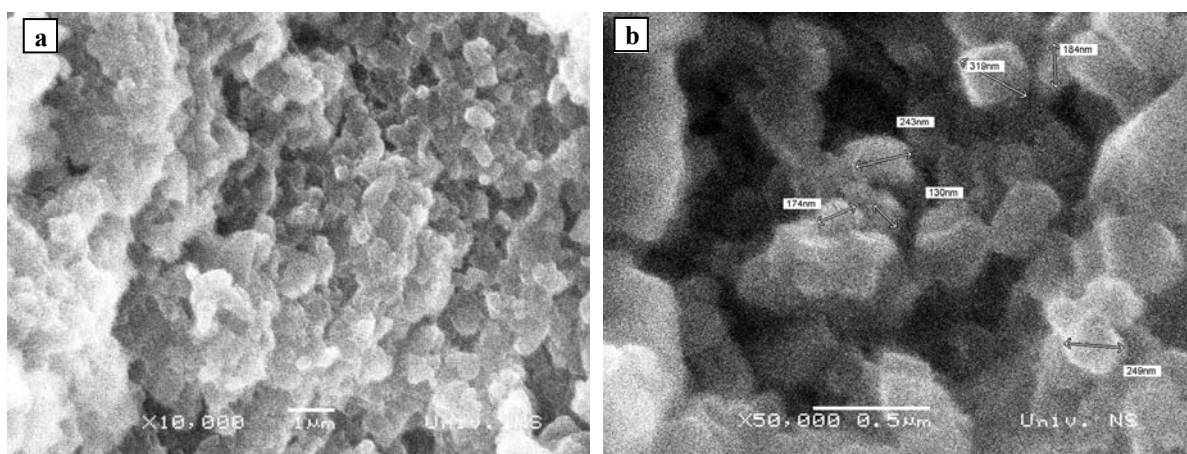
$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta$$

gde je β širina na poluvisini pika, K predstavlja faktor oblika sa približnom vrednošću oko 1, λ je talasna dužina i θ *Bragg*-ov ugao difrakcije.

Za određivanje srednje veličine kristalita ZnO korišćena je refleksija (101). Izračunata vrednost iznosi približno 38,7 nm.

4.1.2 Rezultati skanirajuće elektronske mikroskopije SEM

Na slikama 4.3 (a) i (b) predstavljene su mikrografije uzorka koji je 8 h mehanički tretiran u mlinu, 4 h kalcinisan na temperaturi od 500 °C i ispiran etanolom u ultrazvučnom kupatilu.

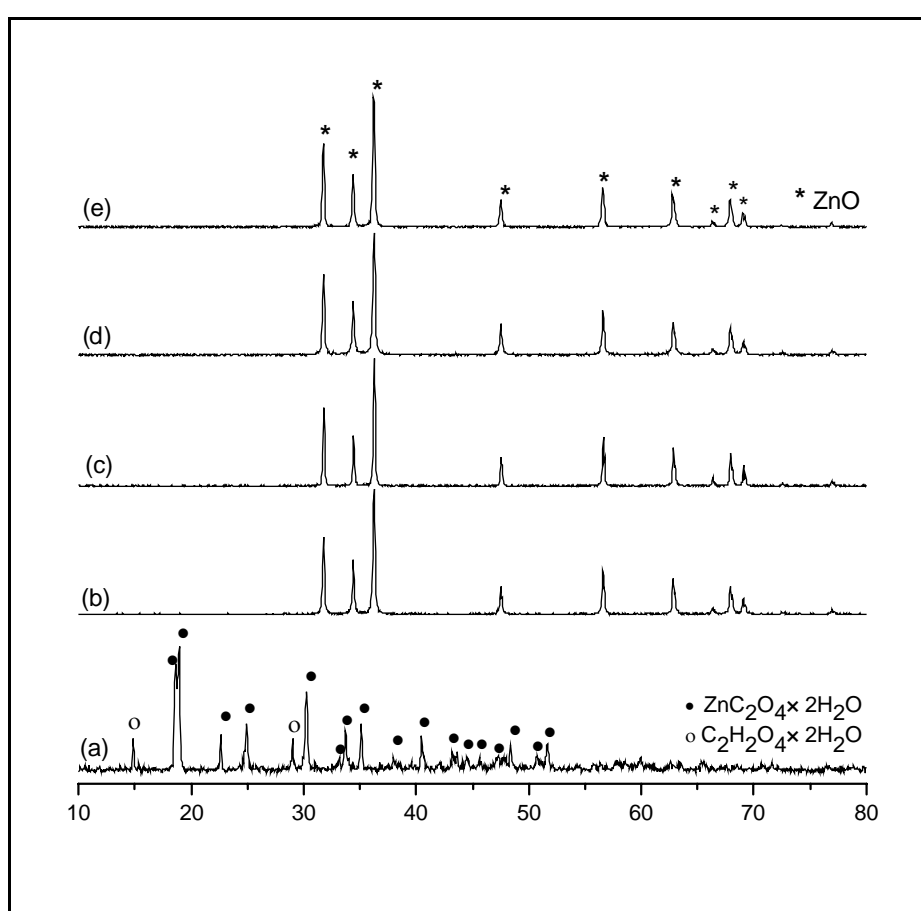


Slika 4.3 SEM fotografije ZnO praha

4.2 Sinteza ZnO u prisustvu organske inertne matrice oksalne kiseline (C₂H₄OH·2H₂O)

4.2.1 Rezultati difrakcije X-zračenja na prahu (XRPD)

Ispitivanje uticaja oksalne kiseline (C₂H₄OH·2H₂O) na kristalnu strukturu i fazni sastav proizvoda mehanohemijske sinteze izvršeno je difrakcijom X-zračenja na prahu (XRPD metoda).



Slika 4.4 Difraktogrami uzorka ZnCl₂/C₂H₄OH·2H₂O (a) 30 min mehanički tretiran; (b), (c), (d) i (e) mehanički tretirani 30min; 1, 2 i 4h i kalcinirani 1 h na 450 °C.

Na slici 4.4 (a) predstavljen je difraktogram uzorka koji se sastoji od stehiometrijske smeše reaktanata ZnCl₂ i C₂H₄OH·2H₂O u molarnom odnosu 2[HC₂O₄]⁻:Zn²⁺. Uzorak je mehanički tretiran 30 min. Identifikacijom pikova sa difraktograma predstavljenog na slici 4.4 (a) uočeno je da su pikovi koji potiču od polazne komponente ZnCl₂ nakon 30 min

mehaničkog tretiranja u mlinu u potpunosti nestali usled odigravanja hemijske reakcije i formiranja intermedijernog jedinjenja zink oksalata dihidrata ($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Sa difraktograma (slika 4.4 a) se identifikacijom pikova može potvrditi prisustvo određene količine oksalne kiseline koja je polaznoj reakcionoj smeši dodata u višku. Isti uzorak je potom kalcinisan 1h na temperaturi od 450 °C, slika 4.4 (b). Difraktogram kalcinisanog praha pokazuje da se radi o monofaznom sistemu kristalnog praha ZnO heksagonalne simetrije.

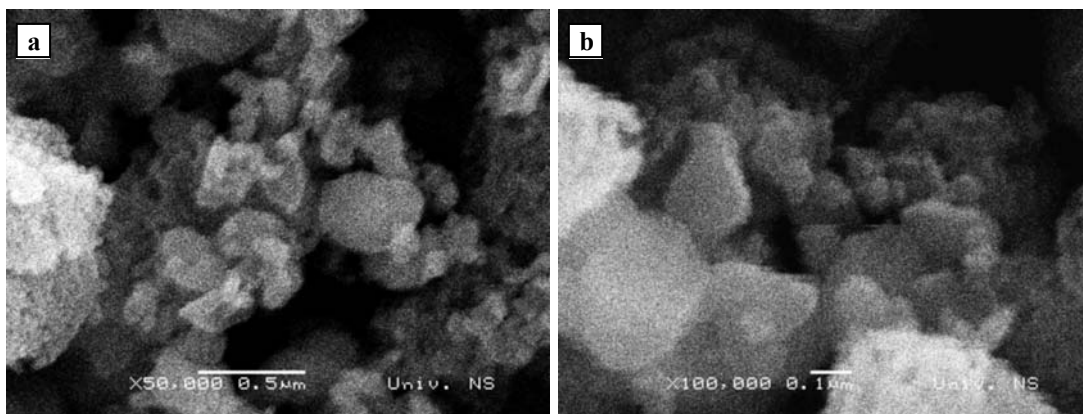
Na slikama 4.4 (c), (d) i (e) prikazani su rezultati difrakcije X-zračenja uzoraka koji su mehanički tretirani 1, 2 i 4 h redom, nakon toga svi kalcinisani u vazduhu na konstantnoj temperaturi od 450 °C tokom 1 h. Difrakcioni pikovi koji su indeksirani simbolom (*) na slici 4.5 (e) identifikovani su kao monofazni ZnO heksagonalne, vurcitne, strukture na osnovu poređenja pikova sa JCPDS Card No. 36-145.¹⁵⁵

4.2.2 Rezultati skanirajuće elektronske mikroskopije (SEM)

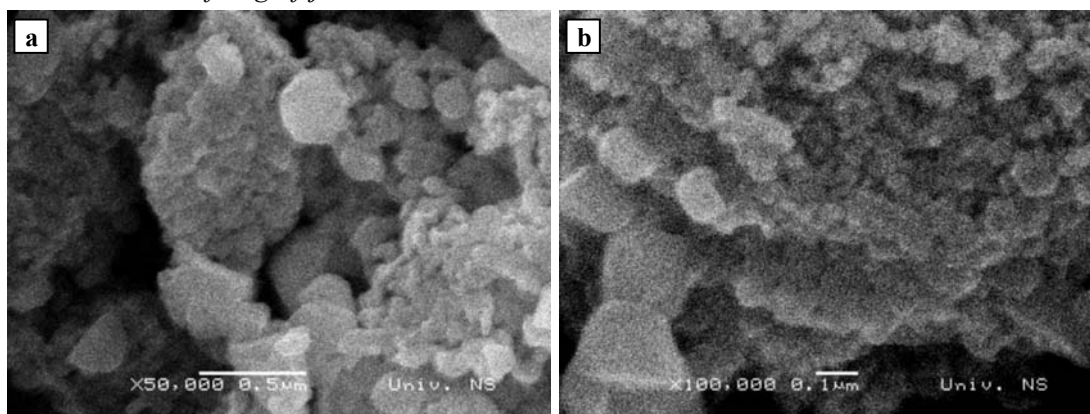
Prah ZnO sintetisan od prekursorskih jedinjenja ZnCl_2 i $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nakon karakterizacije XRPD metodom ispitivan je skanirajućim elektronskim mikroskopom. U tabeli 4.1 predstavljeni su parametri procesiranja za pet različitih serija sinteze ZnO u kojima je kao PCA reagens korišćena oksalna kiselina $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. U sve četiri serije oksalna kiselina je upotrebljavana u čvrstom stanju. Dobijene SEM fotografije praha ZnO predstavljene su na slikama 4.5 – 4.8.

Tabela 4.1 Eksperimentalni uslovi mehanohemijske sinteze ZnO

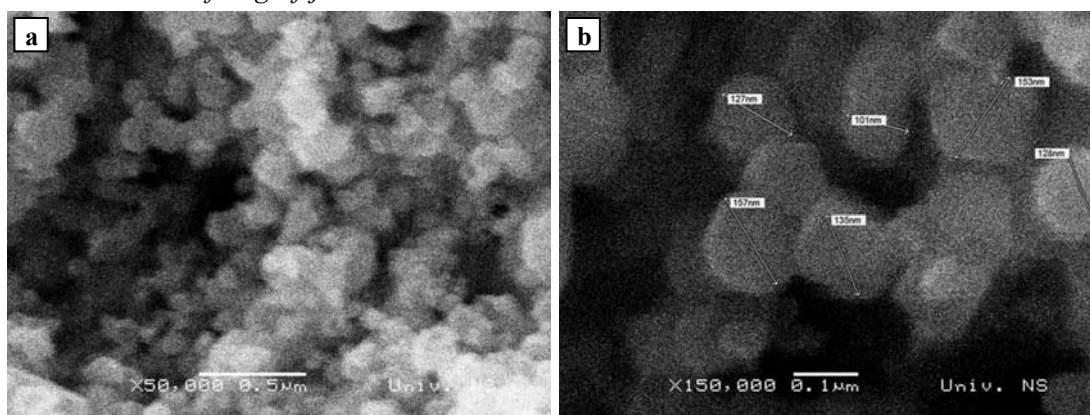
Uzorak	Reaktanti	Vreme mlevenja (h)	Uslovi kalcinacije (°Ch ⁻¹)	Veličina čestica (nm)
I	$\text{ZnCl}_2/\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5	450/1	aglomerati (μm)
II		1		aglomerati (μm)
III		2		120-150
IV		4		50-100



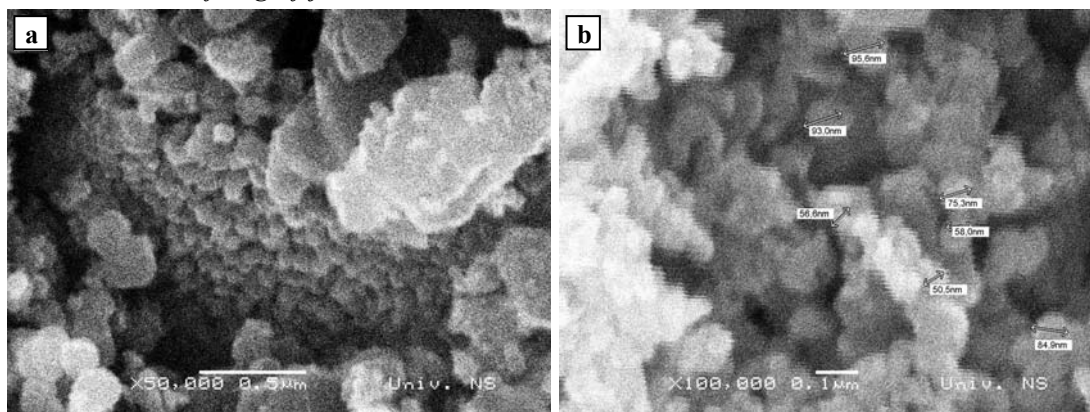
Slika 4.5 SEM fotografije uzorka I



Slika 4.6 SEM fotografije uzorka II



Slika 4.7 SEM fotografije uzorka III



Slika 4.8 SEM fotografije uzorka IV

4.3 Sinteza cink oksida (ZnO) u prisustvu vodenog rastvora organske inertne matrice oksalne kiseline (C₂H₂O₄·2H₂O)_{aq} (wet milling)

U cilju dobijanja ZnO čestica što uniformnijih dimenzija i morfologije, ispitivan je uticaj vodenog rastvora oksalne kiseline (ZnC₂O₄·2H₂O) tj. uslovi mehaničkog procesiranja u tečnoj fazi. Polazna smeša reaktanata je delimično promenjena u odnosu na prethodnu seriju eksperimenata tako što je čvrsta faza oksalne kiseline zamenjena njenim zasićenim vodenim rastvorom.

