

Univerzitet u Beogradu
Tehnološko – metalurški fakultet

Zoran Stojanović, dipl. ing.

**Hidrotermalna sinteza nanostrukturnih oksidnih
prahova i njihova karakterizacija**

-magistarski rad-

Beograd 2009.

Istraživanja koja su ostvarena u okviru ovog magistarskog rada su deo programa iz oblasti nauke o materijalima koji se realizuju u Institutu tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti pod rukovodstvom prof. dr. Dragana Uskokovića, mentoru ovog rada kome se ovom prilikom zahvaljujem na pomoći ukazanoj tokom izrade ovog rada i celokupnog naučnog usavršavanja. Zahvaljujem se kolegicama dr. Smilji Marković, mr. Ljiljani Veselinović, dr. Dragani Jugović, dr. Lidiji Mančić, mr. Maji Jovic i dr. Nenadu Ignjatoviću na pomoći i savetima prilikom izvođenja eksperimenata i pisanja ovog rada. Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr. Radoslavu Aleksiću, sa katedre za konstrukcione materijale na Tehnološko-metalurškom fakultetu koji je prihvatio da takođe bude mentor ovog rada, kao i prof. dr. Đorđu Janačkoviću, sa katedre za neorgansku hemijsku tehnologiju sa istog fakulteta. Na kraju bih se zahvalio mojoj porodici na konstantnoj podršci tokom školovanja.

Snimke na visoko-rezolucionom transmisionom elektronskom mikroskopu koji su prikazani u radu, je uradila Ines Bračko sa Instituta «Jožef Štefan» u Ljubljani. Snimke Ramanskih spektara uzoraka hidroksiapatita načinila je mr. Branka Hadžić sa Instituta za fiziku u Zemunu. Snimci visoko-rezolucionom FE skenirajućim elektronskom mikroskopom su urađeni zahvaljujući dr. Sreću Škapinu sa IJS, a magnetna merenja zahvaljujući dr. Zvonku Jagličiću sa Instituta za metalurgiju u Ljubljani. Za SEM fotografije dugujem zahvalnost dr. Vladi Pavloviću sa Poljoprivrednog fakulteta u Zemunu. Takođe na korisnim savetima bih se zahvalio kolegama iz ITN SANU i Laboratorije za fiziku kondenzovane materije 20/2 u Institutu za nuklearne nauke «Vinča».

Magistarski rad se sastoji iz šest celina. Prva je teorijski deo gde su dati osnovni principi hidrotermalnog procesiranja, definicija, instrumenti i pregled dosadašnjih radova u sintezi nanočestičnih materijala ovom metodom. Takođe u ovom delu je dat literaturni pregled rezultata sinteze hidroksiapatita i litijum-gvožđe(II)-fosfata, hidrotermalnim i drugim postupcima. Takođe su prikazani osnovni podaci o strukturi, i drugim osobinama ovih materijala. U drugom poglavlju je opisan ukratko cilj rada. Treće poglavlje prikazuje eksperimentalne uslove u kojima su sintetisani materijali i kratak opis metoda karakterizacije uzoraka koje su korišćene kao i uređaji i uslovi pod kojima je rađena karakterizacija uzoraka. U četvrtom poglavlju su prikazani rezultati istraživanja i njihovo tumačenje. U petom poglavlju je zaključak svega urađenog i u šestom je pregled korišćene literature.

SADRŽAJ

Sadržaj slika	5
Sadržaj tabela	7
APSTRAKT	8
I TEORIJSKI DEO.....	10
1.1 Hidrotermalna tehnologija – Principi i primene.....	10
1.1.1 Definicija.....	11
1.1.2 Mineralizatori	13
1.1.3 Fizičko-hemijski i hidrodinamički principi hidrotermalnog procesiranja.....	14
1.1.4 Uređaji za hidrotermalno procesiranje nanomaterijala	25
1.2 Hidrotermalna sinteza nanočestica.....	29
1.3 Hidrotermalna sinteza hidroksiapatita.....	32
1.3.1 Ostale metode sinteze hidroksiapatita	36
1.4 Hidrotermalna sinteza LiFePO_4	40
1.4.1 Ostale metode sinteze.....	46
II CILJ RADA.....	51
III EKSPERIMENTALNI DEO.....	53
3.1 Hidrotermalno procesiranje.....	53
3.1.1 Sinteza nanočestica čistog i hidroksiapatita supstituisanog kobaltom.....	54
3.1.2 Sinteza nanostrukturnog LiFePO_4	55
3.2 Metode karakterizacije	57
3.2.1 Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRD)	57
3.2.2 Ramanska spektroskopija.....	59
3.2.3 Skanirajuća elektronska mikroskopija	60
3.2.4 Transmisiona elektronska mikroskopija i elektronska difrakcija.....	62
3.2.5 Određivanje raspodela veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti.....	64
3.2.6 Atomska emisijska spektroskopija sa indukovano-kuplovanom plazmom	67
3.2.7 SQUID magnetometrija.....	68
IV REZULTATI I DISKUSIJA	71
4.1 Hidroksiapatit.....	71
4.1.1 Rendgenska difrakcija.....	71
4.1.2 Ramanska spektroskopija.....	73
4.1.3 Skanirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija.....	75
4.1.4 Raspodela veličina čestica.....	77

4.1.5	Atomska emisiona spektroskopija.....	78
4.1.6	Magnetna merenja.....	78
4.2	Litijum – gvožđe – fosfat.....	80
4.2.1	Rendgenska difrakcija.....	80
4.2.2.	Skansirajuća elektronska mikroskopija.....	81
4.2.3	Raspodela veličina čestica.....	82
4.2.4	Ispitivanje kulonskog kapaciteta galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem.....	83
4.3	Opšta razmatranja.....	83
V ZAKLJUČAK.....		86
LITERATURA.....		89

Sadržaj slika

Slika 1.1 Dijagrami oblasti stabilnosti za HAp i BT [26, 27].....	16
Slika 1.2 Fazni dijagram vode i dielektrična konstanta vode u zavisnosti od temperature i pritiska [18].....	21
Slika 1.3 Gustina, koeficijent viskoznosti i entalpija vode u zavisnosti od temperature i pritiska [18].....	23
Slika 1.4 Najčešće korišćeni laboratorijski autoklavi.....	26
Slika 1.5 Kenedijev (Kennedy) [36] PVT dijagram za vodu.....	27
Slika 1.6 Komercijalno dostupni reaktori.....	27
Slika 1.7 Protočni i šaržni hidrotermalni reaktori za reakcije u superkritičnoj vodi u laboratoriji, komercijalni mikrotalasni i mehanohemijski hidrotermalni reaktor [19].....	28
Slika 1.8 Struktura hidroksiapatita.....	34
Slika 1.9 Struktura LiFePO_4	41
Slika 3.1 <i>Parr</i> -ov hidrotermalni reaktor sa mešanjem model iz serije 4543.....	53
Slika 3.2 Dobijanje precipitata hidroksiapatita iz koncentrovanih rastvora.....	54
Slika 3.3 Prahovi a) hidroksiapatit sa oko 13 % jona kobalta u rešetki i b) LiFePO_4	56
Slika 3.4 Standardne kartice iz baze ICSD a) za hidroksiapatit i b) litijum gvožđe fosfat.....	57
Slika 3.5 Philips PW 1050 difraktometar.....	58
Slika 3.6 Šematski prikaz SEM.....	61
Slika 3.7 a) FE SEM fotografija HAp koji je dobijen hidrotermalnim sintezom na 250 °C, b) SEM fotografija čestica praha olivina nakon termičkog tretmana materijala dobijenog hidrotermalnom sintezom.....	61
Slika 3.8 Fotografija teksture nanočestice HAp supstituisanog sa 13 % Co načinjena visoko rezolucionim TEM.....	62
Slika 3.9 Elektronska difrakcija.....	63
Slika 3.10 Difrakcione slike laserske svetlosti sa čestica različitih veličina.....	64
Slika 3.11 Mastersizer 2000.....	65
Slika 3.12 Optički sistem Mastersizer 2000.....	66
Slika 3.13 Disperzione jedinice a) HydroS, b) Hydro μ P i c) Scirocco.....	66
Slika 3.14 ISP-AE spektrometar iCAP 6300 Thermo Scientific.....	68
Slika 3.15 Princip rada SQUID-a.....	69
Slika 3.16 Delovi magnetometra MPMS-XL5.....	70
Slika 4.1 Rendgenogrami uzoraka čistog HAp sintetisanog neizotermnim tretmanom amorfno precipitata.....	71

Slika 4.2 Rendgenogrami uzoraka HAp sa različitim sadržajem kobalta koji su sintetisani hidrotermalnim tretmanom precipitata u trajanju od 8 h na 200 °C.....	72
Slika 4.3 Pomeranje maksimuma refleksije sa (002) ravni ka većim uglovima sa povećanjem sadržaja kobalta u rešetci HAp.....	73
Slika 4.4 Ramanski spektri uzoraka čistog HAp.....	74
Slika 4.5 Ramanski spektri uzoraka HAp sa različitim udelom kobalta u strukturi.....	75
Slika 4.6 SEM fotografije čestica praha uzoraka HAp a) S1 i b) S2.....	76
Slika 4.7 SEM fotografije prahova a) čistog HAp, uzoraka CoHAp b) CS5, c) CS10, d) CS20 na uvećanjima od 5k i 20k.....	76
Slika 4.8 TEM fotografija uzoraka CS15 i SAED na obeleženoj oblasti.....	77
Slika 4.9 Raspodele veličina čestica uzoraka HAp i CoHAp.....	77
Slika 4.10 Grafici a) zavisnosti magnetizacije uzorka od primenjenog polja M(H) na 5 K i b) M(T) pri konstantnom polju od 1000 Oe za uzorak CS15. Materijal pokazuje paramagnetna svojstva.....	79
Slika 4.11 Grafici a) M(H) na 5 K i b) M(T) pri konstantnom polju od 1000 Oe za uzorak CS20.....	79
Slika 4.12 Rendgenogrami materijala dobijenih hidrotermalnom sintezom.....	80
Slika 4.13 Rendgenogram jedinjenja Fe(III) koje je jedna od nečistoća u materijalu.....	80
Slika 4.14 Razlika u morfologiji čestica LiFePO ₄ kada je reducent a) glukoza, b) limunska kiselina.....	81
Slika 4.15 Izgled praha nakon 72 h hidrotermalnog tretmana rastvora pH=5, sa dodatom limunskom kiselinom i amonijum-hidroksidom.....	81
Slika 4.16 Morfologija čestica amorfnih prahova dobijenih hidrotermalnim tretmanom rastvora limunske kiseline i amonijum-hidroksida na pH=5 na temperaturi a) 150 °C i b) 160 °C.....	81
Slika 4.17 Raspodele veličine čestica prahova LiFePO ₄	82
Slika 4.18 Kapacitet punjenja i pražnjenja u zavisnosti od broja ciklusa.....	83

Sadržaj tabela

Tabela 1.1 Dejstvo hidrotermalnog fluida na čvrste materijale.....	13
Tabela 1.2 Razvoj hidrotermalnog procesiranja [17].....	14
Tabela 1.3 Pregled nekih metalnih sistema sintetisanih hidrotermalnim postupcima.....	30
Tabela 1.4 Hidrotermalna sinteza nanočestica metalnih oksida.....	31
Tabela 1.5 Hidrotermalna sinteza nanočestica metalnih sulfida.....	32
Tabela 1.6 Fizičke i hemijske osobine apatita [16].....	33
Tabela 1.7 Prostorna grupa i parametri rešetke za faze olivina sa i bez litijuma.....	42
Tabela 3.1 Pritisci tokom neizotermne kristalizacije apatita.....	54
Tabela 3.2 Pregled urađenih oglada sinteze HAp i CoHAp.....	55
Tabela 3.3 Pregled urađenih eksperimenata sinteze LiFePO_4 sa početnim koncentracijama na 180°C 20h.....	56
Tabela 4.1 Veličina kristalita za uzorke HAp.....	71
Tabela 4.2 Veličina kristalita za uzorke CoHAp.....	72
Tabela 4.3 Vrednosti veličina čestica HAp dobijene analizom raspodela.....	78
Tabela 4.4 Sastav uzoraka HAp i CoHAp određen ICP-AE spektroskopijom.....	78
Tabela 4.5 Vrednosti veličina čestica dobijene analizom raspodela.....	83

APSTRAKT

Usled razvoja i primene raznih naprednih materijala u nanokristalnom obliku dolazi do potrebe za uvođenjem novih tehnologija za sintezu nanočestičnih i nanostrukturnih materijala, koje su isplative za industrijsku proizvodnju i bezbedne za životnu sredinu. U ovom radu su prikazani fundamentalni principi hidrotermalne tehnologije, kao i njene mogućnosti za sintezu nanostrukturnih oksidnih prahova. Za hidrotermalnu sintezu su odabrana dva jedinjenja koja imaju različitu primenu. Sintetisani su čisti nanočestičnih prahovi kalcijum-hidroksiapatita (HAp) i kalcijum-hidroksiapatit delimično supstituisan jonima kobalta (CoHAp). HAp je najviše korišćen materijal u medicini za rekonstrukciju koštanog tkiva zbog svoje biokompatibilnosti, jer je neorganski konstituent kostiju kičmenjaka. Materijal ima različite primene ukoliko je sintetisan u nanočestičnom obliku, uključujući primenu u raznim industrijskim postupcima pored primene u biomedicini. Čestice HAp supstituisanog jonima magnetnih elemenata mogu imati određena magnetna svojstva, tako da se mogu primeniti u medicini za lečenje i dijagnostiku. Drugo jedinjenje koje je sintetisano hidrotermalnim postupkom je litijum-gvožđe(II)-fosfat (LiFePO_4). Ovaj materijal je perspektivni katodni materijal za litijum-jonske baterije koje su obnovljiv izvor energije i koriste se u prenosivim uređajima i vozilima na hibridni pogon. Prednosti ovog materijala su njegova cena, netoksičnost i visok kapacitet. Pored već postojećih metoda sinteze ovog katodnog materijala, aktuelna su istraživanja novih postupaka procesiranja koji su jednostavniji, ekonomičniji, a pružaju mogućnost proizvodnje materijala sa unapređenim karakteristikama.

Prilikom sinteze HAp i CoHAp korišćeni su prekursori dobijeni precipitacijom, koji su odmah nakon što su istaloženi tretirani hidrotermalno u reaktoru sa mešanjem od nerđajućeg čelika. Režim zagrevanja prilikom sinteze čistog HAp je bio neizoterman $2\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ da bi se ispitala dinamika kristalizacije u ovim uslovima. Ispitani su uzorci na 100, 150, 200 i 250 $^\circ\text{C}$. Dobijeni su kristalni prahovi sa različitim stepenom kristaliniteta, veličinom kristalita i veličinama čestica koje su ispod 100 nm. Primećena je promena morfologije čestica porastom temperature od igličastih čestica do zaobljenih štapića (smanjenje odnosa visine i prečnika). CoHAp je sintetisan sa različitim udelima kobalta u početnom precipitatu i matičnom rastvoru, na 200 $^\circ\text{C}$ i ravnotežnom pritisku od 1.9 MPa u trajanju od 8 h. Dobijeni su prahovi sa različitim udelom kobalta koji zamenjuje deo jona kalcijuma u strukturi. Primećeno je smanjenje stepena kristaliniteta u ovim prahovima, smanjenje veličine kristalita, parametara rešetke i veličine čestica kao i promena magnetnih osobina sa povećanjem udela kobalta u strukturi apatita.

Fazni sastav i sturkturni parametri uzoraka HAp i CoHAp određeni su metodom XRD i Ramanskom spektroskopijom, morfologija čestica je određena SEM i TEM, raspodela veličina

čestica određena je pomoću metode difrakcije svetlosti, hemijski sastac je utvrđen ISP AES, a magnetne osobine SQUID magnetometrijom.

LiFePO_4 je sintetisan u intervalu temperatura od 180 do 200 °C u istom hidrotermalnom reaktoru s mešanjem na autogenim pritiscima oko 1.5 MPa sa različitim vremenima trajanja reakcije. Prekursori su u zavisnosti od pH pravi rastvori ili suspenzije precipitata u matičnom rastvoru. Ispitana je efikasnost organskih aditiva na sprečavanje oksidacije Fe(II) u reakcionim smešama, kao i njihov uticaj na morfologiju, veličinu čestica i elektrohemijske karakteristike sintetisanog trifilita. Na temperaturama nižim od 170 °C dobijeni su amorfni proizvodi sa veoma finim česticama, dok se na temperaturama iznad 180 °C dobijaju mikronske čestice sa različitom strukturom u zavisnosti od primenjenog aditiva. Variranjem koncentracije, temperature i upotrebom drugih rastvarača i odgovarajućih surfaktanata moguća je redukcija veličine čestica i time poboljšanje karakteristika materijala.

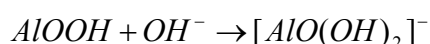
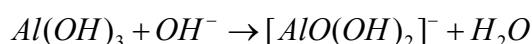
Fazni sastav sintetisanih prahova LiFePO_4 određen je metodom XRD, morfologija čestica SEM, raspodela veličina čestica je određena metodom difrakcije svetlosti, a kulonski kapacitet je određen galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem.

I TEORIJSKI DEO

1.1 Hidrotermalna tehnologija – Principi i primene

U poslednje dve decenije hidrotermalna tehnika privlači veliki interes istraživača u raznim granama nauke i industrije. Sam termin *hidrotermalno* potiče iz geologije, uveo je britanski geolog ser Roderik Marčison (Roderick Murchison) [1] da bi opisao dejstvo vode na povišenim temperaturama i pritiscima koje dovodi do promena u zemljinoj kori i nastanka različitih stena i minerala. Za veliki broj mineralnih vrsta uključujući i naslage ruda koji su nastali u postmagmatskom i metasomatskom periodu uz prisustvo vode u uslovima povišenog pritiska i temperature, kaže se da su «hidrotermalnog porekla». Poznato je da je najveći otkriveni monokristal u prirodi (*beril* kristal mase veće od 1000 g) hidrotermalnog porekla, kao i najveći monokristali koje je čovek sintetisao u eksperimentima (kristali kvarca od nekoliko stotina grama). Da bi razumeli nastajanje minerala u prirodi u uslovima povišenog pritiska i temperature u vodi kao medijumu razvijena je hidrotermalna tehnika. Šafthaul (Schafthaul) je 1845. godine [2] uspešno primenio hidrotermalnu tehniku za dobijanje kristala kvarca iz silikatne kiseline. Tako je hidrotermalna tehnika postala veoma popularno sredstvo za simulaciju uslova u prirodi koji postoje u zemljinoj kori i sintezu minerala u laboratoriji. Istraživanja sa simuliranjem prirodnih uslova pomogla su geolozima da definišu kompleksne geološke procese stvaranja stena, minerala i naslaga ruda. Kako su među geolozima postajala sve popularnija ova istraživanja nastale su nove grane geologije «eksperimentalna minerologija» i «eksperimentalna petrologija».

Prva uspešna komercijalna primena hidrotermalne tehnologije je počela ekstrakcijom minerala i obogaćivanjem ruda u XIX veku. Korišćenje natrijum hidroksida za luženje boksita razvio je 1892. Karl Jozef Bajer (Karl Josef Bayer) [3] kao proces dobijanja čistog aluminijum hidroksida koji se može lako prevesti u čist Al_2O_3 koji je pogodan kako za direktnu primenu tako i za dobijanje metala. Danas se godišnje preko 90 miliona tona boksitne rude tretira ovim procesom. Slično ilmenit, volframit, kasiterit, lateriti, većina uranijumovih ruda, sulfidi zlata, bakra, nikla, cinka, arsena, antimona i drugi, tretiraju se ovim procesom da bi se dobio metal. Ovaj princip je vrlo jednostavan, veoma efektivan i ekonomičan. Primer je luženje glinice iz boksita:



Gore navedeni proces je lako postići, a luženje se može izvesti za nekoliko minuta na 330 °C i 250 bara.

Važnost hidrotermalne tehnike je takođe u komercijalnoj sintezi neorganskih jedinjenja koja je ostvarena vrlo brzo, nakon sinteze velikih monokristala kvarca koje je razvio Naken [4] i zeolita Barer (Barrer) [5], tokom kasnih tridesetih i četrdesetih godina prošlog veka. Iznenađujuća velika potreba za velikim kristalima kvarca tokom drugog svetskog rata podstakla je mnoge laboratorije u Evropi i severnoj Americi da sintetišu kristale velikih dimenzija. Potom je Barer [6] sintetisao zeolit koji nije postojao u prirodi i ovo je otvorilo novo polje nauke, odnosno tehnologiju molekulskih sita. Uspeh u rastu kristala kvarca stimulisao je dalji razvoj hidrotermalnog rasta kristala.

Danas je hidrotermalna tehnika našla mesto u nekoliko grana nauke i tehnologije, što je dovelo do pojave niza tehnika koje potiču iz hidrotermalne. Tako imamo hidrotermalnu sintezu, hidrotermalni rast, hidrotermalnu izmenu, hidrotermalni tretman, hidrotermalni metamorfizam, hidrotermalnu dehidrataciju, hidrotermalnu dekompoziciju, hidrotermalnu ekstrakciju, hidrotermalno sinterovanje, hidrotermalno reakciono sinterovanje, hidrotermalnu ravnotežu faza, hidrotermalne elektrohemijske reakcije, i ostale koje uključuju istraživače iz oblasti materijala, geologe, inženjere za materijale, metalurge, fizičare, hemičare, biologe i druge. Iako je tehnika dostigla sadašnji visok razvoj, prošla je kroz nekoliko uspona i padova zbog nedostatka odgovarajućih znanja koje se odnose na principe koji su stvarno uključeni u proces. Prema tome uspeh hidrotermalne tehnike se može pripisati brzom razvoju uređaja koji su uključeni u hidrotermalna istraživanja (novi dizajn aparata i njihova izrada) i takođe uključivanje velikog broja fiziko-hemičara, koji su doprineli velikim delom razumevanju hidrotermalne hemije [7]. Dalje modelovanje i inženjersko projektovanje hidrotermalnih procesa je takođe u velikoj meri unapredilo znanja iz oblasti hidrotermalnih istraživanja [8, 9].

Poslednjih godina, sa porastom svesti o životnoj sredini i potrebom za optimalnim iskorišćenjem energije, dolazi do potrebe za razvojem ekološki prihvatljivih materijala. Takođe, metode procesiranja kao što su proizvodnja, manipulacija, obrada i reciklaža materijala treba da budu u skladu sa ekološkim principima. Prema ovim zahtevima hidrotermalna tehnika zauzima jedinstveno mesto u modernoj nauci i tehnologiji.

1.1.1 Definicija

Uprkos činjenici da je hidrotermalna tehnika dostigla izuzetan napredak, ne postoji saglasnost oko njene definicije. Termin hidrotermalno, uobičajeno se odnosi na bilo koju heterogenu reakciju u prisustvu rastvarača ili mineralizatora pod visokim pritiskom i temperaturom koji rastvara i rekristalizuje materijal koji je relativno nerastvoran pod običnim uslovima. Morej i Najli (Morey, Niggli) [10] su definisali hidrotermalnu sintezu kao metodu gde su komponente podvrgnute dejstvu vode na temperaturama oko i iznad kritične temperature vode

(~370 °C) i na odgovarajućim visokim pritiscima koji se razvijaju od takvih rastvora u zatvorenim sudovima, «bombama». Prema Lodiz-u (Laudise) [11], hidrotermalni rast kristala znači rast iz vodenih rastvora pri uslovima okoline ili uslovima bliskim okolnim. Rabenau [12] je definisao hidrotermalnu sintezu kao heterogenu reakciju u vodenoj sredini iznad 100 °C i 1 bar. Lobachev [13] je definisao kao grupu metoda u kojima se kristalizacija odvija iz pregrejanih vodenih rastvora na visokim pritiscima. Roj (Roy) [14] tvrdi da hidrotermalna sinteza uključuje vodu kao katalizator i nekad kao komponentu čvrste faze u sintezama na povišenim temperaturama iznad 100 °C i pritiscima višim od nekoliko atmosfera. Bajrapa (Byrappa) [15] definiše hidrotermalnu sintezu kao bilo koju heterogenu reakciju u vodenoj sredini koja se odvija iznad sobne temperature i pritiscima iznad 1 atmosfere. Jošimura (Yoshimura) [16] predlaže najopštiju definiciju: reakcije koje se dešavaju pod uslovima visoke temperature i visokog pritiska ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $>1\text{ atm}$) u vodenim rastvorima u zatvorenom sistemu.

Gore navedene definicije odgovaraju za sintezu materijala, luženje metala i tretman otpadnih materija. Međutim, ne postoji definitivna donja granica za pritisak i temperaturu. Većina autora postavlja granice hidrotermalne sinteze, na primer iznad 100 °C i iznad 1 atm. Ali postoji ogroman broj publikacija koje se bave hidrotermalnom sintezom pod umerenim uslovima, tako da su Bajrapa i Jošimura [1] predložili definiciju hidrotermalne reakcije kao «bilo koje heterogene hemijske reakcije u prisustvu rastvarača (bilo da je voda ili neki drugi) iznad sobne temperature i pritiscima višim od 1 atm u zatvorenom sistemu». Reaktanti koji se koriste u hidrotermalnoj sintezi se generalno nazivaju prekursorima, što se odnosi na rastvore, gelove ili suspenzije. Pored nesaglasnosti oko definicije postoji još i dosta nesuglasica u vezi sa upotrebom termina hidrotermalno. Na primer, hemičari radije upotrebljavaju termin solvotermalno, što podrazumeva bilo koju hemijsku reakciju u prisustvu rastvarača u nadkritičnim ili uslovima koji su bliski nadkritičnim. Slično, postoji nekoliko drugih naziva kao što su glikotermalno, alkotermalno, amonotermalno i ostali, u zavisnosti od tipa rastvarača koji se koristi u takvim hemijskim reakcijama. Korišćenje ovakvih različitih rastvarača u hemijskim reakcijama je važno jer dovodi do smanjenja pritiska i temperatura. U ovom kontekstu Jošimura je predložio novi termin *soft solution processing* [16], za procese u kojima su uslovi pritiska i temperature bliski ili neznatno iznad uslova okoline. Iako ovaj termin ima širok smisao on pokriva samo deo hidrotermalnih istraživanja i odnosi se uglavnom na procese u rastvaračima na ili bliskim uslovima okoline.

Pod hidrotermalnim uslovima, reaktanti koji su na drugi način teško rastvorljivi, prelaze u rastvor u obliku kompleksa pod dejstvom mineralizatora ili rastvarača, tako da se mogu očekivati uslovi reakcija sa hemijskim transportom. Zato neki istraživači definišu hidrotermalne reakcije kao specijalne slučajeve reakcija sa hemijskim transportom. Zahvaljujući specifičnim

fizičkim svojstvima, posebno velikoj snazi rastvaranja, visokoj kompresibilnosti i prenosa mase kod rastvarača na hidrotermalnim uslovima može se očekivati pojava različitih tipova reakcija kao što su:

- ❖ stvaranje novih faza ili stabilizacija novih kompleksa;
- ❖ rast kristala nekih neorganskih jedinjenja;
- ❖ dobijanje fino usitnjenih materijala i mikrokristalita sa dobro definisanom veličinom i morfologijom pogodnim za određene primene;
- ❖ luženje ruda prilikom dobijanja metala;
- ❖ razlaganje, promene, korozija, nagrivanje.

1.1.2 Mineralizatori

U bilo kojem hidrotermalnom sistemu ili reakcijama obuhvaćenim nekim od procesa koji su opisani u delu 1.1.1 veoma je bitna uloga rastvarača na određenim temperaturama i pritiscima. Ove procese su opisali mnogi istraživači na više različitih načina. Jošimura i Suda [16] su opisali procese koji se odvijaju u hidrotermalnim sistemima kako bi objasnili dejstvo rastvarača. U primeru datom u tabeli 1.1 data je klasifikacija procesa i delovanje vode kao rastvarača na čvrste supstance u uslovima povišenog pritiska i temperature.

Tabela 1.1. Dejstvo hidrotermalnog fluida (vodenog rastvora/pare na visokoj temperaturi i visokom pritisku) na čvrste materijale

Klasifikacija	Uloga rastvarača	Primena
1. Medijum za prenos	Prenos kinetičke energije, toplote i pritiska	Erozija, mašinska abrazija, toplo izostatsko presovanje (HIP)
2. Adsorbat	Adsorpcija/desorpcija na površini	Dispergovanje, površinska difuzija, kataliza, kristalizacija, sinterovanje, jonska izmena i druge
3. Rastvarač	Rastvaranje/precipitacija	Sinteza, rast, prečišćavanje, ekstrakcija, modifikacija, degradacija, nagrivanje, korozija i druge
4. Reaktant	Reakcija	Sinteza/razlaganje (hidrata, hidroksida, oksida), korozija i druge

Pravilnim razumevanjem gore navedenih procesa može se lako razviti hidrotermalni proces kojim bi se sintetisao željeni materijal. Voda je najbitniji rastvarač i široko se koristila kao hidrotermalni mineralizator u većini ranijih eksperimenata. Međutim, neka jedinjenja nemaju veliku rastvorljivost u vodi na superkritičnim temperaturama, tako da veličina kristala ili minerala koji su dobijani u ranim hidrotermalnim eksperimentima nije prelazila nekoliko mikrona ili desetina mikrona, tako da su tada počela traganja za pogodnim mineralizatorima.

Različiti vodeni i nevodeni rastvori neorganskih i organskih supstanci su isprobani radi pripremanja određenog jedinjenja. Pored ovih, mnogi drugi aditivi takođe neorganski i organski, koriste se da bi poboljšali disperznost čestica ili za kontrolu morfologije kristala. Znanja dobijena prilikom upotrebe nekoliko novih mineralizatora su promogla u primeni hidrotermalne tehnike kao efektivne za hemijske sinteze. U tabeli 1.2 prikazane su upotrebe hidrotermalnog procesiranja u različitim poljima sinteze materijala, rasta kristala i procesiranja materijala. Izbor mineralizatora i njihova uloga u hidrotermalnim sistemima je objašnjena u daljem tekstu.

Tabela 1.2. Razvoj hidrotermalnog procesiranja [17]

1. Sinteza i rast kristala	Oksidi, sulfidi, fluoridi
2. Kontrolisani sastav finih kristala, njihove veličine i oblika	PZT, ZrO ₂ , BaTiO ₃ , HAp, feriti (1978~)
3. Kristalni tanki filmovi	BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , LiNbO ₃ (1989~)
4. Nagrizanje, korozija	Oksidi, nitridi, karbidi
5. Poliranje i obrada	Oksidi, nitridi, karbidi
6. Kombinovano sa električnim, foto-, radio- i mehano- procesiranjem	Sinteza, modifikacija, oblaganje
7. Organski i biomaterijali	Hidroliza, ekstrakcija, polimerizacija, sinteza,
8. Nevodeni rastvori	Razlaganje, mokro sagorevanje
9. Kontinualni sistemi	

1.1.3 Fizičko-hemijski i hidrodinamički principi hidrotermalnog procesiranja

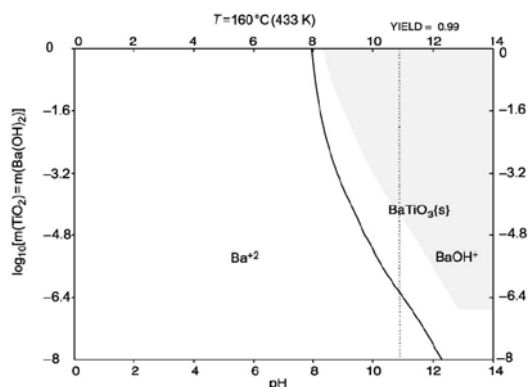
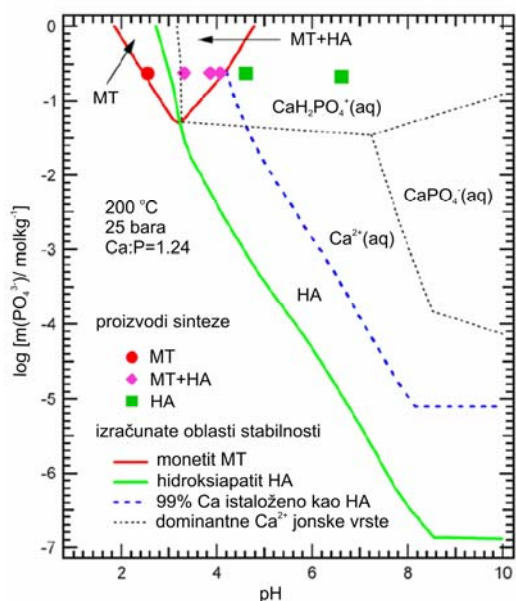
Ovaj aspekt hidrotermalnog procesiranja materijala je možda najmanje poznat u literaturi. Hidrotermalna fizička hemija je danas napredovala zahvaljujući boljem poznavanju hidrotermalne hemije rastvaranja. Ponašanje rastvarača pod hidrotermalnim uslovima zavisi od promene parametara kao što su njegova struktura (na kritičnim, nadkritičnim i podkritičnim uslovima), dielektrična konstanta, pH vrednost, viskoznost, koeficijent termičkog širenja, gustina i drugi koji su funkcija temperature i pritiska. Neke od termodinamičkih studija proučavaju stabilnost faza, prinos, reakcije rastvaranja – precipitacije na hidrotermalnim uslovima. Hidrotermalna kristalizacija je jedina oblast gde nedostaju fundamentalna znanja zbog nedovoljno podataka koji su vezani za formiranje intermedijarnih faza u rastvoru. U odsustvu prediktivnih modela ostaje da se empirijski definišu osnovne funkcije temperature, pritiska, prekursora i vremena na kinetiku kristalizacije različitih jedinjenja. Sagledavanje ovoga omogućiće kontrolu stvaranja molekulskih vrsta u rastvoru, čvrstih faza i brzine njihovog nastajanja. Poslednjih godina je veoma popularno termohemijsko modelovanje reakcija u hidrotermalnim uslovima, što omogućava inteligentno inženjerstvo procesa naprednih materijala. Modelovanje se može uspešno primeniti na veoma kompleksne vodene rastvore elektrolita kao i

na nevodene rastvore u velikom opsegu temperatura i koncentracija, tako da ima potencijalnu primenu u industriji i fundamentalnim istraživanjima.

Ključna ograničenja konvencionalne hidrotermalne metode su veliko vreme potrebno za empirijsko određivanje putem probe i greške, odnosno veliki broj eksperimenata kao sredstvo razvoja procesa. Trenutna istraživanja su koncentrisana na razvoj racionalnog inženjerskog pristupa koje ubrzava projektovanje procesa [10]. Ovaj pristup uključuje četiri koraka:

- ❖ proračunati termodinamičku ravnotežu u funkciji hemijskih procesnih promenljivih;
- ❖ napraviti ravnotežne dijagrame, da bi se mapirao prostor procesnih promenljivih za faze od interesa;
- ❖ sprovesti hidrotermalne eksperimente radi provere i potvrđivanja izračunatih dijagrama;
- ❖ upotrebiti procesne promenljive u cilju istraživanja mogućnosti kontrolisanja reakcije i kinetike kristalizacije.

Pošto čak i jednostavni hidrotermalni sistemi sadrže značajan broj vrsta i nezavisnih reakcija, određivanje ravnotežnih koncentracija za svaku vrstu u sistemu zahteva korišćenje algoritama koji se rešavaju pomoću računara. Ovi algoritmi zajedno sa bazama podataka su uključeni u paket OLI Software (OLI Systems Inc.) [18, 19]. Jedan algoritam služi da se dobiju ravnotežne koncentracije svih vrsta u sistemu elektrolita, a drugi algoritam se koristi da bi se konstruisali dijagrami stabilnosti i prinosa. Dijagrami stabilnosti prikazuju termodinamičko stanje višekomponentnog, višefaznog sistema u vodi u širokom opsegu temperatura i koncentracija reaktanata (prekursora). Ranije su dijagrami stabilnosti razmatrani za mali broj hidrotermalnih sistema pod pretpostavkom da su vodeni rastvori idealni. Ovi dijagrami su od ograničene koristi za istraživanja u oblasti sinteze jer nisu definisane ulazne koncentracije i odgovarajući prinosi. Iz ovog razloga Lenka i Riman (Lencka, Riman) [18] su predložili korišćenje dijagrama prinosa, koji definišu uslove sinteze pogodne za taloženje faze od interesa. Proračuni dijagrama stabilnosti i prinosa se baziraju na termodinamičkom modelu koji kombinuje Helgeson-Kirkham-Floers-Tendžer (Helgeson-Kirkham-Flowers-Tanger) (HKFT) [20, 21] jednačinu za osobine vrsta u vodenim rastvorima u standardnom stanju sa modelima za neidealne rastvore koji se baziraju na izrazima za koeficijente aktivnosti koje su razvili Bromlej (Bromley) [22] i Picer (Pitzer) [23], a kasnije modifikovao Zemeitis (Zemaitis) i drugi [24]. Za vrste u čvrstom stanju osobine standardnog stanja se koriste u osnovnim termodinamičkim relacijama. Fugaciteti komponenata u gasnoj fazi se izračunavaju preko Ridli-Kvon-Soave [25] jednačine stanja.



Slika 1.1. Gore: izračunat dijagram oblasti stabilnosti za sistem HAp na 200 °C i 25 bara sa odnosom Ca:P 1.24; dole: izračunat dijagram prinosa za sistem BT na 160 °C Ti/Ba=1 a pH vrednost rastvora je regulisana KOH [26, 27].

Ovakav racionalni pristup se koristi za preliminarno predviđanje optimalnih uslova sinteze radi kontrole čistoće faze, morfologije i raspodele veličina čestica u sistemima kao što su olovo-cirkonijum titanat (PZT), batijum-titanat (BT), hidroksiapatit (HAp) i sličnih sistema. Korišćenjem ovakvog pristupa, konstruišu se teorijski dijagrami oblasti stabilnosti (takođe popularni kao dijagrami prinosa) radi postizanja prinosa od 100 %. Slika 1.1 prikazuje ove dijagrame.