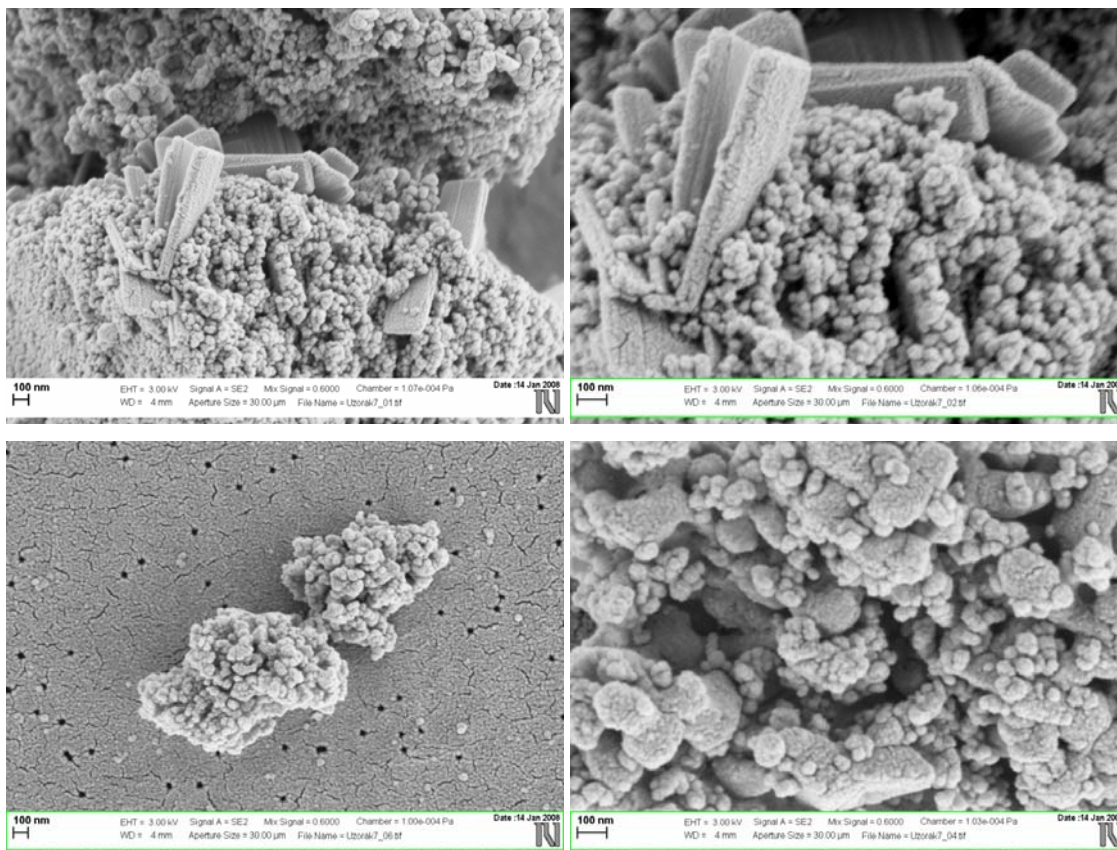
4.3.1 Rezultati skanirajuće elektronske mikroskopije SEM i visokorezolucione skanirajuće elektronske mikroskopije FE SEM

U tabeli 4.2 predstavljeni su parametri procesiranja za tri različite serije sinteze ZnO u kojima je kao PCA reagens korišćen zasićeni vodeni rastvor oksalne kiseline (C₂H₄OH·2H₂O)_{aq}.

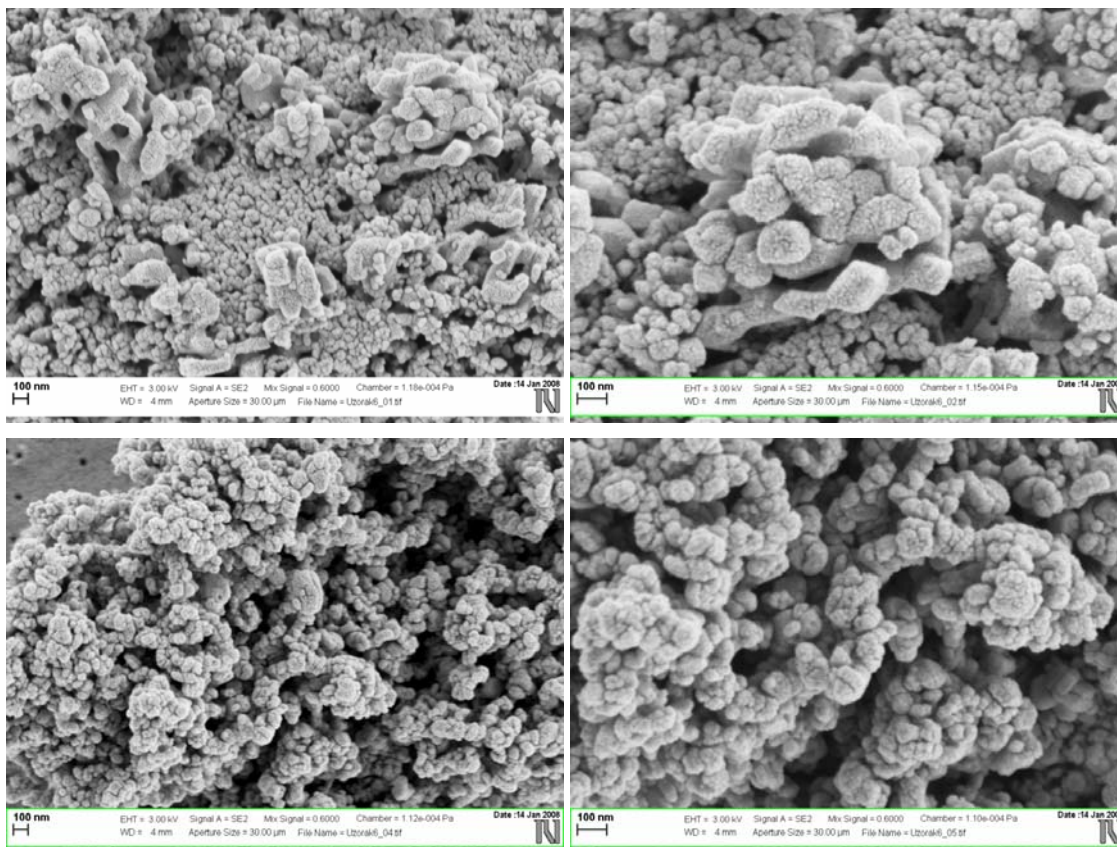
Dobijene SEM fotografije praha ZnO predstavljene su na slikama 4.5 – 4.8.

Tabela 4.2 Eksperimentalni uslovi mehanohemijske sinteze ZnO u prisustvu (C₂H₄OH·2H₂O)_{aq}

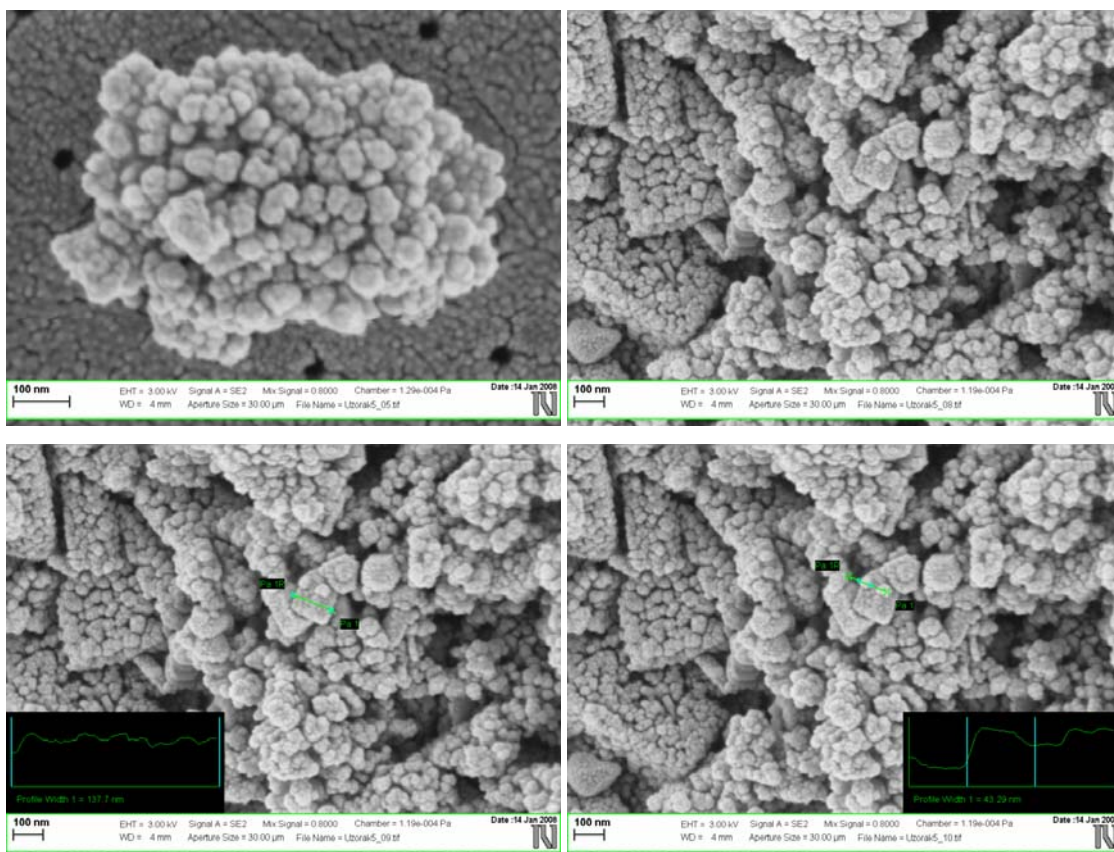
Uzorak	Reaktanti	Vreme mlevenja (h)	Uslovi kalcinacije (°Ch ⁻¹)	Veličina čestica (nm)
I	ZnCl ₂ /(C ₂ H ₄ OH·2H ₂ O) _{aq}	1	450/1	100
II		2		100
III		4		50



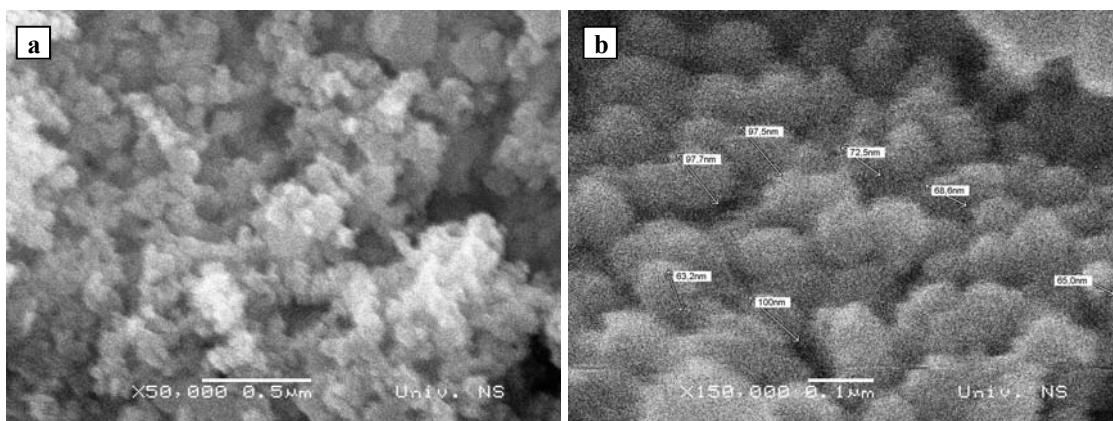
Slika 4.9 FE SEM fotografije uzorka I



Slika 4.10 FE SEM fotografije uzorka II



Slika 4.11 FE SEM fotografije uzorka III

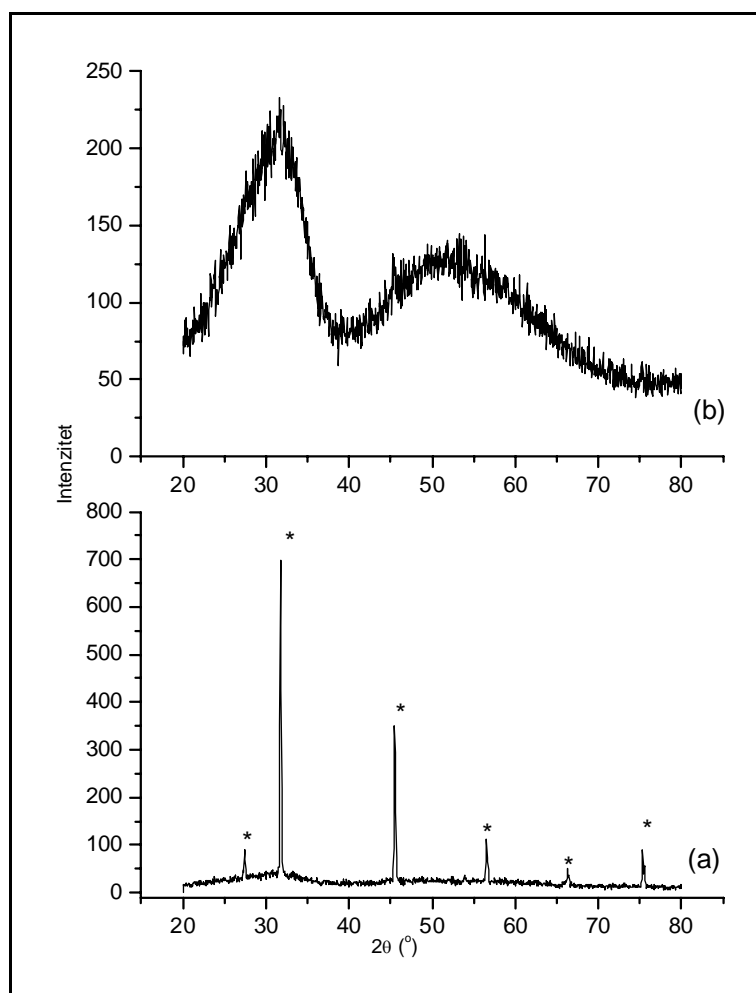


Slika 4.12 SEM fotografije uzorka III

4. 4 Sinteza ZrO_2 u prisustvu neorganske inertne matrice NaCl

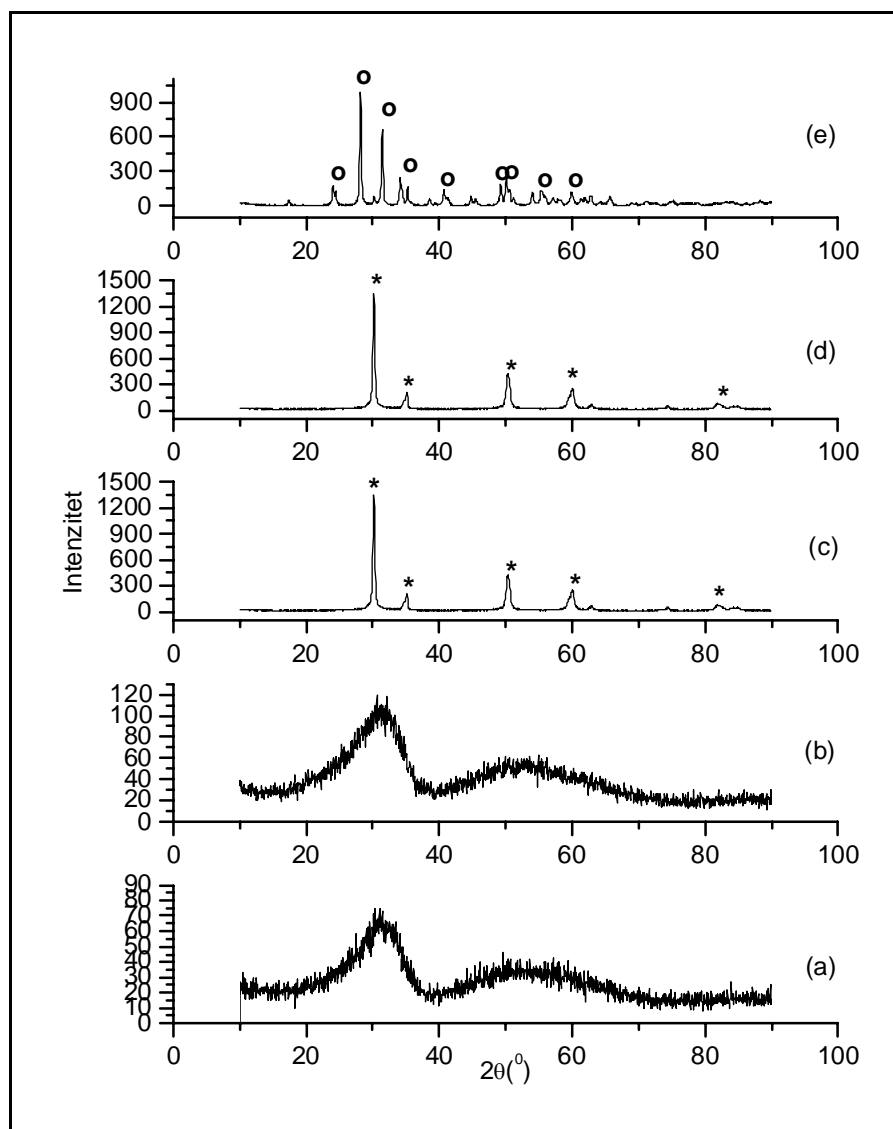
4.4.1 Rezultati difrakcije X-zračenja na prahu (XRPD)

Difrakcionom analizom uzorka ispitivan je kvalitativni sadržaj praha dobijenog nakon 15 min mehaničkog tretiranja smeše reaktanata cirkonijum oksihlorida dihidrata ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) i natrijum hidroksida (NaOH) u prisustvu inertne matrice natrijum hlorida (NaCl) i nakon ispiranja dobijenog praha destilovanom vodom (H_2O). Dobijeni difraktogrami predstavljeni su na slici 4.13 (a) i (b) redom.



Slika 4.13 (a) Difraktogram uzorka praha nakon 15 min mehanohemijjskog tretiranja u prisustvu inertne matrice NaCl. (b) Amorfna faza mehanički tretiranog praha nakon ispiranja destilovanom H_2O .

Kvalitativna analiza difraktograma mehanički tretiranog uzorka ukazuje na prisustvo samo jedne kristalne faze u sistemu za koju je utvrđeno da predstavlja NaCl, slika 4.13 (a). Nakon ispiranja destilovanom vodom u cilju uklanjanja inertne matrice NaCl i sušenja na vazduhu difraktogram praha pokazuje da se sistem sastoji samo od amorfne faze, slika 4.13 (b). Nakon mehaničkog tretiranja u mlinu i ispiranja destilovanom vodom, ispitivane su promene do kojih dolazi u strukturi uzorka tokom procesa kalcinisanja na različitim temperaturama. Dobijeni rezultati su predstavljeni na slici 4.14.

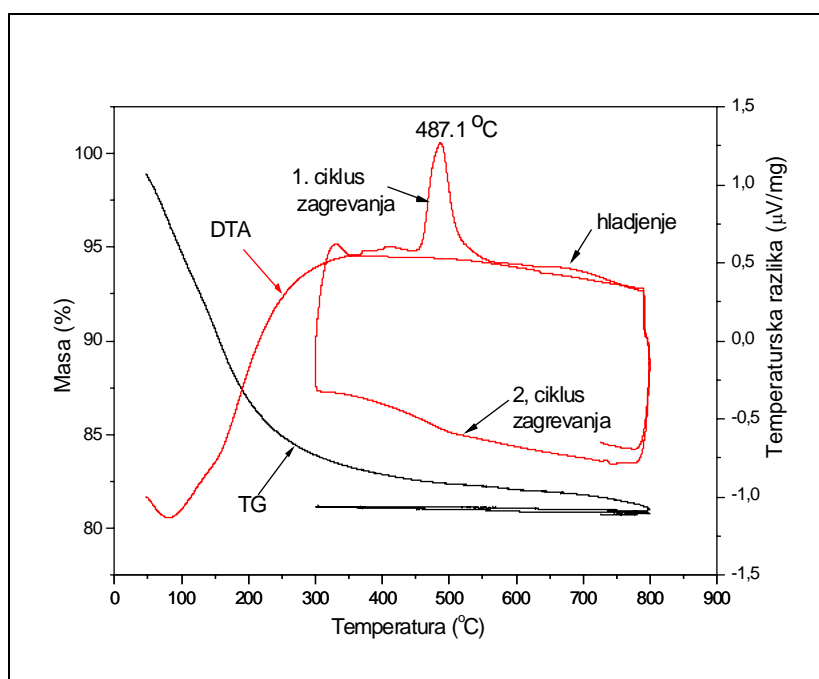


Slika 4.14 Difraktogrami uzorka praha intermedijera $Zr(OH)_4$ kalcinisanog na vazduhu pri temperaturama od (a) 400 °C; (b) 450 °C; (c) 500 °C (*- tetragonalni ZrO_2); (d) 550 °C i (e) 900 °C (o-kubični ZrO_2).

Difraktogrami uzorka kalcinisanog na temperaturama od 400 °C (a) i 450 °C (b) ne pokazuju bilo kakve promene u strukturi amorfne faze. Ovi rezultati u korelaciji su sa rezultatima drugih istraživača koji su dostupni u literaturi.¹⁵⁶ Kalcinacijom uzoraka na višim temperaturama tj. na temperaturi od 500 °C, snimljeni difraktogram pokazuje značajnu promenu u strukturi sistema. Na slici 4.14 (c) jasno se uočava prisustvo kristalne faze u sistemu, a identifikacijom refleksija utvrđeno je da potiču od tertragonalne faze nagrađenog ZrO_2 . Dodatnim zagrevanjem sistema do temperature od 550 °C nisu uočene promene u strukturi kristalne tetragonalne faze ZrO_2 , slika 4.14 (d). Nakon kalcinisanja uzorka na temperaturi od 900 °C, difraktogram na slici 4.14 (e), uočena je fazna transformacija tetragonalne u kubičnu kristalnu strukturu ZrO_2 koja se u sistemu odigrala u temperaturnom intervalu od 550 °C do 900 °C.

4.4.2 Rezultati diferencijalne skanirajuće kalorimetrije (DSC) i termogravimetrije (TG)

Metoda diferencijalne skanirajuće kalorimetrije primenjena je u cilju određivanja termičkih osobina sintetisanog uzorka cirkonijum dioksida (ZrO_2).¹⁵⁷ Metoda se može posmatrati i kao dopuna XRPD analizi u cilju što preciznijeg određivanja temperatura na kojima se dešavaju transformacije reakcionog sistema. Dobijena DSC kriva prikazana je na slici 4.15.



Slika 4.15 DSC kriva cirkonijum dioksida ZrO_2

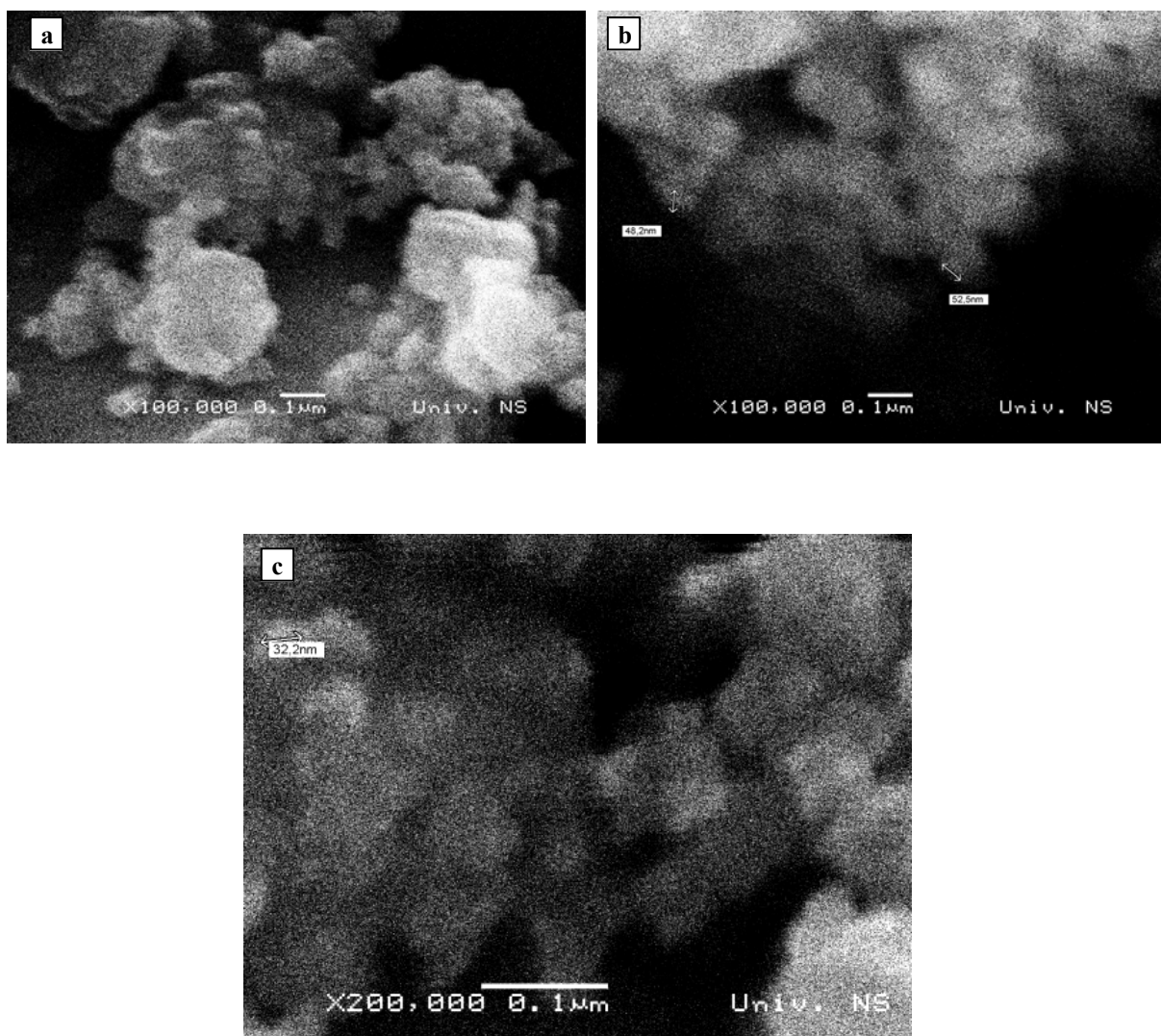
Na slici 4.15 predstavljeni su rezultati termalne analize polaznog uzorka (reakciona smeša $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ i NaOH), mehanički tretiranog 15 min u mlinu i ispranog destilovanom vodom. Praćene su promene do kojih dolazi u uzorku tokom trajanja ciklusa zagrevanje→hlađenje→zagrevanje.

TG kriva (termo–gravimetrijska analiza) ukazuje na postojanje kontinualnog gubitka u masi uzorka. Zagrevanjem uzorka od sobne temperature do $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ utvrđeno je da ukupan gubitak u masi uzorka iznosi 18,8 %. Eksperimentalno dobijen podatak o masenom gubitku od 18,8 % u potpunosti je korelaciji sa teorijskom vrednosti gubitka mase od 22,3 %.

DSC kriva tokom ciklusa zagrevanja uzorka od sobne vrednosti temperature do $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ pokazuje otklon koji predstavlja egzotermni pik krive i koji se javlja na temperaturi od $487,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hlađenjem uzorka do sobne vrednosti temperature i ponovljenim ciklusom zagrevanja nisu uočene nikakve promene u vidu otklona DSC krive koje bi ukazivale na promene osobina praha.

4.4.3 Rezultati skanirajuće elektronske mikroskopije (SEM)

Morfološke karakteristike (oblik i dimenzije) sintetisanog uzorka praha ZrO_2 ispitivane su skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), a snimljene fotografije su prikazane na slikama 4.16 (a), (b) i (c).



Slika 4.16 SEM fotografije praha ZrO_2 u prisustvu inertne matrice NaCl.

5 Diskusija

5.1 Mehanohemijska sinteza nanostrukturnog praha ZnO

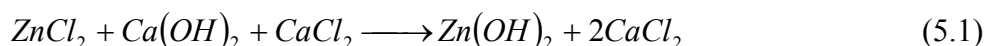
Proces sinteze praha ZnO podrazumeva aktivaciju hemijske reakcije koja se odigrava na niskim temperaturama u posudi mlina. Energija koja je neophodna za odigravanje hemijske reakcije obezbeđuje se prevođenjem mehaničke energije rotacije posuda i energije sudara čestica sa kuglicama u hemijsku energiju neophodnu za odvijanje reakcije. Mehaničkim tretiranjem prahova formiraju se nanokompozitne intermedijerne faze. Čestice intermedijera okružene su česticama odgovarajuće inertne matrice. Ovaj proces karakteriše konstantno slepljivanje i razdvajanje čestica prekursorskih prahova uz pomoć mehaničkih sila kojima interaguju čestice praha i kuglica. Ove fizičke sile ujedno održavaju postojanom reakcionu površinu i na taj način obezbeđuju kontinualno odvijanje hemijske reakcije. Proces mlevenja, mehaničkog tretiranja reaktanata, vodi usitnjavanju čestica proizvoda što direktno utiče na povećanje reakcione površine. Faza inertne matrice u kojoj se formiraju čestice proizvoda se najčešće ne razlaže u toku procesa mlevenja ili termičkog tretiranja prahova pa se zato njeno uklanjanje iz finalnog proizvoda mora vršiti ispiranjem odgovarajućim rastvaračem u ultrazvučnom polju.

Kada se radi o ispitivanju uslova mehanohemijske sinteze nanokristalnog praha ZnO posebna pažnja usmerena je na ispitivanje uticaja izbora (neorganskog ili organskog jedinjenja) i količine PCA reagensa koji se koristi u sintezi na osobine finalnog proizvoda. Upravo zbog ove činjenice bitno je eksperimente ove sinteze podeliti u tri kategorije.

- Sinteza nano-strukturnog praha ZnO u prisustvu neorganske inertne matrice kalcijum hlorida (CaCl_2).
- Sinteza nano-strukturnog praha ZnO u prisustvu organske inertne matrice oksalne kiseline ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- Sinteza nano-strukturnog praha ZnO u prisustvu vodenog rastvora organske inertne matrice oksalne kiseline ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)_{aq}.

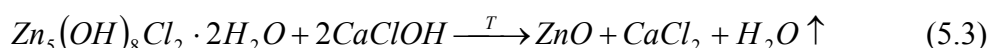
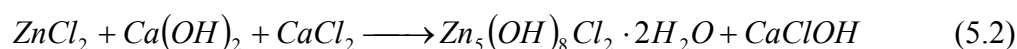
5.1.1 Sinteza nano-strukturnog praha ZnO u prisustvu neorganske inertne matrice kalcijum hlorida (CaCl₂)

Polazna smeša reaktanata ZnCl₂, Ca(OH)₂ i CaCl₂, stehiometrijskog molarnog odnosa mehanički je tretirana u cilju iniciranja početka hemijske reakcije (5.1):



XRPD metoda korišćena je za ispitivanje toka hemijske reakcije koja se odigrava u posudi mlina. Analizom kvalitativnog sadržaja prahova nakon različitih perioda mehaničkog tretiranja potvrđeno je prisustvo reakcionih intermedijera Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O i CaClOH (slika 4.1) što ukazuje da se proces sinteze ZnO najverovatnije odigrava u dve faze.