Osnovni principi stvaranja faza u hidrotermalnim uslovima

Faza se definiše kao deo sistema koji je homogen po celoj svojoj zapremini i fizički odvojen od ostalih faza jasno određenom granicom. Broj komponenti je broj svih hemijskih konstituenata u sistemu. Stepennost slobode je najmanji broj intenzivnih nezavisno promenljivih potreban da bi se potpuno opisalo stanje sistema. Gibbs je izveo kvantitativnu relaciju za pravilo faza:

$$F = C - P + 2$$

gde je: F broj stepeni slobode, C broj komponenti, P broj faza. Odnosi faza se predstavljaju pogodnim faznim dijagramima. Fazni dijagrami i pravilo faza se primenjuju samo na sisteme koji su u ravnoteži. Gornja relacija važi ako su pritisak, temperatura i sastav jedine promenljive. Ako se uzmu u obzir druge promenljive kao što je magnetno, električno ili gravitaciono polje brojna vrednost 2 na desnoj strani jednačine će se povećati za broj novih promenljivih koje se razmatraju.

Hidrotermalni metod se smatra jednim od boljih metoda za proučavanje faznih odnosa u brojnim sistemima i izradu PTX dijagrama. Ovakvi fazni dijagrami kasnije služe za proučavanje kristalizacije pri hidrotermalnim uslovima i pravilno vođenje hidrotermalnog procesa radi dobijanja željenog proizvoda [1,7,18].

Rastvori i rastvorljivost

Ovo je jedan od najbitnijih aspekata hidrotermalnog rasta kristala. Početni neuspesi u hidrotermalnom rastu određenih jedinjenja uobičajeno su rezultat nedostatka odgovarajućih podataka o tipu rastvarača, rastvorljivosti i interakcija između rastvarača i čvrste faze. Uprkos velikoj količini literaturnih podataka koji su sada dostupni istraživanja o rastvorljivosti i interakcijama rastvarača i drugih faza su još uvek. Geolozi, na primer, sada mogu mnogo toga da objasne o uslovima stvaranja hidrotermalnih naslaga ruda (temperaturi, pritisku, oksidacionom potencijalu, pH, salinitetu fluida, i drugim), ali da bi potpuno razumeli mehanizme prenosa i taloženja minerala ruda neophodne su informacije o stvaranju metalnih kompleksa, stabilnosti faza, stehiometriji rastvora elektrolita na uslovima visokih temperatura i pritiska, termodinamičkih osobina elektrolita na ovim uslovima, osobinama faza, fenomenima prenosa, kao i električnim i optičkim svojstvima. Izvedeno je dosta studija koje se bave samo pritiscima zasićene pare u sistemu, ali veoma malo je kombinovanih eksperimenata na visokim temperaturama i pritiscima osmišljenih u cilju dobijanja potrebnih termodinamičkih podataka.

Hidrotermalni rastvor se uobičajeno posmatra kao termodinamički idealan, međutim u slučajevima snažnih i specifičnih interakcija između rastvorene supstance i rastvarača ili između rastvorenih supstanci javljaju se značajna odstupanja od Raulovog zakona. Prema tome stvarni hidrotermalni rastvor se razlikuje od idealnog i njegovo razumevanje zahteva znanja o uticaju rastvarača na procese rastvaranja i kristalizacije različitih jedinjenja. Očigledno, kao što je pokazano u mnogim eksperimentima, tip rastvarača i njegova koncentracija određuju pojedinačno hidrotermalni proces i njegove važne karakteristike kao što su rastvorljivost početnih materijala, količinu faza, njihov sastav, kinetiku i mehanizam rasta kristala. Vrednost promene Gibsove slobodne energije za dostizanje ravnotežnih uslova varira sa promenom jednog rastvarača što se vidi iz jednačine:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = RT \ln K \text{ ili } K = \exp(-\Delta H / T) \exp(\Delta S / R)$$

gde je K konstanta ravnoteže.

Gornji izraz pokazuje uticaj entalpije i entropije na konstantu ravnoteže, tako da entalpija i entropija rastvaranja (na konstantnom P i T) su različite za različite rastvarače. Takođe se i rastvorljivost iste čvrste supstance menja sa drugim rastvaračem. Trenutno ne postoji teorija koja može da objasni i proceni rastvorljivost u realnim rastvorima, ali mnogi problemi vezani za rastvorljivost mogu da se objasne na osnovu ukupnih fizičko-hemijskih principa i zakona. U nekim slučajevima je bolje koristiti empirijsko pravilo koje je u saglasnosti sa činjenicom da rastvorljivost postaje veća u rastvaračima sa većom dielektričnom konstantom (ϵ) i ako je tip

hemijske veze sličniji sa tipom hemijske veze rastvorljive supstance. Odstupanja od ovog pravila su u slučajevima kada se javljaju specifične interakcije između čvrste supstance i rastvarača.

Sinteza, rekristalizacija pojedinih jedinjenja kao i rast monokristala na kristalnoj klici se izvodi korišćenjem različitih rastvarača na bazi fizičko-hemijskih principa. Sledeći uslovi su usvojeni za izbor najpogodnijih mineralizatora:

- ❖ slaganje rastvorljivosti ispitivanih supstanci;
- ❖ dovoljno nagla promena rastvorljivosti supstanci promenom temperature ili pritiska;
- ❖ poznata vrednost apsolutne rastvorljivosti supstance koja kristališe;
- ❖ nastajanje lako rastvorljivih mobilnih kompleksa u rastvoru;
- ❖ specifični redoks potencijal u sredini koji osigurava prisustvo jona željene valence.

Dodatno, rastvarač treba da ima željenu viskoznost, da je netoksičan, i veoma malu korozivnu aktivnost u skladu sa uređajem. Ove zahteve treba da ispunjava hidrotermalni mineralizator da bi se zatim odredila rastvorljivost supstance koja se ispituje.

Interakcija između rastvorljive supstance i rastvarača se naziva solvatacija. Molekuli rastvarača se vezuju za rastvorene molekule ili jone, tako da nastaju solvati. U zavisnosti od reaktanta veza između rastvarača i rastvorene supstance može pokazivati specifične (koordinacione, stvaranje vodoničnih veza, i druge) i nespecifične (elektrostatičke prirode) faktore, zatim proces solvatacije može biti različite jačine, tako da solvati uključuju različite oblike. Nije moguće okarakterisati rastvarač jednim fizičkim parametrom i tako objasniti proces solvatacije. Prosti joni se mogu znatno razlikovati u pogledu elektronske strukture, naelektrisanja i prečnika, a još veće razlike su između različitih tipova rastvarača. Tako solvatisani joni mogu biti veoma različiti u pogledu molekula rastvarača koji su vezani za njih (solvacioni broj), sila kojima su vezani, i rezultujućim fizičkim i hemijskim osobinama koje ima njihov rastvor. Specifičan proces solvatacije je rezultat različitih tipova formiranja kompleksa između rastvarača i rastvorljive supstance. U slučaju homogenih vodenih rastvora specifičnih procesa solvatacije može se primeniti teorija aktiviranog kompleksa prema kojoj je konstanta brzine reakcije, ξ , za reakciju tipa $A+B \rightarrow X^\ddagger$ proizvod reakcije (gde je X^\ddagger aktivirani kompleks) je određen:

$$\xi = (kTK^\ddagger / h)(v_A v_B / v^\ddagger)$$

Koncentracija aktiviranog kompleksa X se može odrediti iz sledeće jednačine:

$$[X^\ddagger] = K^\ddagger (C_A)(C_B) v_A v_B / v^\ddagger$$

gde je h Plankova konstanta, K^\ddagger je konstanta ravnoteže aktiviranog kompleksa, C_A i C_B su koncentracije komponenti A i B, v_A , v_B i v^\ddagger su koeficijenti aktivnosti reaktanata i aktivnog kompleksa, respektivno.

Nespecifični proces rastvaranja je slučaj kada je medijum nehomogen, to jest interakcije rastvarač-rastvorena supstanca nisu homogene i kontinualne. Ovakav tip interakcija ima značajnu ulogu kod jonskih jedinjenja. Klasični elektrostatički model povezuje konstantu brzine reakcije ξ (ako je poznata dielektrična konstanta ϵ) sa konstantom brzine reakcije (u sredini u kojoj je dielektrična konstanta beskonačno ξ_0):

$$\ln \xi = \ln \xi_0 + \frac{e^2}{2\epsilon kT} \left[\frac{Z_A^2}{r_A} + \frac{Z_B^2}{r_B} - \frac{(Z_A + Z_B)}{r^\ddagger} \right] + \frac{3}{4} \epsilon kT \left(\frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu^\ddagger^2}{r^\ddagger^3} \right)$$

gde je r prečnik čestice, μ je dipolni momenat čestica, Z je naelektrisanje, k Bolcmanova konstanta, T je temperatura i e naelektrisanje elektrona.

Jednačina pokazuje da logaritam konstante brzine reakcije zavisi linearno od recipročne vrednosti dielektrične konstante.

Kao što je već pomenuto voda je rastvarač koji se najčešće koristi u hidrotermalnom procesiranju čiji se hemijski sastav razlikuje u prirodi i u laboratoriji. Rastvori u hidrotermalnim eksperimentima se razlikuju po svojim osobinama, sposobnošću rastvaranja i kristalizacije, u prirodi veza između molekula vode i elektrolita. Više od svega osobine svakog rastvora zavise od fizičko-hemijskih parametara i strukture čiste vode. Stvaranje asocijata i kompleksa u vodenim rastvorima elektrolita je moguće zbog prisustva strukturne vode, tj. vode čiji su molekuli koordinisani vodoničnim vezama. Vodonički joni pokazuju uticaj na rastvorljivost različitih supstanci pri hidrotermalnim uslovima [1].

Termodinamički principi rastvorljivosti

Termodinamički principi omogućuju da se odredi kako će se voditi reakcija da bi se dobila čista faza. Bez ovakvih znanja nemoguće je razlikovati procese koji su vođeni povratnom termodinamičkom kinetikom. U velikom broju publikacija prikazani su rezultati kako teorijski tako i eksperimentalni. Nekoliko modela je predloženo u cilju razumevanja hidrotermalne sinteze različitih jedinjenja kao što su ABO_3 (gde je A zemno-alkalni element, a B je Ti, Zr ili Hf), hidroksiapatit, sulfidi zlata, srebra, gvožđa, bakra i drugi. Termodinamičke studije pružaju dosta informacija o ponašanju rastvora promenom pritiska i temperature. Neki od uobičajeno proučavanih aspekata su rastvorljivost, stabilnost, prinos, reakcije rastvaranja-precipitacije i druge na hidrotermalnim uslovima. Termodinamički principi rastvorljivosti će biti opisani kratko. Poznato je da:

$$\Delta G^0_{sol} = \Delta H^0_{sol} - T\Delta S^0_{sol}$$

gde su ΔG^0_{sol} , ΔH^0_{sol} i ΔS^0_{sol} promene koje odgovaraju slobodnoj energiji, entalpiji i entropiji rastvaranja.

Ako je $\Delta G^0_{sol} < 0$, onda nastupa rastvaranje. Kada je $\Delta G^0_{sol} = 0$ onda je sistem u stanju ravnoteže, i kada je $\Delta G^0_{sol} > 0$ kristalizacija je termodinamički moguća.

U većini slučajeva rastvorljivost čvrste supstance u tečnoj fazi je ograničena. Rastvorljivost je važan fizičko-hemijski i tehnološki parametar čija procena određuje proces rastvaranja, odnosno njegovu kinetiku. Rastvorljivost zavisi od prirode supstance, agregatnog stanja u kom se nalazi, temperature, pritiska i niza drugih faktora. Kvantitativna zavisnost rastvorljivosti čvrste supstance od temperature na konstantnom pritisku data je:

$$(\delta \ln S / \delta T)_P = (Q_2 / RT^2)(\delta \ln a_2 / \ln S)_{P,T}$$

gde je S rastvorljivost čvrste supstance, a_2 aktivnost čvrste supstance, Q_2 toplota rastvaranja jednog mola supstance u zasićenom rastvoru, R gasna konstanta.

Rastvorljivost čvrste supstance se može izraziti kao dva uzastopna procesa: rastapanja čvrste supstance i mešanje dve tečnosti.

Kada je u pitanju idealno rastvaranje čvrste supstance toplota drugog procesa je jednaka nuli i $\ln a_2 = \ln S$, $\delta \ln a_2 / \delta \ln S = 1$.

Promena rastvorljivosti neke supstance u rastvoru u zavisnosti od pritiska data je jednačinom:

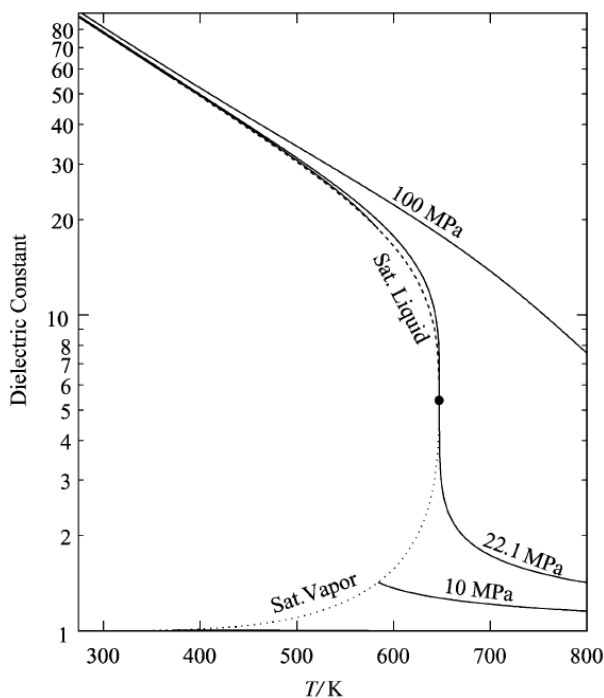
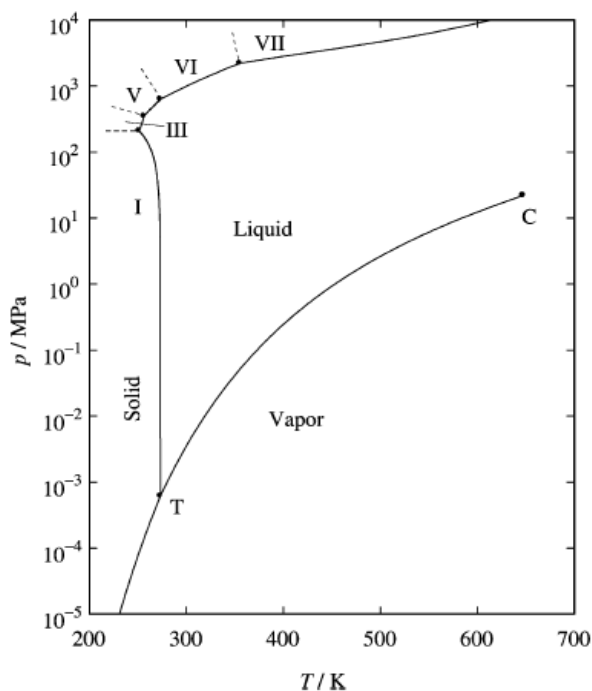
$$(\delta \ln S / \delta P)_T = (V^0_{solid} - V_{liquid} / RT)(\delta \ln a_2 / \delta \ln S)_{P,T}$$

gde je V_{liquid} parcijalna molarna zapremina rastvorljive supstance u rastvoru, V^0_{solid} molarna zapremina te supstance u čvrstoj fazi. U slučaju idealnog rastvaranja $\ln a_2 = \ln S$, $\delta \ln a_2 / \delta \ln S = 1$, i predhodna jednačina postaje:

$$(\delta \ln S / \delta P) / T = (V^0_{solid} - \bar{V}_{liquid}) / RT$$

Prema tome u slučaju idealnog rastvora čvrste supstance, rastvorljivost opada sa povećanjem pritiska, ako se molarna zapremina rastvorljive supstance povećava tokom rastapanja. Slično ako je $V^0_{solid} - \bar{V}_{liquid} > 0$, onda bi rastvorljivost trebala da se povećava sa povećanjem pritiska dok parcijalna zapremina u tečnosti ne postane jednaka zapremini u rastaljenoj soli.

Poslednjih 15 godina su eksperimentalno proučavani mnogi aspekti hidrotermalne hemije. Međutim većina ovih studija ne daje kompletan uvid u fizičku hemiju hidrotermalne sredine pošto se u glavnom bave nižim PT uslovima.



Slika 1.2. Fazni dijagram vode i dielektrična konstanta vode u zavisnosti od temperature i pritiska [18].

Za mnogo mineralizatora je pokazano (tipično za 1M rastvore NaOH, Na₂CO₃, NH₄F, K₂HPO₄, i druge) da imaju slične osobine kao voda. Za 1 M NaOH na sobnoj temperaturi odnos viskoznosti $\eta_{\text{rastvora}}/\eta_{\text{vode}} = 1.25$, za hidrotermalni rastvor se može očekivati da viskoznost bude bar za dva reda veličine manja nego za rastvor na normalnim uslovima. Pošto je difuzivnost obrnuto proporcionalna viskoznosti, a direktno temperaturi u hidrotermalnim uslovima možemo očekivati veoma brzu difuziju. Voda iznad kritične temperature ($T_c=374,2$ °C) i kritičnog pritiska ($p_c=22,1$ MPa) se naziva nadkritična ili superkritična voda. Na kritičnoj tački tečna i gasna faza se ne razlikuju. Mobilnost molekula i jona na superkritičnim uslovima je mnogo veća nego na normalnim, takođe elektroliti koji su potpuno disosovani na normalnim uslovima teže da se asosuju sa porastom temperature.

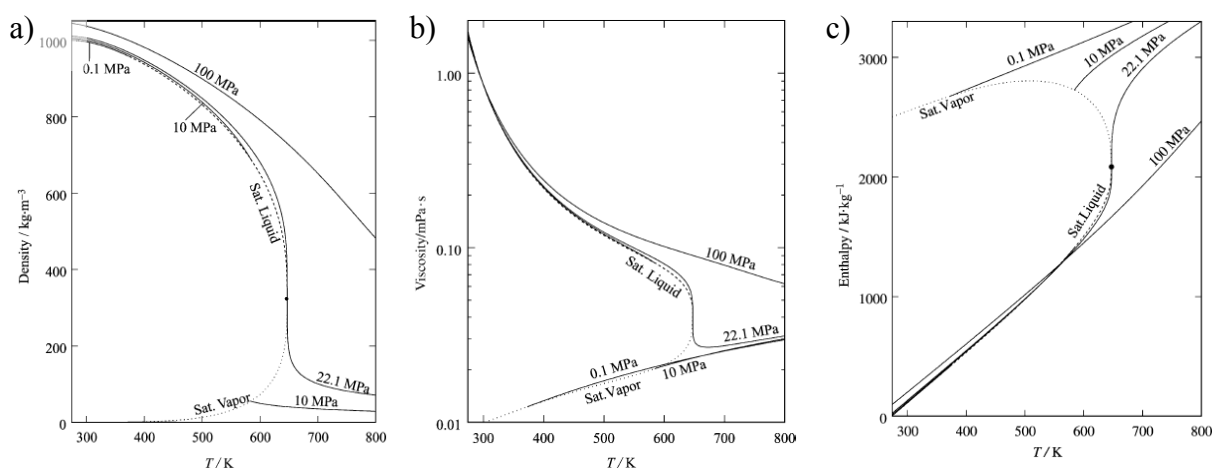
Dielektrična konstanta je jedna od bitnih osobina rastvora. Poznavanje temperaturene zavisnosti relativne dielektrične konstante je od velike važnosti za razumevanje fenomena hidratacije/dehidratacije i reaktivnosti različitih rastvaranih supstanci u superkritičnoj vodi. Pre šezdeset godina

Hasted i drugi [28] su приметili da se dielektrična konstanta rastvora elektrolita (ϵ) može prikazati kao linearna funkcija molariteta do 1–2 M, u zavisnosti od elektrolita. Frank (Franck) [29] je ispitao jonizaciju u hidrotermalnim uslovima i uradio veoma tačne i kompletne studije koje pokazuju da provodljivost hidrotermalnih rastvora ostaje velika uprkos smanjenju ϵ , zato što je taj efekat više nego kompenzovan povećanjem mobilnosti molekulskih i jonskih vrsta zbog smanjenja viskoznosti.

Na slici 1.2 je prikazana zavisnost dielektrične konstante vode od temperature i pritiska. Termodinamičke i transportne osobine superkritične vode se drastično razlikuju od vode pri normalnim uslovima. Superkritična voda je jedinstven medijum za hemijske reakcije. Rastvorljivost nepolarnih vrsta se povećava, a jonskih i polarnih se smanjuje kao rezultat smanjenja polarnosti rastvarača, dok se pokretljivost molekula povećava smanjenjem viskoznosti (η). Drastične promene u jonskoj hidrataciji su posledica smanjenja dielektrične konstante (ϵ) i gustine (ρ). Potpuno disosovani elektroliti na niskim temperaturama i pritiscima mogu postati veoma asosovani u superkritičnom regionu najviše usled naglog smanjenja dielektrične konstante vode povećanjem temperature na konstantnom pritisku (ili smanjenjem pritiska na konstantnoj temperaturi). Virijalna ekspanzija po Debaj-Hicklelovoj teoriji (Debay, Huckel) daje osnovu za ekstrapolaciju termodinamičkih parametara kod potpuno disosovanih elektrolita na visokim pritiscima i temperaturama gde oni mogu biti jako asosovani. Međutim ova jednačina ne može adekvatno predskazati koeficijente aktivnosti razblaženih rastvora 2:2 elektrolita. U Landol-Bernštajnu (Landolt-Börnstein) [30] se mogu naći procenjeni faktori kompresibilnosti vode iz PVT krivi. Što je fluid topliji i manje gust to je njegova kompresibilnost veća. Faktor kompresibilnosti je bitan za izračunavanje gustine sa promenom pritiska. Koeficijent termičkog širenja je takođe bitan parametar za rast kristala bez defekata i napona u rešetki. Takođe se izračunava iz PVT podataka. Voda ima veoma povećan koeficijent ekspanzije u hidrotermalnim uslovima. Postoje obimne studije o strukturi vode pri normalnim uslovima, dok struktura vode na visokim temperaturama i pritiscima nije istražena uglavnom zbog eksperimentalnih problema. Poslednjih godina je povećan interes istraživača o strukturi, dinamici i reaktivnosti superkritične i subkritične vode sa hemijskog, fizičkog, geološkog i inženjerskog stanovišta. Postoji nekoliko razloga za ovaj trend. Pretpostavlja se da voda na visokim temperaturama i pritiscima najvećim delom utiče na stvaranje organskih materija bitnih za žive organizme u okeanima i za nastajanje fosilnih goriva.

Sjuard [31], Nakahara i drugi [32], Jamaguči (Yamaguchi) i drugi [33], Nakahara i drugi [34] i Ohtaki i drugi [35] uradili su opsežna istraživanja na vodenim sistemima na visokim temperaturama i pritiscima koristeći razne metode, konduktometrijska, potenciometrijska, spektrofotometrijska merenja, merili su rastvorljivost, PVT i kalorimetrijska merenja. Međutim uvid u prostorno-konfiguracioni aspekt interakcija između jona i molekula rastvarača na hidrotermalnim uslovima dobijen je iz merenja neutronske difrakcije i apsorpcione spektroskopije sinhrotronskog x-zračenja (EXAFS). Ove studije su potvrdile da katjon-kiseonik rastojanja opadaju sa povećanjem temperature i da je proces hidratacije praćen smanjenjem broja solvatisanih molekula vode u prvom omotaču što je dokazano za Ag^+ , Sr^+ i druge katjone [31].

Voda je ekološki prihvatljiv i rastvarač jeftiniji od ostalih, koji takođe može da deluje kao katalizator u reakcijama dobijanja željenog materijala podešavanjem temperature i pritiska. Što je veća energija aktivacije to je veći temperaturni efekat na reakciju. Na primer za reakcije kod kojih su Arenijusove energije aktivacije u vodi na 25 °C 42, 83 i 125 kJmol⁻¹ na 400 °C, reakcije su ubrzane za 8,2·10³, 6,6·10⁷ i 5,4·10¹¹ puta, respektivno. Na taj način reakcioni putevi koji nisu mogući u vodi na temperaturi okoline mogu biti dostupni termički u superkritičnoj vodi. Studije strukturne dinamike i reaktivnosti superkritične vode omogućavaju bolje razumevanje kako složena jedinjenja nastaju od jednostavnih u hidrotermalnim reakcijama. Važno je rasvetliti koja je veza između strukture i dinamike vode na hidrotermalnim uslovima i međumolekulskih interakcija (ρ) i kinetičke energije (T). Ovo je nova granica hemije rastvaranja. PVT podaci za vodu do 1000 °C i 10 kbar su precizno određeni. Na visokim PT uslovima (1000 °C i 10⁴ MPa), voda je kompletno disosovana na H₃O⁺ i OH⁻, i ponaša se kao rastopljena so, gustine 1,7-1,9 g/cm³. Slika 1.3 prikazuje dijagrame zavisnosti gustine, viskoznosti i entalpije vode od temperature sa pritiskom kao parametrom.



Slika 1.3. Gustina (a), koeficijent viskoznosti (b) i entalpija vode (c) u zavisnosti od temperature i pritiska [18].

Kada se vodeni rastvori zagreju do kritične tačke rastvora, parcijalna molarna zapremina hidrofilnih vrsta postaje izrazito negativna a hidrofobnih pozitivna i to zbog divergentnog ponašanja kompresibilnosti rastvora. Poznato je da se razdvajanje naelektrisanja među molekulima duž reakcione ose smanjuje, tako da hidrofilne vrste dehidrišu u superkritičnoj vodi zahvaljujući niskoj dielektričnoj konstanti rastvarača. Efekat desolvatacije je izražen kod rastvarača sa niskim dielektričnim konstantama. Po ovom fenomenu efekat dehidratacije jonskih i polarnih jedinjenja se može smatrati katalitičkim efektom superkritične vode jer ima osobinu smanjenja visine reakcione barijere. Slično podaci provodljivosti razblaženih halida alkalnih metala na povišenim temperaturama i pritiscima se uobičajeno objašnjavaju stvaranjem

jednostavnih, neutralnih jonskih parova. U rastvorima sa niskom dielektričnom konstantom može doći do formiranja polinuklearnih vrsta višeg reda (primer tripleti, kvadrileti, i drugi) i na temperaturi okoline. Po analogiji se može očekivati da se formiranje takvih polinuklearnih jona ili grozdova u regionu bliskom kritičnom i nad kritičnim temperaturama i pritiscima i u vodenim rastvorima. Rezultati simulacija dinamike jonskog uparivanja i formiranja klastera u 1 M rastvoru NaCl na 380 °C i pritiscima bliskim kritičnim, ukazuju na prisustvo jednostavnih monoatomskih jona i jonskih parova koji zajedno formiraju trostruke jone kao što su Na_2Cl^+ i NaCl_2^- kao i Na_2Cl_2 i druge polinuklearne vrste. Kombinujući simulaciju molekulske dinamike i EXAFS merenja na 1 M rastvorima SrCl_2 do 300 °C takođe ukazuje na prisustvo Sr^{2+} , Cl^- , SrCl^+ , SrCl_2 kao i vrste klastera Sr_2Cl_2^+ . Uvid u stvaranje jonskih parova i klastera je od važnosti za razumevanje mnogih fenomena u hidrotermalnim sistemima u zemljinoj kori, uključujući ravnotežu minerala, izdvajanje stabilnih izotopa i transport elemenata [1, 18].

Kinetika kristalizacije pri hidrotermalnim uslovima

Hidrotermalna kristalizacija je jedina oblast gde nedostaje fundamentalno razumevanje hidrotermalne kinetike. Ovo je zbog toga jer je veoma malo znanja o intermedijernim fazama koje se formiraju u rastvoru. Tako da je kinetika hidrotermalne kristalizacije tek na početku. U nedostatku prediktivnih modela, mora se empirijski definisati osnovna uloga temperature, pritiska, prekursora i vremena na kinetiku kristalizacije različitih supstanci. Sagledavnje ovoga omogućice kontrolisanje formiranja vrsta u rastvoru, čvrstih faza i njihove brzine nastajanja.

Komercijalizacijom sinteze zeolita shvaćena je važnost kinetike kristalizacije. Veliki broj kinetičkih studija objavljen je iz Sovjetskih laboratorija vezano za rast monokristala u hidrotermalnim uslovima. Tokom ovog perioda anizotropija rasta na kristalnim ravnima tokom rasta na klici je bila od velike važnosti, pošto je bilo moguće orjentisati pločicu zrna kristala tako da se rast površine podudara se ravni kristala koja najbrže izrasta. U isto vreme, Lodiz i drugi su proučavali kinetiku kristalizacije kvarca i cinkita.

Ove studije su bazirane na iskustvu u rastu kristala u vodenim rastvorima, koje pokazuju jasnu vezu između anizotropije brzina i procesnih parametara odnosno temperature, prezasićenja i prisustva nekih drugih komponenti, uključujući rastvarač na hidrotermalnim uslovima. Ovi parametri mogu varirati u širokom opsegu.

Uticaj rastvarača je specifičan za svaki kristal. U slučaju ZnO, primer, prisustvo NH_4^+ jona u rastvoru daje značajno povećanje brzine rasta prizmatičnih površina, koje pod običnim uslovima ne prelaze mikron po danu. Za kalcit pod uticajem povećane aktivnosti kiseonika rast skalenoedarskih ravni, $(2\bar{1}31)$ i $(10\bar{1}0)$ će biti predominantni.

Prezasićenje u hidrotermalnim eksperimentima se izražava veličinom temperaturnog gradijenta (ΔT) između zone rastvora i rasta, tako da se uobičajeno istražuje veza između brzine rasta i veličine ΔT . Ako se rastvorljivost menja sa temperaturom približno linearno, brzina rasta je linearna. Za sve kristale koji su proučavani u hidrotermalnim uslovima, brzina rasta ravni se povećava linearno sa prezasićenjem. Velike energije aktivacije rasta ravni, kombinovani sa ostalim faktorima (anizotropija brzina rasta ravni, izražena zavisnost brzine kristalizacije od sastava rastvora i drugi) daju podlogu tumačenju da u hidrotermalnoj kristalizaciji pri uslovima gde dolazi do intenzivnog prenosa mase, primarnu ulogu igraju površinski procesi na međufaznoj površini kristal-rastvor. Treba zapaziti da energija aktivacije za difuziju u rastvoru uobičajeno ne prevazilazi $4-5 \text{ kcalmol}^{-1}$, a energije aktivacije za rastvaranje retko prelaze 10 kcalmol^{-1} . Ove vrednosti su mnogo niže od energije aktivacije za rast, što ukazuje da difuzija u rastvoru i rastvaranje šarže ne ograničava brzinu kristalizacije sa povećanjem koncentracije rastvora. Brzina kristalizacije se može povećati na dva načina. Za kristale koji ne sadrže komponente rastvarača, brzina se naglo povećava sa smanjenjem koncentracije i ostaje praktično ne promenjena na višim koncentracijama. Slično, u nekim slučajevima, povećanje brzine rasta ravni je primećeno povećanjem pritiska. Pritisak izgleda nema bilo koji značajan neposredan efekat na brzinu rasta kristala, ali može imati uticaja kroz druge parametre, odnosno na prenos mase i rastvorljivost [1].

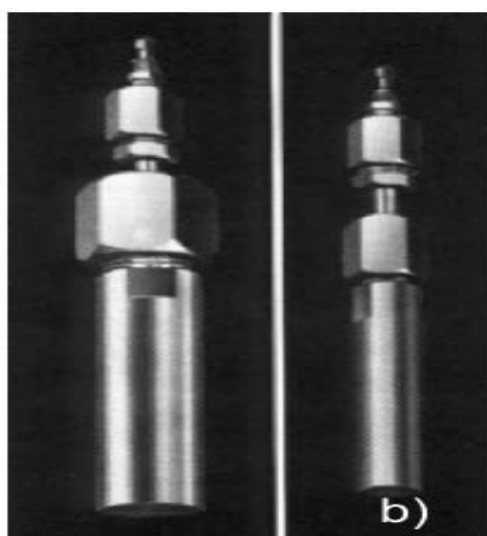
1.1.4 Uređaji za hidrotermalno procesiranje nanomaterijala

Procesiranje materijala u hidrotermalnim uslovima zahteva posudu pod pritiskom koja je otporna na visoko korozivne rastvarače na visokim temperaturama i pritiscima. Zahtev istraživača je uređaj koji radi rutinski i pouzdano na ekstremnim temperaturama i pritiscima. Često postoje problemi vezani za dizajn uređaja, korišćenja i analize. Projektovanje pogodnog hidrotermalnog uređaja ili takozvanih autoklava, reaktora, posuda pod pritiskom, bombi pod visokim pritiskom je najteži zadatak koji je nekada nemoguće definisati zato što svaki projekat ima različite ciljeve i prema tome i zahteve u pogledu tolerancije uređaja. Idealni hidrotermalni autoklav treba da ima sledeće karakteristike:

- ❖ inertnost prema kiselinama, bazama i oksidacionim agensima;
- ❖ lako sastavljanje i rastavljanje uređaja;
- ❖ dovoljna dužina da bi se postigao željeni temperaturni gradijent;
- ❖ dobro zatvaranje, bez bilo kakvog curenja u željenom opsegu temperatura i pritiska;

- ❖ dovoljno snažan da podnese visoke pritiske i temperature u eksperimentima na duže periode bez oštećenja tako da nije potreban dodatan tretman ili obrada nakon svakog eksperimenta.

Imajući u vidu navedene zahteve, autoklavi se izrađuju kao debeli cilindri od stakla, kvarca ili legura visoke čvrstoće, kao što je nerđajući čelik serije 300 (austenični), gvožđe, nikal, super legure na bazi kobalta, titanijum i njegove legure. Postoji mnogo vrsta dizajna autoklava, ovde će biti opisani nekoliko koji se uobičajeno koriste u hidrotermalnom procesiranju nanomaterijala. Osnovni parametri koji se moraju razmotriti pri izboru pogodnog reaktora su eksperimentalna temperatura i pritisak, i otpor koroziji u opsegu pritisaka i temperatura za određeni rastvarač ili hidrotermalni fluid. Ako se reakcija odvija u posudi, otpornost koroziji je primarni faktor u izboru materijala za reaktor. U nekim eksperimentima reaktori nemaju potrebe

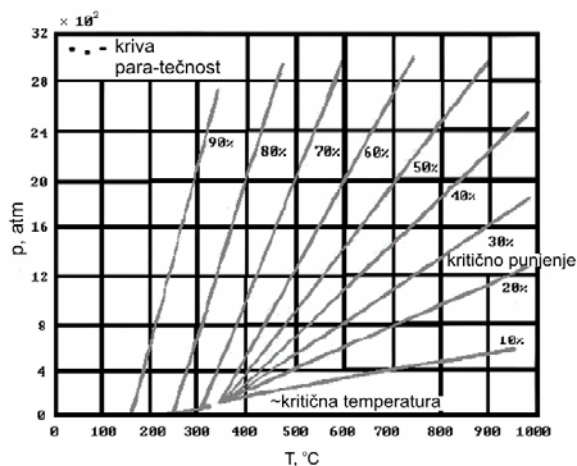


Slika 1.4. Najčešće korišćeni autoklavi a) opšte namene za hidrotermalni tretman i sinteze, b) Tatlovi (Tuttle) autoklavi sa konusnim zatvaračem

za ulošcima ili zaštitnim oblogama. Primer je rast kvarca koji se može odvijati u reaktorima napravljenim od čelika sa niskim sadržajem ugljenika. Nisko ugljenični čelici su otporni na koroziju u sistemima koji sadrže silicijum-dioksid i natrijum-hidroksid jer se stvara zaštitna oplata od relativno nerastvornog NaFe-silikata. Nasuprot tome za procesiranje materijala iz vodenih rastvora fosforne kiseline ili drugih visoko korozivnih sredina sa ekstremnim vrednostima pH, potrebni su teflonski ulošci ili pehari, ili kivete od platine, zlata, srebra da bi se zaštitilo telo autoklava od visoko korozivnih sredina. Zbog ovoga je bitna otpornost koroziji metala pri hidrotermalnim uslovima. Poznato je da je ključala voda sa $\text{pH} > 7$ manje korozivna nego blago kisela voda pogotovo za legure koje sadrže silicijum. Uobičajeno korišćeni reaktori u procesiranju naprednih nanomaterijala su:

- ❖ autoklavi opšte upotrebe;
- ❖ Morijev (Morey) tip – zatvaranje sa ravnom pločom;
- ❖ reaktori sa mešanjem;
- ❖ sa konusnim zaptivanjem tipa Tatl-Roj (Tuttle-Roy);

- ❖ šaržni reaktori;
- ❖ protočni reaktori;
- ❖ mikrotalasni hidrotermalni reaktori;
- ❖ mehanohemijski, sonohemijski i drugi hidrotermalni reaktori specijalnih konstrukcija.



Slika 1.5. Kenedijev (Kennedy) [36] PVT dijagram za vodu.

Na slici 1.4 prikazana su dva tipa autoklava. U većini nabrojanih autoklava pritisak se može neposredno meriti korišćenjem Burdonovog (Bourdon) merača vezanog na autoklave ili se može izračunati korišćenjem PVT zavisnosti za vodu koju je predložio Kenedi [36]. Na slici 1.5 je pokazana PVT zavisnost za vodu. Uobičajeno u većini rutinskih hidrotermalnih eksperimenata veličina pritiska na radnim uslovima je određena stepenom punjenja i temperaturom. Kada se

koriste koncentrovani rastvori kritična temperatura može biti nekoliko stotina stepeni iznad kritične temperature čiste vode. Kritična temperatura trenutno nije poznata za kompleksne rastvore. Tako da se ovaj dijagram može koristiti rutinski jer nije 100 % tačan.