Prva faza predstavlja proces mehaničkog tretiranja kada nastaje kompleksno intermedijerno jedinjenje Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O jednačina (5.2), dok drugu fazu predstavlja proces kalcinacije mehanički tretiranog uzorka na visokim temperaturama pri čemu dolazi do razlaganja intermedijera i nastajanja čistog praha ZnO jednačina (5.3):



Analizom rezultata predstavljenih na slici 4.1 može se reći da sa produživanjem vremena mehaničkog tretiranja reakcione smeše od 1 do 16 h, sistem prolazi kroz promene koje obuhvataju:

- razlaganje polaznih reaktanata (identifikacija difrakcionih pikova),
- nastajanje novih reakcionih komponenti,
- povećanje stepena kristaliničnosti faza (manifestuje se porastom intenziteta i sužavanjem širine difrakcionih pikova) i
- uređenje kristalne strukture sistema.

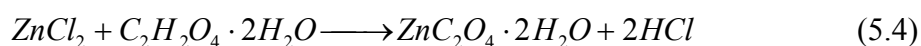
XRPD metodom takođe je utvrđeno da se prevođenje intermedijernih jedinjenja nastalih tokom procesa mlevenja u čistu heksagonalnu fazu ZnO odvija tek na temperaturi koja se nalazi u intervalu 400-500 °C (slika 4.2). Na nižim temperaturama kalcinacije, 300 i

400 °C, analizom snimljenih difraktograma nije identifikovan ni jedan pik za koji se može tvrditi da potiče od kristalnog praha ZnO tj. na ovako niskim temperaturama kalcinacije nije došlo do razlaganja intermedijerne faze $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ do kristalnog praha ZnO.¹⁸⁴

Rezultati skanirajuće elektronske mikroskopije predstavljeni su na slici 4.3 Čestice ZnO koje su sintetisane u prisustvu inertne neorganske matrice ($CaCl_2$) kao PCA, pokazuju veoma izraženu tendenciju grupisanja u aglomerate mikronskih dimenzija. Uočljivo je prisustvo čestica ZnO dijametara 100-300 nm grupisanih u aglomerate najverovatnije kao posledica nedovoljne količine neorganske inertne matrice $CaCl_2$ u reakcionom sistemu. Povećanje koncentracije $CaCl_2$ dodatkom značajne količine reakcionoj smeši prahova $ZnCl_2$ i $Ca(OH)_2$ najverovatnije bi dodatno smanjilo dimenzije sintetisanih čestica i umanjilo njihovo povezivanje u aglomerate¹⁵⁴. Sličan problem ispitala je grupa istraživača koja je povećanjem masenog udela inertne matrice NaCl u reakcionoj smeši $ZnCl_2$, Na_2CO_3 i NaCl uspela da dobije čestice ZnO dijametara ~27 nm bez pojave aglomeracije u sistemu, nakon kalcinacije intermedijernih jedinjenja $ZnCO_3$ i NaCl.¹⁴⁰

5.1.2 Sinteza nano-strukturnog praha ZnO u prisustvu organske inertne matrice oksalne kiseline ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)

Sinteza nanostrukturnog praha cink oksida u prisustvu organskog PCA reagensa, oksalne kiseline ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$), vršena je prema hemijskoj reakciji datoj jednačinom 5.4.



U eksperimentima sinteze ZnO u prisustvu organskog PCA reagensa ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$) difrakciom X-zračenja na prahu utvrđeno je da se nakon mehaničkog tretiranja reakcione smeše i aktivacije hemijske reakcije u posudi nagradilo intermedijerno jedinjenje, cink oksalat dihidrat ($ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$), slika 4.4. Identifikacijom snimljenih refleksija potvrđeno je da je polazna količina $ZnCl_2$ u potpunosti izreagovala formirajući hidratisanu cinkovu so ($ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$). Faza $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ dodata je reakcionom sistemu u višku kao inertna matrica čija je osnovna funkcija sprečavanje slepljivanja formiranih čestica intermedijera.

Upoređivanjem difraktograma uzoraka koji su u mlinu tretirani u različitim vremenskim intervalima od 15 min do 4 h, potom kalcinirani na konstantnoj temperaturi od 450 °C u cilju razlaganja cink oksalata dihidrata¹⁴⁸ do cink oksida (jednačina 5.5), uočava se

porast intenziteta i suženje u širini pikova ZnO sa produživanjem vremena mehaničkog tretiranja uzorka.



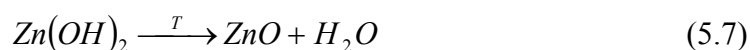
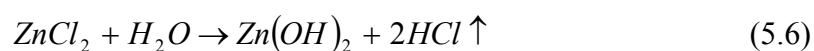
Rezultati skanirajuće elektronske mikroskopije pokazuju da se polazeći od sistema koji je mehanički tretiran 15 min i u kom su čestice grupisane u krupne aglomerate mikronskih dimenzija, veoma široke raspodele veličina (slika 4.5) produživanjem vremena mlevenja na 1, 2 i 4 h (slike 4.6 – 4.8) uočava znatno smanjenje dijametara formiranih čestica ZnO, povećanje uniformnosti oblika (bliži idealnim sferama) dok je aglomeracija čestica i dalje prisutna. Prisustvo mikronskih aglomerata u uzorcima koji su 15 min i 1 h tretirani u mlinu je posledica kratkog vremena mlevenja reakcione smeše tokom kog nije došlo do usitnjavanja čestica. Sa produživanjem vremenskog intervala u kom se uzorci mehanički tretiraju uočava se znatno smanjenje dijametara čestica do vrednosti od približno 100 nm.

Čestice sintetisanog ZnO su značajno manjih dijametara, 50-100 nm, oblika gotovo idealnih sfera dok je uniformnost sistema daleko izraženija (slike 4.9 – 4.12) u sistemima gde je kao PCA korišćen vodeni rastvor $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{\text{aq}}$. Ova činjenica se može objasniti dvostrukom ulogom oksalne kiseline u sistemu u kom se sinteza vrši odigravanjem reakcije među čvrstim komponentama u odnosu na reakcioni sistem u kom su prisutni uslovi mehanohemijskog procesiranja u rastvoru. U ekperimentima sinteze nanostrukturnog praha ZnO polazeći od čvrstih prekursorskih komponenti ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i ZnCl_2) oksalna kiselina predstavlja samo jedan od reaktanata u polaznoj reakcionoj smeši bez naročitog uticaja na tendenciju sintetisanih ZnO čestica ka aglomerisanju u mikronske klastere.

Eksperimenti u kojima je oksalna kiselina u reakcionoj smeši ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i ZnCl_2) zastupljena u vidu vodenog rastvora dali su mnogo povoljnije rezultate koji se odnose na morfologiju dobijenih čestica ZnO. To je posledica pre svega daleko veće efikasnosti mehaničkog tretiranja u gustim suspenzijama niskog viskoziteta u odnosu na čvrste rastvore. U suspenziji voda/keramika oksalna kiselina ima ulogu pasivizirajućeg reagensa koji menja prirodu (svojstva) površine čestica. Tokom procesa mehaničkog tretiranja oksalna kiselina oblaže površinu čestica pa se na taj način stvara nova reakciona površina. Kao rezultat dobijaju se mnogo uređeniji sistemi čestica čija je površina glatka, što za posledicu ima mnogo veće mogućnosti primene proizvoda dobijenih od ovakvog praha. Kao rezultat odgovarajućeg pH opsega u polaznoj smeši reaktanata, oksalna kiselina igra veoma bitnu

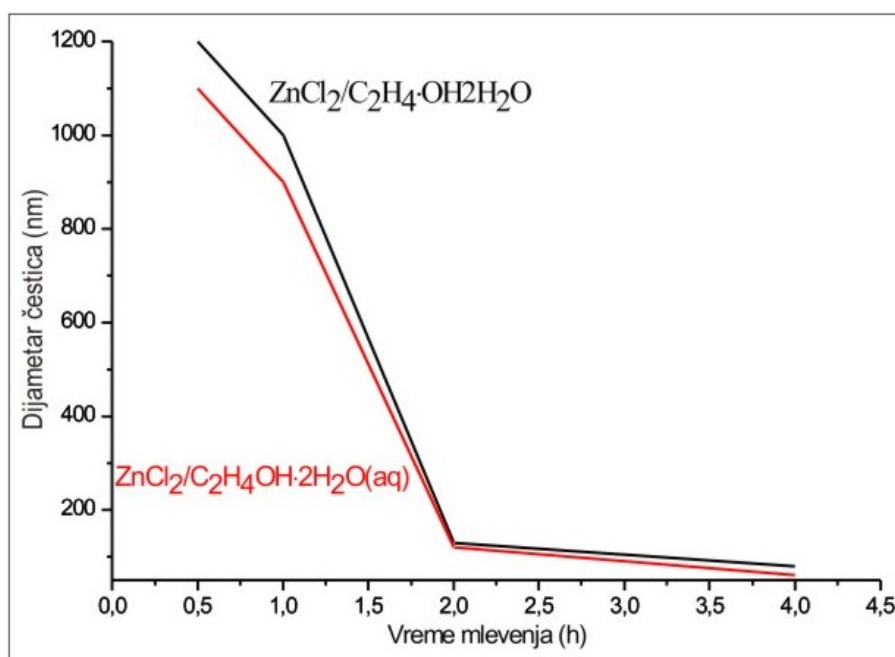
ulogu u procesu sinteze keramičkog praha ZnO. Funkcijom pasivizirajućeg reagensa ona obezbeđuje relativno uniformnu raspodelu površinskog naelektrisanja keramičkih čestica, obezbeđujući na taj način neophodnu elektrostatičku barijeru kojom se zaustavlja proces njihove aglomeracije.^{149-152, 155, 161}

Uticaj molekula H₂O na tok mehanohemijske reakcije sinteze ZnO moguće je razmatrati sa različitih aspekata. Osim toga što utiče na sprečavanje zaostajanja čestica reakcione smeše na zidovima posude i površini kuglica (princip maziva) voda može delovati i kao oksidaciono sredstvo na jone prelaznih metala¹⁶². Moguće je pretpostaviti uticaj prisustva molekula H₂O u procesu hidratacije i povećanju prinosa mehanohemijske sinteze hemijskim jednačinama:



Vreme mehaničkog tretiranja reakcione smeše C₂H₄OH·2H₂O i ZnCl₂ ima veliki uticaj na morfologiju sintetisanih čestica ZnO ali i na stepen njihove aglomeracije. Sa produžetkom vremena mlevenja sa 30 min na 4 h, SEM fotografije potvrđuju da mehaničko tretiranje pored obezbeđivanja neophodne količine energije za početak i tok hemijske reakcije među reaktantima u posudi, vodi i usitnjavanju formiranih čestica. Nakon 30 min procesiranja u mlinu na SEM fotografijana (slika 4.5) uočava se prisustvo mikronskih čestica sa jako izraženim stepenom aglomeracije. Produžetkom vremenskog intervala procesa mlevenja na 1, 2 i 4 h (slike 4.6 – 4.8) analizirani prahovi ukazuju na prisustvo čestica dijametara od 200 nm, 150 nm, i dijametara manjih od 100 nm redom, pri čemu se polazeći od sistema sa snažno aglomerisanim česticama (30 min mlevenja) dolazi do sistema sa slabo aglomerisanim česticama ZnO (4 h mlevenja).

Na osnovu rezultata dobijenih skanirajućom elektronskom mikroskopijom i vrednosti dijametara čestica ZnO očitanih sa snimljenih fotografija, na slici 5.1 predstavljen je dijagram zavisnosti dijametara čestica od vremena mlevenja i sastava reakcione smeće. Poređeni su rezultati veličine sintetisanih ZnO čestica u odnosu na vreme mehaničkog tretiranja i uslove sinteze (mehanohemijско procesiranje čvrstih komponenti i procesiranje u tečnoj fazi).



Slika 5.1 Dijagram zavisnosti dijametara čestica od vremena mlevenja i uslova sinteze

Posmatranjem krivih zavisnosti dijametara čestica od vremena mlevenja jasno se uočava da sa produžetkom vremena tretiranja reakcione smeše dolazi do smanjenja dijametara nastalih čestica intermedijera $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a samim tim i čestica finalnog proizvoda ZnO. Dodatak određene zapremine H_2O reakcionoj smeši dodatno utiče na smanjenje dijametara nastalih čestica što se jasno može videti na slici 5.1.

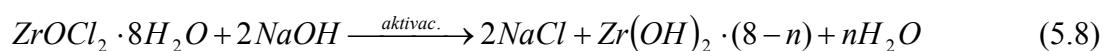
Tabela 5.1 Rezultati analize uticaja parametara sinteze na morfologiju čestica

Reaktanti	Vreme mlevenja	Uslovi kalcinacije (°C/h)	PCA	Dijametri čestica (nm)
ZnCl₂/Ca(OH)₂	1	300/4	CaCl₂	aglomerati (μm)
	4	400/4		200-300
	8	500/4		150-250
	16	500/4		aglomerati (μm)
ZnCl₂/ C₂H₂O₄·2H₂O	0,5	450/1	C₂H₄OH·2H₂O	aglomerati (μm)
	1	450/1		aglomerati (μm)
	2	450/1		120-140
	4	450/1		60-100
ZnCl₂/ (C₂H₂O₄·2H₂O)_{aq}	4	450/1		50-90

5.2 Mehanohemijaska sinteza nanostrukturnog praha ZrO₂

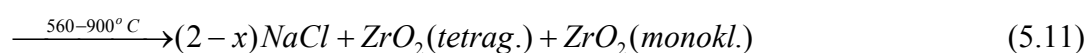
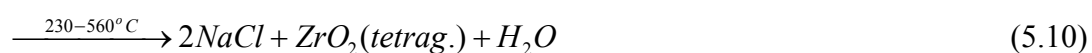
Analizom rezultata koji su dobijeni u seriji eksperimenata sinteze ZrO₂ i ZnO utvrđeno je da je vreme mehaničkog tretiranja smeše prekursorskih prahova od ključnog značaja za početak, odvijanje i završetak hemijske reakcije u posudi mlina. Variranjem ovog parametra moguće je direktno kontrolisati tok sinteze.

XRPD metodom utvrđeno je da je u procesu sinteze nano-strukturnog praha ZrO₂ nakon samo 15 min mehaničke aktivacije reakcione smeše došlo do odigravanja hemijske reakcije u sistemu. Na snimljenom difraktogramu praha koji je mleven 15 min potvrđeno je prisustvo samo kristalne faze NaCl (slika 4.12 a). Na istom difraktogramu nisu uočeni pikovi kojima se mogu identifikovati faze reaktanata što bi se moglo pripisati činjenici da je hemijska reakcija u posudi mlina najverovatnije završena u okviru petnaestominutnog procesa mlevenja. Formirana faza NaCl predstavlja jedan od reakcionih proizvoda kristalne strukture. Pretpostavljeni tok hemijske reakcije¹⁵⁶ dat je jednačinom 5.8:



Može se pretpostaviti da je tokom reakcije najverovatnije došlo do prevođenja cirkonijuma iz kristalne faze cirkonijum oksihlorida dihidrata ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) u intermedijerno jedinjenje cirkonijum hidroksid $Zr(OH)_2$ koji je amorfne strukture usled čega nije moguće izvršiti njegovu identifikaciju XRD metodom. Nakon ispiranja uzorka destilovanom vodom i ukljanjanja kristalne faze NaCl ponovljenom XRPD analizom dobijen je difraktogram na kom se jasno uočava da je sistem potpuno amornog sastava najverovatnije $Zr(OH)_2$, slika 4.12 b.

Prevođenje $Zr(OH)_2$ do finalnog proizvoda ZrO_2 vršeno je kalcinisanjem mlevenog praha. Ispitivanjem uticaja temperature kalcinacije na proces sinteze ZrO_2 dobijeni su rezultati koji su u potpunoj saglasnosti sa pretpostavljenim tokom procesa kalcinacije¹⁵⁶ (jednačine 5.9 – 5.12).