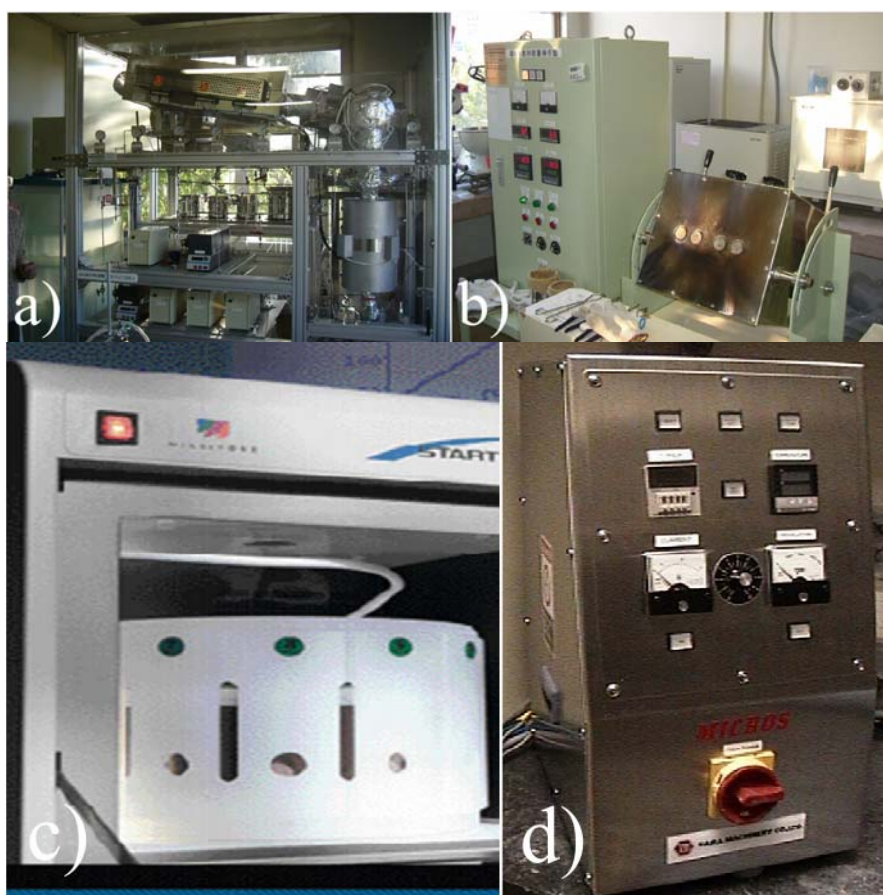


Slika 1.6. Komercijalno dostupni reaktori sa spregnutim magnetnim uređajem za mešanje kod kojih je moguće izvlačenje fluida tokom rada, upumpavanje željenog gasa u autoklav, hlađenje autoklava proticanjem rashladne vode kroz kalem unutar autoklava.

Hidrotermalni reaktori se mogu koristiti za različite aplikacije kao što je sinteza materijala, rast kristala, proučavanje ravnoteže faza, hidrotermalnu izmenu, redukciju, stabilizaciju strukture i tako dalje. Postoji nekoliko novih dizajna reaktora koji su komercijalno dostupni, poznati kao reaktori sa mešanjem. Slika 1.6 prikazuje uobičajeno korišćene reaktore sa mešanjem koji su komercijalno dostupni.

Ovi reaktori imaju specijalne mogućnosti kao što je izvlačenje sadržaja iz reaktora koji se kontinualno meša različitim brzinama, fluid može biti izvučen dok teče hidrotermalni eksperiment i takođe se može uvesti željeni gas u reaktore. Sa ovakvim mogućnostima lako se može izvlačiti fluid s vremena na vreme u cilju ispitivanja različitim analitičkim tehnikama tako da se mogu odrediti intermedijerne faze, čime se može omogućiti razumevanje mehanizma hidrotermalnih reakcija prilikom pripreme određenih materijala.

Pored ovih postoji i nekoliko uređaja koji se široko koriste za procesiranje materijala na hidrotermalnim uslovima sa dodatom mikrotalasnom, mehaničkom, elektrohemijom i ultrazvučnom energijom, vibrirajući autoklavi, i dosta drugih koji doprinose kinetici hidrotermalnih reakcija. Pored šaržnih uređaja postoje protočni hidrotermalni reaktori različitih konstrukcija. Na slici 1.7 su prikazani neki od ovih reaktora. Na laboratorijskoj skali i kao pilot postrojenja za proizvodnju naprednih materijala uobičajeno se koriste samo autoklavi opšte namene, šaržni i protočni reaktori sa mešanjem većih zapremina, cevni reaktori, mikrotalasni reaktori i mehanohemijski – hidrotermalni reaktori. Ostali reaktori su samo za procesiranje na maloj skali ili u laboratoriji.



Slika 1.7. Protočni (a) i šaržni (b) hidrotermalni reaktor za reakcije u superkritičnoj vodi u laboratoriji prof. Adširija (Adschiri) (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University), komercijalni mikrotalasni hidrotermalni reaktor (c) i mehanohemijski hidrotermalni reaktor (MICROS:MIC-0 Japan) (d) [19].

Bilo koji tip hidrotermalnog reaktora, reaktorske opreme ili istraživanja da je u pitanju, najbitnija je bezbednost i održavanje. Procenjeno je da posuda od 100 cm³ pod pritiskom od 20,000 psi (oko 138 MPa) sadrži energiju od oko 20 kJ. Hidrotermalni rastvor bio on kiseo ili alkalni na visokim temperaturama je štetan za ljude ako reaktor eksplodira. Zato posude trebaju da imaju diskove koji su kalibrisani tako da dođe do njihovog loma ukoliko poraste pritisak iznad dozvoljenog. Ovakvi diskovi su komercijalno dostupni za različite pritiske pucanja. Najbitnije je u slučajevima prskanja diska da prostorija bude provetravana tako da se isparenja izbacuju napolje. Takođe je bitan i pogodan štit da bi se zaštitile osobe koje rade u blizini od korozivnih isparenja.

1.2 Hidrotermalna sinteza nanočestica

Hidrotermalna sinteza je proces u kome se odigrava reakcija u homogenom ili heterogenom sistemu u vodenoj sredini na temperaturama i pritislima koji su iznad temperatura i pritiska okoline (>25 °C i >100 kPa), ali kao što je već pomenuto neki istraživači (Lodiz) koriste isti termin za procese koji se odvijaju na uslovima okoline. Hidrotermalna sinteza se može razdvojiti od solvotermalne i *soft solution processing*. Glikotermalna metoda koristi rastvarače glikole, kao što su etilen-glikol ili 1,4-butandiol. *Soft solution processing* je termin kojim se mogu nazvati svi procesni postupci koji koriste blage uslove. U ovu grupu spadaju i biomimetičko procesiranje, elektrodepozicija, samo-uređivanje i druge.

Hidrotermalna tehnika se pokazala pogodna sa proizvodnju kako jednostavnih i složenih oksida, tako i niza neoksidnih materijala kao što su fosfati, fosfidi, nitridi, vanadati, fluoridi, sulfidi i čisti elementi, zatim ugljenične nanoforme. Keramički materijali u svim oblicima, prahovi, vlakna, monokristali, monolitna keramička tela, prevlake na metalima, polimerima i keramici se mogu sintetisati hidrotermalnim postupcima. Nasuprot mnogim naprednim metodima kojima se mogu dobiti keramički materijali u različitim formama, kao što su metodi bazirani na depoziciji iz parne faze, troškovi u pogledu instrumentacije, energije i prekursora mnogo su manji kod hidrotermalnih postupaka [18]. Kao što je već rečeno, iz ugla očuvanja životne sredine hidrotermalni postupci su prihvatljiviji od bilo kojih drugih metoda. Ovo je delom zbog uštede energije, jer su niske temperature procesiranja, zatim zbog mogućnosti reciklaže otpada i bezbednog i pogodnog odlaganja otpada koji se ne može reciklirati. Niske temperature procesiranja omogućuju dobru stehiometriju jer nema isparavanja komponenti, kod keramike sinterovane hidrotermalnim postupkom nema mikro-pukotina koje potiču od naprezanja koja se javljaju usled faznih transformacija tokom hlađenja do sobne temperature. Sa stanovišta proizvodnje keramičkih prahova smanjen je broj procesnih koraka jer nije potrebno predhodno mešanje i mlevenje prahova. Kod hidrotermalnog procesiranja zbog mogućnosti

taloženja čestica direktno iz rastvora moguće je kontrolisati brzinu i uniformnost nukleacije, rast i starenje, što omogućava kontrolu veličine, morfologije i agregacije, što nije slučaj kod mnogih sintetskih postupaka.

U poslednjoj dekadi objavljeno je oko deset hiljada publikacija u vezi sa hidrotermalnim tehnologijama za nanomaterijale [19] koje se bave različitim aspektima procesiranja naprednih nanomaterijala. Usled velikog broja publikacija nije moguće obuhvatiti sve sisteme koji su procesirani hidrotermalnim tehnologijama, tako da će biti pobrojani neki od sistema koji su samo delići spektra hidrotermalne sinteze.

Usled novih zanimljivih fundamentalnih osobina i potencijalnih primena kao naprednih materijala sa električnim, magnetnim, optičkim, termičkim i katalitičkim osobinama čestice plemenitih metala (Au, Ag, Pt i drugih), magnetnih metala (Co, Ni i Fe), metalnih legura (kao FePt, CoPt) i višestrukih slojeva (Cu/Co, Co/Pt) sve više privlače pažnju istraživača. Karakteristična svojstva nanočestica plemenitih metala zavise od morfologije i strukture. Anizotropija oblika kod ovih materijala pokazuje interesantna svojstva. U tabeli 1.3 dat je pregled nekih radova iz hidrotermalne sinteze nanoforni navedenih materijala.

Tabela 1.3. Pregled nekih metalnih sistema sintetisanih hidrotermalnim postupcima.

materijal	uslovi sinteze	komentar
Ag	blagi HT uslovi	dendritne strukture bez surfaktanta, heksagonalne nanočestice oko 250 nm uz dodatak PVP. Nanočestice Ni su dodavane kao redukujući agens [37]
Co	90 °C	mikro-emulzija je korišćena kao prekursor, dobijeni su čestice oko 10 nm u prečniku i 260 nm dužine strukture heks. gusto pakovane [38]
	160 °C 20 h	<i>nanobelts</i> uz dodavanje surfaktanta i redukcionog agensa [39]
Ni	110 °C 24 h	<i>nanobelts</i> stvaranje kompleksa $Ni(C_4H_2O_6)^{2-}$ uz prisustvo SDBS surfaktanta i redukcionog agensa NaH_2PO_2 [40]
Ni-Cu	80 °C	nanočestice prečnika oko 12 nm, simultana redukcija Ni i Cu koja omogućuje simultano rastvaranje [19]

U literaturi postoji na hiljade publikacija koje se bave hidrotermalnom sintezom metalnih oksida, i veliki broj publikacija koje se bave procesiranjem nanočestica ovih oksida tehnologijom nadkritične vode (*SCW technology*). Među najpopularnijim su TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , CuO , Al_2O_3 , Dy_2O_3 , NiO , In_2O_3 , Co_3O_4 i drugi. Nanočestice metalnih oksida imaju praktičnu primenu u različitim oblastima od uređaja za skladištenje podataka, fotokatalize, optike, elektronike, MR skeniranja, ciljane dostave lekova, bio – skeniranja, terapije kancera, hipertermijske terapije, terapije neutronima. Većina ovih primena zahteva čestice određene veličine sa uskom raspodelom i visoke disperznosti. Iako najpopularniji među ovim sistemima zbog jedinstvenih fotokatalitičkih svojstava, TiO_2 i ZnO , neće biti diskutovani posebno zbog jako velikog broja radova. Takođe postoji mnogo radova o sintezi složenih oksida kao što su

BaTiO₃, zatim fosfora Eu:Y₂Sn₂O₇, Nd:YAlO₃ i drugih granata i složenih oksida. U tabeli 1.4 su prikazani sistemi metalnih oksida, kako čestica tako i struktura na supstratima sintetisanih hidrotermalnim postupcima.

Tabela 1.4. Neka dostignuća hidrotermalne tehnologije u sintezi nanočestica metalnih oksida.

materijal	uslovi sinteze	komentar
TiO ₂	100 °C do 200 °C	nanocevčice različite dužine i prečnika u zavisnosti od temperature [41, 42]
	200 °C 24 h	NaOH mineralizator, nanotrake anatasne faze širine od 30 nm do 200 nm [43]
	150 °C 40 h	HCl mineralizator, nanočestice rutila [19]
ZnO ₂	120 °C	nanočestice oko 40 nm vodeni rastvor nitrata gde je podešen pH=7,5 dodavanjem amonijum-hidroksida [44]
	sobna temperatura	nanočestice prečnika oko 20 nm iz alkoholnog rastvora cink-acetata, na visokim pH vrednostima koristeći TMAH kao precipitirajući agens. Dodatak vode pre dodavanja TMAH vodi stvaranju pahuljastih čestica [45]
	90 °C 30 min	nanostrukture sačinjene od heksagonalnih nanoštapića koji su kristalisali iz vodenog rastvora cink-acetata i NaOH [46]
ZrO ₂	120 °C-180°C	nanostrukture sačinjene iz listića i štapića uz dodatak CTAB kao katjenskog surfaktanta [47, 48]
	125 °C 10 h	nanožice na mono- i polikristalnim supstratima cinka u solvotermalnom postupku sa smešom voda-n-propanol. pločice cinka u funkciji supstrata i izvora cinka [49]
		sferne ili elipsoidne nanočestice tetragonalnog oksida veličine od oko 8 do 30 nm, igličaste čestice monokliničnog oksida između 20 i 40 nm. Prahovi su dobijeni uz prisustvo organskih supstanci kao aditiva, kao što su glikol, dva- ili tri-etanolamin [50]
CeO ₂		nanoštapići oko 40 nm u prečniku i dužine od 300 nm do 2 μm solvotermalnim postupkom dodatkom etilendiamina [51]
CeOHCO ₃	180 °C 12 h	dendritne nanostrukture oksikarbonata iz koga se termičkom razgradnjom dobija CeO ₂ , iz vodenog zastvora uz surfaktant PVP i pufer [52]
Dy ₂ O ₃	180 °C 24 h	nanoštapići oksida dobijenog razlaganjem hidroksida [53]
In ₂ O ₃	200 °C 4 h	nanokristalni romboedarski oksid [54]
α-Fe ₂ O ₃	180 °C-250 °C	čestice od 20 nm do 200 nm u zavisnosti od prekursora i temperature, surfaktanti koji su korišćeni SDS, DBS, CTAB, HPC15-17 [55-57]
Fe ₃ O ₄	120 °C-200 °C	nanožice i nanoštapići, dopirani magnetit [58, 59]
BaTiO ₃	200 °C 0.5h-3.5h	nanocevčice barijum-stroncijum titanata deponovane na titanijumskom supstratu [60]
	180 °C-240 °C 3h	sferne čestice od 30 nm do 80 nm [61]
	superkritična H ₂ O	sferne čestice oko 10 nm u protočnom reaktoru [62]

Sulfidi različitih dvo-, tro- i petovalentnih metala su veoma značajna grupa materijala za različite tehnološke primene, uglavnom za poluprovodničke materijale. Kod poluprovodničkih materijala II-VI, III-VI, V-VI veličina čestica i morfologija imaju veliki uticaj na karakteristike tako da su ovi sistemi naširoko ispitivani. CdS, PbS, ZnS, CuS, NiS, NiS₂, NiS₇, Bi₂S₃, AgIn₅S₈, MoS, FeS₂, InS, Ag₂S su jedinjenja koja su najčešće sintetisana hidrotermalnim i solvotermalnim postupcima. Za formiranje svih sulfida nađeno je da su nevodeni rastvarači bolja reakciona sredina, zbog nižih PT uslova za kristalizaciju. Koriste se koordinacioni rastvarači kao što je etanoldiamini ili piridin. Pored ovih postupaka nanočestice ovih sulfida se dobijaju postupcima adijabatskog širenja superkritičnih rastvora (RESS) i SCF tehnologijama. U tabeli 1.5 su prikazani neki sulfidni sistemi sintetisani hidrotermalnim postupcima.

Tabela 1.5. Metalni sulfidi sintetisani u nanočestičnom obliku hidrotermalnim procesiranjem

materijal	uslovi sinteze	komentar
CdS	140 °C	nanožice, solvotermalno etilendiamin kao rastvarač [63]
	180 °C 5h	nanočestice kontrolisanog oblika i veličine (nanoštapići, tetraedri, zašiljene sfere, heksagonalne prizme sa velikim odnosom L/D). Kontrola oblika i veličine postignuta podešavanjem odnosa rastvarača etilendiamina i etilenglikola [64]
Zn _x Cd _{1-x} S	180 °C 48 h	nanoštapići iz vodenih rastvora etilendiamina koristeći hloride i amonijum-sulfid kao izvor sumpora [65]
InS	120 °C-230 °C	submikronski kristali, prekursori metalni indijum i tioacetamid [66]
Ag ₂ S	160 °C 10 h	nanolistići, smeša vode i alkohola kao reakcioni medium [67]
MoS ₂	180 °C 16 h	monodisperzne čestice oko 70 nm, prekursor (NH ₄) ₂ Mo ₃ S ₁₃ uz dodatak hidrazin monohidrata [68]
ZnS	160 °C-200 °C 24h	nanopločice, prekursori sumporni prah i cink-hlorid, u ne-vodenim rastvaračima [69]

1.3 Hidrotermalna sinteza hidroksiapatita

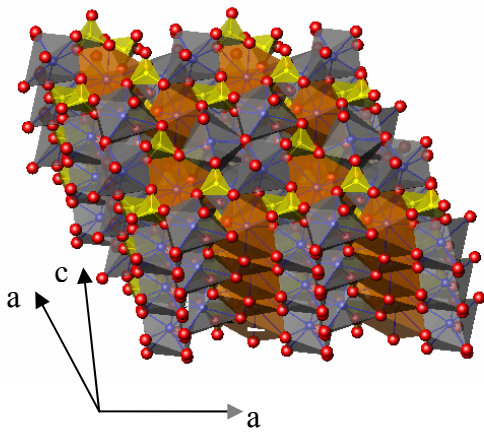
Apatit je uobičajeni mineral u vulkanskim, sedimentnim i metamorfnim stenama, čija je opšta formula A₁₀(BO₄)₆X₂, gde A može biti Ca, Sr, Ba, Fe, Pb, Cd i mnogi elementi retkih zemalja, BO₄ može biti PO₄³⁻, VO₄³⁻, SiO₄⁴⁻, AsO₄³⁻, CO₃²⁻, a kao X javljaju se OH⁻, Cl⁻, F⁻, CO₃²⁻. Voda u mineralu može postojati u različitim formama. Od trenutka kada je apatit prvi put sintetisan sredinom devetnaestog veka, izvedene su brojne geohemijske, kristalohemijske, biološke i druge studije. Većina geohemijskih i kristalohemijskih studija je izvedena na prirodnim apatitima, dok su biološka i ostala skorašnja istraživanja vršena na sintetičkim apatitima. Veoma velik broj radova je o sintezi monokristala HAp. Interes u sintezi HAp je u tome jer je neorganski konstituent kostiju i zuba, gde se javlja u obliku malih kristala. Takođe je jedan od najboljih biokompatibilnih materijala [1, 70-72]. HAp kristali imaju selektivnu sposobnost adsorpcije proteina u zavisnosti od kristalnih ravni, zatim se koristi kao adsorbent u

tečnoj hromatografiji [73]. U poslednje vreme interes za ovaj materijal se proširio na polja elektronike i adsorpcione hemije, gde se prah ili sinterovan HAp koristi kao senzor za gas, katalizator ili hromatografski adsorbens. Proizvodnja HAp je takođe napredovala sa porastom primene HAp kao biomaterijala u rekonstrukciji koštanog tkiva [74]. U tabeli 1.6 su date fizičko-hemijske osobine apatita. Detaljno poznavanje hemijskih i fizičkih svojstava HAp, uključujući i osobine bitne u biološkom okruženju, zavise od mogućnosti sintetisanja dovoljno velikih monokristala poznatog hemijskog sastava. Danas se većina studija o hemijskim i mehaničkim svojstvima, kao i biološkim reakcijama i protetičkim primenama hidroksiapatita zasniva na polikristalnim sinterovanim telima, prahu, granulama i prevlakama.

Tabela 1.6. Fizičke i hemijske osobine apatita [16].

Osobina	Vrednosti	Komentar
Teorijska formula	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Sastav varira u zavisnosti od metode sinteze
Prostorna grupa	$\text{P6}_{3/m}$ (heksagonalna) $\text{P2}_{1/b}$ (monoklinična)	Prelaz mono. \leftrightarrow heksa. se može javiti na 200 °C
Parametri rešetke	$a = 9,41 - 9,44 \text{ \AA}$ $c = 6,84 - 6,94 \text{ \AA}$	Velika odstupanja parametara rešetke kod HAp sintetisanim postupcima u tečnoj fazi
Teorijska gustina	$3,16 \text{ g/cm}^3$	Varira sa sastavom
Mohova tvrdoća	3 (CO_3 -HAp) 5 (HAp)	Voda i karbonatni joni u rešetki apatita smanjuju tvrdoću
Toplotni kapacitet	$184,07 \text{ cal(Kmol)}^{-1}$ $180,16 \text{ cal(Kmol)}^{-1}$ na 25 °C	Prva vrednost se odnosi na vlažan HAp kalcinisan na 950 °C, druga na vlažan HAp kalcinisan na 1100 °C
Koeficijent termičkog širenja	$11 - 14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Koeficijent termičkog širenja za vlažan HAp je nelinearan
Temperatura topljenja	1 614 °C	Sintetički HAp, ispitano u termičkom mikroskopu
Površinska energija	$S(001) = 95 \pm 25 \text{ MPa}$	Prirodni FAp, metoda sporog cepanja
Koeficijent krutosti na sobnoj temperaturi (Mbar)	$C_{11}=1.434, C_{33}=1.805$ $C_{44}=0.415, C_{12}=0.445$ $C_{13}=0.575, C_{66}=0.495$	Prirodni FAp, superpozicijom ultrazvučnog pulsa
Dielektrična konstanta	7.40 – 10.47	Varira sa sastavom
Indeks prelamanja	$n_R=1.649 - 1.651$	Veza između indeksa i sastava je data u referenci 1
Optička frekvencija	$2.17 \left(\parallel c \right)$ $2.69 \left(\perp c \right)$	Varira sa sastavom

Većina kristalografskih, geohemijskih studija i studija koje se odnose na faznu stabilnost apatita su izvedene na prirodnim ili hidrotermalno sintetisanim monokristalima. Kristalnu strukturu fluoroapatita (FAp) su prvi odredili Naraj-Sabo (Naray-Sabo) i Memel (Mehmel) 1930. godine [1] nezavisno jedan od drugog. Nakon toga je publikovano još nekoliko studija o strukturi različitih formi apatita. Struktura apatita predstavlja gusto pakovanje velikih



Slika 1.8. Struktura hidroksiapatita. Žuto obojeni su PO_4 tetraedri, narandžaste boje su koordinacioni poliedri oko položaja Ca_2 , a sive boje koordinacioni poliedri oko položaja Ca_1 .

jona kiseonika čineći heksagonalni kristalni sistem. Prostorna grupa fluoroapatita (FAp) je P63/m kao i HAp-a, međutim HAp sintetisan na visokim temperaturama ima P21/b prostornu grupu na sobnoj temperaturi, monoklinični sistem, što je skoro identično sa hloroapatitom (ClAp). Fazni prelaz uređeno-neuređeno u HAp-u se dešava na oko 200 °C, što je verovatno posledica orijentacije OH- jona duž c kristalografske ose [75]. Slika 1.8 prikazuje strukturu hidroksiapatita.

Debri (Daubree) 1851. je prvi sintetisao apatit propuštanjem pare fosfor-trihlorida preko užarenog obruča. Od tada se pojavio u literaturi veliki broj radova o sintezi HAp različitim metodama, čiji je pregled do 1951. god. uradio Jafe (Jaffe) [1]. Jošimura i Suda su uradili pregled metoda pripremanja HAp i grupisali ih u tri kategorije. U prvu spada konvencionalna reakcija u čvrstoj fazi na visokim temperaturama, u drugoj su metodi sa reakcijama u tečnoj fazi na relativno niskim temperaturama i u treću kategoriju, koja je veoma bitna, spada opisani hidrotermalni metod koji koristi vodene rastvore na visokim temperaturama i pritiscima [16].

Uslovi za sinteza i rast monokristala hidroksiapatita hidrotermalnim metodom su poznati duži vremenski period, tako da su prvi radovi iz ove oblasti koncentrisani na dobijanje velikih kristala, dok se tek skoriji radovi bave dobijanjem nanostrukturnog i nanočestičnog HAp. Morey i Ingerson su 1937. prvi pokušali hidrotermalnu sintezu kristala HAp. Roy 1971. je uspeo da sintetiše monokristale HAp iz rastopa $3\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ca}(\text{OH})_2$ i sistema $3\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$. Rad Mengeota 1973. je otkrio da HAp pokazuje retrogradnu rastvorljivost u hidrotermalnom fluidu na temperaturama između 300 i 600 °C i na pritiscima između 3 kbar i 4 kbar. Ovi i drugi radovi su pokazali da prilikom sinteze velikih monokristala HAp postoje problemi jer postoji afinitet za ugrađivanje nečistoća u rešetku, stabilne su nestehiometrijske faze i kristalizacija je ograničena na polje u faznom dijagramu gde postoje samo HAp i voda. Osamdesetih i devedesetih godina prošlog veka više istraživača je radilo na sintezi monokristala apatita sa raznim supstituentima. Ispitivan je uticaj CO_3^{2-} , Sr^{2+} , Cd^{2+} na rast kristala, promene u strukturi i morfologiju, kao i uticaj dodavanja drugih rastvarača, kao što je metanol, na morfologiju [1].

Suhanek (Suchanek), Jošimura (Yoshimura) i drugi [76, 77] su sintetisali hidrotermalnom tehnikom različite vrste HAp kristala od nanometarskih prahova do relativno

velikih viskera, kao i kompozitne prahove čestice-viskeri. Viskeri su sintetisani na 200 °C pod pritiskom od 2 MPa u trajanju od 5h sa dodatkom mlečne kiseline. Dužina viskera je od 30 – 60 μm a prečnik je od 1 do 10 μm. Menjanjem koncentracije mlečne kiseline menja se odnos dužine i širine viskera. Kontrola morfologije i odnosa Ca/P viskera je bitna jer od nje zavise svojstva materijala kao što su termička stabilnost, adsorpciona i katalitička svojstva, kao i mehanička svojstva koja su bitna kod kompozita tipa HAp/HAp(viskeri).

Suhanek i drugi [78] su sintetisali nanoprahove HAp (i HAp delom supstituisan CO₃²⁻ grupama i jonima Na⁺) polazeći iz Ca(OH)₂, CaCO₃ i (NH₄)₂HPO₄, ili Na₂CO₃ umesto CaCO₃ da bi dobili HAp supstituisan Na⁺ i CO₃²⁻ grupama. U pripremljenu suspenziju Ca(OH)₂ i CaCO₃ (Na₂CO₃) dodavan je postepeno u prahu (NH₄)₂HPO₄. Koncentracija čvrste faze u suspenziji je u oba slučaja bila 13% i pH vrednost između 10.0 i 11.3. Zatim su suspenzije premeštene u mehanohemijski hidrotermalni reaktor, model MIC-0, NARA Machinery Co., Tokyo Japan, sa cirkonijumskim posudama i prstenovima za mlevenje. Mlevenje je vršeno na 1500 RPM, a zatim na 800 RPM ukupno u trajanju od 5 h. Temperatura za vreme reakcije nije prelazila 35 °C. Sintetisani prahovi se sastoje od ekvialksijalnih kristala prečnika 20 nm koji obrazuju agregate veličine od 350 nm do 1.63 μm.

Borum-Nikolas (Borum-Nicholas) i Vilson (Wilson) [79] su za sintezu nanočestičnog HAp koristili kombinovani proces precipitacije i hidrotermalnog tretmana. U procesu precipitacije su korišćeni veoma koncentrovani rastvori Ca(NO₃)₂·4H₂O (1.67 M) i NH₄H₂PO₄ (1.00 M). Rastvor Ca²⁺ dodat u rastvor PO₄³⁻ jona uz mešanje. pH vrednost oba rastvora je podešena na 10 dodavanjem odgovarajuće količine NH₄OH. Precipitat je mešan jedan dan a pH vrednost suspenzije je održavana takođe dodavanjem NH₄OH kada je to bilo potrebno. Suspenzija je prenetu u *Parr*-ov hidrotermalni reaktor sa teflonskim uloškom radi starenja na 130 °C u trajanju od 6 do 10 h. Dobijeni nanočestični prahovi HAp su isprani i suspendovani u vodi ili alkoholu, koje su nakon karakterizacije centrifugirali i redispersovali u dodecil alkoholu ultrasonifikacijom i mešanjem. Suspenzija čestica u dodecil alkoholu je termički tretirana do 190 °C. Nakon termičkog tretmana HAp je ispran tri puta etanolom. Ovakva modifikacija površine čestica rezultuje u dobijanju stabilnih suspenzija u etanolu. Veće temperature reakcija podstiču reakciju esterifikacije površine čestica i time stabilnost suspenzija.

Vang (Wang) i drugi [80] sintetisali su nanočestice hidroksiapatita različite morfologije koristeći CSTAB kao matricu. Najmanje sferne čestice oko 20 nm dobijene su hidrotermalnim tretmanom suspenzije čija je pH=13, a najveće čestice, viskeri dužine oko 1 μm i širine 60 nm, su dobijene tretmanom suspenzije sa početnim pH=9. Suspenzije su dobijene ukapavanjem baznog rastvora CaCl₂ u rastvor fosforne kiseline i CSTAB. pH vrednost je regulisana dodavanjem rastvora NaOH. Suspenzije su tretirane na temperaturama od 90 do 150 °C različito

vreme. Pokazali su da se veličina i morfologija čestica može kontrolisati vremenom i temperaturom reakcije, kao i koncentracijom CSTAB i pH. Zhu i drugi [81] su kontrolom parametara sinteze i količinom EDTA kao helatnog agensa uspešno sintetisali monokristale hidroksiapatita različitih veličina heksagonalnog oblika sa preferentnim rastom u pravcu c kristalografske ose. Odgovarajućim odnosom EDTA/Ca dobijaju se veći kristali oblika pravilnih heksagonalnih prizmi.

Han i drugi [82] sintetisali su nanočestični HAp mikrotalasnom-hidrotermalnom sintezom, polazeći od fosforne kiseline i kalcijum-hidroksida. Materijal je sintetisan u komercijalnom uređaju (Ethos D microwave labstation, Milestone, Italy). Kao parametri variran je odnos Ca/P, temperatura i snaga mikrotalasa. Grejanje se odvijalo u dva stupnja različitim brzinama zagrevanja, a sama sinteza traje 30 min, od čega je 20 min hlađenje. Postupak se pokazao kao uspešan za dobijanje ultrafinih prahova visoke čistoće. Čestice su igličastog oblika dužine do 50 nm.

Li i drugi [83] dobili su HAp supstituisan Zn, tretmanom suspenzije koja je dobijena mešanjem rastvora amonijum-fosfata sa rastvorom kalcijum- i cink-nitrata koji je sadržao PEG. pH rastvora je održavana iznad 10, dodavanjem NH_4OH ili rastvorom NaOH. Zaključeno je da je ugrađivanje cinka u rešetku apatita bolje kada se koristi NaOH, jer je $\text{Zn}(\text{OH})_2$ manje stabilan od kompleksa sa NH_3 . Takođe su zaključili da se sa porastom sadržaja cinka smanjuje veličina čestica, kristalnost uzorka kao i njegova termička stabilnost.

Ma i drugi [84] dobili su mikrotube HAp solvotermalnim metodom iz CaCl_2 i NaH_2PO_4 u smeši vode i N,N-dimetilformamida na $160\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 24 h. Ispitali su uticaj vremena sinteze i odnosa rastvarača na fazni sastav i kristalnu strukturu. HAp heksagonalne strukture dobija se posle 12 h. Vreme utiče na fazni sastav i morfologiju proizvoda, dok odnos rastvarača ima uticaj na morfologiju.

1.3.1 Ostale metode sinteze hidroksiapatita

Reakcije u čvrstoj fazi se u glavnom koriste za procesiranje keramičkih uzoraka i za analizu stabilnosti faza. Prahovi pripremljeni ovom metodom imaju u većini slučajeva nepravilnu morfologiju sa velikim česticama, heterogeni su u pogledu faznog sastava zbog nepotpune reakcije koja potiče od malih vrednosti difuzionih koeficijenata jona u čvrstom stanju.

Postupci sinteze u tečnoj fazi su jednostavniji za sintezu HAp, a reakcije koje se odvijaju u živim organizmima se mogu odigrati u vodenim rastvorima na relativno niskim temperaturama. Mnoga istraživanja obavljena u cilju otkrivanja reakcionih mehanizama stvaranja HAp ili bilo kojeg kalcijum fosfata u *in vitro* uslovima, dodatno ispituju u *in vivo* uslovima. Prahovi pripremljeni ovim metodama, nisu najpogodniji materijal za keramiku jer su

uglavnom manje kristalni, heterogeni u sastavu i nepravilne morfologije [85]. Pored metode precipitacije u ovu grupu metoda spadaju mikrotalasno procesiranje rastvora, sol-gel metoda, sinteza u polju ultrazvuka, mikroemulziona metoda i druge hemijske metode. Za deponovanje slojeva HAp na supstratima koriste se uglavnom CVD, plazma spraying i druge hemijske i elektrohemijske metode depozicije.

Mehanohemijsko procesiranje

Jeong (Yeong) i drugi [86] su sintetisali hidroksiapatit mokrim mlevenjem bezvodnog kalcijum-hidrogenfosfata (CaHPO_4) i kalcijum-oksida i ispitali sinterabilnost prahova HAp. Odgovarajuće količine ovih materijala su pomešane u molskom odnosu 3:2. Smeša je prvo mlevena u etanolu u planetarnom mlinu sa kuglicama od cirkonijum – oksida. Mehanohemijska aktivacija je vršena u vibracionom mlinu velike energije u različitim vremenskim periodima. Čista faza HAp se dobija nakon aktivacije od 20 i više časova. Dobijen je prah HAp sa većim stepenom kristaliniteta i manjim veličinama kristalita u poređenju sa početnim prahovima. Srednja veličina čestica u prahu je bila oko 25 nm.

Prah HAp iz kalcijum-pirofosfata ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) i kalcijum-karbonata (CaCO_3) sintetisao je Re (Rhee) [87] reakcijom u čvrstoj fazi nakon mehanohemijske aktivacije ovih supstanci. Početni materijal (Ca/P=1.67) je pomešan sa acetonom ili vodom, a zatim mehanohemijski aktiviran u mlinu u različitim vremenskim periodima od 2, 4, 6 i 8 h, a zatim je dobijena suspenzija potpuno osušena na 150 °C jedan dan i nakon toga kalcinisana na 1100 °C u trajanju od 1 h. Veličina, morfologija i specifična površina praha nakon mlevenja je različita u zavisnosti koji je medijum korišćen, aceton ili voda. Takođe količina apsorbovane vode zavisi od medijuma u kojem je vršeno mlevenje. Nakon kalcinacije osušene suspenzije dobijen je HAp samo u slučaju mlevenja praha sa vodom, jer dovoljna količina vode je potrebna da bi se obezbedile hidroksidne grupe, dok se nakon termičkog tretmana uzorka mlevenog u acetonu dobija anhidrovani kalcijum-fosfat. Metod je jednostavan i ekonomičan za dobijanje velikih količina čistog i visoko kristalnog hidroksiapatita.

Precipitacija

Zang (Zhang) i drugi [88] sintetisali su HAp viskere homogenom precipitacijom uz prisustvo uree i ispitali uticaj temperature, vremena reakcije na sastav precipitata koji se javlja tokom taloženja. Koristili su sledeću proceduru: rastvori kalcijum-nitrata (0.167 M) i amonijum-fosfata (0.1 M) pomešani su uz dodatak određene količine 0.5 M azotne kiseline. Ovakav rastvor je zatim prenet u stakleni balon za destilaciju sa kondenzatorom za refluks. Nakon dodatka uree rastvor je tretiran na temperaturama od 85 do 95 °C različiti vremenski period. Početna pH u

rastvorima je bila oko 2.3. Nakon reakcije dobijeni precipitat je ispran destilovanom vodom, zatim tretiran etanolom da bi se otklonili zaostali joni i voda i osušen na 80 °C. HAp viskeri dužine od 50 do 150 μm sa visokim stepenom kristaliniteta, uniformnom morfologijom i velikim odnosom dužina/širina (40-100) mogu se sintetisati na ispitivanim temperaturama od 95, 90 i 85 °C u trajanju reakcije od 48, 72 i 120 h, respektivno. Tokom sinteze viskera nastaju prekursori anhidrovani dikalcijum-fosfat i vlaknasti oktakalcijum-fosfat jedan za drugim, koji zatim hidrolizuju i daju HAp viskere.

Mikrotalasno procesiranje

Prvi su Lerner i drugi [89] ubrzali starenje HAp u vodenim rastvorima ozračivanjem mikrotalasima, zatim i Vaidhiantan (Vaidhyanathan) [90] 1996. godine. Sampath Kunmar i Manjubala [91] su na ovaj način sintetisali HAp, karboksidni HAp, kao i karboksidni MgHAp. U suspenziju Ca(OH)₂ u koju je dodan CaCO₃ ili MgCO₃ u različitim udelima sa održanom stehiometrijom, dodavan je rastvor diamonijum-fosfata u kapima uz mešanje. XRD analiza je pokazala da je dobijeni prah nakon sušenja čista faza HAp i da je mikrokristalan. Pomeranje difrakcionih maksimuma ka većim uglovima ukazuje na supstituciju CO₃²⁻ grupa u rešetku apatita. Smanjenje parametra rešetke *a*, i povećanje parametra *c* ukazuje na B-tip supstitucije, gde su PO₄³⁻ grupe supstituisane karbonatnim grupama. Kod uzoraka odgrejanih na 900 °C 12h, a koji su bili sa većim sadržajem karbonata, i onih koji su takođe sadržali i magnezijum deo apatitne faze prelazi u β-TCP. Podešavanjem udela magnezijuma i karbonata može se dobiti bifazni kalcijum-fosfat određenog sastava koji je pogodan za koštane implante.

Sarig i Kahana [92] su sličnim postupkom iz rastvora CaCl₂ i NaH₂PO₄ uz dodatak malih količina L-aspartamske kiseline i NaHCO₃. Rastvori ovih soli su pomešani a zatim tretirani u mikrotalasnoj pećnici 5 min sa maksimalnom snagom 700 W, nakon toga reakciona smeša je ohlađena ledom i držana u ledu 30 min. Dobijene su čestice HAp pločaste morfologije širine oko 300 nm i debljine oko 50 nm. Primarne čestice su grupisane u aglomerate sfernog oblika veličine oko 2 do 4 μm, koji su imali otvorenu poroznost. Kristalnost i morfologija su veoma slični mineralu koji je u kostima. Prednost ovog postupka sinteze je u tome što prah zadržava rastresitost i posle vremenskog perioda od nekoliko godina i može se čuvati na vazduhu.