Sa porastom temperature u peći, od 400 do 900 °C, sistem podleže procesu kristalizacije što se na snimljenim difraktogramima (slika 4.13 a-e) manifestuje u vidu sužavanja i nestajanja širokog difrakcionog pika za vrednost ugla 2θ ($\approx 30^\circ$) koji potiče od amorfne faze $Zr(OH)_2$. Kalcinacijom praha na temperaturama od 400 i 450 °C koji je nakon mlevenja ispran destilovanom vodom da bi se uklonio koproizvod reakcije NaCl, na snimljenom difraktogramu nisu uočene promene u strukturi amorfne faze $Zr(OH)_2$ (slika 4.13 a i b). Kalcinacijom praha na temperaturi od 500 °C rezultati XDPD metode pokazuju da je na određenoj vrednosti temperature iz intervala 450-500 °C došlo do značajne promene u strukturi sistema. Amorfna faza intermedijernog cirkonijum (II) hidroksida u potpunosti je nestala. Na osnovu identifikacije snimljenih pikova (slika 4.13 c) može se potvrditi prisustvo kristalne faze tetragonalne simetrije koja potiče od finalnog proizvoda praha ZrO_2 . Ova kristalna faza je stabilna i održava se i na temperaturi kalcinacije od 550 °C (slika 4.13 d). Povećavanjem temperature kalcinacije na 900 °C prah ZrO_2 podleže još jednom faznom prelazu: iz tetragonalne kristalne strukture prelazi u monokliničnu strukturu (slika 4.13 e). Ovom serijom eksperimenata na osnovu rezultata rendgenostrukturalne analize utvrđeno je da se

sa porastom temperature na kojoj se vrši kalcinacija praha može direktno uticati na osobine dobijenog proizvoda u zavisnosti od potreba za potencijalnu primenu materijala.

Rezultati rendgenostrukturalne analize (slika 4.13 (b) i (c)) u potpunoj su saglasnosti sa rezultatima termijskih metoda analize (DSC i TG). Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija u dvocikličnom procesu zagrevanje→hlađenje→zagrevanje precizno definiše temperaturu faznog prelaza amornog u kristalni tetragonalni oblik ZrO_2 . Ova fazna transformacija dešava se na temperaturi od 487,1 °C. XRD analiza pokazala je da se fazna transformacija odigrava u intervalu od 450 do 500 °C, što je u skladu sa rezultatima iz literature¹⁵⁵. Daljim porastom temperature do 800 °C i u toku procesa hlađenja uzorka od 800 °C do sobne temperature nema otklona DSC krive što potvrđuje stabilnost nagrađene tetragonalne faze ZrO_2 .

Gubitak u masi uzorka od 18,8 % utvrđen termogravimetrijskim merenjem najverovatnije je posledica dva razdvojena procesa. Prvi, predstavlja proces gubitka kristalne vode iz molekula $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ na nižim temperaturama (oko 100 °C) dok se na višim temperaturama gubitak u masi uzorka objašnjava procesom razlaganja intermedijernog jedinjenja $Zr(OH)_2$ u kom dolazi do formiranja tetragonalne faze ZrO_2 i molekula H_2O koji iz sistema nestaju u obliku vodene pare (471,8 °C). Ovaj podatak je u potpunoj korelaciji sa teorijskom vrednosti gubitka mase uzorka od 22,3 %. Razlika u vrednostima je najverovatnije posledica ili nepotpunog uklanjanja kristalne vode iz molekula $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ili nedovršene mehano-hemijske reakcije u toku procesa mehaničkog tretiranja reakcionog sistema (15 min) tokom kog nije sva količina $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ prevedena u intermedijerno jedinjenje $Zr(OH)_2$ koje je naknadno kalcinisano.

Dobijeni eksperimentalni podaci u potpunom su slaganju sa rezultatima koje su publikovali *Dodd i McCormick*¹⁵⁷ a koji potvrđuju da ispitivanjem termičkih osobina DTA/TG metodom dolazi do transformacije amornog oblika ZrO_2 u kristalni oblik tetragonalne simetrije na temperaturi čija je vrednost bliska vrednosti od 480 °C i da je tom prilikom potvrđen veliki gubitak u masi uzorka, a što je posledica gubitka vode iz uzorka nastale tokom mehano-hemijskog procesa.

SEM fotografije sintetisanog praha ZrO_2 (slika 4.13 (a), (b) i (c)) pokazuju da je uzorak ZrO_2 mehanički tretiran 15 min, ispran destilovanom vodom pa potom kalcinisano na temperaturi od 900 °C sačinjen od čestica veoma široke raspodele veličina. Dijametri čestica nalaze se u opsegu od 30 do 200 nm, oblik čestica je blizak sfernom, ali je usled veoma izražene aglomeracije u sistemu, nemoguće precizno utvrditi njihovu morfologiju. Dominantno prisustvo aglomerata čestica ZrO_2 u uzorku prikazano na SEM fotografijama najverovatnije predstavlja posledicu nedovoljne količine soli neorganske inertne matrice

NaCl¹⁶³⁻¹⁶⁵ u toku procesa sinteze da bi se u potpunosti eliminisalo formiranje aglomerata i poboljšala svojstva materijala. Stehiometrijski molarni odnos $Zr^{4+}:2[Na^{1+}]$ nije se pokazao kao povoljan da se nano-čestice ZrO_2 fino disperguju po čitavoj zapremini neorganske inertne matrice NaCl i na taj način spreči proces aglomeracije. Molarni odnos $Zr^{4+}:8,6[Na^{1+}]$ koji se nalazi u publikovanim rezultatima¹⁴⁰ najverovatnije predstavlja jedan od ključnih faktora koji utiču na formiranje sfernih, neaglomerisanih čestica ZrO_2 . Potrebno je ispitati u kojoj meri bi povećanje molarnog udela NaCl u našem reakcionom sistemu uticalo na aglomeraciju čestica i na taj način optimizirati parametre sinteze.

Još jedan od mogućih faktora od kojih zavisi stepen grupisanja čestica ZrO_2 u aglomerate jeste kristalna voda u molekulu $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ koja nije u potpunosti uklonjena tokom procesa kalcinacije. Hidroksilne grupe iz molekula vode predstavljaju aktivna mesta na kojima dolazi do povezivanja molekula i iniciranja procesa aglomeracije.¹⁴¹

5.3 Mehanohemija danas - perspektive

Poslednjih dvadeset godina prošloga veka istraživačka pažnja bila je usmerena na sintezu čestica što manjih dimenzija. U skladu sa pomenutim trendom u nauci, mehanohemija dispergovanih soli dala je veliki doprinos sintezi i usavršavanju novih materijala, visokih performansi, ekonomičnim za proizvodnju ali i usavršavanju novih modernih industrijskih tehnologija. Veliki pomak u mogućnostima primene mehanohemije učinjen je u oblasti farmacije,¹⁶⁶ medicine (nanosenzori za detekciju pojedinačnih ćelija kancera),¹⁶⁷ procesima sinteze,¹⁶⁸ dobijanju katalizatora.¹⁶⁹

Mehanohemijske procedure mogu se ukratko opisati kao bezbedne za životnu okolinu. Glavne prednosti u odnosu na tradicionalne tehnološke procese proizvodnje su:

- Smanjenje broja proizvodnih stadijuma.
- Ekološka bezbednost kao efekat isključenja operacija u kojima se koriste štetni rastvarači i druge zagađujuće komponente.
- Mogućnost dobijanja metastabilnog produkta, što je izuzetno teško (ili nemoguće) ostvariti primenom tradicionalnih tehnoloških metoda.

Kada se neki tehnološki problem pokuša rešiti mehanohemijskim principima neophodno je sagledati sve opcije, prednosti i nedostatke tradicionalnih tehnoloških metoda koje su u upotrebi, kao i druge alternativne pristupe rešavanju problema. Osim što je potrebno potvrditi mogućnost dobijanja proizvoda mehanohemijskim postupkom, neophodno je razmotriti i mogućnost investiranja u unapređenje postojećih uređaja za sintezu, uključujući mlinove i prapatnu opremu. Troškovi opreme, potrošnje energije, cena i kvalitet sirovina moraju biti uzeti u obzir.

Kao ilustracija uspešne saradnje između istraživača i zahteva savremene industrije može se istaći primer razvoja nanokompozita (sinteza novog rastvorljivog oblika aspirina u pogonima farmaceutske industrije).¹⁷⁰

Rezultati ostvareni u eksperimentima i predstavljeni u sklopu ove magistarske teze predstavljaju početak istraživanja u razvoju nove tehnologije za uspešnu i ekonomičnu sintezu nano-keramičkih materijala.

Sintetisani nanostrukturni prahovi u dobroj su korelaciji sa aktuelnim rezultatima drugih istraživačkih grupa. Mehanohemijska sinteza ZnO materijala iz različitih prekursorskih sistema uz prisustvo neorganske inertne matrice CaCl_2 predstavlja svojevrsni iskorak u

odnosu na rad *McCormic et al.*¹⁷² Umesto NaCl kao inertne neorganske matrice u kojoj su fino dispergovane čestice nagrađenog ZnO ispitivan je uticaj CaCl₂ kao neorganske inertne matrice, ali i uticaj manjeg molarnog udela u polaznoj reakcionoj smeši na morfologiju i dimenzije sintetisanih ZnO čestica. Aktuelne publikacije koje se odnose na mehanohemijisku sintezu nanostrukturnog praha ZnO uz prisustvo NaCl kao PCA^{140, 168, 171-174} reagensa pokazuju da je molarni udeo NaCl u reakcionoj smeši M[NaCl]:M[ZnCl₂]=1:10¹⁷³ od suštinskog značaja i najverovatnije presudan u sprečavanju stvaranja agregata čestica mikronskih dimenzija. Upravo ova činjenica može se uzeti kao objašnjenje samo delimično zaustavljene aglomeracije ZnO čestica u našem sistemu u kom je kao inertna neorganska matrica korišćen CaCl₂. Zapreminski udeo faze proizvoda (ZnO) u finalnoj smeši mora biti znatno manji u odnosu na rastvarač (inertnu matricu) da bi se sprečilo stvaranje aglomerata.¹⁷⁶

Kao primer može poslužiti sinteza SnO₂ nanočestica prema hemijskoj reakciji:



Analizom dobijenog praha utvrđeno je da se on sastoji od dominantnih aglomerata veličine 400 nm. Dodatkom u višku CaCl₂ polaznoj reakcionoj smeši u cilju smanjenja zapreminskog udela SnO₂ sa 29 na 9 % dijametri SnO₂ čestica iznosili su 40 nm.¹⁷⁶ Ovi rezultati najverovatnije ukazuju na činjenicu da u našem eksperimentu nije sprečena aglomeracija ZnO čestica usled nedovoljne količine CaCl₂ kao rastvarača.

U eksperimentima u kojima je korišćen organski PCA reagens, oksalna kiselina (C₂H₄OH·2H₂O), sintetisane ZnO čestice dijametara ~50-90 nm pokazuju mnogo manji stepen aglomeracije što je u skladu sa publikovanim rezultatima na sličnim sistemima sa oksalnom kiselinom kao PCA¹⁴¹ reagensom.

U toku odigravanja mehanohemijske reakcije oksalna kiselina se razlaže na 2H⁺ jone i C₂O₄²⁻ lance koji interagujući sa česticama ZnCl₂ grade intermedijer ZnC₂O₄. Slobodni elektronski parovi na atomima kiseonika daju negativno površinsko naelektrisanje česticama intermedijera ZnC₂O₄ čime se ostvaruje neophodna elektrostatička barijera, tj. vrši međusobno odbijanje molekula i fizički onemogućava vezivanje čestica u aglomerate.

Upravo na principu fizičkog odbijanja jednako naelektrisanih čestica zasniva se delovanje gotovo svih vrsta organskih PCA reagenasa.

U našem daljem radu planiran je nastavak ispitivanja uticaja različitih vrsta PCA reagensa na veličinu i morfologiju sintetisanih nanostrukturnih prahova. Izbor reagensa zavisi pre svega od fizičkih i hemijskih osobina praha koji se mehanohemijski tretira ali i od zahteva

za određenim stepenom čistoće konačnog proizvoda mehanohemijskog procesiranja. Vrsta i količina PCA reagensa koji se dodaje uzorku u posudi mlina direktno utiče na veličinu čestica ali i na prinos sintetisanog praha. Jedini način da se proverí efektivnost izabranog PCA reagensa jeste da se okarakteríše prah nakon mehanohemijskog tretiranja. Ukoliko je prinos reakcionog proizvoda zadovoljavajući tada se može reći da je izabrani PCA efikasan, dok ukoliko je reakcioni prinos mali tada je ili količina izabranog PCA reagensa u reakcionom sistemu nedovoljna ili je izabrani PCA reagens neodgovarajući.

Bitno je istaći da ne postoji univerzalni PCA reagens. Količina koju je potrebno uneti u reakcioni sistem zavisi od:

- Težnje čestica uzorka praha ka međusobnom slepljivanju
- Hemijske i termičke stabilnosti PCA reagensa
- Količine praha i kuglica koje se nalaze u posudi mlina

Veličine čestica praha rastu ukoliko je maseni udeo PCA reagensa u reakcionom sistemu ispod određene kritične vrednosti, dok porast masenog udela PCA reagensa iznad te vrednosti vodi smanjenju dimenzija čestica finalnog proizvoda. Takođe je potrebno voditi računa o mogućim interakcijama između metala i komponenti koje ulaze u sastav PCA reagensa. Prikaz mehanohemijskih sinteza pojedinih nanostrukturnih sistema u kojima su korišćene različite vrste PCA reagenasa dat je tabelom 5.2.

Trenutno stanje u oblasti mehanohemijske sinteze ali i rezultati dobijeni u sklopu ove teze govore u prilog upotrebe različitih organskih jedinjenja¹⁷⁷ kiselina (stearinske, oleinske) ili alkohola (metanol, etanol) kao PCA reagenasa za kontrolu morfologije sintetisanih čestica.