Liu i drugi [93] su ovim postupkom sintetisali različite nanostrukture HAp u zavisnosti od pH vrednosti u početnom rastvoru. Rastvor Ca(NO₃)₂ i EDTA je pomešan sa rastvorom NaHPO₄, zatin je pH vrednost podešena ukapavanjem rastvora NaOH. Posle 10 min mešanja bistar rastvor je premešten u mikrotalasnu pećnicu i tretiran 30 min. Pri pH=9 dobijeni su monokristalni nanoštapići HAp heksagonalne strukture dužine oko 400 nm i širine oko 40 nm,

što je potvrđeno SAED analizom. Povećanjem pH, koncentracija OH- grupa je veća tako da je izraženiji efekat njihove adsorpcije na različitim kristalnim ravnima nukleusa tako da je brzina rasta podjednaka u prostoru, što je povezano sa stabilnošću kompleksa kalcijumovih jona i EDTA na višim vrednostima pH tako da se dobijaju 3D nanostrukture koje su takođe monokristalne. Prilikom rasta kristala umesto jona se adsorbuje kompleks koji kasnije dejstvom mikrotalasa postaje nestabilan i razgrađuje se. Ovako dobijene nanostrukture HAp imaju posebna svojstva zbog izuzetno velike površine.

Sol-gel sinteza

Uključuje formiranje disperzije u vodi ili nekom drugom rastvaraču, najčešće alkoholu, koja prelazi u gel koncentrovanjem ili hemijskom reakcijom. Gel se zatim suši i spraiši. Osušen gel se sastoji od veoma finih čestica. Glavni nedostatak ove tehnike je agregacija čestica tokom sušenja.

Fathi i drugi [94] su ovom metodom sintetisali nanočestični HAp. Gel je dobijen mešanjem P_2O_5 i $Ca(NO_3)_2$ rastvorenih u etanolu 24 h na sobnoj temperaturi. Gel je zatim sušen i kalcinisan na različitim temperaturama i vremenima. Dobijene čestice u kalcinisanom prahu na $600\text{ }^\circ\text{C}$ bile su od 25 nm do 28 nm.

Sinteza u polju ultrazvuka

Sonohemijska sinteza zasniva se na interakciji ultrazvučnih talasa sa tečnim ili tečno-čvrstim sistemom. Usled te interakcije dolazi do kavitacije, odnosno lokalne pojave mehurića u okviru kojih se razvijaju ekstremni parametri, poput visoke temperature, pritiska i velike brzine hlađenja. Posledica toga su fizički i hemijski efekti ultrazvuka koji se koriste za sintezu i procesiranje [95].

U našoj laboratoriji u polju ultrazvuka sintetisane su kompozitne nanosfere biokompatibilnih polimera i HAp. Određivanjem optimalnih procesni parametara, tj. intenziteta ultrazvuka, masenog udela keramičke i polimerne faze, temperature medijuma, tipa surfaktanta i redosledom koraka u procesu sinteze dobijaju se čestice željenih morfoloških karakteristika. Dobijene su kompozitne čestice pravilne sferne morfologije veličine od 150 do 320 nm, koje se oganizuju u karakteristične pločaste agregate. Poboljšane karakteristike dobijenog materijala ukazuju na prednost ovog metoda za dobijanje kompozitnih-hibridnih čestica [96].

1.4 Hidrotermalna sinteza LiFePO_4

Sekundarne litijum jonske baterije (višekratne upotrebe, imaju mogućnost punjenja nakon pražnjenja električnom strujom u obrnutom smeru) su ključna komponenta prenosivih računara i telekomunikacionih uređaja. One imaju prednost nad ostalim sekundarnim baterijama, jer sadrže lak elemenat Li koji ima izuzetno redukcionu karakter pa usled toga daje visoku snagu i gustinu energije od svih ostalih poznatih sekundarnih baterija. Sekundarne litijum jonske baterije se ispituju za napredne sisteme za skladištenje energije koji se koriste za električna i hibridna električna vozila.

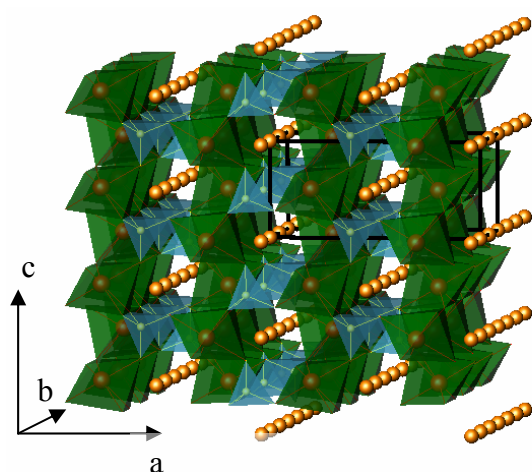
Osobine i cena sekundarnih litijumskih baterija zavisi uglavnom od vrste katodnog materijala. Tokom prošle dekade istraživači su se koncentrisali na okside slojevite strukture LiCoO_2 i LiNiO_2 , spinel LiMn_2O_4 , i od njih izvedenih jedinjenja sintetisanih jonskom izmenom. Međutim zbog ograničene unutrašnje stabilnosti LiMn_2O_4 na potencijalima većim od 4 V, kao i visoke toksičnosti i cene Co i Ni postoji potražnja za alternativnim materijalima. Među materijalima koji se istražuju, LiFePO_4 iz familije fosfo-olivina pokazao se kao izuzetno zanimljiv i perspektivan zbog niske cene sirovina, relativne netoksičnosti u poređenju sa LiCoO_2 ili LiNiO_2 , srednje vrednosti napona 3,4 – 3,5 V, i visokog teorijskog kapaciteta od 170 mAh/g. Postizanje visokog reverzibilnog kapaciteta koji je održiv visokim strujama punjenja/pražnjenja je glavni izazov [97].

Većina ranih studija LiFePO_4 se bavila sintezom sa reakcijama u čvrstoj fazi. Međutim, ovaj proces je skup i dugačak pošto uključuje najmanje četiri koraka i nekoliko ponavljanja između mešanja – mlevenja i odgrevanja. Sintaza u čvrstoj fazi LiFePO_4 vodi stvaranju čestica velike prosečne veličine, uobičajenom oko 30 μm što je veoma loše za elektrohemijske karakteristike. Gudinaf (Goodenough) i drugi [98] demonstrirali su reverzibilnu ekstrakciju litijuma iz olivina LiFePO_4 koji je pripremljen na 800 °C u atmosferi argona iz smeše u čvrstoj fazi Li_2CO_3 ili $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Samo 60 do 70 % teorijskog kapaciteta od 170 mAh/g je postignuto na veoma malim brzinama punjenja/pražnjenja od oko C/81 (to jest 2,1 mAh/g). Slaba brzina punjenja/pražnjenja je zbog male elektronske provodnosti LiFePO_4 i FePO_4 , kao i slabe difuzije jona litijuma kroz granicu ove dve faze. Da bi prevazišli ove probleme istraživači su optimizovali sintetske tehnike da bi smanjili veličinu čestica ili dodacima koji povećavaju elektronsku provodnost [99]. Poslednji pristup uključuje oblaganje čestica LiFePO_4 ugljenikom tako što se dodaju organske ili polimerne komponente u prekursore pre termičkog tretmana, dodavanje metalnih čestica u matricu, ili dopiranjem jonima metala koji imaju veću valencu od litijuma tako da se formira čvrst rastvor i poveća provodnost. Svi ovi pristupi su imali uspeha u poboljšanju karakteristika katode u nekoj meri. Međutim

faktori koji uglavnom utiču na performanse katode zavise od metode pripremanja materijala, jer LiFePO_4 ima širok opseg elektrohemijskih osobina koje zavise od uslova sinteze.

Metode iz rastvora omogućavaju dobro mešanje početnih sastojaka na atomskom nivou, i tako omogućavaju sintezu finijih čestica i veću čistoću materijala koja se postiže brzom homogenom nukleacijom. Ovakvi metodi su takođe brži i ekonomičniji od sinteza sa reakcijama u čvrstoj fazi. Mnoge metode sinteze iz rastvora kao što je ko-precipitacija, sol-gel proces i hidrotermalna sinteza su korišćene za dobijanje LiFePO_4 . Vitingem (Whittingham) i drugi [100] su sintetisali LiFePO_4 hidrotermalnim metodom na relativno niskoj temperaturi od 120°C . Međutim, analiza difrakcije X-zraka pokazala je da je nešto gvožđa na položajima litijuma, što otežava ulazak i izlazak litijuma u strukturu. Naredne publikacije su pokazale da se čist proizvod može dobiti na temperaturama iznad 175°C i mnogo veći kapaciteti, međutim veličina čestica je još uvek oko mikrona. Istu tehniku su koristili Li (Lee) i drugi [101] međutim sintetisali su LiFePO_4 na subkritičnim i superkritičnim uslovima, tako da su mogli da zaključe da se čist proizvod ne može dobiti na niskim temperaturama. Franger i drugi [102] su koristili ko-precipitacioni metod za sintezu LiFePO_4 , ali nije dobijen homogeni prah zbog redukcije fosfatnih vrsta u fosfidne u redukcionoj atmosferi. Arnold i drugi [103] su takođe sintetisali LiFePO_4 ko-precipitacionom metodom ali sa malom količinom Li_3PO_4 fazom kao nečistoćom. Pokazali su izuzetan elektrohemijski rezultat i ispitali različite redukcionne uslove na homogenost faza.

Rezultati u literaturi jasno ukazuju da odgovarajuća morfologija i veličina čestica LiFePO_4 kao i njihova distribucija su najbitniji da obezbede efektivan rad katode. Ovo je povezano sa tehnikom sinteze i ima presudan uticaj na transport litijumovih jona i elektrona u česticu i iz nje [97].



Slika.1.9. Struktura LiFePO_4 . Zelenom bojom su prikazani FeO_6 oktaedri, a plavom bojom PO_4 tetraedri.

LiFePO_4 se pojavljuje u prirodi kao mineral trifilit, koji ima ortorombičnu strukturu olivinskog tipa (prostorna grupa Pnma) sa atomima kiseonika uređenim u blago narušeno heksagonalno gusto pakovanje, slika 1.9. Atomi fosfora zauzimaju tetraedarske položaje, dok atomi litijuma i gvoždja zauzimaju oktaedarske položaje. FeO_6 oktaedri su povezani zajedničkim uglovima u bc ravni, a LiO_6 oktaedri formiraju spajanjem zajedničkim ivicama lance u b pravcu. Jedan FeO_6 oktaedar ima zajedničke

ivice sa dva LiO_6 oktaedra. PO_4 grupe dele jednu ivicu sa FeO_6 oktaedrom u dve ivice sa LiO_6 oktaedrima.

Svi joni kiseonika formiraju jake kovalentne veze sa P^{5+} i formiraju PO_4^{3-} tetraedarski polianjon i stabilizuju celu trodimenzionalnu rešetku. Ovo omogućava stabilan rad katode na visokim temperaturama i bezbednost prilikom upotrebe, što privlači još veći interes za LiFePO_4 katode. Jaka kovalentna PO_4 grupa takođe teži da smanji kovalentnost Fe-O veze, menjajući redoks potencijal $\text{Fe}^{2+/3+}$ para, i tako obezbeđuje koristan potencijal otvorenog kola za interkalaciju i ekstrakciju litijuma.

Faza bez litijuma FePO_4 ima istu prostornu grupu kao i LiFePO_4 . Obe LiFePO_4 i FePO_4 strukture ostaju nepromenjene do $400\text{ }^\circ\text{C}$. Prilikom hemijske ekstrakcije litijuma iz LiFePO_4 , dolazi do smanjenja parametara rešetke a i b, ali i do blagog povećanja parametra c. Zapremina se smanjuje za 6,81 % a gustina se povećava za 2,59 %. Smanjenje zapremine može da kompenzuje povećanje zapremine ugljenične anode prilikom procesa punjenja i doprinese efikasnijem korišćenju zapremine realne litijum – jonske ćelije. Prostorna grupa i parametri rešetke LiFePO_4 i faze bez litijuma FePO_4 prikazane su u tabeli 1.7 [97].

Tabela 1.7. Prostorna grupa i parametri rešetke za faze olivina sa i bez litijuma

	LiFePO_4	FePO_4
Prostorna grupa	Pnma	Pnma
a/Å	10.334(4)	9.821(1)
b/Å	6.008(3)	5.792(1)
c/Å	4.693(1)	4.788(1)
V/Å ³	291.392(3)	272.357(1)

LiFePO_4 ima visok napon interkalacije od 3,4 – 3,5 V u odnosu na metalni litijum i relativno veliki teorijski kapacitet od 170 mAh/g. Izračunati teorijski napon punjenja/praznjenja slaže se sa eksperimentalnim vrednostima, dok je smanjenje kapaciteta veoma malo i posle nekoliko stotina ciklusa. Međutim samo 60 – 70 % teorijskog kapaciteta se postiže, odnosno oko 0,6 – 0,7 Li^+ jona se može ekstrahirati i interkalirati reverzibilno u olivin koji je sintetisan reakcijom u čvrstoj fazi pri gustinama struje od 2 mA/g [98]. U litijumskoj ćeliji, elektrohemijaska ekstrakcija litijuma iz LiFePO_4 je praćena neposrednim prelaskom u novu fazu FePO_4 , koja ima istu prostornu grupu kao i LiFePO_4 . Izvrсна reverzibilnost ćelije prilikom cikliranja potiče od strukturne podudarnosti faza sa interkaliranim litijumom i bez litijuma. Međutim pošto i LiFePO_4 i FePO_4 slabi elektronski provodnici, snaga ćelije je mala. Modifikovanje površine, optimizacija veličine čestica i morfologije je neophodna da bi se poboljšale elektrohemijske osobine [97].

Predloženo je da je glavna prepreka postizanju teorijskih karakteristika LiFePO_4 na sobnoj temperaturi niska elektronska provodljivost, jer su obe faze i LiFePO_4 i FePO_4 slabi jonski provodnici, kao i slaba difuzija litijumovih jona kroz granicu te dve faze [98, 104]. LiFePO_4 ima slabu provodnost od 10^{-7} do 10^{-9} Scm^{-1} [105], a difuzioni koeficijenti su $1,8 \cdot 10^{-14}$ i $2,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ za LiFePO_4 i FePO_4 , respektivno [106].

Anderson (Andersson) i drugi [107] su predložili dva mehanizma za interkalaciju/ekstrakciju litijumovog jona u datu česticu LiFePO_4 , da bi objasnili i zašto se gubi kapacitet pri prvom ciklusu i slabe elektrohemijske karakteristike materijala. «Radijalni model» predlaže da ekstrakcija litijuma počinje na površini čestice i da se nastavlja ka unutrašnjosti prema njenom jezgru, međutim sav litijum ne izlazi iz čestice. Kada ponovo litijum uđe u česticu neizreagovan LiFePO_4 ostaje u unutrašnjosti čestice pasiviran slojem slabo kristalnog FePO_4 . U «mozaičnom modelu» ekstrakcija litijuma počinje iz različitih tačaka u čestici. Kada regioni FePO_4 faze dođu u međusobni kontakt, LiFePO_4 faza ostaje zarobljena između njih. U radijalnom modelu prilikom interkalacije litijuma, LiFePO_4 se pasivira i tako dolazi do stalnog gubitka kapaciteta. Limitirajući proces u oba modela je spora difuzija litijumovih jona (mala brzina difuzije) i slaba elektronska provodljivost FePO_4 faze. Postoji trenutno nekoliko načina da se prevaziđu ova ograničenja, to su smanjenje veličine čestica, dodavanje ugljenika ili oblaganje čestica slojem ugljenika ili dopiranje jonima metala.

Smanjenje veličine čestica je efektivan način da se prevaziđe ograničena difuzivnost, što su ispitali Jamada i drugi [108] i Takaši (Takahashi) i drugi [109]. Zaključili su da se smanjenjem temperature sinteze prilikom reakcije u čvrstoj fazi smanjuje veličina čestica u materijalu, povećava specifična površina i poboljšavaju elektrohemijske karakteristike. Optimizacija veličine čestica se lakše postiže drugim metodama kao što je koprecipitacija, sol – gel i hidrotermalna sinteza.

Ravet i drugi [97] su u sintezi LiFePO_4 koristili materijale koji sadrže ugljenik, šećer, da bi istaložene čestice obložili ugljenikom i tako poboljšali elektronsku provodljivost. Ovi LiFePO_4/C kompoziti ciklirani na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ u ćelijama sa polimernim elektrolitom, omogućavaju skoro potpuno iskorišćenje litijuma i teorijski kapacitet i pri velikim brzinama cikliranja. Prosini i drugi [106, 110] su sintetisali LiFePO_4 u prisustvu aktivnog ugljenika velike specifične površine, koji utiče na smanjenje veličine čestica ispod $10 \text{ }\mu\text{m}$. Objavili su poboljšanje elektrohemijskih karakteristika pri velikim brzinama pražnjenja dok je teorijski kapacitet postignut na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ i brzini od $\text{C}/10$. Zaključili su da dodavanjem ugljenika ne samo da se smanjuje veličina čestica već se i povećava i ukupna elektronska provodljivost materijala. Huang i ostali [111] sintetisali su sol – gel metodom kompozit LiFePO_4/C sa česticama aktivnog materijala na nanometarskoj skali. Ovaj materijal je imao 90 % teorijskog kapaciteta pri brzini

od C/2 i na sobnoj temperaturi. Postignuta je izuzetno dobra stabilnost sa 90 % teorijskog kapaciteta tokom 100 ciklusa pri brzini od C/5. Još bolji rezultat je postignut pri kombinovanom testu punjenja i pražnjenja na brzini 5C gde je materijal bio u mogućnosti da da 70 % teorijskog kapaciteta tokom 800-stotog ciklusa. Ovde se vidi da je neophodno i smanjiti veličinu čestica i ostvariti dobar kontakt čestica i ugljenika da bi se dobile optimalne elektrohemijske performanse. Maskvelijer (Masquelier) i drugi [97] su pokazali da se mlevenjem LiFePO_4 sa ugljenikom dobija potpun kapacitet na povišenim temperaturama.

Pokazano je da mala veličina čestica nepovoljno utiče na gustinu struje [112]. I prilikom dodavanja malih količina ugljenika ovaj efekat se pojačava, dajući elektrodu sa nerealnom malim praktičnim gustinama energije. Zato je neophodno optimizovati i debljinu sloja ugljenika oko čestica i veličinu čestica.

Drugi pristup povećanju unutrašnje elektronske provodljivosti litijum gvožđe fosfata tokom sinteze materijala je dopiranje rešetke jonima metala. Čung (Chung) i drugi [113] su pokazali da se dopiranjem sa 1 % Nb smanjuje specifična otpornost materijala sa $10^9 \Omega\text{cm}$ kod čistog LiFePO_4 na $10^2 \Omega\text{cm}$ kod dopiranog. Iako se drastično povećava elektronska provodnost, elektrohemijske osobine se ne poboljšavaju kao što je očekivano. Elektrohemijski kapacitet je oko 80 % na $0,4 \text{ A/cm}^2$ za $2,5 \text{ mg/cm}^2$ punjenja, što je dosta manje nego kod oblaganja čestica ugljeničnim gelom [111]. Uticaj metode sinteze na provodljivost litijumovih jona je i dalje nepoznata što je bar isto toliko bitno kao i elektronska provodljivost materijala.

Pošto je Gudinafova grupa otkrila da se LiFePO_4 može koristiti kao katodni materijal za sekundarne litijumske baterije [98], mnoge istraživačke grupe su se posvetile poboljšanju elektrohemijskih osobina ovog materijala tako što su ispitivane različite metode sinteze [114]. U većini ovih studija, sinteza sa reakcijom u čvrstom stanju je predložena za pripremanje LiFePO_4 . Međutim ovaj proces je skup i veoma dugotrajan pošto uključuje najmanje četiri koraka i nekoliko ponavljanja između mešanja – mlevenja i termičkog tretmana [115], a pored ovoga je i velika potrošnja inertnog ili redukcionog gasa. Zbog ovih nedostataka alternativni sintetski procesi u tečnoj fazi privlače pažnju istraživača. Među ovim procesima, metode sinteze iz rastvora na niskim temperaturama, koje uključuju precipitacione metode, sol-gel procese i hidrotermalnu tehniku su izuzetno interesantni, pošto obezbeđuju dobro mešanje komponenti u rastvoru i tako omogućavaju dobijanje finijih čestica materijala visoke čistoće brzom homogenom nukleacijom [116].

Jang (Yang) i drugi [117] su objavili da su sintetisali LiFePO_4 u jednom koraku hidrotermalnom sintezom iz FeSO_4 , H_3PO_4 i LiOH u stehiometrijskom odnosu 1.0:10:3.0. Rastvori FeSO_4 i H_3PO_4 su prvo pomešani da bi se izbeglo formiranje $\text{Fe}(\text{OH})_2$ koji lako oksiduje u Fe(III), zatim je smeši dodat rastvor LiOH uz mešanje u trajanju od 1 min. Pomešani

rastvor je zatim zagrejan u *Parr*-ovom reaktoru do 120 °C i na toj temperaturi držan 5 časova. Zaključili su da je reakcija bila završena u trajanju od jedan čas. Srednja veličina čestica je bila u oko 3 μm, što je manje od srednje veličine čestica LiFePO₄ od 20 μm koje su dobili Jamada (Yamada) i drugi [108]. Međutim, difrakciona analiza X zraka je pokazala da postoji nešto gvožđa na položajima litijuma, što je pokazalo da je hidrotermalni metod nepogodan za sintezu LiFePO₄ što su tvrdili isti autori [117]. Ovakvo neuređenje se može videti iz parametara rešetke, $a = 10,381 \text{ \AA}$, $b = 6,013 \text{ \AA}$, $c = 4,716 \text{ \AA}$ i zapremina jedinične ćelije je $294,4 \text{ \AA}^3$, što su vrednosti značajno veće od onih u uređenom materijalu. Zagrevanje na visokim temperaturama je neophodno u ovom slučaju da bi se uredili atomi litijuma i gvožđa [118]. Nedavne publikacije iste grupe su potvrdile da se može dobiti čist LiFePO₄ sa uređenom strukturom na temperaturama višim od 175 °C [119, 120]. Do sličnog zaključka su došli Lee i drugi [101, 121], koji su koristili istu tehniku ali u superkritičnim uslovima.

Meligrana i drugi [122] sintetisali su LiFePO₄ na blagim hidrotermalnim uslovima uz dodatak CTAB. U vodeni rastvor CTAB-a dodati su pomešani vodeni rastvori FeSO₄ i H₃PO₄. Ovom rastvoru je zatim dodat rastvor LiOH. Molski odnos Li:Fe:P je bio 3:1:1, a pH vrednost u dobijenoj suspenziji je bila između 7.2 i 7.5. Suspenzija je zatim premeštena u teflonom obložen autoklav i tretirana na 200 °C u trajanju od 5 h. Nakon reakcije dobijeni zeleni precipitat je ispran destilovanom vodom, sušen na 40 °C preko noći, a zatim termički tretiran na 400 °C u struji azota 12 h da bi se postigao veći stepen kristaliniteta i karbonizovao surfaktant. Nakon toga svi uzorci, sa različitim sadržajem CTAB-a, su odgrevani do 600 °C. Ovim postupkom dobijeni su prahovi sa najvećom specifičnom površinom, veličinom čestica oko 50 nm i najboljim kapacitetom od 150 mAh/g pri gustini struje pražnjenja C/10 kod uzorka koji je sintetisan sa najvećom količinom CTAB-a.

Širaiši i drugi [123] sintetisali su LiFePO₄ hidrotermalno i ispitali kapacitet punjenja i pražnjenja materijala i materijala koji je naknadno termički tretiran na 400 °C. Reaktanti litijum-hidroksid monohidrat, amonijum-fosfat trihidrat i hidratisani gvožđe(II)-sulfat su rastvoreni u prečišćenoj vodi i pomešani, tako da su prvo rastvoreni hidroksid i fosfat a zatim je dodat rastvor sulfata. Variran je odnos Li:Fe:P od $(2 \leq x \leq 3):1:1$ a koncentracije FeSO₄ je bila 0.1 M. Ovako pripremljeni rastvori su preneti u teflonom obložen *Parr*-ov reaktor i tretirani na 170 °C 12 h. Nakon reakcije reaktor je ohlađen do sobne temperature, rastvor je isfiltriran, a precipiti isprani ultračistom vodom i acetonom. Uzorci su zatim osušeni na 100 °C 1 h u vakuumu. Dobijene su čestice oko 500 nm. Kod uzorka koji je sintetisan sa odnosom 2.5:1:1 XRD analizom nisu zapažene nečistoće, dok kod ostala dva uzorka su primećena jedinjenja Li₃PO₄ i Fe₂(PO₄)OH. Analizom ramanskog spektra uzorka sintetisanog odnosom 2.5:1:1, nakon termičkog tretmana

pokazala je prisustvo α -Fe₂O₃ po površini uzorka. Kapacitet ovog uzorka pre termičkog tretmana u atmosferi argona, bio je 65 mAh/g na 3.5 V, a nakon 150 mAh/g.

Jin i drugi [124] su sintetisali LiFePO₄ hidrotermalno na 150 °C u trajanju od 3 h, uz dodatak askorbinske kiseline. Nakon sinteze osušeni prah su mleli u planetarnom mlinu, sa različitim sadržajem ugljenika uz dodatak rastvora N-metilpirolidona 10 h. Ovakav prah su sušili na 90 °C 12 h, a zatim dodatno tretirali na 400 °C 1 h. Nakon ovog tretmana ponovo su ovu smešu mleli 10 h u planetarnom mlinu uz dodatak NMP, zatim je sušen na 90 °C 12 h. Veličina čestica u ovako pripremljenim prahovima je bila oko 100 nm. Najbolje elektrohemijske karakteristike su dobili za prah sa 5% ugljenika, koji je imao stabilan kapacitet od 130 mAh/g pri naponima cikliranja između 2.5 i 4.3 V.

Liang i drugi [125] su sintetisali materijal hidrotermalnom reakcijom u rastvoru glukoze. Koncentracija Fe²⁺ jona je održavana 0.5 M a količina glukoze je bila 25 g/l. Reakcija je tekla na 180 °C 6 h, nakon toga precipitat je profiltriran, ispran nekoliko puta dejonizovanom vodom osušen i termički tretiran 6 h na 750 °C u azotnoj atmosferi da bi se karbonizovao karamel nastao iz glukoze. Dobijene su sferne čestice oko 100 nm obložene slojem ugljenika debljine oko 5 nm. Dobijeni materijal ima kapacitet od 140 mAh/g pri struji punjnja od 5C. Ovakvo dobre elektrohemijske karakteristike su zbog sloja ugljenika koji se formira oko čestica.

Hidrotermalna sinteza je pogodna za dobijanje veoma homogenog kristalnog praha i koristi se komercijalno za proizvodnju velikog broja materijala. Međutim većina čestica koje se formiraju su reda veličine mikrona zbog dužeg vremena procesiranja radi dobijanja praha visokog stepena kristalnosti. Voda na hidrotermalnim uslovima doprinosi rastu kristala što dovodi do stvaranja većih čestica. Međutim, hidrotermalna sinteza se još uvek razmatra kao potencijalna metoda za dobijanje čistih, dobro iskristalisanih i relativno malih čestica LiFePO₄ pod odgovarajućim uslovima.

1.4.1 Ostale metode sinteze

Reakcija u čvrstoj fazi

Konvencionalni metod proizvodnje LiFePO₄ uključuje reakcije u čvrstoj fazi da bi se dobili prahovi pogodni za izradu katode. Ovaj metod za sintezu LiFePO₄ su prvi istražili i koristili Padhi i drugi [98].

Međutim, reakcije u čvrstom stanju su skupe i dugotrajne, a metode sinteze na visokim temperaturama vode do sinterovanja i agregacije čestica, što utiče loše na elektrohemijske karakteristike. Kod tradicionalnih metoda sa reakcijama u čvrstoj fazi uvek dolazi do oksidacije

dvovalentnog gvožđa, a prisustvo Fe^{3+} nečistoća nepovoljno utiče na karakteristike materijala [116].

Mehanohemijsko procesiranje

Mehanohemijska aktivacija se može takođe klasifikovati kao reakcija u čvrstoj fazi. Franger i drugi [115] su termički tretirali gvožđe (II) – fosfat $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i trilitijum-fosfat Li_3PO_4 zajedno sa saharozom i dobili LiFePO_4 . Što je veća temperatura to se dobijaju veće čestice LiFePO_4 . Optimizovani prahovi sa 5 mas. % ugljenika pokazali su odlične performanse i u pogledu specifičnog kapaciteta (160 mAh/g na 25 °C pri C/20) i vek trajanja (opadanje kapaciteta 1 % na 20 ciklusa). Dalja istraživanja se vode da bi se razumela tačna uloga aditiva na elektronsku provodljivost sistema i ponašanje kompozitnog materijala na radnim temperaturama [116].

Mikrotalasno procesiranje

Mikrotalasno procesiranje je proces zagrevanja koji se odvija apsorpcijom elektromagnetne energije. Pošto mikrotalasnu energiju neposredno apsorbuju početni materijali, što je drugačije od kondukcije, postiže se uniformno i brzo zagrevanje za kratko vreme, a temperature su znatno niže od onih kod zagrevanja u pećima. Zbog ovog su potrošnja energije, vreme procesiranja i troškovi znatno smanjeni. Mikrotalasno procesiranje je kao nova metoda primenjena u sinterovanju mnogih keramičkih materijala. Jan (Yan) i drugi [126] su koristili mikrotalasnu energiju u kalcinaciji reaktanata za pripremanje LiMn_2O_4 .

Higuči (Higuchi) i drugi [127] su sintetisali LiFePO_4 u mikrotalasnoj pećnici. Prekursor pripremljen mlevenjem sastavljen od Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, i gvožđe acetata ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ili gvožđe laktata ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) je zatim kalcinisan u atmosferi argona. Pokazali su da se za kratko vreme mikrotalasnim zračenjem može uspešno sintetisati čist, jednofazni LiFePO_4 . Međutim dobijene čestice su bile aglomerisane i imale široku raspodelu čestica. Početni kapacitet pražnjenja je bio oko 95 na 25 °C i 125 mAh/g na 60 °C. Kapacitet pražnjenja LiFePO_4 se povećava sa temperaturom jer je veća brzina difuzije litijuma iz čestica. Međutim gvožđe u prekursorima se ponaša kao apsorber mikrotalasa, tako da se ovakvi prekursori ne koriste za mikrotalasno procesiranje. Ovo potvrđuje i nizak elektrohemijski kapacitet sintetisanog materijala i na povišenim temperaturama što potiče od neuređenosti gvožđa u rešetki [118]. Kombinovanjem precipitacije i mikrotalasnog zagrevanja Park i drugi [128] su sintetisali LiFePO_4 sa malo nečistoća kao što su Li_3PO_4 i $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. Umesto prekursor ovde je aktivni ugalj korišćen kao apsorber mikrotalasa. LiFePO_4 je pokazao najveći kapacitet posle 4 minuta

zagrevanja mikrotalasima. Kapacitet punjenja je bio 159 mAh/g a kapacitet pražnjenja 151 mAh/g, na sobnoj temperaturi.

Karbotermalna redukcija

Karbotermalna redukcija (CTR) se može takođe klasifikovati kao reakcija u čvrstoj fazi. CTR proces se intenzivno koristi u metalurgiji za redukciju metalnih oksida i drugih jedinjenja u metale [129]. Barker i drugi [129] su prvi objavili da su ovim metodom sintetisali LiFePO_4 i $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{PO}_4$ sa Fe_2O_3 kao prekursorom. CTR pristup omogućava simultanu redukciju i inkorporiranje litijuma. Iako su reakcioni uslovi relativno blagi, i prisustvo aktivnog uglja sa velikom specifičnom površinom može da smanji rast zrna, zapažena je znatna aglomeracija materijala. Aglomerati su oko 100 μm .

Koprecipitacija

Koprecipitacija u vodenim rastvorima je najjednostavnija tehnika za dobijanje malih čestica. Franger i drugi [102] sintetisali su LiFePO_4 dodavanjem litijum hidroksida u rastvor Fe(II) jona i fosforne kiseline, zatim je dobijeni precipitat ispiran i kalcinisan na 550 °C u inertnoj atmosferi u trajanju od 12 h. Nije dobijen homogen prah jer je došlo do redukcije fosfata u fosfide [99]. Arnold i drugi [103] su takođe koprecipitacionom metodom sintetisali LiFePO_4 sa malom količinom Li_3PO_4 kao nečistoćom. Koristili su Fe(II) fosfat i litijum fosfat kao početne materijale. Sintetisani prahovi su se sastojali od finih čestica dispergovanih po većim česticama pločastog i rombičnog oblika čija je veličina oko 10 μm . Ovaj rezultat ukazuje na postojanje neidentifikovanog odstupanja, stehiometrijskog ili strukturnog od idealnog LiFePO_4 olivina, što zavisi od temperature sinteze. Ovaj materijal je pokazao izuzetne elektrohemijske karakteristike za struju od C/20 postignut je kapacitet pražnjenja od 160 mAh/g.

Oksido-redukcija

Prozini (Prosini) i drugi [130, 131] opisali su pripremanje nanokristalnog LiFePO_4 zagrevanjem amorfno nanočestičnog LiFePO_4 . Amorfni materijal je dobijen inkorporacijom litijuma u FePO_4 sintetisanog spontanom precipitacijom ekvimolarnih vodenih rastvora $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, i korišćenjem vodonik-peroksida kao oksidacionog agensa. Materijal je okarakterisan kao globularna struktura sa veličinom zrna od oko 100-150 nm. Mala veličina čestica, dobijenih sintezom iz rastvora poboljšava karakteristike elektrode od LiFePO_4 . Pri specifičnim strujama pražnjenja od 17 mA/h, materijal je imao specifičan kapacitet od 160 mAh/g.

Sol-gel sinteza

Dof (Doeff) i drugi [132] su sintetisali LiFePO_4 sol-gel tehnikom, koristeći kao početne materijale $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 i HOCH_2COOH (glikolna kiselina). Gel je odgrevan dugo, 15 do 25 časova u atmosferi argona. Dobijeni prah se sastojao od submikronskih čestica pahuljaste morfologije koje su bile delimično ili potpuno aglomerisane. Srednja veličina aglomerata je varirala od uslova sinteze od 5 do 110 μm .

Sprej piroliza

Prvi su LiFePO_4 sintetisali sprej pirolizom Bjulej (Bewlay), Konstantinov i drugi [133]. U vodenom rastvoru azotne kiseline rastvoreni su litijum karbonat (Li_2CO_3), gvožđe oksalat ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i amonijum-dihidrogenfosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) i saharoza, koja je dodata radi formiranja ugljenika. Ovaj rastvor je raspršen u reaktor čija je temperatura 450 °C. Dobijena smeša je kratko zagrevana u atmosferi argona od 700 °C do 800 °C da bi se dobila čista faza LiFePO_4 sa različitim sadržajem ugljenika. Ova reakcija je brža i efikasnija u pogledu potrošnje energije u poređenju sa konvencionalnim reakcijama u čvrstoj fazi i zahteva samo tri koraka. Druga prednost ove metode je ta što su komponente rastvora izmešane na molekulskom nivou.

Ju i Kang [134] su dobili mešani prah LiFePO_4 i ugljenika, sa različitim sadržajem, sprej pirolizom koloidnog rastvora. Nanočestice carbon-black su dispergovane u prekursorskom rastvoru. Sadržaj ugljenika je menjan od 0 % do 30 % u dobijenom prahu. Korišćen je ultrazvučni generator od 1,7 MHz za formiranje kapljica koje su nošene u struji azota protokom 20 lmin^{-1} u kvarcni cevni reaktor temperature 800 °C. Dobijeni prahovi su zatim tretirani u redukcionoj atmosferi na temperaturama od 700 °C do 800 °C. Pokazali su da prevelika količina ugljenika smanjuje kapacitet pražnjenja zbog smanjenja aktivnog materijala u zapremini katode. Takođe su pokazali da su prilikom cikliranja bolje karakteristike LiFePO_4/C praha dobijenog iz koloidnog nego iz vodenog rastvora.

Emulziona metoda

Emulziona metoda (emulsion-drying) je jednostavan proces koji se lako kontroliše. Cho (Cho) i drugi [135] su uspešno sintetisali prah ortorombičnog LiFePO_4 kalcinacijom osušene emulzije prekursora koji se sastojao od LiNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Osušena emulzija prekursora je kalcinisana u struji argona na različitim temperaturama. Povećavajući temperaturu kalcinacije dolazi do porasta kristala i većih čestica. Veličina čestica praha kalcinisanog na 650 °C je bila manja od 400 nm, dok je u prahu kalcinisanom na 850 °C iznosila između 1 i 3 μm . Optimalna temperatura kalcinacije za elektrohemijski kapacitet je 750 °C. Rezultati pokazuju da

postoji kompromis između kristalnosti i veličine zrna LiFePO_4 za maksimalne elektrohemijske performanse.

Sinteza u polju ultrazvuka

U laboratoriji ITN SANU sintetisan je kompozit LiFePO_4/C kombinacijom ultrazvučne precipitacije i kalcinacije. Prednost ovakvog načina sinteze je formiranje nanočestica čistog LiFePO_4 koje su obložene tankim slojem ugljenika relativno jednostavnim postupkom. Metod je pogodan za dopiranje jonima metala veće valence koji bi doprineli elektronskoj provodnosti materijala [136].

II CILJ RADA

U okviru ovog magistarskog rada proučavali smo hidrotermalnu sintezu kalcijum-hidroksiapatita i hidroksiapatita koji je supstituisan kobaltom, i sintezu LiFePO_4 olivina perspektivnog katodnog materijala za litijum jonske baterije. Za hidroksiapatit smo se odlučili jer nije ispitivana kinetika formiranja i kristalizacije HAp pri kratkom neizotermnom hidrotermalnom tretmanu. Ispitano je ugrađivanje i efikasnost supstitucije jona kobalta u kristalnu rešetku apatita, kao i uticaj jona magnetnog elementa na strukturne, morfološke i magnetne osobine materijala. Ovaj sistem je izabran jer postoji vrlo malo podataka o njemu u literaturi, a supstitucija jonima kobalta nije rađena hidrotermalnim postupkom. LiFePO_4 je veoma aktuelan materijal i unapređenje sintetskog postupka bi bilo veoma značajno sa stanovišta produktivnosti i isplativosti procesa.

Hidroksiapatit (HAp) je veoma značajan materijal koji ima primenu u medicini zbog svoje biokompatibilnosti sa koštanim tkivom čiji je neorganski konstituent, a pored toga ima primenu u industriji kao adsorbens u prečišćavanju otpadnih voda i u procesima heterogene katalize organskih reakcija. Kontrolisanjem veličine, sastava i morfologije prahova poboljšavaju se njegova svojstva kod specifičnih primena. Takođe se stvara mogućnost novih primena na ovaj način modifikovanog materijala.

Nanočestice HAp pored primene u medicini za formiranje sinterovanih blokova za rekonstrukciju i lečenje koštanog tkiva, imaju potencijalnu primenu u dijagnostici i terapiji ukoliko materijal ima određene magnetne osobine koje se mogu postići delimičnom supstitucijom jona kalcijuma u rešetki apatita magnetnim jonima. Ovakve čestice imaju prednost nad drugim već postojećim sistemima zbog manje citotoksičnosti. Potencijalna primena ovih čestica je kao kontrast u skeniranju na MR uređaju, zatim u hipertermijskom lečenju tumora, kontrolisanoj dostavi lekova, magnetnom odvajanju ćelija i drugim. HAp supstituisan različitim jonima pored potencijalnih primena ima primenu u industriji, kao katalizator za različite reakcije. Kobaltom supstituisani HAp ima primenu u reakcijama oksidativne dehidrogenacije alkohola i epoksidacije stirena.

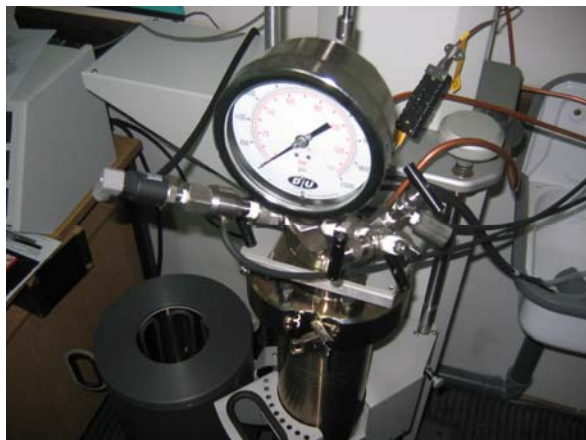
LiFePO_4 pored toga što je nov materijal, koji se već industrijski proizvodi i koristi kao katodni materijal za baterije, i dalje je zanimljiv sa aspekta smanjenja troškova procesa što daje prednost hidrotermalnoj tehnologiji u odnosu na ostale sintetske procedure. Hidrotermalno procesiranje pruža mogućnost dobijanja kristalnog praha sa uniformnom raspodelom veličina čestica submikronskih i nano dimenzija željene morfologije, dopiranja i oblaganja čestica ugljenikom u jednom koraku sa malim utroškom energije tako da su istraživanja u oblasti hidrotermalnog procesiranja veoma aktuelna.

Cilj ovog rada je:

- ❖ uspostavljanje metode za sintezu hidroksiapatita i ispitivanje uticaja procesnih parametara na kristalnu strukturu i morfologiju sintetisanih prahova;
- ❖ određivanje optimalnih parametara sinteze za dobijanje materijala željenih strukturnih i morfoloških karakteristika;
- ❖ ispitivanje mogućnosti metode za dobijanje hidroksiapatita sa magnetnim uređenjem supstitucijom jona kalcijuma jonima magnetnog elementa u rešetki hidroksiapatita;
- ❖ ispitivanje sastava, morfologije i magnetnih osobina sintetisanih prahova HAp i HAp-a supstituisanog kobaltom;
- ❖ određivanje granice rastvorljivosti jona kobalta u rešetki HAp-a u uslovima sinteze;
- ❖ uspostavljanje postupaka za sintezu LiFePO_4 ;
- ❖ ispitivanje uticaja koncentracije, pH i aditiva na fazni sastav i morfologiju materijala;
- ❖ ispitivanje elektrohemijskih karakteristika LiFePO_4 .

III EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Hidrotermalno procesiranje



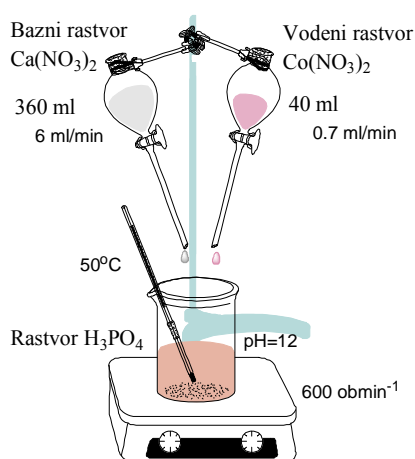
Slika 3.1. Parr-ov hidrotermalni reaktor sa spregnutim magnetnim mešanjem i rashladnim kalemom unutar posude, model iz serije 4543.

Hidrotermalni metod je korišćen za sintezu finih kristalnih prahova kalcijum hidroksiapatita (HAp), kalcijum hidroksiapatita supstituisanog kobaltom (CoHAp) i litijum – gvožđe – fosfata (LiFePO_4). Materijali su sintetisani u Parr-ovom hidrotermalnom reaktoru sa mešanjem, slika 3.1. Cilindar i glava reaktora su izrađeni od nerđajućeg čelika. Reaktor ima mogućnost upumpavanja željenog gasa, kao i uzorkovanja materijala u toku procesa. Zagrevanje se postiže pomoću spoljnih grejača. Unutar reaktora je kalem za rashladnu vodu i impelerska mešalica, koju preko stalnih Nd-Fe-B magneta pokreće spregnut DC motor. U toku rada je neophodno hlađenje ovih magneta radi njihove duže stabilnosti. Zaptivanje suda je pomoću teflonskog o-ringa. Glava i cilindar reaktora se spajaju obručem od čelika koji se sastoji iz dva dela, a zatvaranje je ostvareno sa šest vijaka. Ovako zatvoren sud može da bezbedno radi pod pritiskom od 20 000 psi (oko 137 bar) i na temperaturi od 350 °C. Pored elektronske blokade zagrevanja, zaštita od pucanja suda je obezbeđena diskom koji je kalibrisan da prsne na pritiscima većim od 20 000 psi. Regulacija temperature je ostvarena pomoću CAL 9500 temperaturskog kontrolera preko grejača i magnetnog ventila (pušta ili zatvara vodu). Kontroler je preko serijskog porta vezan na PC, i ima mogućnost programiranja softverom CALGrafix. Termoparovi mere temperaturu u sudu i na spoljnom zidu suda, tako da je moguća različita dinamika kontrole temperature u zavisnosti od mesta merenja temeprature. Pored ova dva termopara, od kojih jedan očitava temperaturu za kontroler, a drugi je vezan za sistem blokade grejanja, postoji još optički tahometar i merač pritiska koji je takođe vezan za blokadu grejanja. Vrednosti temperature, pritiska i broja obrtaja se očitavaju na dodatim displejima. Vrednosti maksimalnog pritiska i temperature se mogu podešavati na željene vrednosti i one su nezavisne od vrednosti maksimalne temperature koja se podešava na kontroleru.

Sinteze su rađene u opsegu temperatura i pritisaka koji su u podkritičnom regionu za sva tri sistema. Kod procesiranja sistema sa hidroksiapatnim fazama početna reakciona smeša je bio sveže pripremljen precipitat u vodenom rastvoru amonijaka, gde je pripremljena suspenzija dalje tretirana hidrotermalno. Kod sinteze LiFePO_4 reaktanti su rastvoreni u vodi uz dodatak

redukcionog sredstva, tako da je pre samog hidrotermalnog tretmana reakciona smeša pravi rastvor ili talog u zavisnosti od pH vrednosti. Ispitan je uticaj procesnih parametara na hemijski i fazni sastav, kristalnu strukturu, prinos i veličinu čestica dobijenih prahova.

3.1.1 Sinteza nanočestica čistog i hidroksiapatita supstituisanog kobaltom



Slika 3.2. Dobijanje precipitata hidroksiapatita iz koncentrovanih rastvora.

Nanokristali hidroksiapatita dobijeni su hidrotermalnim tretmanom precipitata amorfnog kalcijum-fosfata. Precipitat je pripremljen ukapavanjem 400 ml baznog vodenog rastvora kalcijum-nitrata 0.56 mol dm^{-3} u bazni vodeni rastvor fosforne kiseline zapremine 535 ml koncentracije 0.26 mol dm^{-3} . pH vrednost oba rastvora je podešavana dodavanjem 25% amonijačnog vodenog rastvora. Ukapavanje je počelo kada je temperatura fosfatnog rastvora dostigla $50 \text{ }^\circ\text{C}$ brzinom od oko 6.7 ml/min uz

konstantno mešanje od 600 obrtaja u minuti.

Kobaltom supstituisan kalcijum-hidroksiapatit (CoHAp) sintetisan je na sličan način, simultanim ukapavanjem na isti način pripremljenog baznog rastvora kalcijum-nitrata i vodenog rastvora kobalt-nitrata, što je prikazano na slici 3.2. Odnos jona metala i fosfata je podešen na 1,62 u početnim rastvorima da bi bila zadovoljena stehiometrija u sintetisanom apatitu, a udeo kobalta u odnosu na kalcijum je variran od 0, 5, 10, 15, do 20 molskih procenata takođe u početnim rastvorima.

Ovako pripremljeni precipitati su tretirani hidrotermalno na dva načina. Prvi deo eksperimenta je rađen u cilju ispitivanja kinetike kristalizacije precipitata i određivanja optimalnih parametara postupka. Precipitat HAp je neizotermno tretiran u *Parr*-ovom autoklavu do $250 \text{ }^\circ\text{C}$ sa konstantnom brzinom grejanja od $2 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ i brzinom mešanja od 400 obrtaja u minuti. Tokom zagrevanja uzimani su uzorci na različitim temperaturama, 100, 150, 200 i $250 \text{ }^\circ\text{C}$ neposredno iz autoklava. Tabela 3.1 prikazuje pritiske u autoklavu na datim temperaturama.

Tabela 3.1. Pritisci na temperaturama uzorkovanja prilikom neizotermne kristalizacije apatita

Naziv uzorka	T, $^\circ\text{C}$	p, MPa
S1	100	0.16
S2	150	0.69
S3	200	2.10
S4	250	4.91

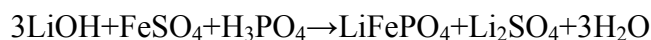
U drugom delu oglada precipitati/suspencije sa različitim sadržajem kobalta su zagrejani do 200 °C a zatim su tretirani 8 h na toj temperaturi. Nakon tretmana materijal je ispran destilovanom vodom do pH vrednosti oko 6 i centrifugiran. Dobijena pasta je osušena, sprášena u staklenim sudovima i sušena još 24 h na 90 °C na vazduhu. Prahovi su ljubičaste boje što je prikazano na 3.3. Dalja ispitivanja su rađena na ovim prahovima. U tabeli 3.2 je dat pregled urađenih oglada sa početnim sastavom i parametrima procesa. Uzorak HAp S3 je izabran za poređenje, pored toga što nema drugih faza osim apatita, zato što je dobro iskristalisao.

Tabela 3.2. Pregled urađenih oglada sinteze HAp i CoHAp

Uzorak	n_{Ca+Co} , mol	x_{Ca} , mol. %	x_{Co} , mol. %	R_f	t, h	T, °C	P, MPa
S	0.224	1.00	0.00	0.5	2 h	50-250 °C	Tab. 3.1
CS5	0.224	0.95	0.05	0.5	8	200	1.82
CS10	0.224	0.90	0.10	0.5	8	200	1.82
CS15	0.224	0.85	0.15	0.5	8	200	1.92
CS20	0.224	0.80	0.20	0.5	8	200	1.97

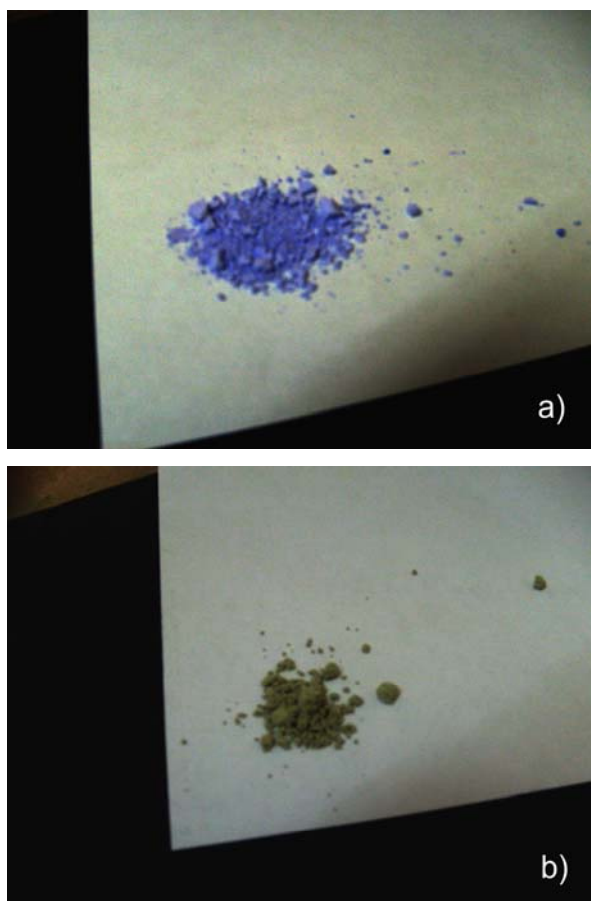
3.1.2 Sinteza nanostrukturnog LiFePO₄

Nanostrukturni prah LiFePO₄ dobijen je hidrotermalnom sintezom iz vodenog rastvora ili iz precipitata. Reaktanti korišćeni u sintezi su gvožđe(II)-sulfat, fosforna kiselina i litijum-hidroksid. U cilju smanjenja sadržaja kiseonika u destilovanoj vodi koja je korišćena u eksperimentima kao rastvarač, vršeno je njeno otkuvavanje na 90 °C, zatim je intenzivno prođuvavana čistim argonom tokom hlađenja kao i neposredno pre korišćenja u eksperimentima. Takođe tokom pripremanja prekursora sve je rađeno u struji argona, da bi se smanjila oksidacija Fe²⁺ jona. Stehiometrijski odnos Li:Fe:P je bio 3:1:1 što proizilazi iz pređpostavke da se tokom sinteze odvija reakcija data sledećom zbirnom jednačinom:



U prvom koraku 85% fosforna kiselina je razblažena sa oko 0.5 l vode, a zatim je rastvorena adekvatna količina hidratisanog gvožđe(II)-sulfata. U ovom koraku, u različitim eksperimentima rastvoreni su reducenti limunska, askorbinska kiselina ili glukoza. Odgovarajuća količina reducenta je dodavana radi sprečavanja oksidacije jona Fe²⁺ tokom reakcije i kao mogući izvor ugljenika koji bi poboljšao električnu provodljivost materijala. U nekim eksperimentima je takođe u ovom koraku dodavana određena količina amonijum-hidroksida kao kompleksirajućeg agensa koji bi mogao da stabilizuje Fe²⁺ jon.

U drugom koraku je ovom rastvoru dodavano oko 0.7 l rastvora litijum-hidroksida uz mešanje. Nakon dodavanja vode do 1.5 l izmerena je pH vrednost rastvora, koja je dodatno podešavana dodavanjem amonijum-hidroksida.



Slika 3.3. Prahovi a) hidroksiapatit sa oko 13 % jona kobalta u rešetki i b) LiFePO_4 .

desetina grama u koncentrovanim. Boja precipitata je sivozelena, tamnija ili svetlija u zavisnosti od dodatog reducenta, slika 3.3.

Tabela 3.3. Pregled urađenih eksperimenata sinteze LiFePO_4 sa početnim koncentracijama na 180°C 20h.

Naziv	$m_{\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}}$, g	$m_{\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}}$, g	$V_{85\%\text{H}_3\text{PO}_4}$, ml	Reducent	$m_{\text{reducenta}}$	NH_4OH 25%, ml	$\text{pH}_{\text{početno}}$
HT1	4.196	9.267	2.26	Limunska	4.536	ne	5
HT2	4.196	9.267	2.26	Limunska	4.536	2	7
HT3	4.196	9.267	2.26	Limunska	6.422	6	8
HT4	4.196	9.267	2.26	Limunska	4.536	9	9-10
HT5	8.392	18.534	4.52	Limunska	9.072	ne	4
HT6*	14.938	32.991	8.05	Glukoza	2.000	ne	7-8
HT7**	3.497	9.267	2.26	Askorbinska	5.865	ne	7
HT8**	6.993	18.534	4.52	Askorbinska	11.730	ne	6

* Temperatura reakcije 200°C vreme 20 h

** Temperatura reakcije 180°C , vreme 24 h, odnos $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=2.5:1:1$

Precipitati su posle hidrotermalnog eksperimenta isprani vodom na filter hartiji do neutralne vrednosti pH i osušeni u vakuumu na 60°C . Ovako pripremljeni olivini su dalje

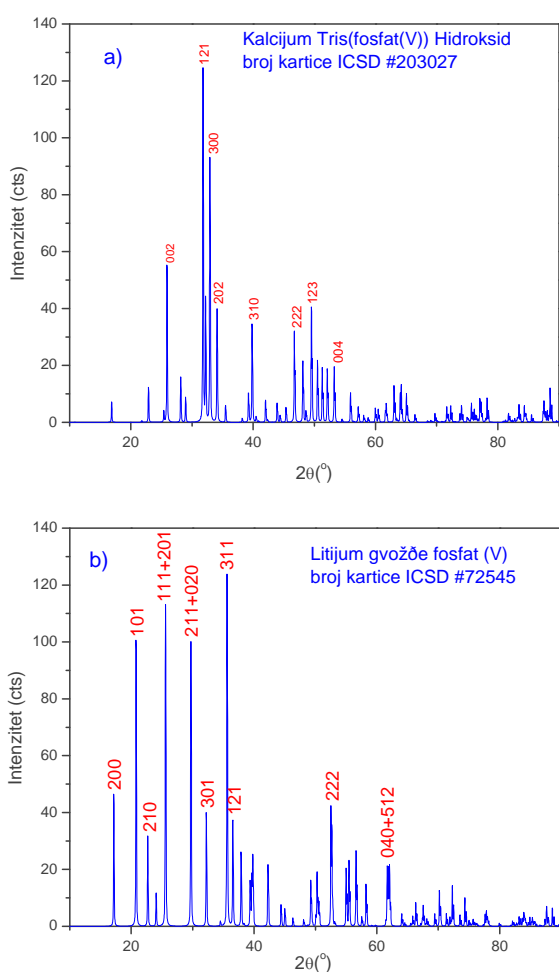
Ovako pripremljeni reaktanti preneti su odmah u sud reaktora, koji je zatvoren i nekoliko puta ispran argonom. Nakon toga povišen je pritisak argona u sudu na 3 bara i smeša zagrejana do željene temperature. Brzina zagrevanja je u svim eksperimentima bila ista oko 3°C u minuti a sam tretman na temperaturi od 180°C je trajao 20 h. Tokom zagrevanja i tretmana mešanje je bilo konstantno 250 obrtaja u minuti. Pritisak u sistemu je varirao u zavisnosti od vrste i količine dodatih reducenta i amonijum-hidroksida u intervalu od 1.5 do 1.7 MPa. Reaktor je hlađen prirodno na vazduhu bez skidanja grejne obloge do temperature od 90°C , a zatim je rashladnom vodom naglo ohlađen do sobne temperature. Količina dobijenog precipitata je varirala od nekoliko grama u razblaženim rastvorima do par

karakterisani. U tabeli 3.3 dat je pregled eksperimenata. U eksperimentima sa askorbinskom kiselinom kao reducentom HT7 i HT8 nakon reakcije u proizvodima nije bilo uopšte olivina.

Fazni sastav i kristalna struktura ispitani su metodama difrakcije rendgenskih zraka na prahu, Ramanskom spektroskopijom i elektronskom difrakcijom, hemijski sastav je utvrđen atomskom emisionom spektroskopijom, raspodela veličina čestica je određena metodom difrakcije laserske svetlosti, a morfologija skanirajućom i transmisionom elektronskom mikroskopijom. Magnetne osobine Co/CaHAp ispitane su metodom kvantne interferometrije.

3.2 Metode karakterizacije

3.2.1 Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRD)



Slika 3.4. Standardne kartice iz baze ICSD a) za hidroksiapatit i b) litijum gvožđe fosfat.

Ubrzo nakon Rendgenovog otkrića X zraka 1895. godine, dolazi do intenzivnog razvoja novih analitičkih tehnika zasnovanih na interakciji materije i rendgenskog zračenja, od kojih se najčešće koriste radiografija, kristalografija i fluorescentna spektrometrija. Razvoj kristalografije počinje otkrićem da se kristali ponašaju kao trodimenzionalna rešetka na kojoj dolazi do difrakcije X zraka usled sličnih dimenzija talasne dužine zračenja i rastojanja između kristalnih ravni u rešetki. Zbog ovog otkrića 1912. godine je nemački fizičar Maks von Laue 1914. dobio Nobelovu nagradu iz fizike. Iako je fenomen difrakcije kompleksan, u osnovi do difrakcije dolazi usled konstruktivne interferencije monohromatskog rendgenskog zračenja reflektovanog sa kristalnih ravni uzorka, koja daje difraktovano zračenje kada je zadovoljen uslov određen Bragovim (William Lawrence

Bragg) zakonom $n\lambda = 2d \sin\theta$. Zakon daje vezu između talasne dužine upadnog zračenja, ugla na kome se javlja difrakcija i međuravanskog rastojanja. Detektovanjem difraktovanog zračenja u određenom opsegu ugla 2θ sa određenim korakom i ekspozicijom dobijaju se sve moguće refleksije zračenja sa kristalne rešetke usled stohastičke orijentacije kristalita u uzorku praha.

Svako kristalno jedinjenje ima karakteristične položaje refleksija na osnovu kojih može da se identifikuje iz podataka dobijenih merenjem. Standardni podaci o strukturi kristalnih jedinjenja, metala i legura se nalaze u bazama podataka kao što su baze ICDD (International Centre for Diffraction Data) gde se nalaze PDF (powder diffraction file), zatim baza ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) koju je izdala u kooperaciji NIST (The National Institute of Standards and Technology) i FIZ (Fachinformationszentrum Karlsruhe) i druge baze. Slika 3.4 prikazuje standardne rendgenograme na osnovu kojih su identifikovana sintetisana jedinjenja.

Metoda difrakcije na prahu se koristi za:

- ❖ identifikaciju monofaznih kristalnih jedinjenja, kao i više-faznih smeša jednog ili više kristalnih jedinjenja, identifikacija keramičkih ili drugih materijala;
- ❖ određivanje kristalne strukture identifikovanih materijala;
- ❖ određivanje stepena kristalnosti u delimično amorfnim materijalima;
- ❖ kristalografsku analizu strukture i proračun parametara jedinične ćelije;
- ❖ kvantitativno određivanje prisutnih faza na osnovu odnosa intenziteta pikova;
- ❖ određivanje veličine kristalita na osnovu širenja pikova;
- ❖ određivanje oblika kristalita proučavanjem simetrije pikova;
- ❖ analiza faznih transformacija i proračun termičkog širenja u kristalnoj strukturi korišćenjem temperaturnih komora za *in situ* analizu.

Prednosti metode su pouzdana i brza identifikacija materijala, u većini slučajeva pouzdana identifikacija, jednostavna priprema uzorka, dostupnost uređaja i relativno neposredna interpretacija podataka. Ograničenja metode su takva da je za najpouzdaniju identifikaciju prisutnih faza potrebno da je uzorak ili homogen ili jednofazan, zatim potreban je pristup



Slika 3.5. Philips PW 1050 difraktometar

kristalografskim bazama podataka sa referentnim standardnim fajlovima za neorganska jedinjenja (d, hkls,...), potrebne su količine materijala za analizu reda veličine desetine grama, za smeše materijala granica detekcije je oko 2% uzorka, određivanje parametara jedinične ćelije i indeksiranje refleksija kod neizomerijskih kristalnih sistema je komplikovanije, zatim može doći do preklapanja pikova koje se uvećava kod refleksija na većim uglovima zbog širenja pikova.

Na sintetisanim uzorcima urađena su difrakciona merenja na sobnoj temperaturi difraktometrom «Philips PW 1050», slika 3.5. Korišćeno je Cu-K $\alpha_{1,2}$ zračenje ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$), gde je Cu-K β zračenje apsorbovano Ni filterom. Uzorci hidroksiapatita su snimani u opsegu 2θ od $8-110^\circ$ sa korakom 0.02° sa vremenom zadržavanja od 12 s po koraku. Uzorci litijum-gvoždofosfata su snimani u opsegu od $10-60^\circ$ sa korakom od 0.05° sa vremenom zadržavanja 2 s po koraku.

3.2.2 Ramanska spektroskopija

Indijski fizičari Raman (C. V. Raman) i Krišnan (K. S. Krishnan) su 1928. godine eksperimentalno potvrdili efekat neelastičnog rasejanja svetlosti u tečnostima, a nezavisno od njih Landsberg i Mandelstam u kristalima [137]. Od tada polako počinje razvoj spektroskopske metode koja se vremenom pokazala kao veoma korisna u rešavanju problema koji su kako od fundamentalnog tako i od tehnološkog interesa. Zasluge za razvoj teorije Ramanske spektroskopije velikim delom pripadaju češkom fizičaru Georgu Placeku [138]. Nagla ekspanzija primene metode počela je šezdesetih godina prošlog veka otkrivanjem lasera, zatim visokopropusnih monohromatora i osetljivih detektora koji su omogućili razvijanje osetljivih uređaja. Metoda se koristi za određivanje hemijskog i faznog sastava materijala, naprezanja u vezama, analizu strukture, veličine kristalnih zrna, zatim homogenosti uzoraka koji mogu biti čvrsti, tečni ili gasoviti.

Ramanska spektroskopija je spektroskopska tehnika bazirana na neelastičnom rasejanju monohromatske svetlosti, uobičajeno laserske. Neelastično rasejanje znači da se frekvencija jednog dela fotona ulazne monohromatske svetlosti menja u interakciji sa materijom. Uzorak propušta deo svetlosti, deo reflektuje i jedan deo svetlosti absorbuje a zatim je reemituje. Frekvencija dela reemitovane svetlosti (difuzno rasute) je pomerena u levo ili u desno u poređenju sa početnom frekvencijom monohromatske svetlosti, ova pojava se naziva Ramanov efekat ili Ramanovo rasejanje. Pomeranje frekvencija daje informacije o vibracionim, rotacionim i drugim prelazima malih energija u molekulima. Deo fotona difuzno rasute svetlosti koji ima različitu frekvenciju od frekvencije upadne svetlosti je reda veličine milionitog dela i manje, stoga je za razvoj metode bila potrebna konstrukcija uređaja koji imaju veliki fluks fotona ulazne monohromatske svetlosti, pulsni laseri, kao i osetljive detektore za spektralnu analizu rasute svetlosti [139].

Ramanski efekat se javlja usled deformacije molekularnog električnog polja koje je određeno molekulskom polarizabilnosti α . Interakcijom elektromagnetnog talasa sa molekulom indukuje se električni dipolni moment $P=\alpha E$ koji deformiše molekul. Usled periodične deformacije molekula oni počinju da vibriraju karakterističnom frekvencijom ν_m .

Ramanska spektroskopija se kao analitička tehnika često koristi u biomedicinskim istraživanjima s obzirom da: (a) zahteva minimalnu pripremu tkiva, metoda je nedestruktivna, dovoljne su veoma male količine materijala (mikrogrami ili nanogrami), (b) moguće je dobiti informacije na molekulskom (ultrastrukturnom) nivou, čime je omogućeno istraživanje funkcionalnih grupa, tipova veza i molekulskih konformacija [140], (c) i konačno, Ramanska spektroskopija je mnogo osjetljivija na male količine sekundarne faze(a) i/ili nečistoća nego XRD.

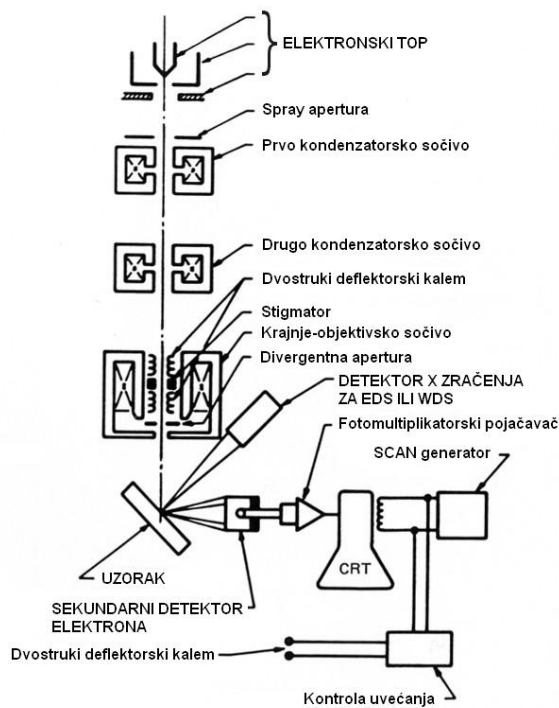
Ramanski spektri su snimljeni, u «backscattering geometriji», upotrebom μ -Raman sistema sa Jobin Yvon T64000 trostrukim monohromatorom, opremljenim sa CCD (charge-coupled-device) detektorom. Kao izvor za pobuđivanje korišćen je Ar laser na 514.5 nm. Sva merenja su vršena pri snazi lasera od 80 mW. Ramanski spektri su snimljeni u intervalu frekvencija 100-1500 cm^{-1} , sa rezolucijom od 4 cm^{-1} .

3.2.3 Skanirajuća elektronska mikroskopija

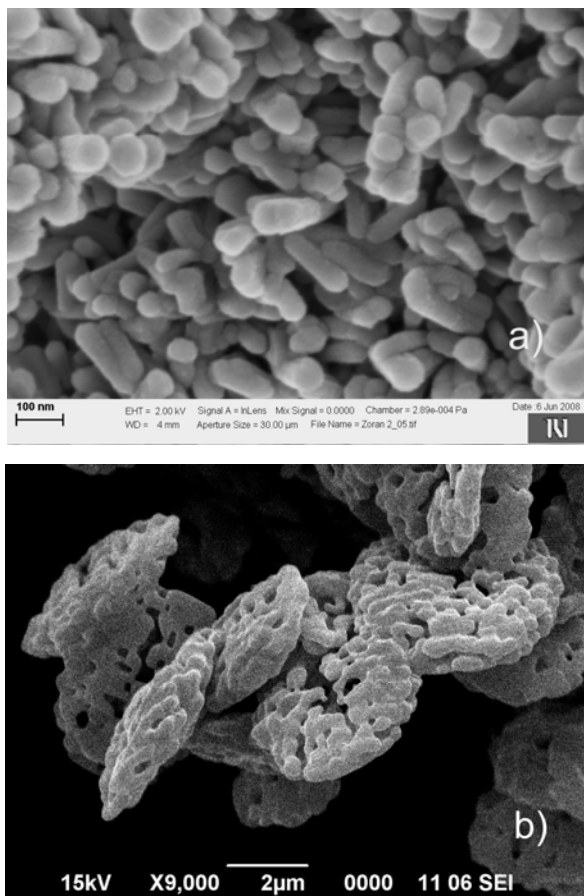
Prvi snimak skanirajućim elektronskim mikroskopom, uzorak silikonskog čelika je dobio 1935. godine Maks Knol (Max Knoll) [141] koji je jedan od pronalazača TEM mikroskopa. Za dalji razvoj tehnike zaslužan je Manfred fon Arden (Manfred von Ardenne) [142] koji nije uspeo da konstruiše praktični uređaj. Prvi komercijalni SEM uređaji su se pojavili tek sredinom šezdesetih godina prošlog veka, u firmi Cambridge Instrument Company pod imenom “Stereoscan”. Prvi instrument je bio isporučen firmi “DuPont”.

Skenirajući elektronski mikroskop koristi fokusirani elektronski snop visokoenergetskih elektrona da bi se generisli različiti signali sa površine čvrstog uzorka. Signali koji se dobijaju u interakciji elektrona sa uzorkom pružaju informacije o morfologiji, teksturi uzorka i hemijskom sastavu. U većini primena, podaci se beleže sa odabranih površina uzoraka, a dvodimenzionalnom slikom se prikazuju promene svojstava uzorka po površini. Površine širine od 1 cm do 5 μm se mogu snimiti u skanirajućem modu konvencionalnim SEM tehnikama (uvećanja od 20x do oko 30 000x i rezolucijom od 50 do 100 nm). SEM-om je moguće uraditi analize u izabranoj tački na uzorku, ovaj pristup je posebno koristan za kvalitativno ili semikvantitativno određivanje hemijskog sastava EDS metodom, kristalnu strukturu i orijentaciju EBSD metodom.

Ubrzani elektroni u SEM imaju veliku energiju koja u interakciji elektrona i uzorka daje informacije o uzorku. Sa uzorka se mogu detektovati reflektovani upadni elektroni, zatim sekundarni elektroni kojima se dobija SEM slika, rasejani i Ožeovi elektroni, karakteristično rendgensko zračenje, kontinualno rendgensko zračenje, zatim vidljivo zračenje i toplota. Sekundarni elektroni i rasejani elektroni se koriste za dobijanje slike uzorka. Sekundarni



Slika 3.6. Šematski prikaz SEM.



Slika 3.7. a) FE SEM fotografija kalcijum-hidroksiapatita koji je dobijen hidrotermalnim tretmanom precipitata na 250 °C, b) SEM fotografija čestica praha olivina nakon termičkog tretmana materijala dobijenog hidrotermalnom sintezom.

elektroni, koji su malih energija (0-30 eV) se koriste za prikazivanje morfologije i topografije uzorka jer dolaze iz najviše 5 nm dubine uzorka.. Rasejani elektroni daju kontrast između faza u višefaznim uzorcima, a ukoliko uređaj ima odgovarajući detektor može se dobiti i difrakciona slika ovih elektrona. Reflektovani elektroni mogu da potiču iz dubine 1 do 2 μm tako da slika dobijena od njih predstavlja dubinu uzorka. Karakteristično rendgensko zračenje se koristi za dobijanje slike zastupljenosti i raspodele elemenata po površini uzorka. SEM analiza se smatra nedestruktivnom metodom, jer prilikom emitovanja rendgenskog zračenja ne dolazi do gubljenja mase uzorka tako da je moguće ponoviti analizu istog materijala više puta. Osnovni delovi SEM-a su prikazani na slici 3.6. SEM se obično koristi da bi se rutinski snimile slike objekata i analizu hemijskog sastava EDS. Takođe se može precizno izmeriti veličina objekata veličine do 50 nm. Prednosti SEM instrumentacije su lako rukovanje, kratko vreme pripremanja uzorka i akvizicije podataka. Iako praktična SEM analiza pruža samo mali deo informacija o karakteristikama samog materijala [139].

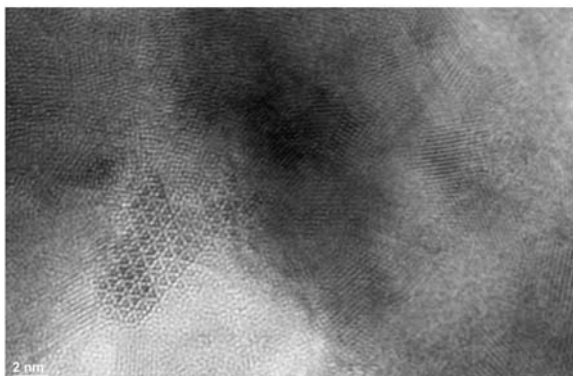
Da bi se uzorci ispitivali SEM moraju biti stabilni u vakuumu reda veličine 10^{-5} do 10^{-6} torr-a. Postoje i SEM uređaji koji rade na uslovima okoline i niskim vakuumima tako da se uzorci koji sadrže isparljive komponente mogu ispitati ovakvim specijalizovanim uređajima. EDS detektori ne mogu detektovati lake elemente kao što su vodonik, helijum i

litijum, a većina uređaja ne detektuje elemente sa rednim brojem manjim od 11. Takođe većina solid-state detektora iako su veoma brzi imaju malu energetska rezoluciju i osetljivost na elemente koji su prisutni u manjoj količini. Da bi se uzorci sa malom električnom provodljivošću ispitali na konvencionalnim SEM uređajima u visoko rezolucionom modu, moraju da se napare elektroprovodljivim materijalom obično ugljenikom, zlatom, nekim drugim metalom ili legurom. Kod uređaja koji rade pod niskim vakuumom naparavanje uzoraka nije potrebno.

Uzorci sintetisani u okviru ovog magistarskog rada analizirani su na tri uređaja: visoko-rezolucionom FE SEM SUPRA 35VP (Carl Zeiss), JEOL JSM 6390 LV i JEOL JSM 5800. Zbog male provodnosti, uzorci snimani na druga dva uređaja naparavani su zlatom. Na slici 3.7 prikazane su fotografije nekih uzoraka snimljenih na ovim uređajima. Značajno je primetiti da je napon ubrzanja elektrona na FE SEM uređaju samo 2 kV za uvećanje oko 100k. Kod ovih uređaja nije neophodno naparavanje neprovodnih uzoraka ukoliko su uvećanja manja. Takođe naponi ubrzanja se mogu smanjiti tako da se oštećenja uzorka mogu smanjiti, što omogućava snimanje na primer polimera, ćelija i drugih osetljivih objekata.

3.2.4 Transmisiona elektronska mikroskopija i elektronska difrakcija

Ranih tridesetih godina prošlog veka optički (svetlosni) mikroskopi su dostigli granicu uvećanja, tako da je postojao interes da se vide finiji detalji uvećanjem preko 10^4 x. Ernst Ruska i Maks Knoll su 1931. godine [143] razvili prvi transmisioni elektronski mikroskop konstrukcije koja je bila analogna postojećim optičkim mikroskopima. Mogućnost dobijanja uvećanih slika objekta zasniva se na fenomenu difrakcije visokoenergetskih elektrona.