Tabela 5.2 Pregled mehanohemijskih sinteza na različitim sistemima

Jedinjenje	Prekursori	PCA	Dijametri čestica (nm)	Ref.
ZnO	Zn ₅ (NO ₃) ₂ (OH) ₈ ·2H ₂ O	NaCl	20	146
ZnO	Zn(NO ₃) ₂ , (NH ₄) ₂ CO ₃	NaCl ili NaCl-Li ₂ CO ₃	10-40	147
ZnO	ZnCl ₂ , Na ₂ CO ₃	NaCl	10-40	154
ZnO	ZnCO ₃ ·2Zn(OH) ₂	NaCl	5-20	178
CeO ₂	CeCl ₃ , NaOH	NaCl	10-130	5
CeO ₂	CeCl ₃ ·6H ₂ O Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	NaCl	40-70	149
ZrO ₂	ZrCl ₄	CaO	10	136
ZrO ₂	ZrCl ₄ , LiOH	LiCl	15	157
ZrO ₂	ZrCl ₄ , 2Ca(OH) ₂ ZrCl ₄ , 2MgO ZrCl ₄ , 2Mg(OH) ₂ ZrCl ₄ , 2Li ₂ O, LiCl	CaCl ₂ MgCl ₂ MgCl ₂ LiCl	Amorfni ZrO ₂ 10 Tetragonalni, 5 Amorfni 5 Monoklinični 410	6
ZrO ₂	ZrOCl ₂ ·nH ₂ O	NaCl	10	146
BaTiO ₃	BaCO ₃ i TiO ₂	NaCl	60	146
TiO ₂	TiOSO ₄ ·xH ₂ SO ₄ yH ₂ O	NaCl	30-150 10-80	178
Gd ₂ O ₃	GdCl ₃ , NaOH, NaCl	NaCl	50	179
SnO ₂	SnCl ₂	NaCl	20-200	178
Fe ₂ O ₃	FeCl ₃	CaO ili Ca(OH) ₂	25	180
Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	NaCl	10	178
ZnS	ZnCl ₂ , CaS, Ca, S, CaCl ₂	CaCl ₂	10-50	181
SnO ₂	SnCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaCl	NaCl	24	182
Fe ₂ O ₃	FeCl ₃ , CaO	CaCl ₂	100-500	183

6 Zaključak

U ovom radu predstavljeni su rezultati ispitivanja uticaja parametara na tok mehanohemijske sinteze i sprečavanje procesa aglomeracije sintetisanih čestica. Ispitivana su dva keramička materijala ZrO_2 i ZnO . Na osnovu dobijenih rezultata moguće je izvesti sledeće zaključke:

- Mehanohemijom sintezom moguće je na veoma jednostavan i ekonomičan način sintetisati komercijalne keramičke nanostrukturne prahove ZrO_2 i ZnO .
- Kontrolom parametara sinteze: vremena mehaničkog tretiranja, temperature na kojoj se odigrava kalcinacija i izborom odgovarajućeg reagensa (PCA) moguće je direktno uticati na morfologiju (dimenzije i oblik) čestica ali i usporiti ili zaustaviti proces njihovog međusobnog slepljivanja u mikronske aglomerate.
- Mehanohemijom reakcijom izmene u čvrstoj fazi polazeći od stehiometrijske smeše reaktanata kristalne strukture $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O/NaCl$ formirane su amorfne čestice reakcionog intermedijera $Zr(OH)_4$ dispergovane u neorganskoj inertnoj matrici $NaCl$. Zagrevanjem intermedijerne amorfne faze $Zr(OH)_4$ u prisustvu kiseonika dobijen je prah ZrO_2 kristalne strukture.
- Kontrolom temperature kalcinacije amornog $Zr(OH)_4$ može se direktno uticati na formiranje kristalne faze ZrO_2 . Zagrevanjem u prisustvu kiseonika na temperaturi od $487,1\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do fazne transformacije sistema iz amornog u tetragonalni kristalni prah ZrO_2 . Daljim porastom temperature kalcinacije kristalnog tetragonalnog oblika ZrO_2 na temperaturi bliskoj $900\text{ }^\circ\text{C}$ odigrava se još jedan fazni prelaz ZrO_2 iz tetragonalne u kubičnu fazu.
- SEM analizom praha ZrO_2 potvrđeno je da se uzorak sastoji od čestica široke raspodele veličina (50-200 nm), da je uočljiva dominacija aglomerata mikronskih veličina i da su fine dispergovane čestice ZrO_2 prisutne samo sporadično u uzorku.
- Na osnovu ovih rezultata može se izvesti zaključak da je to posledica nedovoljne količine inertne matrice $NaCl$ koja nije značajno uticala na zaustavljanje procesa aglomeracije čestica. Na osnovu publikovanih rezultata na drugim sistemima¹⁴⁰ možemo pretpostaviti da bi povećanje masenog udela $NaCl$ u reakcionom sistemu pre

početka mehaničkog procesiranja obezbedilo uslove u kojima bi aglomeracija nanočestica ZrO_2 praha bila u velikoj meri sprečena.

- Kao još jedan mogući uzrok aglomeracije čestica nameće se mala brzina rotacije suda uređaja (180 rpm/1h) u našim eksperimentima u odnosu na eksperimente *E.G. Avvakumov*¹⁵⁶-a (700 rpm/15 min). Iz ovoga proizilazi da je nedovoljna količina energije koja bi omogućila raskidanje veza među česticama i stvaranje aglomerata uneta u reakcioni sistem.
- Mehanohemijским procesiranjem u čvrstoj fazi smeše prekursorskih jedinjenja $ZnCl_2/Ca(OH)_2$ sintetisana je grupa intermedijernih jedinjenja: $Zn(OH)_2$, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, $CaClOH$ i $CaCl_2$. Kalcinacijom dobijenih prahova na temperaturi od 500 °C tokom 4 h u prisustvu kiseonika i njihovim razlaganjem dobijen je kristalni prah ZnO heksagonalne simetrije.
- SEM analizom utvrđeno je da se uzorak sastoji od čestica široke raspodele veličina od 100 do 300 nm, oblika bliskog sfernom ali da su u uzorku dosta zastupljeni aglomerati mikronskih dimenzija. Ovi rezultati ukazuju na činjenicu da je i u ovom slučaju količina neorganske inertne matrice $CaCl_2$ bila nedovoljna da bi sprečila aglomeraciju sintetisanih ZnO čestica.
- Analizom uticaja organskog reagensa, oksalne kiseline ($C_2H_4OH \cdot 2H_2O$), na rezultat mehanohemijskog procesiranja reakcione smeše $ZnCl_2/ ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ u cilju dobijanja nanostrukturnog ZnO praha dobijeni su sledeći rezultati: sintetisane su čestice ZnO dijametara od 60 do 100 nm nakon 4 h mehaničkog tretiranja u mlinu i kalcinisanja 1 h na temperaturi od 450 °C. Čestice su gotovo idealnog sfernog oblika sa sporadično prisutnim aglomeratima.
- Ispitivan je efekat mehaničkog tretiranja vodenog rastvora oksalne kiseline i reaktanata na morfologiju čestica finalnog proizvoda ZnO. Parametri sinteze bili su identični kao u slučaju čvrstih prekursora $ZnCl_2/ ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ sa tom razlikom što je u reakcionu posudu dodato 25 ml destilovane H_2O . Nakon 4h mlevenja i kalcinisanja 1h na temperaturi od 450 °C, SEM analizom utvrđeno je da se uzorak sastoji od čistog

praha ZnO kristalne heksagonalne strukture. Dijametri čestica nalaze se u opsegu od 50 do 90 nm, one su sfernog oblika, gotovo potpuno deaglomerisane.

- Prisustvo oksalne kiseline ($C_2H_4OH \cdot 2H_2O$) kao organckog PCA reagensa u sintezi nano-strukturnog praha cink oksida dalo je mnogo bolje rezultate (sferne čestice dijametara od 50 do 90 nm) u odnosu na sintezu sa kalcijum hloridom ($CaCl_2$) kao neorganskim PCA reagensom (čestice dijametara od 100 do 300 nm) u identičnim reakcionim uslovima.
- Dvostruka uloga oksalne kiseline (reaktant i pasivizirajući reagens) pokazala se presudnom za dobijanje sistema izgrađenog od nano-čestica velike unifomnosti sa gotovo potpuno sprečenom pojavom njihove aglomeracije.
- Prisustvo vode u reakcionoj smeši (wet milling) tj. mehaničko procesiranje rastvora reaktanata osim toga što sprečava zaostajanje čestica reakcione smeše na zidovima posude i površini kuglica (princip lubrikanta) deluje i kao oksidaciono sredstvo¹⁶³ na metalne jone Zn^{2+} i doprinosi povećanju prinosa mehanohemijske sinteze.
- Na osnovu iznetih rezultata može se zaključiti da ovaj rad predstavlja doprinos ispitivanju mogućnosti mehanohemijskog procesiranja u sintezi nanomaterijala, usavršavanju njihovih osobina i mogućnostima ove tehnike da se izborom odgovarajućeg PCA maksimalno suzbije proces aglomeracije čestica izuzetno aktivnih nanoprahova.

7 Literatura

Literatura:

1. Hochella, M.F., Jr., There's plenty of room at the bottom: nanoscience in geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2002**, 66, 735–743.
2. Suryanarayana, C., *Non-Equilibrium Processing of Materials*. Pergamon: Oxford, UK, **1999**.
3. Lines, M.G., Nanomaterials for practical functional uses. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 449, 242-245.
4. Saito, F., Zhang, Q., Kano, J., Mechanochemical approach for preparing nanostructural materials. *Journal of Materials Science* **2004**, 39, (16), 5051-5055.
5. Tsuzuki, T., McCormick, P.G., Chen, I.W., Synthesis of ultrafine ceria powders by mechanochemical processing. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, 84, 1453-1458.
6. Dodd, A.C., Raviprasad, K., McCormick, P. G., Synthesis of ultrafine zirconia powders by mechanochemical processing. *Scripta Materialia* **2001**, 44, (4), 689-694.
7. Carey Lea, M., On gold-coloured allotropic silver, Part I. *American Journal of Science – Third Series* **1891**, 141, 179–190.
8. Carey Lea, M., On allotropic silver. Part II-Relations of allotropic silver with silver as it exists in silver compounds. *American Journal of Science – Third Series* **1891**, 141, 259–267.
9. Carey Lea, M., Researches on the latent image. *The British Journal of Photography* **1866**, 13, 84.
10. Parker, L. H., Reactions by trituration. *Journal of the Chemical Society* **1914**, 105, 1504–1516.
11. Balaz, P., Mechanochemistry and Nanoscience. In *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer Berlin - Heidelberg, **2008**; pp 1-102.
12. Flavickij, F. M., About a new method of analytical study of the solids. *Žurnal ruskovo fiziko-chemičeskovo obščeskova (in Russian)* **1902**, 34 (8).
13. Flavickij, F. M., Special methods and reactions in solid state chemistry. *Proceedings of Mendelejev Congress, Moscow*, **1909**.
14. Bowden, F.P., Tabor, D., *The Friction and Lubrication of Solids*. Clarendon Press: Oxford **1958**.
15. Bowden, F., Yoffe, A., Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids. *American Journal of Physics* **1952**, 20, (4), 250-251.
16. Bowden, F., Yoffe, A., *Fast Reactions in Solids*. Butterworths: London, **1958**; p 163.
17. Tammann, G., Der Einfluss der Kaltbearbeitung auf die chemischen Eigenschaften insbesondere von Metallen. *Zeitschrift fuer Elektrochemie* **1929**, 35, 21–28.

18. Hedvall, J. A., *Reaktionsfaehigkeit fester Stoffe*. Barth-Verlag: Leipzig, **1938**.
19. Dachele, F., Roy, H., High pressure phase transformations in laboratory mechanical mixers and mortars. *Nature* **1960**, 186, 34–71.
20. Staudinger, H., Dreher, E., Mitteilung ueber hochpolymere Verbindungen. *Berichte des Deutschen Chemische Gesellschaft* **1936**, A 69, 1901–1099.
21. Hess, K., Steurer, E., Fromm, E., *Kolloid Zeitschrift* **1942**, 98.
22. Fink, M.; Hofmann, U., Oxydation von Metallen unter dem Einfluss der Reibung. *Zeitschrift fuer Metallkunde* **1932**, 24, 49–54.
23. Fink, M., Hofmann, U., Oxydation von Metallen unter dem Einfluß der Reibung. *Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie* **1933**, 210, (1), 100-104.
24. Clark, G. L., Rowan, R., Studies on Lead Oxides. IV. Polymorphic Transitions by Grinding, Distortion and Catalytic Activity in PbO. *Journal of the American Chemical Society* **1941**, 63, (5), 1302–1305.
25. Gleiter, H., Nanocrystalline materials. *Progres in materials science* **1989**, 33, (4), 223-315.
26. Koch, C.C., The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: a review. *Nanostructured Materials* **1993**, 2, (2), 109-129.
27. Campbell, S.J., Gleiter, H., Mossbauer effect studies of nanostructured materials. In *Mossbauer spectroscopy applied to materials and magnetism*, Plenum Press: New York, **1993**; Vol. 1, pp 241-303.
28. Suryanarayana, C., Nanocrystalline materials. *International Materials Reviews* **1995**, 40, (2), 41-64.
29. Murty, B.S., Ranganathan, S., Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *International Materials Reviews* **1998**, 43, (3), 101-141.
30. Juhasz, Z., Colloid-chemical aspects of mechanical activation. *Particulate science and technology* **1998**, 16, (2), 145-161.
31. Gaffet, E. et al., Some recent developements in mechanical activation and mechanosynthesis. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 9, 305-314.
32. Senna, M., Recent developement of materials design through a mechanochemical route. *International Journal of inorganic materials* **2001**, 3, (6), 509-514.
33. Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* **2001**, 46, (1-2), 1-184.
34. Takacs, L., Self-sustaining reactions induced by ball milling. *Progress in Materials Science* **2002**, 47, (4), 355-414.
35. Heegen, H., Birkender, F., Kamptner, A., Mechanical activation of precursors for nanocrystalline materials. *Crystal Research and Technology* **2003**, 38, (1), 7-20.

36. Miani, F., Maurigh, F., Mechanochemical synthesis of nanophase powders. In *Dekker encyclopedia of nanoscience and technology*, Schwarz, J. A., Contescu, C.I., Putyera, K., Ed. Taylor&Francis: New York, **2004**; pp 1787-1795.
37. Gaffet, E., LeCaer, G., Mechanical processing for nanomaterials. In *encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Nalwa, H. S., Ed. American Scientific Publishers: **2004**; Vol. 5, pp 91-129.
38. Tjong, C.S., Chen, H., Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering* **2004**, R45, (1), 1-88.
39. Beyer, M.K., Clausen-Schaumann, H., Mechanochemistry: The mechanical activation of covalent bonds. *Chemical Reviews* **2005**, 105, (8), 2921-2948.
40. Boldyrev, V.V., Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chemical Reviews* **2006**, 75, (3), 177-189.
41. Ivanov, E., Suryanarayana, C., Materials and Process Design through Mechanochemical Routes. *Journal of Materials Synthesis and Processing* **2000**, 8, (3-4), 235-244.
42. Koch, C.C., Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities. *Nanostructured Materials* **1997**, 9, (1-8), 13-22.
43. Suryanarayana, C., Sinhg, J., Froes, F.H., Processing and Properties of Nanocrystalline Materials. *TMS, Warrendale, Pennsylvania* **1995**.
44. Mishra, R.S., Semiatin, S.L., Suryanarayana, C., Lowe, J.C., *Ultrafine grained materials: proceedings of a symposium: held during the 2000 TMS Annual Meeting in Nashville, Tennessee, March 12-16, 2000*. TMS: Warrendale, Pennsylvania, **2000**.
45. Ivanov, E.D., Konstanchuk, A., Stepanov, K., Gerasimov, K., *Reactivity of Solids: Proceedings of the 10th International Symposium Reactivity of Solids* **1984**.
46. Tsuzuki, T., McCormick, P.G., Mechanochemical synthesis of metal sulphide nanoparticles. *Nanostructured Materials* **1999**, 12, (1), 75-78.
47. Konstanchuk, I., Ivanov, E., Boldyrev, V., Interaction of alloys and intermetallic compounds prepared by mechanochemical methods with hydrogen. *Uspekhi Khimii* **1998**, 67, (1), 75-86.
48. Heinicke, G., *Tribochemistry*. Akademie-Verlag: Berlin, **1984**; p 495.
49. Tkacova, K., *Mechanical Activation of Minerals*. Elsevier: Amsterdam, **1989**.
50. Boldyrev, V.V., Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Solid State Ionics* **1993**, 63-65, (1-4), 537-543.
51. Haringa, J.L., Cook, B.A., Beaudry, B.J., Effects of vial shape on the rate of mechanical alloying in silicon-germanium (Si₈₀Ge₂₀). *Journal of Materials Science* **1992**, 27, (3), 801-804.
52. Kaloshkin, S.D., Tomlin, I.A., Andrianov, G.A., Baldokhin, U.V., Shelekhov, E.V., Phase Transformations and Hyperfine Interactions in Mechanically Alloyed Fe-Cu

- Solid Solutions. In *Synthesis and Properties of Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials*, Trans Tech Publications: Zurich, **1997**; Vol. 235-238, pp 565-570.
53. Suryanarayana, C., Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed Ti-Al powders? *Intermetallics* **1995**, 3, (2), 153-160.
 54. Atzmon, M., In situ thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying. *Physical Review Letters* **1990**, 64, 487-490.
 55. Chin, Z.H., Perng, T.P., Amorphization of Ni-Si-C Ternary Alloy Powder by Mechanical Alloying. In *Synthesis and Properties of Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials*, Fiorani, D.; Magini, M., Eds. Trans Tech Publications: Zurich, **1997**; Vol. 235-238, pp 121-126.
 56. Kis, V., Beke, D.L., Phase Transitions in Cu-Sb Systems Induced by Ball Milling. *Materials Science Forum* **1996**, 225-227, 465-470.
 57. Ogino, Y., Yamasaki, T., Maruyama, S., Sakai, R., Microclusters confined in zeolite cage. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, 117-118, (1), 485-488.
 58. Imamura, H., Sakasai, N., Kajii, Y., Hydrogen absorption of Mg-based composites prepared by mechanical milling: Factors affecting its characteristics. *Journal of Alloys and Compounds* **1996**, 232, (1-2), 218-223.
 59. Lee, W., Kwun, S.I., The effects of process control agents on mechanical alloying mechanisms in the Ti-Al system. *Journal of Alloys and Compounds* **1996**, 240, 193-199.
 60. Rodriguez, J.A., Gallardo, J.M., Herrera, E.J., Structure and properties of attrition-milled aluminum powder. *Journal of Materials Science* **1997**, 32, (13), 3535-3539.
 61. Millet, P., Calka, A., Ninham, B.W., Reduction of ilmenite by surfactant-assisted mechanochemical treatment. *Journal of Materials Science Letters* **1994**, 13, (19), 1428-1429.
 62. Harris, A.M., Schaffer, G.B., Page, N.W., Mechanical alloying for structural applications. In *Proceedings of the 2nd International Conference On Structural Applications of Mechanical Alloying, Vancouver, British Columbia, Canada, 20-22 Sept.*, DeBarbadillo, J.J., Froes, F.H., Schwarz, R., Eds. ASM International: Materials Park, OH, **1993**; pp 15-19.
 63. Huang, B., Ishihara, K.N., Shingu, P.H., Metastable phases of Al-Fe system by mechanical alloying. *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* **1997**, A231, (1-2), 72-79.
 64. Froyen, L., Delaey, L., Niu, X.P., Le Brun, P., Peytour, C., Synthesizing aluminum alloys by double mechanical alloying. *Journal of the Minerals Metals & Materials Society* **1995**, 47, (3), 16-19.
 65. Ovecoglu, M.L., Nix, W.D., Characterization of Rapidly Solidified and Mechanically Alloyed Al-Fe-Ce Powders. *International Journal of Powder Metallurgy* **1986**, 22, (1), 17-30.

66. Morris, D.G., Morris, M.A., Mechanical alloying of iron-aluminum with oxide and carbide dispersoids. *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* **1990**, A125, (1), 97-106.
67. Ameyama, K., Okada, O., Hirai, K., Nakabo, N., Microstructure of a Ti-45 mol%Al Mechanical Alloyed Powder and Its $\alpha \rightarrow \gamma$ Massive Transformation during Consolidation. *Materials Transactions JIM* **1995**, 36, (2), 269-275.
68. Suzuki, T.S., Nagumo, M., Synthesis of TiAl-Al₂Ti₄C₂ Composite by Reaction Milling. *Materials Science Forum* **1995**, 179-181, 189-194.
69. Keskinen, J., Pogany, A., Rubin, J., Ruuskanen, P., Carbide and hydride formation during mechanical alloying of titanium and aluminum with hexane. *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* **1995**, A196, (1-2), 205-211.
70. Zdujic, M., Kobayashi, K.F., Shingu, P.H., Mechanical alloying of aluminum-3at.% molybdenum powders. *Zeitschrift fuer Metallkunde* **1990**, 81, (5), 380-385.
71. Gerardo Cabañas-Moreno, J., Dorantes, H., López-Hirata, V.M., Calderón, H.A., Hallen-López, J.M., Formation of Co-Cu Supersaturated Solid Solutions by Mechanical Alloying. *Materials Science Forum* **1995**, 179-181, 243-248.
72. Saji, S., Neishi, Y., Araki, H., Minamino, Y., Yamane, T., Amorphization promoted by mechanical alloying of aluminum-rich Al-Ti-Fe mixed powders. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* **1995**, A26, (5), 1305-1307.
73. Enayati, M.H., Chang, I.T.H., Schumacher, P., Cantor, B., Mechanical Alloying of Ni-Nb Alloys. *Materials Science Forum* **1997**, 235-238, 85-90.
74. Arce Estrada, E.M., Díaz de la Torre, S., López-Hirata, V.M.; Cabañas-Moreno, J.G., Electrochemical Characterization of Co-Cu Mechanical Alloys. *Materials Science Forum* **1996**, 225-227, 807-812.
75. Li, F., Ishihara, K.N., Shingu, P.H., The formation of metastable phases by mechanical alloying in the aluminum and copper system. *Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* **1991**, A22, (12), 2849-2854.
76. Kobayashi, K.F., Tachibana, N., Shingu, P.H., Amorphous aluminum-chromium alloys by mechanical grinding of rapidly solidified crystalline powders. *Journal of Materials Science* **1990**, 25, (2A), 801-804.
77. Fair, G. H., Wood, J. V., Mechanical alloying of iron-aluminum intermetallics. *Powder Metallurgy* **1993**, 36, (2), 123-128.
78. Kobayashi, O., Aizawa, T., Kihara, J., High speed, bulk mechanical alloying of Cu/Ag/Co systems. *Materials Transactions, JIM* **1996**, 37, (9), 1497-1504.
79. Lu, L., Lai, M.O., Zhang, S., Preparation of Al-Based Composite Using Mechanical Alloying. *Materials Science Forum* **1995**, 104-107, 111-124.
80. Hida, M., Asai, K., Takemoto, Y., Sakakibara, A., Solid Solubility in Nanocrystalline Ti/Mg and Mg/Ti Composites Powder Produced by Mechanical Alloying. *Materials Science Forum* **1997**, 235-238, 187-192.

81. Wang, J.S.C., Donnelly, S.G., Godavarti, P., Koch, C.C., Microstructures and mechanical behavior of mechanically alloyed nickel aluminide. *International Journal of Powder Metallurgy* **1988**, 24, (4), 315-325.
82. Suryanarayana, C., Froes, F.H., Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying. *Journal of Materials Research* **1990**, 5, (9), 1880-1886.
83. Wolski, K., Le, G., Delcroix, P., Fillit, R., Influence of milling conditions on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying. *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* **1996**, A207, 97-104.
84. Liang, G., Li, Z., Wang, E., Thermal stability and mechanical properties of mechanically alloyed Al-10Ti alloy. *Journal of Materials Science* **1996**, 31, (4), 901-904.
85. McCormick, P. G., Application of mechanical alloying to chemical refining (Overview). *Materials Transactions, JIM* **1995**, 36, (2), 161-169.
86. Pabi, S.K., Murty, B.S., Mechanism of mechanical alloying in Ni-Al and Cu-Zn systems. *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* **1996**, A214, (1-2), 146-152.
87. Chitralakha, J., Raviprasad, K., Gopal, E.S., Chattopadhyay, K., Formation of metastable t-phase in mechanically alloyed tellurium-rich Ag-Te alloys. *Journal of Materials Research* **1995**, 10, (8), 1897-1904.
88. Hwang, S.J., Nash, P., Dollar, M., Dymek, S., The Production of Intermetallics Based on NiAl by Mechanical Alloying. *Materials Science Forum* **1992**, 88-90, 611-618.
89. Huang, B.L., Perez, R.J., Crawford, P.J., Nutt, S.R., Lavernia, E.J., The synthesis of nanocrystalline Fe₇₈B₁₃Si₉ by cryogenic high-energy ball milling of Metglas. *Nanostructured Matererials* **1996**, 7, (1-2), 57-65.
90. Lai, M.O., Lu, L., *Mechanical alloying*. Kluwer Academic Publishers: Boston, MA, **1998**; p 276.
91. Hong, L.B., Bansal, C., Fultz, B., Steady state grain size and thermal stability of nanophase Ni₃Fe and Fe₃X (X = Si, Zn, Sn) synthesized by ball milling at elevated temperatures. *Nanostructured Materials* **1994**, 4, (8), 949-956.
92. Qin, Y., Chen, L., Shen, H., In-situ X-ray diffraction examination of nanocrystalline Ag₃₇Cu₆₃ powders synthesized by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, 256, (1-2), 230-233.
93. Kimura, H., Kimura, M., Solid State Amorphization of NiTi by Reaction Ball Milling. In *Solid State Powder Processing*, Clauer, A. H.; De Bardadillo, J. J., Eds. TMS-AIME: Warrendale, PA, **1990**; pp 365-377.
94. Lee, C.H., Mori, M., Fukunaga, T., Mizutani, U., Effect of ambient temperature on the MA and MG processes in nickel-zirconium alloy system. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers* **1990**, 29, (3), 540-544.

95. Boldyrev, V.V., Tkačova, K., Mechanochemistry of Solids: Past, Present and Prospects. *Journal of Materials and Processing* **2000**, 8, 121-132.
96. Budnikov, P.P., Ginstling, A.M., *Principles of Solid State Chemistry* Maclaren: London, **1968**; p 454.
97. Poux, M., Fayolle, P., Bertrand, J., Bardroux, D., Bousquet, J., Powder mixing: some practical rules applied to agitated systems. *Powder Technology* **1991**, 68, (3), 213-234.
98. Butjagin, P. Y., Mekhanokhimicheskii Sintez v Neorganicheskoi Khimii, E.G. Avvakumov, ed. *Nauka, Novosibirsk* **1991**, 33–52.
99. Butyagin, P.Y., Mechanochemistry of Interfaces. *Materials Science Forum* **1992**, 88–90, 711-714.
100. Watanabe, T., Isobe, T., Senna, M., Mechanisms of incipient chemical reaction between $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and SiO_2 under moderate mechanical stressing. I: A solid state acid-base reaction and charge transfer due to complex formation. *Journal of Solid State Chemistry* **1996**, 122, (1), 74-80.
101. Fujiwara, Y., Isobe, T., Senna, M., Tanaka, J., A molecular orbital approach toward soft-mechanochemical synthesis from the view point of hetero-metalloxane bonding under mechanical stressing. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **2000**, 25, (1), 139-142.
102. Yermakov, A.E., Yurchikov, E.E., Barinov, V.A., Magnetic Properties of amorphous powders of Y-Co alloys. *Physics of Metals and Metallography (English translation of Fizika Metallov i Metallovedenie)* **1981**, 52, 1184.
103. Gerasimov, K.B., Boldyrev, V.V., On mechanism of new phases formation during mechanical alloying of Ag-Cu, Al-Ge and Fe-Sn systems. *Materials Research Bulletin* **1996**, 31, (10), 1297-1305.
104. Zalkin, V.M., *Nature of Eutectic Melts and the Effect of Contact Melting* Metallurgia: Moscow, **1987**; p 150.
105. Avvakumov, E.G., Devyatkina, E.T., Kosova, N.V., Mechanochemical Reactions of Hydrated Oxides. *Journal of Solid State Chemistry* **1994**, 113, (2), 379-383.
106. Kosova, N.V., Devyatkina, E.T., Avvakumov, E.G., Mechanochemical synthesis of calcium silicates from hydrated forms of oxides. *Sibirskii Khimicheskii Zhurnal* **1992**, 2, 135-143.
107. Senna, M., Watanabe, T., Isobe, T., Direct Verification of Incipient Mechanochemical Interaction between Two Metallic Species Mediated by OH Groups. *Materials Science Forum* **1996**, 225–227, 521-526.
108. Boldyrev, V.V., Kinetic factors determining the specifics of mechanochemical processes in inorganic systems. *Kinetika i Kataliz* **1972**, 13, (6), 1411-1421.
109. Boldyrev, V.V., Khabibulin, A.K., Kosova, N.V., Avvakumov, E.G., Hydrothermal reactions under mechanochemical activation conditions. *Inorganic Materials (Translation of Neorganicheskie Materialy)* **1997**, 33, (11), 1144-1147.
110. Kosova, N.V., Khabibulin, A.K., Boldyrev, V.V., Hydrothermal reactions under mechanochemical treating. *Solid State Ionics* **1997**, 101–103, (1), 53-58.

111. Mi, G., Saito, F., Hanada, M., Mechanochemical synthesis of tobermorite by wet grinding in a planetary ball mill. *Powder Technology* **1997**, 93, (1), 77-81.
112. Tschakarov, G.; Gospodinov, G., Moessbauer effect studies of the behavior of tin(II) chalcogenides in mechanical grinding in air. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1980**, 261, (2), 340-345.
113. Boldyrev, V.V., Aleksandrov, V.A., Smirnov, V.I., Gerasimov, K.B., Ivanov, E.Y., Mechanochemical synthesis of complex oxides from simple oxides. *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1991**, 317, (3), 663-666.
114. Grigorjeva, T.F., Barinova, A.P., Kryukova, G.N., Belykh, V.D., Ivanov, E.Y., Boldyrev, V.V., Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline Complex Oxides. *Materials Science Forum* **1998**, 269-272, 235-240.
115. Wieczorek-Ciurowa, K. Gamrat, K., Mechanochemical Synthesis as an Exemple of Green Processes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2007**, 88, 213-217.
116. Monagheddu, M., Mulas, G., Doppiu, S., Deidda, C., Cocco, G., The Self-Combustion of Structurally Codeformed Powder Mixtures: A Direct View of the Process. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2003**, 36, (15), 1917-1922.
117. Rowlands, W.N., O'brien, R.W., Hunter, R.J., Patric, V., Surface Properties of Aluminium hydrokside at High Salt Concentration. *Journal of Colloid and Interfaces Science* **1997**, 188, (2), 325-335.
118. Rhee, S., Synthesis of Hydroxyapatite via Mechanochemical Treatment. *Biomaterials* **2002**, 23, (4), 1147-1152.
119. Mochales, C., El Briak-BenAbdelsam H., Ginebra, M.P., Dry Mechanochemical Synthesis of Hydroxyapatites from DCPD and CaO: Influence of Instrumental Parametar on Reaction Kinetic. *Biomaterials* **2004**, 25, (7-8), 1151-1158.
120. Wieczorek-Ciurowa, K., and Gamrat, K., Dry Mechanochemical Synthesis of Hydroxyapatites from DCPD and CaO: Influence of Instrumental Parametar on Reaction Kinetick. *Polish Journal of Applied Chemistry* **2005**, 49, 253.
121. Wang, Z. L., Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2004**, 16, (25), R829-R858.
122. Dulub, O., Boatner, L.A., Diebold, U., STM study of the geometric and electronic structure of ZnO (0 0 0 1)-Zn, (0 0 0 1)-O, (1 0 1 0), and (1 1 2 0) surfaces. *Surface Science* **2002**, 519, (3), 201-217.
123. Meyer, B., Marx, D., Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2003**, 67 (3), 035403/1-035403/11.
124. Caruso, T.J., Prober, C.G., Gwaltney, J.M., Treatment of naturally acquired common colds with zinc: a structured review. *Clinical Infectious Diseases* **2007**, 45, (5), 569-574.
125. www.navbharat.co.in/clients.html.