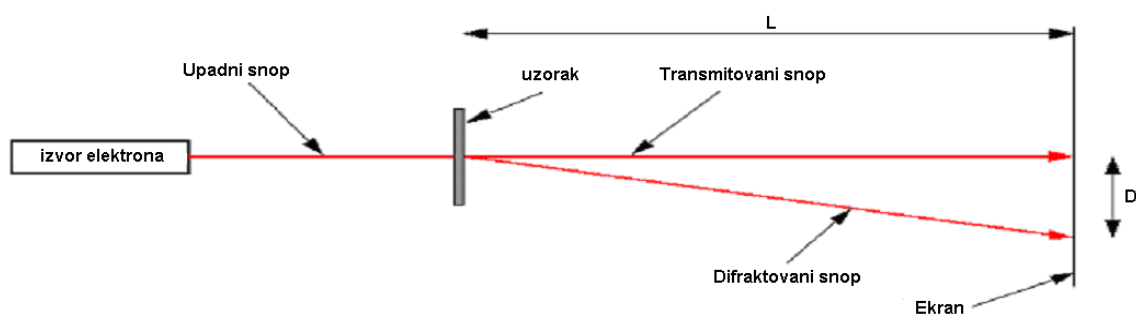
Slika 3.8. Fotografija teksture nanočestice HAp supstituisanog sa 13 % Co načinjena visoko rezolucionim TEM. Sa fotografije se jasno vidi kristalna struktura heksagonalne simetrije.

Metoda TEM koristi se za posmatranje topografije čvrstih neisparljivih uzoraka sa rezolucijom reda veličine atomskih prečnika, slika 3.8, i za ispitivanje kristalne strukture materijala analizom difrakcionih slika koje se dobijaju prolaskom elektrona kroz uzorak. Mogu se ispitivati i sastavi, hemijske veze, valence ukoliko je uređaj opremljen za ovakvu analizu.

Prednost metode su velika uvećanja koja kod najmodernijih uređaja dostižu atomsku rezoluciju, zatim komplementarna metodi XRD za određivanje kristalne strukture uzorka. Nedostatak je to što, za ispitivanje uzorak mora biti ne isparljiv i dovoljno tanak, transparentan za elektrone. Neki uzorci su sami po sebi dovoljno tanki, na primer filmovi koji se

dobijaju naparavanjem u vakuumu. Ako se ispituju masivni uzorci, mora se primeniti neka od tehnika za tanjenje uzorka, kao što je mehaničko, hemijsko ili elektrohemijsko nagrizanje, ili jonsko bombardovanje.

Čestice, elektroni i neutroni, koji se kreću određenom brzinom mogu imati de Brojjeve talasne dužine bliske talasnim dužima rendgenskog zračenja. Za elektrone ubrzane naponima reda veličine 10^3 V, zbog talasnih svojstava, važe fenomeni difrakcije na kristalnoj rešetki kao u slučaju X- zraka. Zbog toga se očekuje difrakcija elektrona na kristalnoj rešetki, kao u slučaju x-zraka. G.P.Tomson je 1928. godine izveo eksperiment [144], gde je propuštao uzan snop monoenergetskih elektrona (ubrzanih naponom 10-60 kV) kroz veoma tanke slojeve polikristalne supstance i na taj način dobio difrakcionu sliku elektrona sličnu kao u slučaju difrakcije x-zraka, slika 3.9. Ako se zna rastojanje između uzorka i ekrana-L, talasna dužina elektrona- λ i prečnik difrakcionih prstenova-D, mogu se računati međuravanska rastojanja-d pomoću formule $d = \frac{2L}{D} \lambda$.

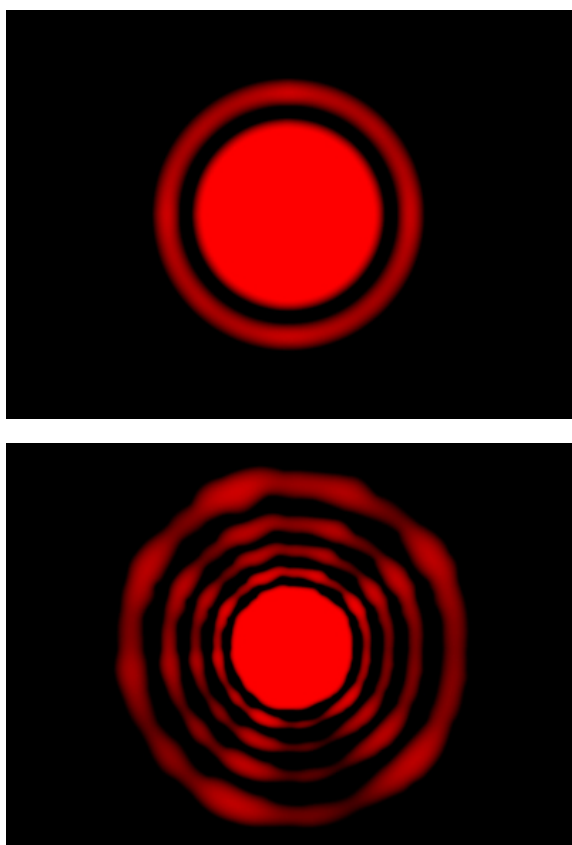


Slika 3.9. Elektronska difrakcija

Pomoću difrakcije elektrona, kao i pomoću difrakcije x-zraka, može se izvršiti identifikacija ispitivane supstance. Prednost elektronske difrakcije je biranje delova uzorka na kojima će se vršiti difrakcija, dok nam difrakcija x-zraka daje usrednjenu sliku celog uzorka.

Sintetisani uzorci hidroksiapatita snimani su na uređaju JEOL JEM-2010F visokorezolucionom TEM sa naponom ubrzanja od 200 kV, LaB₆ filamentom i maksimalnim uvećanjem od 1,5M. Elektronska difrakcija uzoraka je urađena na istom uređaju.

3.2.5 Određivanje raspodela veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti



Slika 3.10. Gore difrakciona slika dobijena sa veće čestice, dole difrakciona slika sa sitnije čestice

je čestica manja, kao što je prikazano na slici 3.10. Intenzitet rasejane svetlosti varira sa kvadratom poprečnog preseka čestica, odnosno od ugla rasejanja tako da se povećanjem ugla smanjuje intenzitet rasejane svetlosti. Prema tome, veće čestice rasipaju svetlost većeg intenziteta pod manjim uglom, a manje čestice obrnuto [149].

Tipičan uređaj čine laser, koji je izvor monohromatske svetlosti, niz detektora koji mere intenzitet rasejane svetlosti u velikom opsegu uglova i jedinicu koja omogućava da materijal koji se ispituje prolazi kroz laserski snop kao homogena struja čestica u stabilnoj disperziji. U osi sa izvorom crvene svetlosti su žični detektori koji su prstenastog oblika i služe za merenje intenziteta svetlosti rasejane pod malim uglom. Takođe u osi je i detektor koji meri slabljenje intenziteta svetlosti izvora, tj. zatamnjenje svetlosti. Ostali detektori su raspoređeni tako da mere intenzitete svetlosti rasejane svetlosti u prostoru pod većim uglovima. U savremenim uređajima moguće je izmeriti svetlost rasejanu pod uglom od 0.02° do iznad 140° . Tradicionalno za izračunavanje raspodela veličina čestica na osnovu difrakcionih slika se koriste dva modela Fraunhoferova aproksimacija i Miova teorija. U starijim uređajima se koristio prvi model koji je davao dobre rezultate samo za svetlost rasejanu pod manjim uglovima, odnosno za krupnije

Krajem XIX i početkom XX veka nezavisno fizičari Ludvig Lorenc (Ludvig Lorenz) [145, 146] Gustav Mi (Gustav Mie) [147] i Peter Debaj (Peter Debye) [148] bavili su se problemima rasejanja svetlosti na sferama i sfernim česticama. Mi je ustanovio postupak za rešavanje Maksvelovih (Maxwell) jednačina za slučaj rasejanja elektromagnetnih talasa na sfernim česticama, koje je validno za sve odnose prečnika čestice i talasne dužine elektromagnetnog talasa. Ovaj pristup je omogućio razvoj modernih tehnika za karakterizaciju čestica na bazi rasejanja svetlosti.

Prilikom prolaska čestica kroz fokusirani snop laserske svetlosti dolazi do rasejanja svetlosti pod uglom koji zavisi od veličine čestica, ugao rasejanja je veći ukoliko

čestice. Fraunhoferova aproksimacija za proračun ne uzima u obzir zavisnost efikasnosti rasejavanja svetlosti od veličine čestica. Miova teorija ili rešenje je rigoroznija metoda koja daje dobra rešenja i za krupnije čestice, za čestice sa velikim koeficijentom apsorpcije kao i za veoma fine čestice. Ova metoda daje vrednost intenziteta rasute svetlosti sa površine čestice na osnovu razlike indeksa prelamanja materijala i disperznog medijuma, ali isto i intenzitet sekundarno rasejane svetlosti, usled prelamanja prilikom prolaska kroz česticu, što je bitno za čestice manje od 50 mikrona. Miova teorija pretpostavlja da su čestice sfere, tako da dobijeni rezultati za prečnike čestica su u stvari prečnici ekvivalentnih sfera. Druga pretpostavka je da su suspenzije razblažene, da bi rasuta svetlost malog intenziteta mogla da dospe do detektora pre nego što je ponovo raseje na drugim česticama ili apsorbuje.



Slika 3.11. Mastersizer 2000

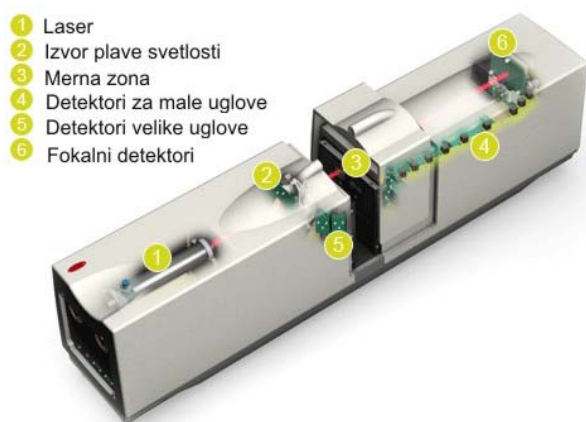
Danas uređaji za lasersku difrakciju ne mere samo veličinu čestica, već se njima izvode eksperimenti rasejanja svetlosti. Dodavanjem izvora plave svetlosti pored crvene povećana je osetljivost metode difrakcije za submikronske čestice, jer intenzitet rasejane svetlosti raste smanjenjem talasne dužine. Za vezu između rasejanja svetlosti i veličine čestica od najvećeg značaja je poznavanje optičkih osobina materijala koji se ispituje i sredine u kojoj su

čestice tog materijala suspendovane [150]. Prednosti metode su:

- ❖ širok opseg određivanja raspodela veličina čestica od 20 nm do 2 mm, što omogućava određivanje veličina dobro dispergovanih čestica i aglomerata;
- ❖ fleksibilnost merenja u smislu merenja sola, suvog praha, suspenzije ili emulzije i realno upoređivanje forme proizvoda;
- ❖ određivanje raspodela na bazi zapremine čestica, što znači da se određuje i masena raspodela, a bitno je za većinu procesa jer je neophodno znati gde je većina mase koncentrisana u odnosu na veličinu čestica;
- ❖ brza akvizicija podataka 0.4 ms;
- ❖ mogućnost brze akvizicije podataka dozvoljava da se usrednji na hiljade merenja tako da se merenja mogu ponoviti i uporediti;
- ❖ nove generacije uređaja ne zahtevaju kalibraciju, ali se mogu proveriti odgovarajućim standardima.

Merenja su urađena na uređaju pod komercijalnim imenom Mastersizer 2000 firme Malvern Instruments Co. Slika 3.11 prikazuje uređaj u našoj laboratoriji, koji je opremljen sa tri

disperzione jedinice. Uređaj se sastoji od optičkog sistema i disperzionih jedinica. Optički sistem (optical bench) je opremljen izvorom crvene svetlosti, HeNe laser talasne dužine 633 nm, i izvorom plave svetlosti, LE dioda, talasne dužine emitovane svetlosti od 455 nm i nizom detektora svetlosti koji omogućavaju kontinualnu detekciju od 0.01 do 130°, slika 3.12. Disperzione jedinice se sastoje od kasete sa optičkom ćelijom, koja se postavlja u mernu zonu na optičkom sistemu, a koja je povezana sa sistemom za dispergovanje. Sistem za dispergovanje kod jedinica koje koriste tečne disperzante sastoji se od rezervoara, mešalice koja je ujedno i pumpa, i creva kroz koje disperzija recirkuliše kroz ćeliju i rezervoar. Optička ćelija su dva paralelna stakla (window) između kojih struje čestice u disperziji. Prolaskom svetlosnog snopa kroz ćeliju dolazi do rasejanja svetlosti na česticama.



Slika 3.12. Optički sistem Mastersizer 2000

Hydro 2000S jedinica, slika 3.13 a), ima radnu zapreminu od 50 do 120 ml. Ima mešalicu, odnosno pumpu sa mogućnošću promene broja obrtaja, ultrazvučnu sondu sa mogućnošću kontrole snage. Kontrola jedinice je preko softvera i može biti manualna ili automatska. Ima mogućnost upotrebe različitih disperzanata, osim onih koji deluju korozivno na puteve kroz koje cirkuliše fluid (nerđajući čelik T316, Viton® fluoroelastomer, PTFE/Peek® i staklo).



Slika 3.13. Disperzione jedinice a) HydroS, b) HydroµP i c) Scirocco.

Hydro 2000µP (micro precision), slika 3.13 b), je disperziona jedinica za manje količine uzoraka, zapreminu od 18 ml. Mešanje i upumpavanje je ostvareno impelerskom mešalicom koja može da ostvari do 5000 RPM. Takođe jedinica ima ultrazvučni izvor. Pogodna je za merenja raspodela veličina čestica uzoraka koji su skupi, toksični ili ih ima u maloj količini. Punjenje i pražnjenje jedinice je ručno. Disperzija se nakon merenja ispušta u čašu tako da je moguće otparavanjem rastvarača dobiti uzorak. Kontrola merenja je manualna ili automatska preko

softvera. Takođe je moguće koristiti različite tečnosti u funkciji disperzanata u skladu sa korozivnim dejstvom na materijale od kojih je ćelija napravljena (T316, Perlast ® perfluoroelastomer, staklo i PTFE/Peek ®).

Scirocco 2000 jedinica za suve disperzije, slika 3.13 c), pogodna je za merenje cementa, punioca, farmaceutskih proizvoda, prehrambenih proizvoda, na primer brašna. Pogodan je za praćenje raznih promena prahova kako prilikom njihove proizvodnje i prerade, tako i tokom skladištenja, na primer promena zbog vlaženja materijala. Idealno merenje prahova je ako su oni potpuno suvi. Čestice se disperguju tako što sa vibrirajućeg dozera istim protokom ulaze u struju komprimovanog suvog vazduha. Tako, nošene u struji vazduha prolaze kroz optičku ćeliju. Brzina doziranja se može regulisati kao i pritisak vazduha od 0 do 4 bara sa tačnošću od 0.02 bara. Merenja se vrše manualno ili automatski preko SOP (standardne operativne procedure) opcija.

Rezultati raspodela veličina čestica prahova koji su prikazani u ovom radu su dobijeni merenjem u jedinici HydroS, gde je kao disperzioni medijum korišćena destilovana voda.

3.2.6 Atomska emisiona spektroskopija sa indukovano-kuplovanom plazmom

Atomskom emisionom spektroskopijom (AES ili AOS) se određuje koncentracija elemenata u uzorku pomoću kvantitativnog merenja emisije svetlosti ekscitovanih atoma. Uzorak u vidu aerosola se dovodi u visokotemperaturni eksitacioni izvor. Usled gradijenta temperature dolazi do desolvatacije kapljica sola, zatim do vaporizacije, raskidanja veza i ekscitacije atoma uzorka. Visokotemperaturni energetske izvori kao što su plamen, električni luk ili plazma, imaju dovoljno energije da pobude atome koji prilikom povratka u osnovno stanje emituju energiju u vidu svetlosti. Pošto su elektronski prelazi prilikom ekscitacije diskretizovani spektralne linije su uske. Uzorci su često jedinjenja više elemenata pa su spektralne linije često zbijene, tako da je potrebna visoka rezolucija spektrometara. Pošto se svi atomi u uzorku ekscituju istovremeno detekcija je takođe istovremena.

Instrumenti su konstruisani tako da se tečni uzorci prvo prevedu u sol, koji nošen strujom gasa dolazi do ekscitacionog izvora. Čvrsti uzorci se mogu uvoditi u ekscitacionu zonu strujom gasa kao suspenzija, rastvoreni u odgovarajućoj tečnosti ili u vidu čestica dobijene laserskom ablacijom. Čvrsti uzorci se mogu prevesti u paru i ekscitovati neposredno u električnom luku ili pulsni laserom. U ovom slučaju izvor pobude mora da ima dovoljnu energiju da rastopi, atomizuje i ekscituje atome uzorka. Podela uređaja je na osnovu izvora ekscitacije.

Ovde će biti opisan uređaj koji koristi indukovano spregnutu plazmu kao izvor. ISP plamenik se sastoji od tri koncentrične kvarcne cevi. Kroz unutrašnju cev struji argon koji nosi

aerosol. Sa spoljašnje strane te cevi protiče argon koji služi za hlađenje cevi. Kroz treću najveću cev struji takođe argon koji se uvodi tangencijalno u cev. Argon se primarno jonizuje Teslinom varnicom, a zatim dok prolazi kroz polje oko indukcionog kalema koji je obmotan oko cevi. Naizmenično elektromagnetno polje koje nastaje oko kalema dobija se strujom koju proizvodi radiofrekventni generator. Uloga polja, pored toga da jonizuje gas, je da održava plazmu stabilnom u prostoru unutar kalema, koja se kreće u smeru linija polja, tj. ima simetrično rotaciono kretanje. Temperatura plazme je između 7000 i 10 000 °C [151].



Slika 3.14. ISP-AE spektrometar iCAP 6300 Thermo Scientific

U ovom radu merenja su izvršena na uređaju sa komercijalnim imenom iCAP 6300 firme Thermo Scientific ISP-AE spektrometru, koji je prikazan na slici 3.14. Merenja su moguća u opsegu talasnih dužina od 166 do 847 nm. Detektor ima mogućnost i aksijalnog posmatranja plazme, što omogućava niže granice detekcije i radijalnog čime se postiže smanjenje efekta osnove. Tačnost određivanja Ca ovim uređajem je ± 1 mas. %.

%, a Co ± 0.1 mas. %.

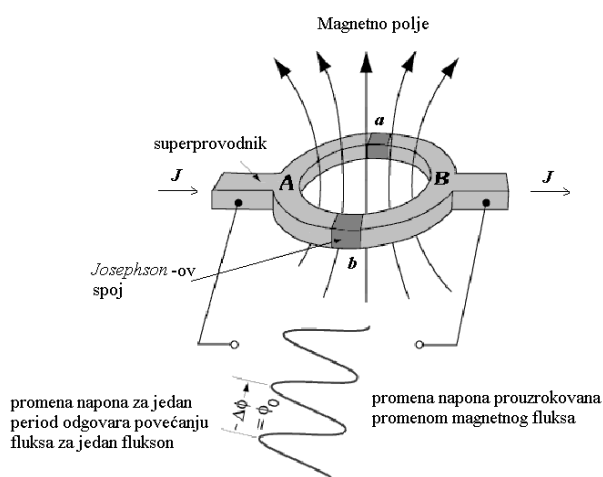
3.2.7 SQUID magnetometrija

Glavni cilj magnetometrije je merenje magnetizacije materijala, unutrašnje ili indukovane. Magnetizacija se može izmeriti na više načina pomoću različitih magnetnih fenomena. Različiti tipovi magnetometara se mogu svrstati u dve grupe, to su uređaji koji mere silu koja deluje na uzorak u nehomogenom magnetnom polju i uređaji koji mere magnetno polje koje proizvodi uzorak. Magnetna merenja u radu snimljena su na SQUID (Superconducting Quantum Interference Device-superprovodni kvantni interferometar) koji spada u drugu grupu uređaja.

SQUID je uređaj koji se pojavio sa razvojem tehnologije superprovodnih materijala i zbog svoje osetljivosti ubrzo postao jedan od standardnih uređaja za merenje magnetizacije, susceptibilnosti ili magnetnog polja. SQUID susceptometri se danas komercijalno koriste u mernoj tehnici visoke rezolucije, jer mogu meriti magnetni fluks čiji kvant (tzv. flukson) iznosi $\Phi_0 = h/2e \approx 10^{-15}$ Wb, tako da se ovim uređajem mere magnetne indukcije reda veličine $B \approx 10^{-14}$ T, kao i naponi od oko 10^{-14} V, što je milion puta veća preciznost od klasičnih uređaja do sada korišćenih u tim oblastima merne tehnike. Ovo je naročito značajno pri merenju malih signala

(biofizičkih u okolini mozga, geoloških u blizini nalazišta nafte, koji potiču od malih količina primesa u materijalima, itd.).

Osnova funkcionisanja SQUID-a je činjenica da kvantno-mehaničko stanje kojim se opisuje sistem nosilaca superstruje tj. Kuperovih (Cooper) parova ima veliku dužinu fazne koherencije, što ga čini fazno uređenim sistemom (slično laserskom zraku u optici). To dopušta mogućnost da se odredi fazna razlika između dve tačke koje se nalaze na jednoj zatvorenoj kružnoj konturi kojom teče superstruja gustine j . Pomenuta fazna razlika zavisi od gustine struje j i magnetne indukcije B , tako da se merenjem ukupne fazne razlike može meriti i magnetni fluks. Merenje fazne razlike izvodi se u praksi merenjem superstruje kroz tanke izolatorske



Slika 3.15. Princip rada SQUID-a

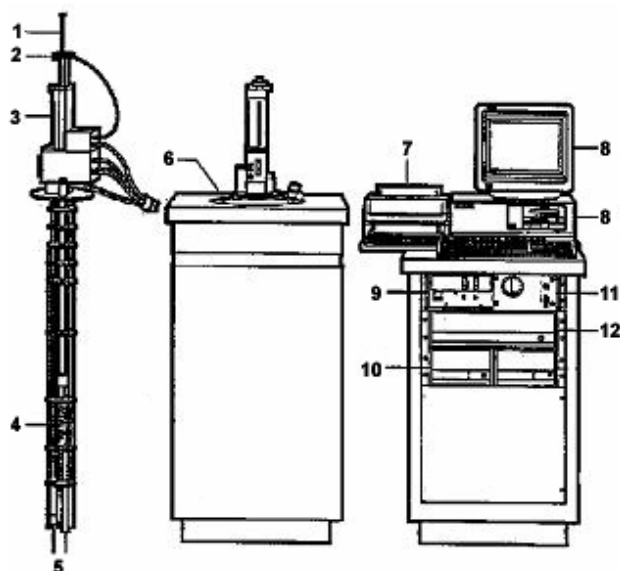
To je osnovni princip rada SQUID-a, tj. superprovodnog prstena sa dva Džozefsonova spoja, kao što je prikazano na slici 3.15. Struja se u tački A superprovodnog prstena deli na dva identična dela od kojih svaki sadrži po jedan Džozefsonov spoj (oba spoja su identična). U blizinu jednog od Džozefsonovih spojeva stavlja se uzorak čija magnetizacija menja magnetni fluks kroz taj spoj i tako menja faznu razliku superstruje u dve grane konture, pa će se u tački B superponirati fazno pomerene struje. Ukupna struja je koherentni zbir struja kroz svaki spoj posebno $J = J_a + J_b$. Amplituda rezultujuće superstruje J_{\max} periodična je funkcija magnetnog fluksa Φ koji potiče od magnetizacije uzorka. Što znači da promena magnetnog fluksa izaziva oscilatornu promenu ukupne struje J . Iz uslova za maksimalnu vrednost amplitude rezultujuće superstruje, magnetni fluks jednak je celobrojnom umnošku kvanta magnetnog fluksa, tzv. fluksona Φ_0 .

U praksi, kao izlaznu veličinu SQUID-a dobija se sinusoidni naponski signal, slika 3.15. Pomoću broja oscilacija (N) napona na izlazu SQUID-a moguće je odrediti ukupnu promenu magnetnog fluksa usled prisustva uzorka. Promena napona za jedan period odgovara promeni fluksa za jedan flukson Φ_0 . Ukupna promena fluksa onda je data kao $\Phi = N\Phi_0$.

membrane (10^{-9} m), tzv. Džozefsonove (Josephson) spojeve. Pomeraj u fazi koji izaziva prisustvo membrane direktno je vezan sa jačinom superstruje koja prolazi kroz nju i tzv. kritične struje koja karakteriše samu barijeru. Ukoliko bi se istovremeno iskoristio još jedan identičan spoj na istoj strujnoj konturi (a koji bi bio van magnetnog polja), mogao bi se izdvojiti deo fazne razlike koji potiče samo od magnetnog fluksa.

Od problema vezanih za ovu metodu treba pomenuti to da je senzor potrebno održavati na konstantnoj niskoj temperaturi, često značajno različitoj od temperature uzorka. Kao i kod svih visokoosetljivih metoda, i ovde postoji značajan problem zaštite od spoljašnjih smetnji različitog magnetnog ili elektromagnetnog porekla.

Uređaj kojim su mereni magnetni dipolni momenti uzoraka ispitivanih u ovom radu komercijalnog je imena MPMS-XL5 i proizvela ga je firma Quantum Design. MPMS-XL5 magnetometar je složen sistem namenjen preciznim istraživanjima magnetizma u opsegu temperatura od 2 K do 400 K i magnetnim poljima do 5 T. Superprovodnom tehnologijom omogućeno je stvaranje velikih i stabilnih polja i precizno merenje promena u polju. Područje merenja magnetnog dipolnog momenta je ± 2 emu ($\pm 2 \cdot 10^{-3}$ Am²), dok je osetljivost ovog instrumenta 10^{-8} emu. Glavni delovi MPMS-XL5 magnetometra prikazani su na slici 3.16.



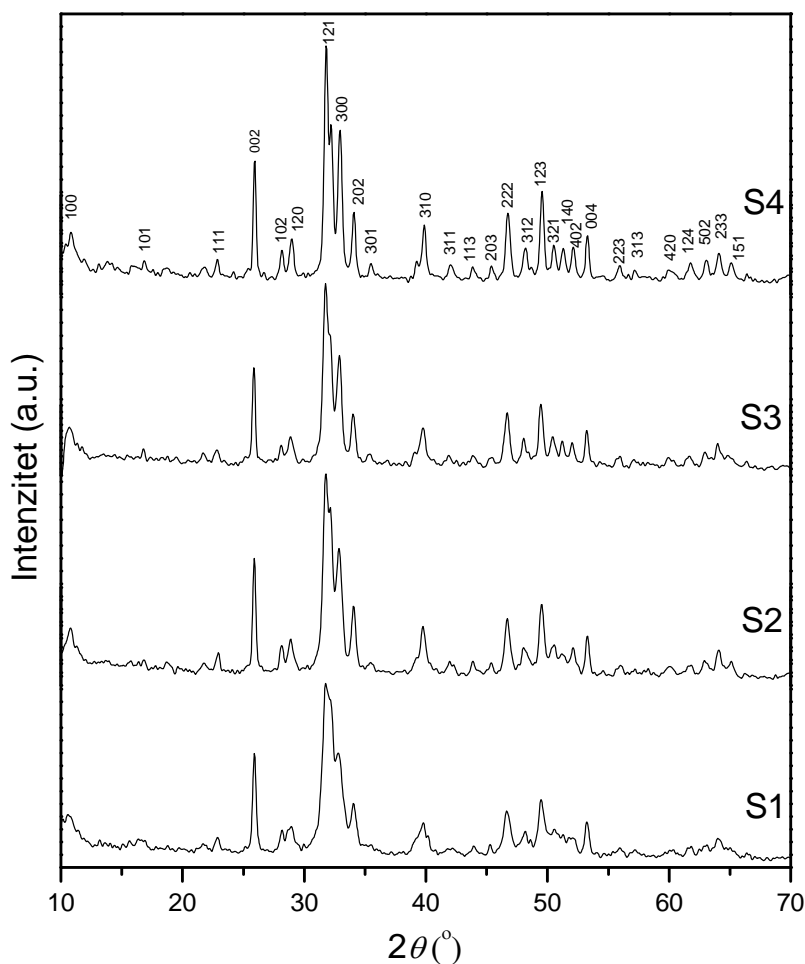
Slika 3.16. Delovi magnetometra MPMS-XL5: 1-nosač uzorka, 2-sistem za obrtanje uzorka, 3-sistem za pomeranje uzorka, 4-superprovodni magnet, 5-SQUID, 6-Dewar-ov sud, 7-štampač, 8-računar, 9-izvor napajanja magneteta, 10-jedinica za kontrolu temperature, 11-jedinica za kontrolu pritiska, 12-jedinica za primanje i obradu signala.

IV REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Hidroksiapatit

4.1.1 Rendgenska difrakcija

Na slici 4.1 su prikazani difraktogrami uzoraka čistog hidroksiapatita koji su uzimani *in situ* iz reaktora prilikom neizotermnog tretmana. Ovi uzorci su obeleženi oznakama od S1 do S4, a temperature i pritisci na kojima je vršeno uzorkovanje prikazani su u delu 3.1.1, tabela 3.1. Na slici 4.1 Utvrđeno je da sve refleksije odgovaraju strukturi hidroksiapatita i da sa porastom temperature raste stepen kristaliniteta uzorka. Iako je tokom eksperimentalnog postupka održavan neizotermni režim a vreme kristalizacije je bilo kratko pokazano je da se struktura apatita brzo uređuje u uslovima povišene temperature i pritiska.



Slika 4.1. Rendgenogrami uzoraka čistog HAp sintetisanog neizotermnim tretmanom amornog precipitata.

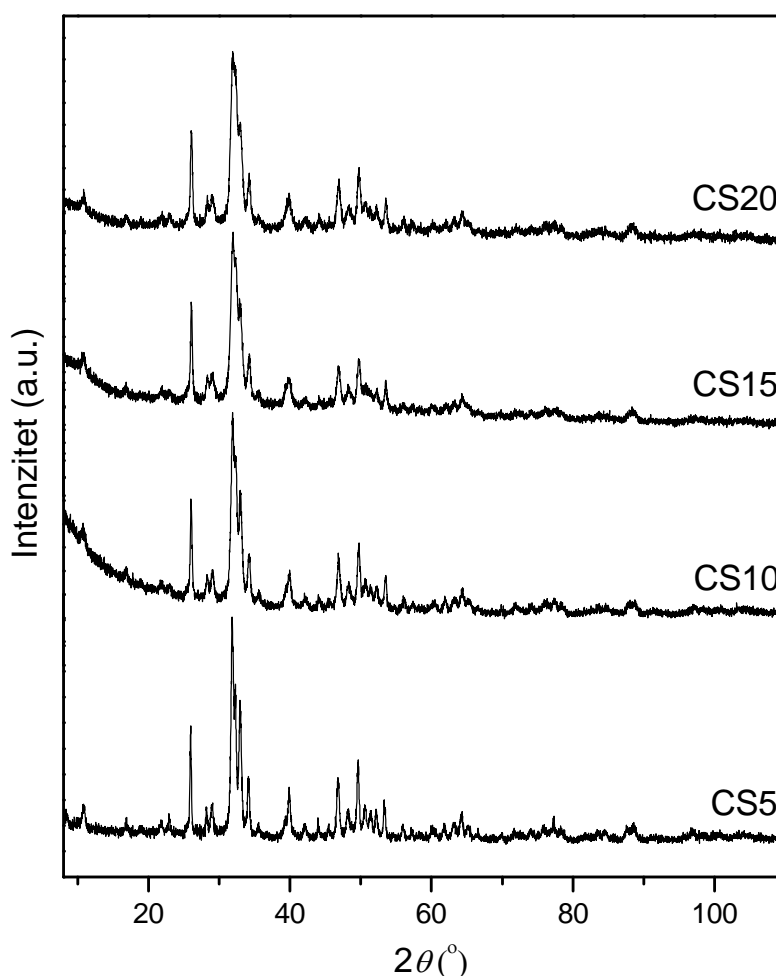
Tabela 4.1. Veličina kristalita za uzorke HAp

uzorak	S1	S2	S3	S4
vel. kristalita, nm	28	36	47	41

U tabeli 4.1 su date vrednosti veličine kristalita izračunate Šererovom jednačinom na osnovu širine pika na polovini visine refleksije sa ravni (002):

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

gde je d_{hkl} -prosečna dimenzija kristalita u pravcu normalnom na niz ravni sa kojih difraktuju rendgenski zraci (Å), K-faktor oblika (približno 1), λ -talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja (Å), β -širina difrakcione linije nastala samo usled strukturnih faktora i θ -Bragov ugao.



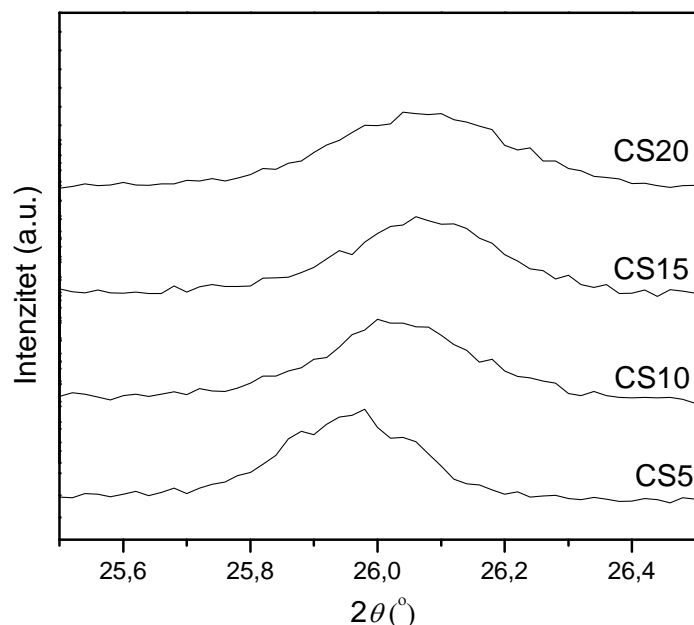
Slika 4.2. Rendgenogrami uzoraka CoHAp sa različitim sadržajem kobalta koji su sintetisani hidrotermalnim tretmanom precipitata u trajanju od 8 h na 200 °C.

Tabela 4.2. Veličina kristalita za uzorke CoHAp

uzorak	CS5	CS10	CS15	CS20
vel. kristalita, nm	24	20	15	14

Rendgenogrami uzoraka hidroksiapatita sa različitim sadržajem kobalta u strukturi obeleženi CS5, CS10, CS15 i CS20 prikazani su na slici 4.2. U uzorcima nije primećena ni jedna druga faza osim apatita. Pomeranje refleksija ka većim vrednostima ugla 2θ znači da se međuravanska rastojanja smanjuju, odnosno smanjuju vrednosti parametara rešetke povećanjem sadržaja jona kobalta u uzorcima. Na slici 4.3 prikazano je pomeranje maksimuma za refleksiju sa (002) kristalografske ravni. Širenja difrakcionih maksimuma jasno ukazuje na opadanje

veliĉine kristalita, pored ovoga i smanjenje intenziteta maksimuma ukazuje na manji stepen kristaliniteta uzoraka sa veĉom koliĉinom jona supstituenta, Ńto je primeĉeno i pri supstituciji cinkom [83]. Podaci za veliĉinu kristalita uzoraka kobaltom izmenjenog HAp prikazani su u tabeli 4.2.



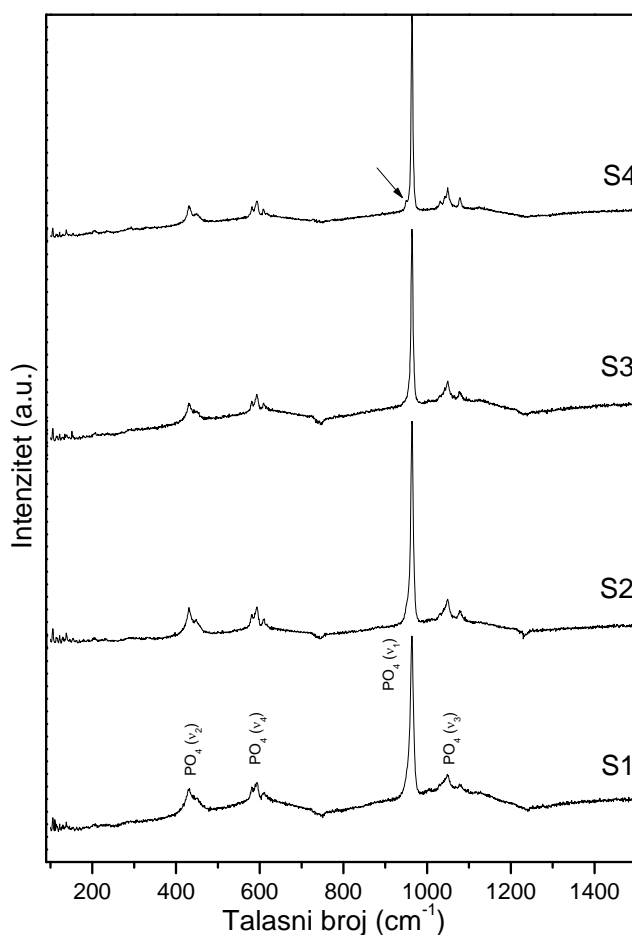
Slika 4.3. Pomeranje maksimuma refleksije sa (002) ravni ka veĉim uglovima sa poveĉanjem sadrŹaja kobalta u rešetci HAp.

4.1.2 Ramanska spektroskopija

Na slici 4.4 prikazani su ramanski spektri ĉistih HAp sintetisanih hidrotermalnom metodom na razliĉitim temperaturama. Prouĉavana je samo oblast fosfatnih (PO_4^{3-}) vibracionih modova, s obzirom na njihov znaĉaj za strukturna istraŹivanja. MoŹe se uoĉiti da su spektri skoro identični za sve ispitivane HAp prahove. U svim sluĉajevima uoĉene su trake: 430, 448 (O-P-O dvostruko degenerisani savijajuĉi mod - ν_2); 582, 594, 609 (O-P-O trostruko degenerisani savijajuĉi mod - ν_4); 960 (P-O nedegenerisani simetriĉno isteŹuĉi mod ν_1); i 1031, 1048 i 1080 cm^{-1} (P-O trostruko degenerisani antisimetriĉno isteŹuĉi mod ν_3) [152, 153].