126. Yadav, G.D., Nair, J.J., Sulfated Zirconia and its Modified Versions as Promising Catalysts for Industrial Processes. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 33, (1-3), 1-48.
127. Davis, B.H., Keogh, R.A., Sulfated Zirconia as a Hydrocarbon Conversion Catalyst. *Catalysts Today* **1994**, 20, (2), 219-256.
128. Morozova, L.V., Lapshin, A.E., Drozdova, I.A., Effect of Mechanochemical Activation on the Synthesis and Sintering of Solid Solutions Based on ZrO₂. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2006**, 79, 1057-1061.
129. Morterra, C., Cerrato, G., Ferroni, L., Montanaro, L., Surface Characterization of Yttria-stabilized Tetragonal ZrO₂ Part 1. Structural, Morphological and Surface Hydration Features. *Materials Chemistry and Physics* **1994**, 37, (3), 243-257.
130. Durun, P., Villegas, M., Capel, F., et al., Low-Temperature Sintering and Microstructural Development of Nanocrystalline Y-TZP powders. *Journal of the European Ceramic Society* **1996**, 16, (9), 945-952.
131. Abraham, I., Gritzner, G., Powder Preparation, Mechanical and Electrical Properties of Cubic Zirconia Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **1996**, 16, (1), 71-77.
132. Taha, M., Polleto, J., Jorond, Y., et al., Compaction and Sintering Behaviour of Zirconia Powders. *Journal of the European Ceramic Society* **1995**, 15, (8), 759-768.
133. Savchenko, N.L., Sablina, T.Y., Poletka, T.M., et al., Phase Composition and Mechanical Properties of Zirconium-dioxide-base Ceramics Produced by High-temperature Sintering in Vacuum. *Poroshkovaya Metallurgiya* **1993**, 9-10, 96-100.
134. Il'icheva, A. A., Olenin, A.Y., Podzorova, L.I., et al., Surfactant Effects on the Aggregation and Structure of Stabilized Zirconia Prepared by Sol-gel Processing. *Inorganic Materials* **1996**, 32, (7), 736-740.
135. Aghababazadeh, R., Mazinani, B., Mirhabibi, A., Tamizifar, M., ZnO nanoparticles synthesised by mechanochemical processing. *Journal of Physics: Conference Series* **2005**, 26, 312-314.
136. Ding, J., Tsuzuki, T., McCormick, P.G., Mechanochemical synthesis of ultrafine ZrO₂ powder. *Nanostructured Materials* **1997**, 8, (1), 75-81.
137. Glushenkov, A., Chen, Y., Synthesis of ZnO nanowires using ball-milling and annealing method. *Materials Forum* **2006**, 30, 1-6.
138. Hong, R., Pan, T., Qian, J., Li, H., Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **2006**, 119, (2-3), 71-81.
139. Hong, R.Y., Li, J.H., Chen, L.L., Liu, D.Q., Li, H.Z., Zheng, Y., Ding, J., Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technology* **2009**, 189, (3), 426-432.
140. Moballegh, A., Shahverdi, H.R., Aghababazadeh, R., Mirhabibi, A.R., ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties. *Surface Science* **2007**, 601, (13), 2850-2854.

141. Shen, L., Bao, N., Yanagisawa, K., Domen, K., Gupta, A., Grimes, C.A., Direct synthesis of ZnO nanoparticles by a solution-free mechanochemical reaction. *Nanotechnology* **2006**, 17, (20), 5117-5123.
142. Tsuzuki, T., McCormick P.G., ZnO nanoparticles synthesised by mechanochemical processing. *Scripta Materialia* **2001**, 44, (8/9), 1731-1734.
143. Yadav, B. C., Srivastava, R., Dwivedi, C.D., Pramanik, P., Moisture sensor based on ZnO nanomaterial synthesized through oxalate route. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2008**, 131, (1), 216-222.
144. Zhang, S., Chi, L., Li, X., Preparation of ZnO nanoparticles by precipitation/mechanochemical method. *International Journal of Nanoscience* **2002**, 1, (5 & 6), 563-567.
145. Zunic, M., Brankovic, Z., Bernik, S., Ges, M.S., Brankovic, G., ZnO varistors from intensively milled powders. *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, 27, (13-15), 3897-3900.
146. Fah, C.P. Xue, J., Wang, J., Nanosized zinc-oxide particles derived from mechanical activation of $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$ in sodium chloride. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, 85, (1), 273-275.
147. Baranov, A.N., Panin, G.N., Kang, T.W., Oh, Y., Growth of ZnO nanorods from a salt mixture. *Nanotechnology* **2005**, 16, (9), 1918-1923.
148. Kanade, K.G., Kale, B.B., Aiyer, R.C., Das, B.K., Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties. *Materials Research Bulletin* **2006**, 41, (3), 590-600.
149. Li, Y.X., Chen, W.F., Zhou, X.Z., Gu, Z.Y., Chen, C.M., Synthesis of CeO_2 nanoparticles by mechanochemical processing and the inhibiting action of NaCl on particle agglomeration. *Materials Letters* **2005**, 59, (1), 48-52.
150. Adair, J.H., Shrout, T.R., Messing, G.L., Pecora, T.M., Mandanas, M.M. Dynamic control and enhanced chemical milling of ceramics to submicron particle sizes. WO230572 (A1) 07.09.2002., **2002**.
151. Ding, J., Tsuzuki, T., McCormick, P. G., Ultrafine alumina particles prepared by mechanochemical/thermal processing. *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, 79, (11), 2956-2958.
152. Tsuzuki, T., McCormick, P.G., Synthesis of CdS quantum dots by mechanochemical reaction. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **1997**, 65, (6), 607-609.
153. Mentus, S., Mioč, U., Odabrane metode fizikohemijske analize. *Fakultet za Fizičku hemiju, Beograd* **1992**, 41-69; 113-121; 193-208.
154. Tsuzuki, T., McCormick, P.G., ZnO nanoparticles synthesised by mechanochemical processing. *Scripta Materialia* **2001**, 44, (8-9), 1731-1734.
155. Wahab, R., Ansari, S.G., Kim, Y.S., Seo, H.K., Kim, G.S., Khang, G., Shin, H.S., Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers. *Materials Research Bulletin* **2007**, 42, (9), 1640-1648.

156. Avvakumov, E. G., Karakchiev, L. G., Features of the procedures to obtain ultrafine zirconium dioxide by mechanochemical method. *Journal of Materials Science* **2004**, 39 (16-17), 5181-5184.
157. Dodd, A. C., McCormick, P. G., Synthesis of nanocrystalline ZrO₂ powders by mechanochemical reaction of ZrCl₄ with LiOH. *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, 22, (11), 1823-1829.
158. Huang, H. M., Mao, S., Feick, H., Yan, Hoquan et al., Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science* **2001**, 292, 1897-1899.
159. Wang, Y.W., Zhang, L.D., Wang, G.Z. et al., Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties. *Journal of Crystal Growth* **2002**, 234, 171-175.
160. Look, D. C., Recent advances in ZnO materials and devices material. *Science and Engineering B* **2001**, 80, 383-387.
161. Čeliković, A.; Kandić, L.; Zdujić, M.; Uskoković, D., Synthesis of ZnO and ZrO₂ powders by mechanochemical processing. *Materials Science Forum* **2007**, 555, 279-284.
162. Guerard, D., Janot, R., Ghanbaja, J., Delcroix, P., Ball-milling with a fluid: A powerful means for new synthesis. *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 434-435, 410-414.
163. Kersen, U., The gas-sensing potential of nanocrystalline SnO₂ produced by a mechanochemical milling via centrifugal action. *Applied Physics A* **2002**, 75, 559-563.
164. Galatsis, K., Cukrov, L., Woldarski, W., McCormick, P.G., P- and n-type Fe-doped SnO₂ gas sensors fabricated by the mechanochemical processing technique. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2003**, 93, 562-565.
165. Adair, J.H. et al. Ceramic slip composition and method for making the same. US006514894(B1), 04.02.2003., 2003.
166. Boldyrev, V.V., Mechanochemical modification and synthesis of drugs. *Journal of Materials Science* **2004**, 39, 5117-5120.
167. Wang, Z. L., Zinc Oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2004**, 16, R829-R858.
168. Ao, W., Li, J., Yang, H., Zeng, X., Ma, X., Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline. *Powder Technology* **2006**, 168, (3), 148-151.
169. Molchanov, V.V., Buyanov, R.A., Tsybulya, S.V., Kryukova, G.N., Shmakov, A.N., Boronin, A.I. and Volodin A.M., Effect of Mechanochemical Activation of the Catalytic Properties of Zinc Oxide. *Kinetics and Catalysis* **2004**, 45, 684-693.
170. Dushkin, A. V., Rykova, Z.Yu, Boldyrev, V.V., Vinogradov, E.A., Guss, F.V. and Chetverikov, V.P., Patent RF N 2099058. **20.12.1997.**
171. Tsuzuki, T., McCormick, P.G., ZnO nanoparticles synthesized by mechanochemical processing. *Scripta Materialia* **2000**, 44, 1731-1734.

172. Aghababazadeh, R., Mazinani, B., Mirhabibi, A., Tamizifar, M., ZnO nanoparticles synthesised by mechanochemical processing. *Journal of Physics: Conference Series* **2006**, 26, (1), 312-314.
173. Dodd, A.C., McKinley, A.J., Saunders, M., Tsuzuki, T., Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. *Journal of Nanoparticle Research* **2006**, 8, (1), 43-51.
174. Yang, H. M., Zhang, X. C., Tang, A. D., Ao, W. Q., Formation of zinc oxide nanoparticles by mechanochemical reaction. *Materials Science and Technology* **2004**, 20, (11), 1493-1495.
175. Tsuzuki, T., McCormick, P. G., Mechanochemical synthesis of nanoparticles. *Journal of Materials Science* **2004**, 39, (16-17), 5143-5146.
176. Tsuzuki, T., McCormick, P.G., Synthesis of metal-oxide nanoparticles by mechanochemical processing. *Materials Science Forum* **2000**, 343-346.
177. Senna, M., Kinoshita, T., Abe, Y., Kishi, H., Ando, C., Doshida, Y., Stojanovic, B., Smart soft-mechanochemical syntheses of well-crystallized pure phase fine particulates of mixed oxides for electroceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, 27, 4301-4306.
178. McCormick, P.G. et al. Process for the production of ultrafine powders of metal oxides. WO99/59754, 01.07.2003., 2003.
179. Tsuzuki, T., Pirault, E., McCormick, P.G., Mechanochemical synthesis of gadolinium oxide nanoparticles. *Nanostructured materials* **1999**, 11, (1), 125-131.
180. Ding, J., Tsuzuki, T., McCormick, P.G., Hematite powders synthesized by mechanochemical processing. *Nanostructured materials* **1997**, 8, (6), 739-747.
181. Tsuzuki, T., Ding, J., McCormick, P.G., Mechanochemical synthesis of ultrafine zinc sulfide particles. *Physica B* **1997**, 239, 378-387.
182. Curkov, L.M., McCormick, P.G., Galatsis, K., Woldarski, W., Gas sensing properties of nanosized tin oxide synthesised by mechanochemical processing. *Sensors and Actuators B* **2001**, 77, 491-495.
183. Ding, J., Tsuzuki, T., McCormick, P.G., Hematite powders synthesised by mechanochemical processing. *NanoStructured Materials* **1997**, 8, (6), 739-747.
184. Garcia-Martinez, O., Vila, E., Martin de Vidales, J.L., Rojas, R.M., Petrov, K., On the thermal decomposition of the zinc (II) hydroxide chlorides $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ and β - $Zn(OH)Cl$. *Journal of Materials Science* **1994**, 29, 5429-5434.

Sadržaj tabela:

I TEORIJSKI DEO

Tabela 1.1 Najznačajnije publikacije o mehanohemiji – istorijski prikaz (str. 13)

Tabela 1.2 Organska jedinjenja koja se koriste kao PCA (str.22)

Tabela 1.3 Neorganska jedinjenja koja se koriste kao PCA (str.23)

Tabela 1.4 Fizička i strukturna svojstva ZnO (str.30)

Tabela 1.5 Termohemijske osobine ZnO (str.30)

Tabela 1.6 Fizička i strukturna svojstva ZrO₂ (str. 35)

Tabela 1.7 Termohemijske osobine ZrO₂ (str.36)

III EKSPERIMENTALNI DEO

Tabela 3.1 Parametri mehanohemijskog procesiranja u sistemima ZnO i ZrO₂. (str. 45)

IV REZULTATI

Tabela 4.1 Eksperimentalni uslovi mehanohemijske sinteze ZnO (str. 53)

Tabela 4.2 Eksperimentalni uslovi mehanohemijske sinteze ZnO u prisustvu (C₂H₄OH·2H₂O)_{aq} (str. 55)

V DISKUSIJA

Tabela 5.1 Rezultati analize uticaja parametara sinteze na morfologiju čestica (str. 70)

Tabela 5.2 Pregled mehanohemijskih sinteza na različitim sistemima (str. 77)

Sadržaj slika:

I TEORIJSKI DEO

- Slika 1.1* Skala dimenzija – primeri nanodimenzionalnih sistema. (str. 10)
- Slika 1.2* Primena nanotehnologije u različitim oblastima industrije. (str. 11)
- Slika 1.3* Šematski prikaz mehanohemijskog procesiranja. (str. 15)
- Slika 1.4* Prikaz toka mehanohemijske sinteze. (str. 26)
- Slika 1.5* Kristalna rešetka ZnO. (str. 31)
- Slika 1.6* Prikaz jedinične ćelije u kristalu ZnO. (str. 31)
- Slika 1.7* Potrošnja ZnO materijala po regionima. (str. 34)
- Slika 1.8* Kristalne forme molekula ZrO₂. (str. 35)

IV REZULTATI

- Slika 4.1* Difraktogrami reakcione smeše ZnCl₂/Ca(OH)₂ nakon mehaničkog tretiranja 1h, 4h, 8h i 16h. (o)- Zn(OH)₂; (#)- CaCl₂; (*)-Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O; (x) -CaClOH. (str. 49)
- Slika 4.2* Difraktogrami uzorka ZnCl₂/Ca(OH)₂ mehanički tretiranog 8 h i kalcinisanog na: (a) 300 °C, (b) 400 °C i (c) 500 °C tokom 4 h. (*) -ZnO, (o) -CaCl₂ (str. 50)
- Slika 4.3* SEM fotografija ZnO praha. (str. 51)
- Slika 4.4* Difraktogrami uzorka ZnCl₂/C₂H₄OH·2H₂O (a) 30 min mehanički tretiran; (b), (c), (d) i (e) mehanički tretirani 30min; 1, 2 i 4h i kalcinisani 1 h na 450 °C. (str. 52)
- Slika 4.5* SEM fotografije uzorka I (str. 54)
- Slika 4.6* SEM fotografije uzorka II (str. 54)
- Slika 4.7* SEM fotografije uzorka III (str. 54)
- Slika 4.8* SEM fotografije uzorka IV (str. 54)
- Slika 4.9* FE SEM fotografije uzorka I (str. 56)
- Slika 4.10* FE SEM fotografije uzorka II (str. 56)
- Slika 4.11* FE SEM fotografije uzorka III (str. 57)
- Slika 4.12* SEM fotografije uzorka III (str. 57)

Slika 4.13 (a) Difraktogram uzorka praha nakon 15 min mehanohemijskog tretiranja u prisustvu inertne matrice NaCl. (b) Amorfna faza mehanički tretiranog praha nakon ispiranja destilovanom H_2O . (str.58)

Slika 4.14 Difraktogrami uzorka praha intermedijera $Zr(OH)_4$ kalcinisanog na vazduhu pri temperaturama od (a) 400 °C; (b) 450 °C; (c) 500 °C (*- tetragonalni ZrO_2); (d) 550 °C i (e) 900 °C (o-kubični ZrO_2). (str.59)

Slika 4.15 DSC kriva cirkonijum dioksida ZrO_2 (str.60)

Slika 4.16 SEM fotografije praha ZrO_2 u prisustvu inertne matrice NaCl. (str. 62)

V DISKUSIJA

Slika 5.1 Dijagram zavisnosti dijametra čestica od vremena mlevenja i uslova sinteze (str.69)