Jedina razlika izmeĉdu spektara HAp prahova sintetisanih na razliĉitim temperaturama jeste u Ńirini i relativnom intenzitetu njihovih traka. Taĉnije, uoĉeno je da se sa poveĉanjem temperature hidrotermalne sinteze, od 100 do 250 $^\circ\text{C}$, trake suŹavaju kao i da raste odnos intenziteta $\nu_1/\nu_2, \nu_3, \nu_4$ Ńto ukazuje na ureĉenje kristalne strukture. ŃtaviŃe, uoĉeno je da se u Ramanskom spektru praha HAp sintetisanog na 250 $^\circ\text{C}$ najintenzivnija traka, na 960 cm^{-1} Ńiri na niskofrekventnoj strani (malo rame na 950 cm^{-1} oznaĉeno strelicom na slici 100d). Formiranje ovakve trake ukazuje na prisustvo joŃ jedne kalcijum fosfatne faze pomeŃane sa

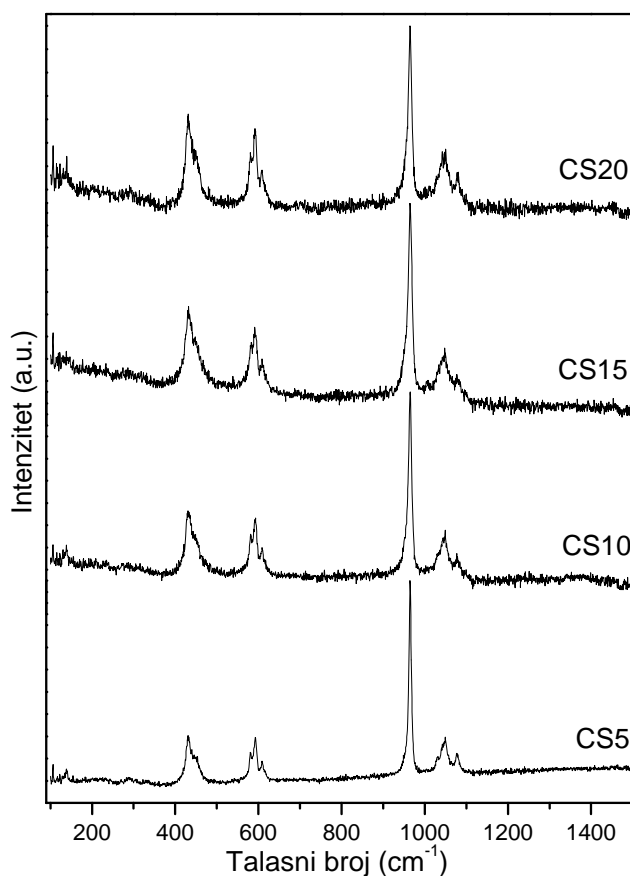
hidroksiapatitom. Prema podacima iz literature, ova traka indicira istovremeno postojanje faza HAp-a i β -trikalcijum fosfata (β -TCP) [154, 155]. Različite kristalografske strukture HAp-a i β -TCP-a [154] rezultuju distorzijom PO_4 tetradara u slučaju niskosimetrične strukture β -TCP-a. Prema tome, širenje ν_1 vibracionog moda u Ramanskom spektru hidroksiapatita ukazuje na delimičnu transformaciju HAp-a u β -TCP tokom hidrotermalnog tretmana na 250 °C. Iz tog razloga je, u daljim eksperimentima, temperatura od 200 °C izabrana kao optimalna za sintezu čistog HAp i prahova CoHAp, bez prisustva druge faze (a). U literaturi je nađeno da pojava β -TCP-a kod hidrotermalne sinteze HAp-a se javlja već na 150 °C prilikom korišćenja surfaktanata, kao što je CTAB na pH vrednostima suspenzije oko 9 [156].



Slika 4.4. Ramanski spektri uzoraka čistog HAp.

Na slici 4.5 prikazani su Ramanski spektri prahova CoHAp sintetisanih hidrotermalnim procesiranjem na 200 °C. Kao i u slučaju čistog HAp-a, mogu se uočiti četiri vibraciona moda PO_4^{3-} tetradara. Ako uporedimo spektre CoHAp-ova sa spektrom čistog hidroksiapatita može se uočiti da su oni podudarni. Spektri se ne menjaju u smislu broja traka i njihovih položaja. Značajno širenje traka i smanjenje odnosa intenziteta $\nu_1/\nu_2, \nu_3, \nu_4$ koje se uočava upoređivanjem spektara od HAp-a do Co20HAp-a može da se objasni ugradnjom jona Co^{2+} u kristalografske položaje Ca^{2+} u strukturi hidroksiapatita. Ove činjenice, širenje traka i smanjenje odnosa

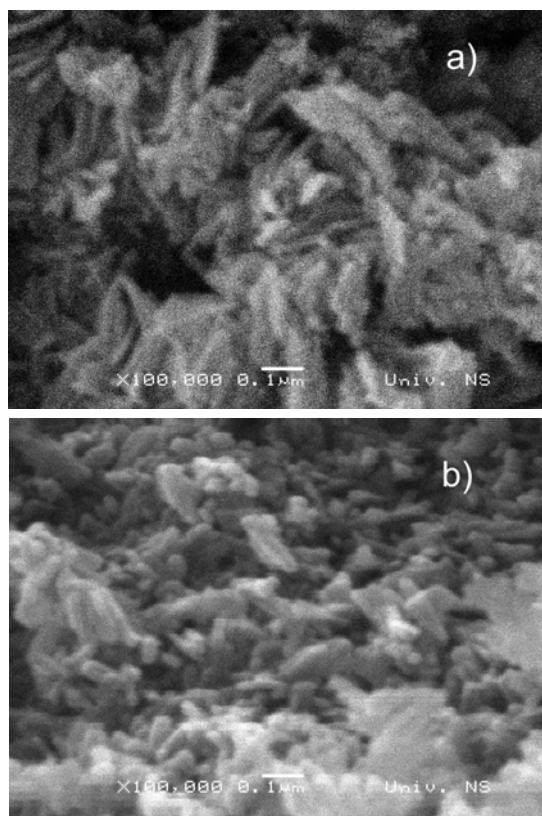
intenziteta, potvrđuju neuređenu kristalnu strukturu hidroksiapatita (tj. neuređenost na tzv. dugom dometu), kao i to da se sa povećanjem sadržaja jona kobalta povećava i neuređenost kristalne strukture.



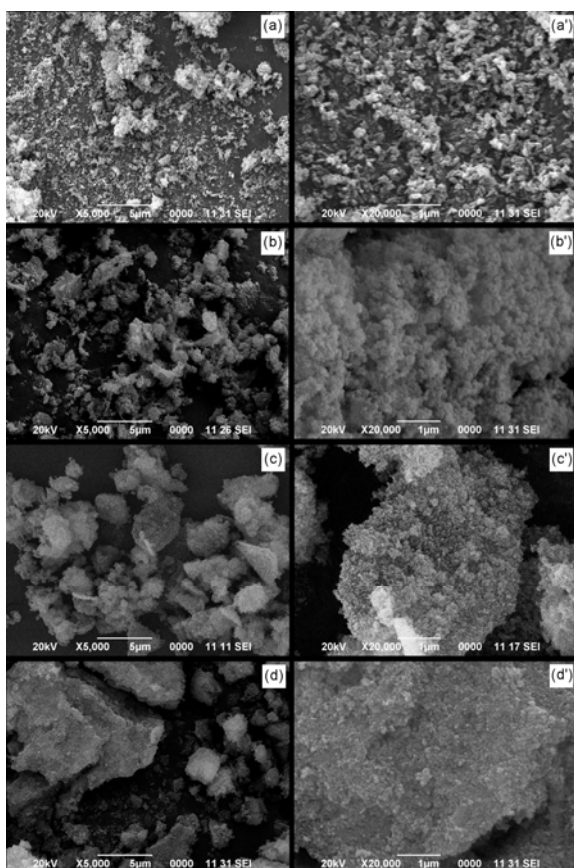
Slika 4.5. Ramanski spektri uzoraka HAp sa različitim udelom kobalta u strukturi.

4.1.3 Skanirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija

Morfologija čestica tokom sinteze HAp se menja. Uzorak S1 ima igličastu morfologiju, koja se povećanjem temperature menja u štapičaste zaobljene čestice kod uzorka S2, slika 4.6. Ovakva zavisnost oblika čestica od temperature prilikom konverzije amornog CP u HAp hidrotermalnim postupkom u skladu je sa literaturnim podacima [157]. Oblik kristala je isti samo se smanjuje odnos dužine širine čestica. To se vidi i na slici 3.7 a). Prilikom hidrotermalne sinteze HAp korišćenjem ACP kao prekursora dobijaju se čestice ovakve morfologije, i prilikom korišćenja različitih rastvarača kao hidrotermalnog medijuma, kao i nekih aditiva koji utiču samo na veličinu čestica i stepen kristaliniteta u zavisnosti od dodate količine [157, 158, 159]. Zanimljivo je da se u literaturnim podacima ne nalazi ovako kratko vreme reakcije za dobijanje dobro iskristalisalog HAp, prilikom korišćenja koncentrovanih rastvora tokom pripreme prekursora. Čestice drugačije morfologije se mogu dobiti korišćenjem razblaženijih rastvora (oko



Slika 4.6. SEM fotografije čestica praha HAP: a) S1 koji ima igličastu morfologiju čestica i b) S2 gde su čestice izdužene ali zaobljene.

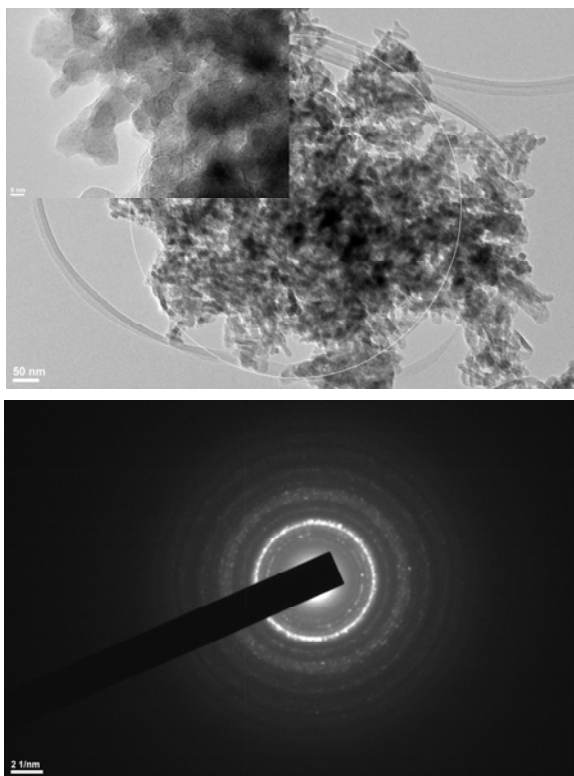


Slika 4.7. SEM fotografije prahova a) čistog HAP, uzorka CoHAP b) CS5, c) CS10, d) CS20 na uvećanjima od 5k i 20k

0.04 M), to su fini heksagonalni kristali ili monokristalne forme reda veličine desetak mikrometara [160]. Drugi način je korišćenje aditiva, kao što je laktidna kiselina, ili prekursora kao što je kalcijum-acetat, monetit da bi se dobili relativno dugački viskeri od 30 do 65 μm sa odnosom dužine prema prečniku od 5 – 35 [77, 161, 162]. Na višim pH vrednostima se uvek mogu očekivati čestice oblika štapića, dok na nižim pH vrednostima (ispod 9) [163] odnos dužine i raste, tako da je i to jedan od načina kontrole morfologije HAP čestica u procesu hidrotermalne sinteze.

Sa SEM fotografija prikazanim na slici 4.7 može zaključiti da se sintetisani prahovi sastoje od aglomerata, nepravilnog oblika različitih veličina. Nesupstituisani HAP sastoji se od sitnijih aglomerata koji izgledaju «rastresito» i prosečne veličine su oko 2 μm . Prahovi uzorka sa supstituisanim kobaltom sastoje se od, takođe veoma finih čestica, koje su organizovane u veće aglomerate koji su kompaktniji, što navodi na zaključak da dolazi do agregacije čestica usled jačih sila koje deluju između čestica.

Slika 4.8 prikazuje TEM fotografiju (gore) i elektronsku difrakciju (dole) uzorka CS15. Primarne čestice praha su veličine oko 50 nm i manje, što se vidi na insertu u gornjem levom uglu fotografije. Ovim fotografijama je potvrđena morfologija čestica koja je prikazana na SEM snimcima. Na slici dole je prikazana elektronska difrakcija na istom uzorku na površini uzorka



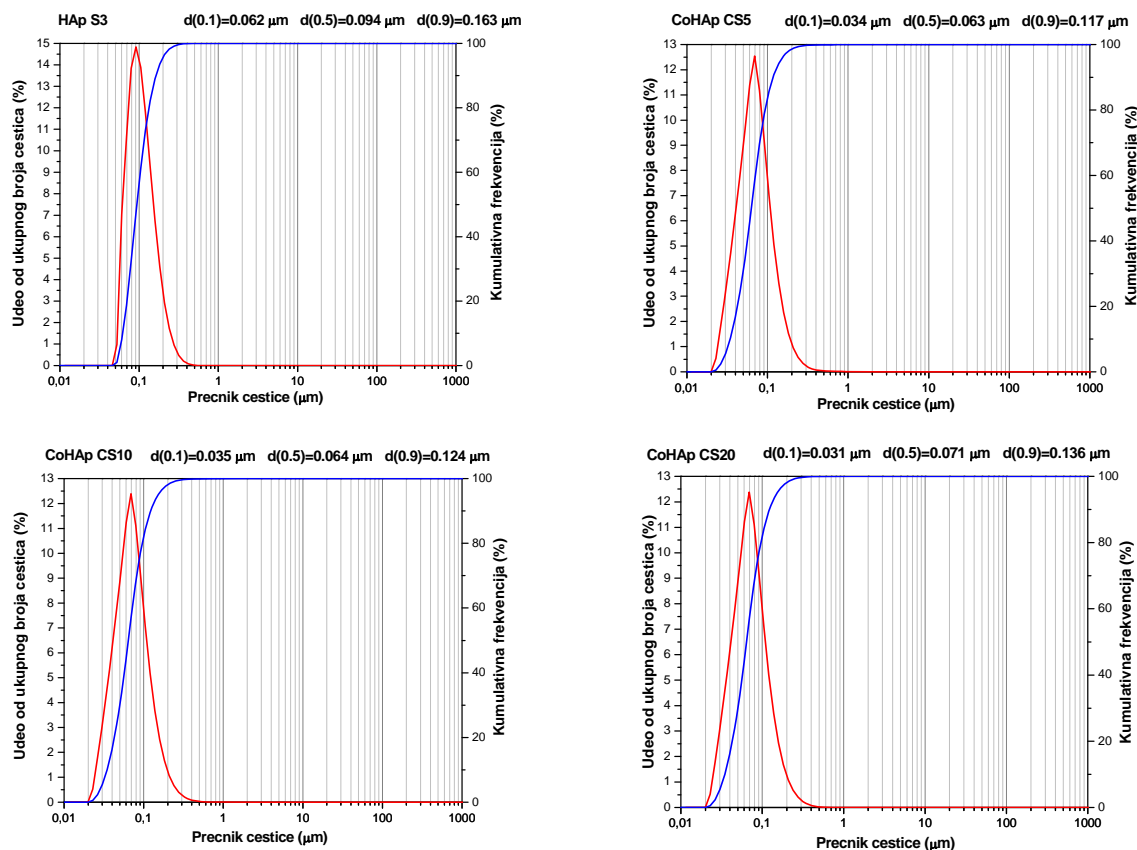
Slika 4.8. TEM fotografija uzorka CS15 i SAED na obeleženoj oblasti.

disperzijama.

prečnika oko 700 nm (oivičeno belim krugom na slici gore). Difrakcioni konusi su difuzni, što ukazuje na mali stepen kristaliniteta polikristalnog uzorka, što je u slaganju sa rezultatima dobijenim metodama XRD i Ramanske spektroskopije.

4.1.4 Raspodela veličina čestica

Na slici 4.9 prikazana je raspodela veličina čestica dobijena metodom laserske difrakcije. Prahovi su prvo sprašeni i u tom stanju tretirani u ultrazvučnom kupatilu malog intenziteta, snage od 50 W i frekvencije 40 kHz. Prahovi dispergovani u vodi su naknadno tretirani još 3 min, i onda je izmerena raspodela čestica u ovim vodenim



Slika 4.9. Osušeni prahovi tretirani u UZK pola časa. Zatim su dispergovani u destilovanoj vodi i opet tretirani 3 min u UZK. Na slikama su prikazane raspodele veličina ovako pripremljenih prahova.

U tabeli 4.3 date su karakteristike sintetisanih prahova iz rezultata analize raspodela čestica. Iz rezultata se može zaključiti da se nakon kratkog ultrazvučnog tretmana aglomerati razbijaju, tj. da među česticama deluju relativno slabe van der Valsove sile. Čist prah HAp ima najveću srednju veličinu čestica (50 % čestica je manje od 94 nm). Najmanje čestice koje se javljaju u uzorku čistog HAp S3 su oko 60 nm (10 % čestica je manje od 62 nm). Raspodela veličina kod uzorka nesupstituisanog HAp je najuža, dok povećanjem sadržaja kobalta u strukturi dolazi do širenja raspodela i neznatnog smanjenja veličine d_{50} od 94 do 64 nm. Najmanje čestice u prahovima su oko 60 nm za čist i oko 30 nm za hidroksiapatit supstituisan kobaltom. Po rezultatima XRD za veličinu kristalita postoji odstupanje od rezultata za veličine čestica d_{10} . Ova razlika se može objasniti agregatima koji se sastoje od nekoliko kristalita.

Tabela 4.3. Vrednosti veličina čestica dobijene analizom raspodela

	uzorak	S3	CS5	CS10	CS20
Veličina čestica (nm)	d_{10}	62	34	35	31
	d_{50}	94	63	64	71
	d_{90}	163	117	124	136

4.1.5 Atomska emisiona spektroskopija

U tabeli 4.4 prikazani su rezultati atomske emisije spektroskopije sintetisanih uzoraka. Efikasnost ugrađivanja jona kobalta u strukturu se smanjuje povećanjem vrednosti Co/Ca u početnim rastvorima, što ukazuje da postoji granični odnos Co/(Co+Ca) u kristalnim česticama koje se dobijaju ovim načinom procesiranja. Taj odnos je oko 12 %, dok je za isti gde su prahovi sintetisani metodom precipitacije sa naknadnom kalcinacijom oko 2% [164]. Količina kobalta u strukturi se može povećati reimpregnacijom čestica HAp u rastvoru Co^{2+} jona, postupcima koji su slični opisanim u literaturi [164, 165] i istovremenim menjanjem temperature i pH vrednosti tokom precipitacije, da bi se izbeglo stvaranje hidroksida. Višak jona Co ostaje u rastvoru, a deo, kod većih koncentracija kobalta, gradi jedinjenje koje se talože u vidu kristala, što je opisano u odeljku 3.2. Prilikom većih koncentracija kobalta dolazi do nastajanja kobaltovih oksida u reakciji dehidratacije hidroksida kobalta i rasta kristala prilikom hlađenja.

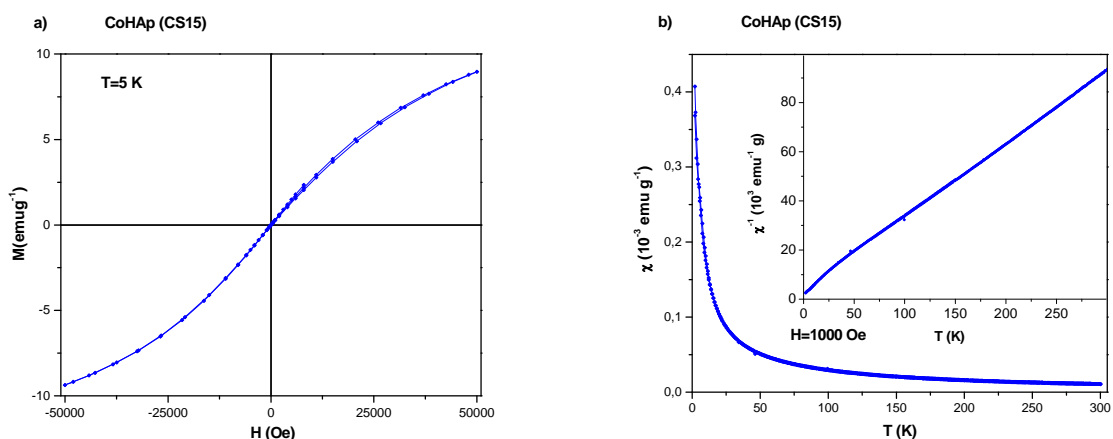
Tabela 4.4. Sastav uzoraka HAp i CoHAp određen ICP-AE spektroskopijom

Naziv uzorka	Nominalni sastav	Sastav određen ISP AES
CS5	$\text{Ca}_{9.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{9.57}\text{Co}_{0.43}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
CS10	$\text{Ca}_9\text{Co}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{9.05}\text{Co}_{0.95}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
CS15	$\text{Ca}_{8.5}\text{Co}_{1.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{8.85}\text{Co}_{1.17}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
CS20	$\text{Ca}_8\text{Co}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{8.85}\text{Co}_{1.15}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

4.1.6 Magnetna merenja

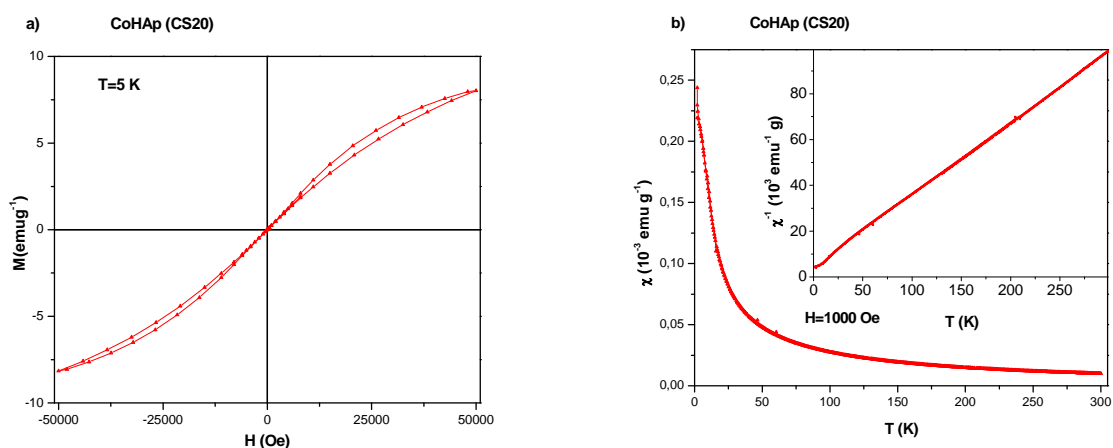
Zamenjivanjanjem dela jona kalcijuma u rešetki apatita jonima magnetnog elementa dolazi do promene magnetnih karakteristika materijala. Čist kalcijum-hidroksiapatit je

dijamagnetik, odnosno ne sadrži elemente čiji atomi poseduju permanentni magnetni momenat. Unošenjem atoma koji imaju permanentni magnetni moment (Co ili Fe) [165] u rešetku apatita, moguće je dobiti nanočestični sistem koji poseduje magnetno uređenje. Na slici 4.10 prikazan je odziv uzorka CS15 na temperaturi od 5 K. Uzorak pokazuje paramagnetne karakteristike, tj. reverzibilno ponašanje histerezisne petlje ($H_C=0$ Oe) i zavisnost magnetizacije od temperature $M(T)$ je u skladu sa Kiri-Vajs-ovim zakonom.



Slika 4.10. Grafici a) zavisnosti magnetizacije uzorka od primenjenog polja $M(H)$ na 5 K i b) $M(T)$ pri konstantnom polju od 1000 Oe za uzorak CS15. Materijal pokazuje paramagnetna svojstva.

Uzorak CS20, slika 4.11, pokazuje ireverzibilno ponašanje histerezisne petlje i odstupanje od Kiri-Vajsovog zakona, što ukazuje da u sistemu ima nečistoća koje najverovatnije potiču od Co_3O_4 , što je u skladu sa podacima iz literature [164].

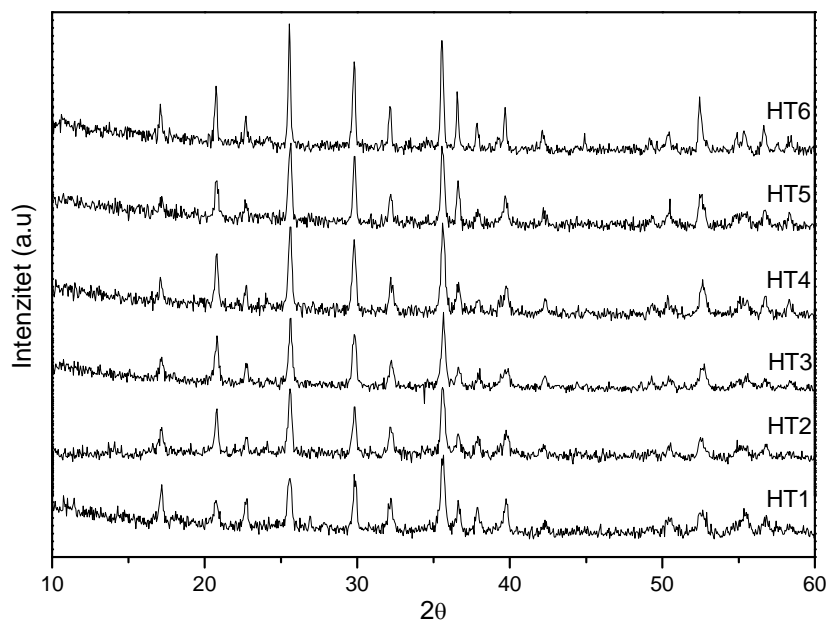


Slika 4.11. Grafici a) $M(H)$ na 5 K i b) $M(T)$ pri konstantnom polju od 1000 Oe za uzorak CS20.

4.2 Litijum – gvožđe – fosfat

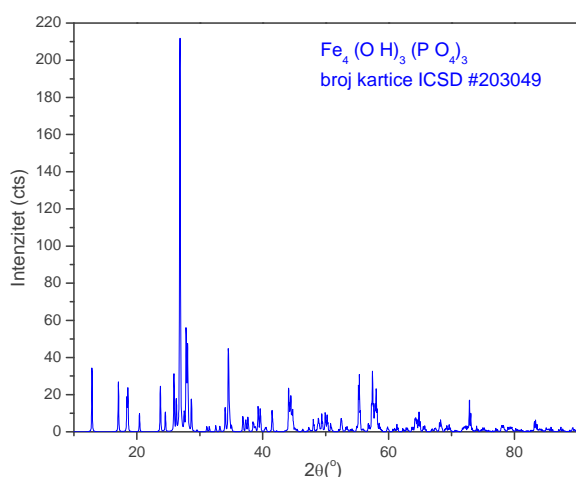
4.2.1 Rendgenska difrakcija

Na slici 4.12 prikazani su rendgenogrami materijala gde je dobijena olivinska faza. U uzorcima je identifikovana mala količina nečistoća koje su po sastavu hidratizirani hidroksifosfati gvožđa(III) ili mešovite valence Fe(II) i Fe(III).



Slika 4.12. Rendgenogrami materijala dobijenih hidrotermalnom sintezom. Parametri procesa dati u tabeli 3.3.

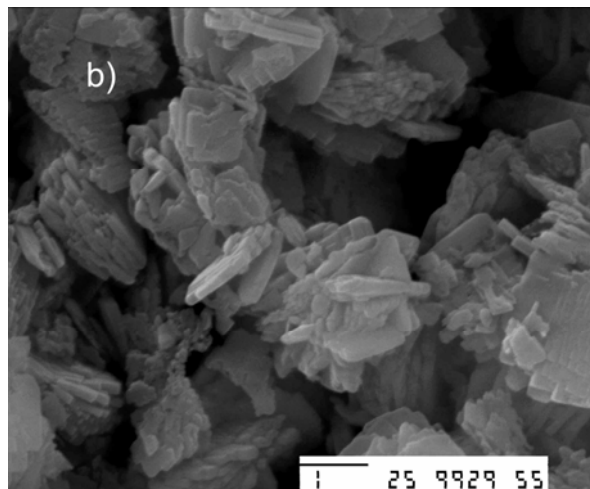
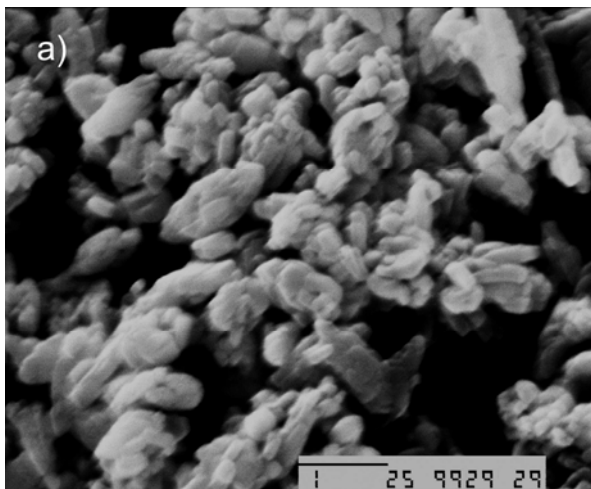
Na slici 4.13 je data kartica jednog takvog jedinjenja $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$. Pored ovog nečistoće mogu biti $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ili $\text{Fe}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ jer su najintenzivnije refleksije ovih



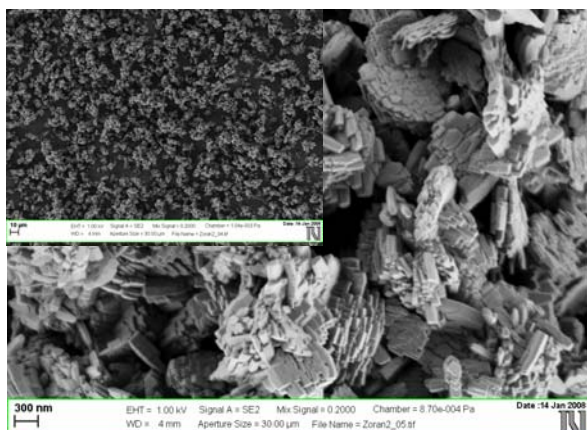
Slika 4.13. Rendgenogram jedinjenja Fe(III) koje se javlja kao jedna od nečistoća u materijalu.

jedinjenja oko 27° ugla 2θ koje su kod sintetisanih uzoraka veoma slabog intenziteta, širokih pikova i skoro potpuno prekrivene šumom. Ove nečistoće potiču od reaktanata, zaprljanja reaktora, kao i od oksidacije apsorbiranih jedinjenja, tj. neproreagovalog gvožđa. Porastom pH u prekursorskim rastvorima raste kristaliničnost uzoraka od HT1 do HT4. Uzorci HT6 i HT5 su bolje iskristalisali od ostalih uzoraka zbog većih koncentracija koje su korišćene u sintezi. U

ogledima sa askorbinskom kiselinom nije dobijen LiFePO_4 .



Slika 4.14. Razlika u morfologiji čestica LiFePO_4 kada je reducent a) glukoza, b) limunska kiselina. Oba praha su sintetisana na 200°C u trajanju od 4 h, sa 0.13 M rastvorima Fe^{2+} jona.

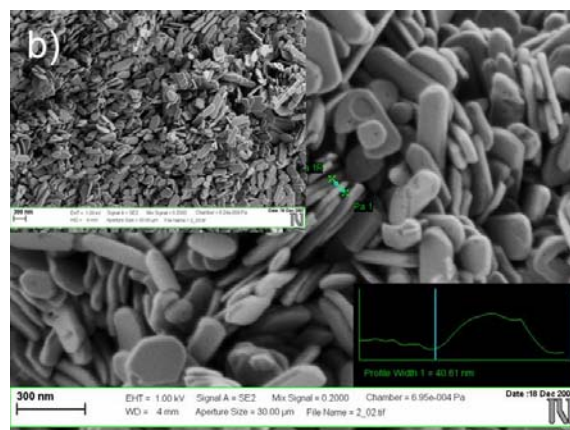
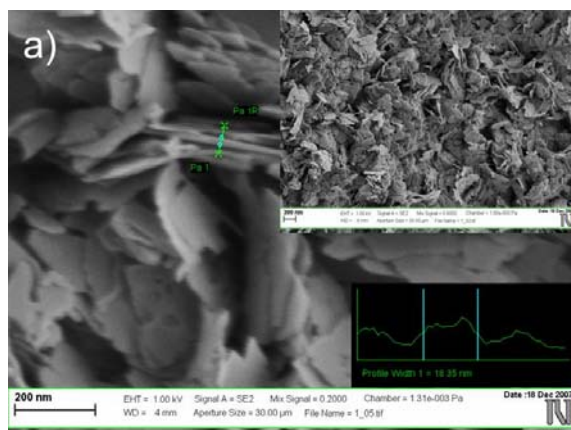


Slika 4.15. Izgled praha nakon 72 h hidrotermalnog tretmana rastvora $\text{pH}=5$, sa dodatkom limunskom kiselinom i amonijum-hidroksidom.

4.2.2. Skanirajuća elektronska mikroskopija

Na slici 4.14 prikazane su SEM fotografije uzoraka LiFePO_4 sintetisanih u prisustvu dva različita reducenta. Razlika u morfologiji čestica je očigledna. Kod uzoraka sintetisanih sa glukozom izdužene zaobljene čestice su nepravilnog oblika organizovane u agregate oko $1\ \mu\text{m}$, dok čestice uzoraka sintetisanih u prisustvu limunske kiseline su

pločastog oblika, koje su grupisane u kompaktne agregate takođe mikronskih dimenzija.



Slika 4.16. Morfologija čestica amorfnih prahova dobijenih hidrotermalnim tretmanom rastvora limunske kiseline i amonijum-hidroksida na $\text{pH}=5$ na temperaturi a) 150°C i b) 160°C .

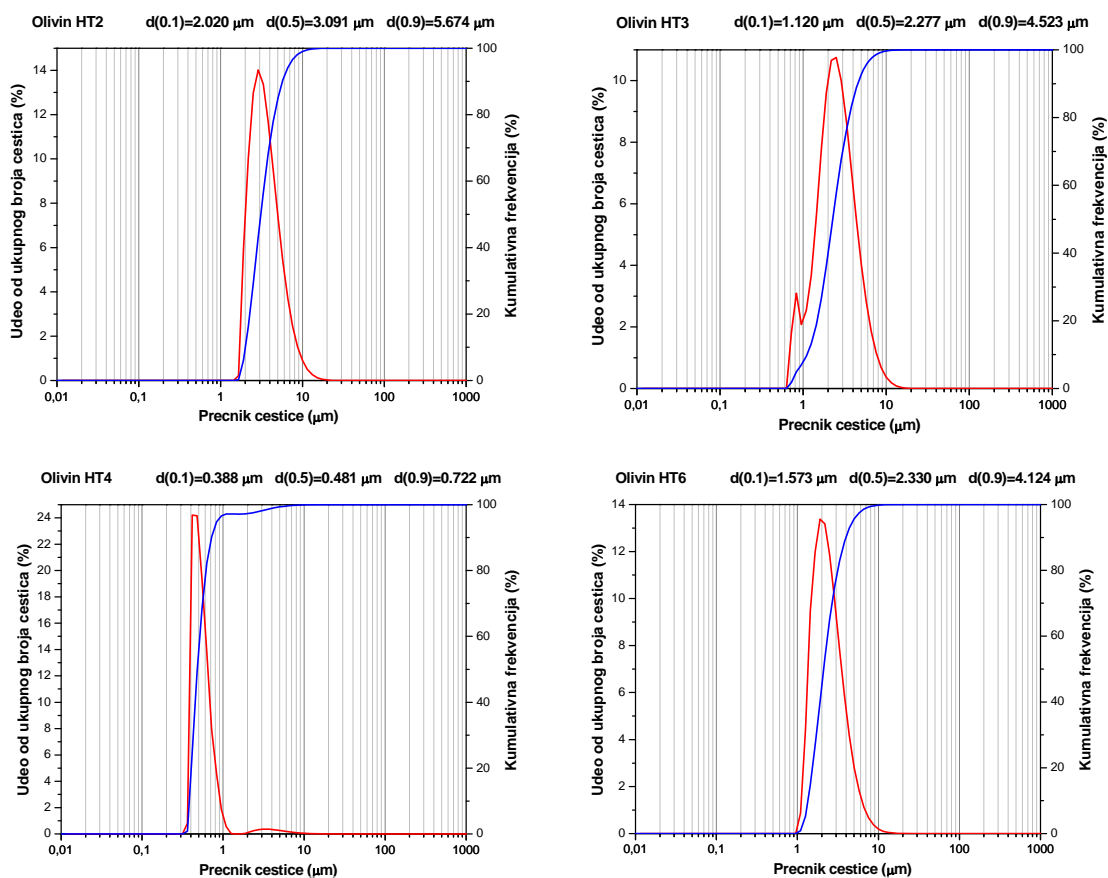
Slika 4.15 prikazuje morfologiju čestica LiFePO_4 dobijenih nakon hidrotermalnog tretmana rastvora $c_{\text{Fe}^{2+}}=0.13\text{ M}$ ($32,991\text{ g FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) na $\text{pH}=5$ uz dodatak amonijum-

hidroksida u trajanju od 72 h na 180 °C. Čestice su u formi agregata koji se sastoje iz spleljenih pločastih i prizmatičnih čestica.

Na slici 4.16 je prikazan izgled čestica prahova koji su sintetisani iz istih rastvora 0.13 M na pH=5, ali na nižim temperaturama od 150 °C i 160 °C u trajanju od 4h. Dobijeni materijal je amorfan, ali ovde je nesumnjivo potvrđeno da u prisustvu limunske kiseline LiFePO_4 formira kristale pločastog oblika koji kasnije se spajaju u kompaktne čvrste aglomerate.

4.2.3 Raspodela veličina čestica

Pre merenja suvi prahovi su tretirani u ultrazvučnom kupatilu, a zatim su dispergovani u vodi i takve suspenzije su ispitivane. Pošto su izmerene raspodele veličina čestica, nastavljen je ultrazvučni tretman, koji nije imao daljeg efekta na smanjenje veličine čestica. Na slici 4.17 prikazani su rezultati merenja reprezentativnih uzoraka za četiri praha. Uzorak HT4 ima najužu raspedelu sa 50 % čestica koje su manje od 500 nm. Kod ostalih uzoraka prikazanih na slici 4.17 veličina čestica je oko 2.5 μm što je u skladu sa SEM fotografijama uzoraka. Kod uzorka HT3 javlja se druga frakcija čestica kojih ima oko 5 % veličine oko 800 nm, što je verovatno posledica lomljenja aglomerata. U tabeli 4.5 date su vrednosti za d_{10} , d_{50} i d_{90} dobijene analizom raspodela.



Slika 4.17. Raspodele veličine čestica prahova LiFePO_4 . Prahovi su dispergovani u destilovanoj vodi u UZK 3 min.

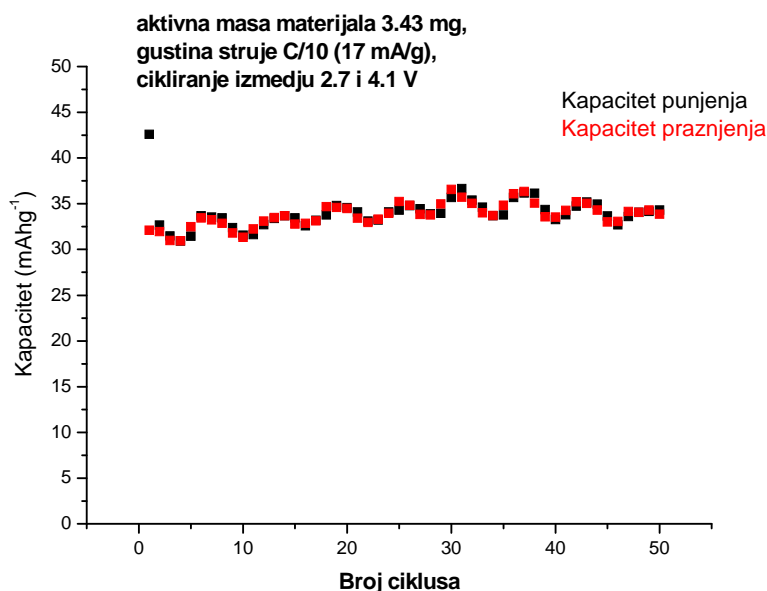
Tabela 4.5. Vrednosti veličina čestica dobijene analizom raspodela

uzorak	HT2	HT3	HT4	HT6
Veličina čestica (μm)				
d_{10}	2.020	1.120	0.388	1.573
d_{50}	3.091	2.277	0.481	2.330
d_{90}	5.674	4.523	0.722	4.124

Za veličinu čestica presudan uticaj ima temperatura i vreme reakcije. Kod uzorka HT6 gde je koncentracija skoro 4 puta veća nego kod drugih sistema veličina čestica je slična kod uzoraka HT2 i HT3, što ostavlja mogućnost da se poveća koncentracija u prekursorskom rastvoru i time ubrza reakcija i dobije proizvod sa uređenijom strukturom koji bi bio pogodan za dalje procesiranje.

4.2.4 Ispitivanje kulonskog kapaciteta galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem

Elektrohemijske karakteristike su ispitane metodom galvanostatskog punjenja i pražnjenja. Na osnovu dijagrama prikazanog na slici 4.18 za uzorak HT3, sintetisan sa limunskom kiselinom, kapacitet je oko 35 mAh/g za male struje punjenja od C/10. Iako iznosi 20 % teorijskog kapacitet je stabilan i prilikom punjenja pokazuje tendenciju rasta, što se može objasniti uređivanjem strukture prilikom interkalacije i deinterkalacije litijuma. Ovaj uzorak ima najbolji kapacitet od svih ostalih sintetisanih uzoraka.



Slika 4.18. Kapacitet punjenja i pražnjenja u zavisnosti od broja ciklusa.

4.3 Opšta razmatranja

Razvoj metoda sinteze HAp i LiFePO_4 je od interesa zbog pomena ovih materijala. HAp ima primenu u medicini i različitim procesima u industriji, dok je LiFePO_4 perspektivni katodni materijal za litijum – jonske baterije. Komercijalizacija materijala zahteva jednostavne i isplative postupke proizvodnje, koji u isto vreme zadovoljavaju zahteve koji se postavljaju u pogledu svojstava materijala, koja opet zavise od karakteristika bilo prahova, sinterovanih tela, prevlaka, ili kompozita. Hidrotermalna sinteza i hibridne metode sinteze kao što je mehanohemijско – hidrotermalno procesiranje, ultrazvučno – hidrotermalno i druge uspešno mogu da se koriste za jevtinu sintezu oba materijala sa odgovarajućim svojstvima. Ovo je moguće zbog jedinstvenih uslova u hidrotermalnim medijumima, gde su snižene temperature i vremena potrebna za konverziju reaktanata. Dodavanjem drugih vrsta energije ovi parametri procesa se smanjuju u većoj meri. Korišćenjem različitih prekursora, rastvarača, aditiva, menjanjem pH prekursora ili koncentracija sintetisani su prahovi HAp i LiFePO_4 različitog sastava, morfologije i velične čestica. Odgovarajućim parametrima sinteze i izborom prekursora hidrotermalni metod je efikasan u pripremi apatita i olivina zbog svoje jednostavnosti.

U toku rada, sintetisani čisti HAp prahovi dobijeni su konverzijom amornog precipitata kalcijum – fosfata koji je istaložen na pH 12. Koncentracije PO_4^{3-} jona i Ca^{2+} u rastvorima iz kojih je dobijen ACP, omogućavaju precipitaciju HAp u intervalu pH od 3 do 12 na uslovima sinteze od 200 °C i pritiscima oko 2 MPa, prema literaturnim podacima iz faznih dijagrama i eksperimenata [1, 7, 15, 29]. Razblaživanjem ovih rastvora ovaj opseg se pomera ka višim pH.

Kontrola morfologije čestica koje mogu biti oblika viskera, pločica, štapića sa različitim odnosom dužine i prečnika ostvaruje se kako kontrolom pH, tako i koncentracijom i temperaturom hidrotermalnog tretmana. Prilikom neizoternskog tretmana ACP morfologija se zajedno sa kristalizacijom HAp menja od vlaknastih formi preko igličastih čestica do štapića koji imaju mali odnos L/D, na najvišoj temperaturi od 250 °C. Ovakvi oblici su posledica toga što HAp kristališe u matrici ACP koji se nije rastvorio u hidrotermalnim uslovima i koja služi kao templat za kristalizaciju u ovakve oblike.

Delimičnom supstitucijom kalcijumovih jona jonima metala različite valence, ili supstitucijom fosfatnih i hidroksidnih grupa drugim funkcionalnim grupama moguće je dizajnirati materijal za željenu primenu. Supstitucija jonima kobalta je rađena u cilju dobijanja magnetnih nanočestica. Da bi magnetne čestice imale svojstva koja su tražena za primenu u medicini, moraju da zadovoljavaju netoksičnosti za organizam, pored odgovarajućih magnetnih karakteristika i veličine. Poboljšanje u odnosu na postojeće sisteme bi se ostvarilo ukoliko bi materijal imao superparamagnetne osobine [165]. Da bi se ostvarile željene magnetne

karakteristike potrebno je imati određenu koncentraciju ovih jona u rešetki. Glavni problem kod sintetisanog materijala je mali sadržaj kobalta, koji postupkom sinteze i u hidrotermalnim uslovima koji su primenjeni ima nisku granicu rastvorljivosti. Prilikom supstitucije jonima magnetnih elemenata povećanjem sadržaja dolazi do narušavanja strukture i pojave novih faza. Ukoliko postoji i mala količina druge faze koja ima svojstva koja ima veći odziv u magnetnom polju dolazi do velikih promena magnetnih osobina materijala. Materijal sa 15 % Co u strukturi ima paramagnetne osobine. Da bi se povećala količina supstituenta u materijalu, može se varirati temperatura, pH, koncentracija ili modifikovati proces u smislu impregnacije čestica. Promena pH bi dovela do povećanja čestica i promene morfologije. Sniženje temperature bi dovelo do promene morfologije i do smanjenja stepena kristaliniteta. Nalaženjem optimalnih parametara postoji mogućnost povećanja sadržaja kobalta koji supstituiše kalcijum, sa održanjem kristalne strukture i bez nastanka novih faza. Najveći problem je nastajanje druge faze prilikom povećanja količine supstituenta u prekursoru. Tako, da bi se postiglo formiranje jedne čvrste faze sa prisutnim različitim jonskim vrstama (prosti, polinuklearni joni, kompleksi) u rastvoru potrebno je pronaći usko polje koncentracija i pH na odgovarajućoj temperaturi.

Za sintezu LiFePO_4 kao prekursori su korišćeni rastvori i suspenzije precipitata koji su dobijeni mešanjem odgovarajućih rastvora. pH je regulisana dodavanjem limunske kiseline, askorbinske ili amonijaka. Pojava precipitata prilikom pripreme prekursora se javlja na pH između 6 i 7. Na temperaturi od $180\text{ }^\circ\text{C}$ i pritiscima oko 1.5 MPa dobija se LiFePO_4 u intervalu pH od 5 do 10. Prisutne nečistoće potiču od jedinjenja gvožđa valence tri. Prilikom sinteze uz pomoć askorbinske kiseline nije došlo do stvaranja željenog jedinjenja, verovatno zbog veće količine kiseline. U literaturnim podacima se nalaze vrednosti za količinu reducenta koje su manje od onih koje su korišćene prilikom sinteza u ovom radu [120].

Reducenti korišćeni tokom sinteze utiču na morfologiju čestica sintetisanih prahova. U sintezama gde je dodavana limunska kiselina dobijaju se pločasti kristali koji su organizovani u mikrometarske agregate. Veličine čestica LiFePO_4 sintetisanih hidrotermalnim postupkom su reda veličine mikrona [120, 124, 125, 166]. Smanjenje veličine čestica u slučaju hidrotermalne sinteze olivina u šaržnim sistemima postiže se sniženjem temperature [167], povećanjem koncentracije [97], dodavanjem surfaktanata [122] ili korišćenjem drugih rastvarača [166, 168]. Mehanizam taloženja olivina prilikom sinteze je različit u zavisnosti od toga da li je prekursor precipitat ili je rastvor. Čestice pravilne morfologije nastaju kada se za prekursore koriste pravi rastvori. Ovo se postiže kontrolom pH rastvora dodavanjem limunske kiseline koja onemogućava stvaranje hidroksida gvožđa prilikom mešanja rastvora, a ujedno gradi kompleks sa jonom Fe^{2+} i time stabilizuje to oksidaciono stanje gvožđa. Za sprečavanje oksidacije Fe(II) jona neophodno je pored kontrole atmosfere tokom pripreme prekursora i tokom hidrotermalne

reakcije, odabrati pogodan kompleksirajući agens za stabilizaciju koji je ujedno i reducent, kao u slučaju limunske kiseline. Razgradnjom kompleksa prilikom tretmana na određenoj temperaturi dolazi do formiranja litijum-gvožđe-fosfata, a razgradnjom kompleksirajućeg agensa nastaje blago redukciona atmosfera koja koja vezuje kiseonik i time sprečava naknadnu oksidaciju. Ovakva razgradnja kompleksa omogućava homogenu precipitaciju olivina i time ujednačen rast čestica određenih struktura. Sličan princip je primenljiv i na druge sisteme koji se procesiraju u šaržnim reaktorima. Prilikom sinteza na temperaturama nižim od 170 °C dobija se amorfni proizvod. Kod koncentrovanijih rastvora i pri većim pH (>7) kristalna struktura je uređenija. Uređenost strukture je neophodna za dobre elektrohemijske karakteristike materijala [120]. Da bi se unapredile karakteristike sintetisanih prahova neophodni su naknadni termički tretman i/ili mlevenje [124].

V ZAKLJUČAK

- ❖ Hidrotermalnim postupkom iz amornog precipitata dobijene su nanočestice hidroksiapatita (HAp) i hidroksiapatita koji je delimično supstituisan jonima kobalta (CoHAp), sa različitim sadržajem jona kobalta ugrađenih u rešetku. HAp je sintetisan konverzijom amornog kalcijum-fosfata sa matičnim rastvorom u hidrotermalnom reaktoru zagrevanjem konstantnom brzinom od 2 °C/min. Tokom reakcije uzimani su uzorci iz reaktora na 100, 150, 200 i 250 °C radi praćenja reakcije i kristalizacije HAp.
- ❖ Prilikom neizotermske sinteze, na 100 °C dolazi do potpune konverzije amornog precipitata kalcijum-fosfata u slabo kristalni HAp, a daljim rastom temperature dolazi do brzog uređivanja kristalne strukture tako da je za manje od 100 min reakcije sintetisan HAp sa visokim stepenom kristaliniteta, što je ustanovljeno XRD analizom i Ramanskom spektroskopijom. Tokom reakcije veličina kristalita raste. Čestice uzorka praha koji je sintetisan zagrevanjem do 200 °C, su zaobljeni štapići dužine 100 i prečnika oko 50 nm. Zbog velike specifične površine čestice u prahu su aglomerisane u mikrometarske aglomerate. Čestice u aglomeratima su vezane van der Valsovim silama tako da je njihovo efikasno usitnjavanje moguće ultrazvučnom deaglomeracijom. Nakon ultrazvučnog tretmana analizom metodom difrakcije svetlosti utvrđeno je da su čestice veličine oko 100 nm što je u slaganju sa rezultatima SEM analize.
- ❖ Parametri za sintezu kobaltom supstituisanog HAp (CoHAp) određeni su na osnovu analize kristalizacije HAp, tako da je izabrana temperatura od 200 °C na kojoj je

izvođeno hidrotermalno procesiranje u trajanju od 8 h. Ova temperatura je izabrana jer se pri tim uslovima postiže uređena struktura, takođe i zbog efikasnije difuzije jona kobalta iz rastvora u čestice HAp.

- ❖ Sintetisani su prahovi sa različitim sadržajem kobalta koji je ugrađen u strukturu. XRD i analizom Ramanskih spektara utvrđen je fazni sastav prahova, i nije primećena ni jedna druga faza osim HAp. Na osnovu širenja difrakcionih maksimuma na rengenogramima, širenja traka i promene odnosa intenziteta traka u Ramanskim spektrima može se zaključiti da se kristalna struktura narušava unošenjem jona Co^{2+} u rešetku apatita. Veličina kristalita se smanjuje unošenjem jona supstituenta kao i srednja veličina čestica što je pokazano TEM analizom i analizom rezultata difrakcije svetlosti. Srednja veličina čestica u ovim prahovima je oko 60 nm. Čestice su organizovane u veće aglomerate, čija veličina raste povećanjem udela kobaltovih jona u kristalnoj rešetki apatita. Kratkim ultrazvučnim tretmanom čestice se deaglomerišu. Upoređivanjem rezultata za veličinu kristalita i veličinu čestica može se zaključiti da čestice nisu monokristalne, već da se sastoje iz nekoliko kristalita.
- ❖ Magnetna merenja pokazuju da materijal sa oznakom CS15 ima paramagnetne osobine, dok materijal CS20 ima mali deo antiferomagnetne faze koja je prisutna zbog viška kobalta u rastvoru koji se nije ugradio u kristalnu rešetku, već je tokom reakcije istaložio u vidu oksida kobalta Co_3O_4 koji je zaostao u materijalu posle ispiranja. Ovi rezultati i rezultati dobijeni atomskom emisionom spektroskopijom pokazuju da je granica supstitucije jona kalcijuma jonima kobalta u procesu hidrotermalnog postupka sinteze, koji je opisan u ovom radu oko 12 %.
- ❖ Iz analize rezultata može se izvesti zaključak da je afinitet kobalt(II) jona za supstituciju jona kalcijuma u rešetku hidroksiapatita mali. Granica supstitucije je pomerena u odnosu na metodu precipitacije, kod koje je potreban naknadni termički tretman. Variranjem parametara sinteze, kao i modifikacijom postupka dobijanja prekursorskog precipitata moguće je primeniti postupak na druge supstituente, jednostavne i složene sisteme tako da se sintetiše materijal sa željenim karakteristikama. Metod je izuzetno pogodan za dopiranje manjim količinama jona, jer se na jednostavan način na relativno niskim temperaturama dobijaju uniformni submikronski i nanometarski prahovi sa visokim stepenom kristaliniteta. Ovako sintetisani materijali mogu imati poboljšana mehanička svojstva, biokompatibilnost, ubranu osteointegraciju ili dobijaju nove osobine, na primer magnetne ili materijal može imati i baktericidno dejstvo. Nanometarski prahovi su pogodni za izradu sinterovanih blokova gde se odgovarajućim postupkom kontroliše veličina zrna i poroznost u keramici i time materijal prilagođava

za određenu aplikaciju. Kod magnetnog apatita koji ima potencijalne primene u medicini je prednost mala citotoksičnost u odnosu na magnetne nanočestice drugih materijala.

- ❖ Mikronski i submikronski nanostrukturalni prahovi LiFePO_4 su sintetisani uz pomoć redukujućih agenasa, limunske kiseline i glukoze, koji služe i kao izvor ugljenika koji poboljšava električnu provodnost materijala. Mešanjem vodenih rastvora jona Li^+ , Fe^{2+} i PO_4^{3-} dobijen je prekursor iz koga je sintetisan LiFePO_4 hidrotermalnim tretmanom na temperaturama od 180 i 200 °C u trajanju od 20 do 24 h. Na nižim temperaturama reakcije dolazi do nastajanja amornog materijala, pa iz tog razloga su temperature sinteze povišene iznad 180 °C. Vremena reakcije su povećana na 20, odnosno 24 h da bi se konverzija približila 100 %, jer neproreagovani joni gvožđa apsorbirani na površini čestica lako oksiduju u kontaktu sa kiseonikom iz vode i vazduha tokom ispiranja i sušenja.
- ❖ Dodatak redukcionih agenasa ima uticaj na morfologiju čestica. Limunska kiselina dovodi do stvaranja čestica pločastog oblika. Prilikom sinteza na temperaturi od 150 °C čestice amornog praha su veoma tanke pločice debljine oko 15 nm. Povećanjem temperature na 160 °C dolazi do formiranja pravilnijih čestica. Čestice praha sintetisane na 180 °C su agregati pločastih kristala veličine oko 2 μm , koji se nakon dužeg ultrazvučnog tretmana ne mogu usitniti. U prisustvu glukoze kao reducenta nastaju nepravilne izdužene čestice koje su takođe u većim agregatima oko 2 μm .
- ❖ Rengenogrami sintetisanih prahova pokazuju da sa povećanjem pH prekursora sintetisani materijal ima uređeniju kristalnu strukturu, isti efekat ima i povećanje koncentracije nezavisno od aditiva koji je korišćen u reakciji. Povećanje koncentracije do četiri puta, kao i temperature sinteze sa 180 na 200 °C ne utiče bitno na veličinu čestica. Kod uzorka HT4 imamo najmanju veličinu čestica oko 500 nm, tako da se na višim pH vrednostima mogu očekivati manje čestice.
- ❖ Kapacitet sintetisanih materijala je oko 20 % teorijskog pri malim brzinama punjenja od C/20. Najstabilniji kapacitet ima uzorak HT3 čiji kapacitet raste povećanjem broja ciklusa punjenja i pražnjenja, što se može objasniti uređivanjem strukture prilikom interkalacije i deinterkalacije litijumovih jona.
- ❖ Za sintezu LiFePO_4 hidrotermalnom tehnikom pored optimalnih parametara temperature, vremena i pritiska koji pospešuju kinetiku reakcije (kristalizacije) jedinjenja, potrebno je koristiti odgovarajući aditiv koji je u isto vreme redukciono sredstvo, izvor ugljenika i surfaktant. Upotreba surfaktanta je neophodna jer je to način da se smanji veličina čestica, što je veliki problem metode prilikom sinteze ovog

sistema. Usled problema koji nastaju oksidacijom Fe(II) jona, potrebno je pored eliminacije kiseonika iz sistema reakciju voditi do pune konverzije tako da je rast čestica neizbežan. Izborom surfaktanta adekvatnog za ovaj sistem (na primer viših masnih kiselina, tj. njihovog rastvaranja u rastvoru LiOH) moguće je smanjenje veličina čestica. Drugi pristup bi bio povećanje koncentracije rastvora i povećanje pritiska. Ovim bi se postiglo tako da se istovremeno ubrza reakcija kristalizacije jedinjenja i stvaranje većeg broja centara kristalizacije na kojima bi se deponovao materijal. Ovako dobijeni materijal bi mogao da se dalje procesira mehanohemijski radi smanjenja veličine čestica, uz naknadni termički tretman.

LITERATURA

- [1] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications, New Jersey, USA, (2001)
- [2] K. F. E. Schafthaul, *Gelehrte Anzeigen Bayerische Akademie* 20 (1845) 557, 569, 575, 592 prezeto iz K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Ref. 1.
- [3] R. W. Goranson, Solubility of Water in Granite Magmas, *American Journal of Science* 22 (1931) 481 – 502 preuzeto iz K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Ref. 1.
- [4] R. Nacken, Artificial Quartz Crystals, etc., *U.S. Office of Technical Services Report* (1946) 18–748 i 28–897 preuzeto iz K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Ref. 1.
- [5] R. M Barrer, Syntheses and Reactions of Mordenite, *Journal of the Chemical Society*, (1948) 2158 – 2163 preuzeto iz K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Ref. 1.
- [6] R. M. Barrer, Some Features of Ion Exchange in Crystals, u: «*Molecular Sieves*» *Society of Chemical Industry*, (1962) 1258 preuzeto iz K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Ref. 1.
- [7] K. Byrappa, Hydrothermal Growth of Crystals, in: *Handbook of Crystal Growth*, (D. T. J. Hurle, ed.), 465–562, Elsevier Science B.V., England, (1994)

- [8] M. M. Lencka, A. Anderko and R. E. Riman, Hydrothermal Precipitation of Lead Zirconate Titanate Solid Solutions: Thermodynamic Modeling and Experimental Synthesis, *Journal of the American Ceramic Society* 78 (1995) 2609 – 2618
- [9] J. O. Eckert Jr., C. C. Hung-Houston, B. L. Gersten, M. M. Lencka and R. E. Riman, Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate, *Journal of the American Ceramic Society*, 79 (1996) 2929 – 2939
- [10] G. W. Morey and P. Niggli, The Hydrothermal Formation of Silicates, A Review, *Journal of the American Chemical Society* 35 (1913) 1086 – 1130 preuzeto iz K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*
- [11] R. A. Laudise, *The Growth of Single Crystals*, 278–281, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1970) preuzeto iz K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Ref. 1.
- [12] A. Rabenau, The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angewandte Chemie*, (English Ed.), 24 (1985) 1026 – 1040 preuzeto iz K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Ref. 1.
- [13] A. N. Lobachev, (ed.), *Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions*, 1–255, Consultants Bureau, New York (1973) preuzeto iz K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Ref. 1.
- [14] R. Roy, Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses., *Journal of Solid State Chemistry* 111 (1994) 11 – 17
- [15] K. Byrappa, (ed.), *Hydrothermal Growth of Crystals*, 1–365, Pergamon Press, Oxford, UK, (1992)
- [16] M. Yoshimura and H. Suda, Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future, in: *Hydroxyapatite and Related Materials* (P. W. Brown and B. Constanz, eds.), 45 – 72, CRC Press, Inc, (1994)
- [17] M. Yoshimura, Why and How about Advanced Inorganic Materials, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* 32 (1995) I–IV
- [18] D. A. Palmer, R. Fernandez-Prini and A. H. Harvey (Eds.), *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions*, 717-744, Elsevier Ltd, (2004)
- [19] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal Technology for Nanotechnology, *Progres in Crystal Growth and Characterisation of Materials* 53 (2007) 117 – 166
- [20] H. C. Helgeson, D. H. Kirkham, G.C. Flowers, Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes by High Pressures and Temperatures; IV. Calculation of Activity Coefficients, Osmotic Coefficients, and Apparent Molal and

- Standard and Relative Partial Molal Properties to 600 Degrees C and 5 kbar, *American Journal of Science* 281 (1981) 1249 – 1428
- [21] J. C. Tanger, H. C. Helgeson, Calculation of the Thermodynamic and Transport Properties of Aqueous Species at High Pressures and Temperatures; Revised Equations of State for the Standard Partial Molal Properties of Ions and Electrolytes, *American Journal of Science* 288 (1988) 19 – 98
- [22] L. A. Bromley, Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions, *AIChE Journal* 19 (1973) 313 – 320
- [23] K. S. Pitzer, Thermodynamics of Electrolytes I: Theoretical Basis and General Equations, *Journal of Physical Chemistry* 77(2) (1973) 268 – 277
- [24] J. F. Zemaitis Jr., D. M. Clark, M. Rafal, N. C. Scrivner, *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics: Theory & Application*, AIChE, New York, (1986)
- [25] G. Soave, Equilibrium Constant from a Modified Redlich – Kwong Equation of State, *Chemical Engineering Science* 27 (1972) 1197–1203
- [26] M. M. Lencka, R. E. Riman, in: K. Byrappa, T. Ohachi (Eds.), *Handbook of Crystal Growth Technology*, 271, William Andrew Publications/Springer, USA/Germany, (2003)
- [27] R. E. Riman, W. L. Suchanek, K. Byrappa, C. W. Chen, P. Shuk, C. S. Oakes, Solution Synthesis of Hydroxyapatite Designer Particulates, *Solid State Ionics* 151 (2002) 393 – 402
- [28] J. B. Hasted, D. M. Ritson, C. H. Collie, Dielectric Properties of Aqueous Ionic Solutions. Parts I and II, *Journal of Chemical Physics* 16 (1948) 1 – 78 preuzeto iz K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Ref. 1.
- [29] E. U. Franck, Water and Aqueous Solutions at High Pressures and Temperatures, *Pure and Applied Chemistry* 24 (1970) 13 – 30 preuzeto iz K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Ref. 1.
- [30] Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships, Gr. IV, Vol. 4, *High-pressure Properties of Matter* (G. Beggerow and K. L. Schafer, eds.), 91, Springer, Berlin (1980) preuzeto iz K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Ref. 1.
- [31] T. M. Seward, Hydrothermal Solution Speciation (Solvation to Ion Pairing and Complexing), in: *Proceeding of the 5th International Symposium on Hydrothermal Reactions*, (D.A Palmer and D.J Wesolowski, eds.) 7–9, Gatlinburg, Tennessee, USA (July 20–24, 1997)

- [32] M. Nakahara, M. Nobuyuki, C. Wakai, NMR Study of Hydrogen Bonds and Water Structure in Super- and Subcritical Conditions, in: *Proceeding of the 2nd International Conference on Solvothermal Reactions*, 9–12, Takamatsu, Japan (Dec. 18–20, 1996)
- [33] T. Yamaguchi, H. Fujita, K. Hidaka, H. Wakita, Structure of Water and Methanol at Subcritical and Supercritical States by X-ray Diffraction, in: *Proceeding of the 2nd International Conference on Solvothermal Reactions*, 13–15, Takamatsu, Japan (Dec. 18–20, 1996)
- [34] M. Nakahara, T. Yamaguchi, H. Ohtaki, The Structure of Water and Aqueous Electrolyte Solutions Under Extreme Conditions, *Recent Research Development in Physical Chemistry* 1 (1997) 17 – 49
- [35] H. Ohtaki, T. Radnai, T. Yamaguchi, Structure of Water Under Subcritical and Supercritical Conditions Studied by Solution X-ray Diffraction, *Chemical Society Reviews* (1997) 41 – 51
- [36] G. C. Kennedy, Properties of Water Part 1: Pressure-volume-temperature Relations in Steam to 1000 Degrees C and 100 bars Pressure, *American Journal of Science* 255 (1957) 724 – 730
- [37] Y. Zhu, H. Zheng, Y. Li, L. Gao, Z. Yang, Y.T. Qian, Synthesis of Ag Dendritic Nanostructures by Using Anisotropic Nickel Nanotubes, *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 1829 – 1834
- [38] W. Liu, W. Zhong, X. Wu, N. Tang, Y. Du, Hydrothermal Microemulsion Synthesis of Cobalt Nanorods and Self-assembly into Square-shaped Nanostructures, *Journal of Crystal Growth* 284 (2005) 446 – 452
- [39] Q. Xie, Z. Dai, W. Huang, J. Liang, C. Jiang, Y.T. Qian, Synthesis of Ferromagnetic Single-crystalline Cobalt Nanobelts via a Surfactant-assisted Hydrothermal Reduction Process, *Nanotechnology* 16 (2005) 2958 – 2962
- [40] Z. Liu, S. Li, Y. Yang, S. Peng, Z. Hu, Y.T. Qian, Complex-Surfactant-Assisted Hydrothermal Route to Ferromagnetic Nickel Nanobelts, *Advanced Materials* 15 (2003) 1946 – 1948
- [41] D.S. Seo, J.K. Kim, H. Kim, Preparation of Nanotube-shaped TiO₂ Powder, *Journal of Crystal Growth* 229 (2001) 428 – 432
- [42] H.-H. Ou, S.-L. Lo, Review of Titania Nanotubes Synthesized via the Hydrothermal Treatment: Fabrication, Modification, and Application, *Separation and Purification Technology* 58 (2007) 179 – 191
- [43] Z. Y. Yuan, J. F. Colomer, B. L. Su, Titanium Oxide Nanoribbons, *Chemical Physical Letters* 363 (2002) 362 – 366

- [44] B. Baruwati, D. K. Kumar, S. V. Manorama, Hydrothermal Synthesis of Highly Crystalline ZnO Nanoparticles: A Competitive Sensor for LPG and EtOH, *Sensors and Actuators B: Chemical* 119 (2006) 676 – 682
- [45] S. Musić, S. Popović, M. Maljković, D. Dragčević, Influence of Synthesis Procedure on the Formation and Properties of Zinc Oxide, *Journal of Alloys and Compounds* 16 (2002) 324 – 332
- [46] R. Wahab, S. G. Ansari, Y. S. Kim, H. K. Seo, G. S. Kim, G. Khang, H. S. Shin, Low Temperature Solution Synthesis and Characterization of ZnO Nano-flowers, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1640 – 1648
- [47] S. Shao, P. Jia, S. Liu, W. Bai, Stable Field Emission from Rose-like Zinc Oxide Nanostructures Synthesized Through a Hydrothermal route, *Materials Letters* 62 (2008) 1200 – 1203
- [48] F. Li, L. Hu, Z. Li, X. Huang, Influence of Temperature on the Morphology and Luminescence of ZnO Micro and Nanostructures Prepared by CTAB-assisted Hydrothermal Method, *Journal of Alloys and Compounds* 465 (2008) L14 – L19
- [49] J. H. Park, P. Muralidharan, D. K. Kim, Solvothermally Grown ZnO Nanorod Arrays on (101) and (002) Single- and Polycrystalline Zn Metal Substrates, *Materials Letters* 63 (2009) 1019 – 1022
- [50] X. Jiao, D. Chen, L. Xiao, Effects of Organic Additives on Hydrothermal Zirconia Nanocrystallites, *Journal of Crystal Growth* 258 (2003) 158 – 162
- [51] C. Sun, H. Li, H. Zhang, Z. Wang, L. Chen, Controlled Synthesis of CeO₂ Nanorods by a Solvothermal Method, *Nanotechnology* 16 (2005) 1454 – 1463
- [52] M. Wu, Q. Zhang, Y. Liu, Q. Fang, X. Liu, Hydrothermal Preparation of Fractal Dendrites: Cerium Carbonate Hydroxide and Cerium Oxide, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 1437 – 1440
- [53] G. Wang, Z. Wang, Y. Zhang, G. Fei, L. Zhang, Controlled Synthesis and Characterization of Large-scale, Uniform Dy(OH)₃ and Dy₂O₃ Single-crystal Nanorods by a Hydrothermal Method, *Nanotechnology* 15 (2004) 1307 – 1311
- [54] M. Sorescu, L. Diamandescu, D. Tarabasanu Mihaila, V. S. Teodorescu, Nanocrystalline Rhombohedral In₂O₃ Synthesized by Hydrothermal and Postannealing Pathways, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 675 – 677
- [55] Z. Jing, S. Wu, Synthesis and Characterization of Monodisperse Hematite Nanoparticles Modified by Surfactants via Hydrothermal Approach, *Materials Letters* 58 (2004) 3637 – 3640

- [56] Y. Zheng, Y. Cheng, Y. Wang, F. Bao, Synthesis and Shape Evolution of α -Fe₂O₃ Nanophase Through Two-step Oriented Aggregation in Solvothermal System, *Journal of Crystal Growth* 284 (2005) 221 – 225
- [57] G. S. Li, R. L. Smith Jr., H. Inomata, K. Arai, Preparation and Magnetization of Hematite Nanocrystals with Amorphous Iron Oxide Layers by Hydrothermal Conditions, *Materials Research Bulletin* 37 (2002) 949 – 955
- [58] M. Wu, Y. Xiong, Y. Jia, J. Ye, K. Zhang, Q. Chen, Co-doped Magnetite Nanowire Arrays Prepared Hydrothermally, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* A81 (2005) 1355 – 1358
- [59] J. Wan, X. Chen, Z. Wang, X. Yang, Y.T. Qian, A Soft-template Assisted Hydrothermal Approach to Single-crystal Fe₃O₄ Nanorods, *Journal of Crystal Growth* 276 (2005) 571 – 576
- [60] J. Zhao, X. Wang, R. Chen, L. Li, Synthesis of Thin Films of Barium Titanate and Barium Strontium Titanate Nanotubes on Titanium Substrates, *Materials Letters* 59 (2005) 2329 – 2332
- [61] T. Yan, X.L. Liu, N.R. Wang, J.F. Chen, Synthesis of Monodispersed Barium Titanate Nanocrystals-Hydrothermal Recrystallization of BaTiO₃ Nanospheres, *Journal of Crystal Growth* 281 (2005) 669 – 677
- [62] M. Atashfaraz, M. Shariaty-Niassar, S. Ohara, K. Minami, M. Umetsu, T. Nakaa, T. Adschiri, Effect of Titanium Dioxide Solubility on the Formation of BaTiO₃ Nanoparticles in Supercritical Water, *Fluid Phase Equilibria* 257 (2007) 233 – 237
- [63] J. Yao, G. Zhao, D. Wang, G. Han, Solvothermal Synthesis and Characterization of CdS Nanowires/PVA Composite Films, *Materials Letters* 59 (2005) 3652 – 2655
- [64] H. Chu, X. Li, G. Chen, W. Zhou, Y. Zhang, Z. Jin, J. Xu, Y. Li, Shape-Controlled Synthesis of CdS Nanocrystals in Mixed Solvents, *Crystal Growth & Design* 5 (2005) 1801 – 1806
- [65] Q. Nie, Q. Yuan, Q. Wang, Z. Xu, *In-situ* Synthesis of Zn_xCd_{1-x}S Nanorod by a Hydrothermal Route, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 5611 – 5612
- [66] S. Gorai, A. Dutta, S. Chaudhuri, Solvothermal Synthesis and Characterization of InS, *Materials Letters* 59 (2005) 3050 – 3053
- [67] M. Chen, L. Gao, Synthesis of Leaf-like Ag₂S Nanosheets by Hydrothermal Method in Water–Alcohol Homogenous Medium, *Materials Letters* 60 (2006) 1059 – 1062
- [68] Q. Li, M. Li, Z. Chen, C. Li, Simple Solution Route to Uniform MoS₂ Particles With Randomly Stacked Layers, *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 981 – 986

- [69] G. T. Zhou, X. Wang, J. C. Yu, A Low-Temperature and Mild Solvothermal Route to the Synthesis of Wurtzite-Type ZnS With Single-Crystalline Nanoplate-like Morphology, *Crystal Growth & Design*, 5 (2005) 1761 – 1765
- [70] P. Ducheyne, T. Kokubo and C. A., Van Blitterswijk, (eds.), *Bone-Bonding Biomaterials*, Rees Healthcare Communications (1992)
- [71] H. Aoki, *Science and Medical Applications of Hydroxyapatite*, Japanese Association of Apatite Science, JAAS, Takayama Press, Tokyo (1991)
- [72] L. L. Hench, Bioceramics: From Concept to Clinic, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (1991) 1487 – 1510
- [73] K. Yanagisawa, H. Toya, Qi Feng, N. Yamasaki, *In-situ* Formation of HAp Crystals Under Hydrothermal Conditions, *Phosphorus Research Bulletin* 5 (1995) 43 – 46
- [74] T. Kanazawa, (ed.), *Inorganic Phosphate Materials*, Elsevier Science Publishers, 15, Amsterdam (1989)
- [75] J. C. Elliott, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, Amsterdam (1994)
- [76] W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, Processing and Mechanical Properties of Hydroxyapatite Reinforced with Hydroxyapatite Whiskers, *Biomaterials* 17 (1996) 1715 – 1723
- [77] M. Yoshimura, W. Suchanek, *In-situ* Fabrication of Morphology-controlled Advanced Ceramic Materials by Soft Solution Processing, *Solid State Ionics* 98 (1997) 197 – 208
- [78] W. L. Suchanek, P. Shuk, K. Byrappa, R. E. Riman, K. S. TenHuisen, V. F. Janas, Mechanochemical–hydrothermal Synthesis of Carbonated Apatite Powders at Room Temperature, *Biomaterials* 23 (2002) 699 – 710
- [79] L. Borum-Nicholas, O. C. Wilson Jr., Surface Modification of Hydroxyapatite. Part I. Dodecyl Alcohol, *Biomaterials* 24 (2003) 3671 – 3679
- [80] Y. J. Wang, J. D. Chen, K. Wei, S. H. Zhang, X. D. Wang, Surfactant-assisted Synthesis of Hydroxyapatite Particles, *Materials Letters* 60 (2006) 3227 – 3231
- [81] R. Zhu, R. Yu, J. Yao, D. Wang, J. Ke, Morphology Control of Hydroxyapatite Through Hydrothermal Process, *Journal of Alloys and Compounds* 457 (2008) 555 – 559
- [82] J.-K. Han, H.-Y. Song, F. Saito, B.-T. Lee, Synthesis of High Purity Nano-sized Hydroxyapatite Powder by Microwave-hydrothermal Method, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 235 – 239
- [83] M. Li, X. Xiao, R. Liu, C. Chen, L. Huang, Structural Characterization of Zinc-substituted Hydroxyapatite Prepared by Hydrothermal Method, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19 (2008) 797 – 803

- [84] M.-G. Ma, Y.-J. Zhu, J. Chang, Solvothermal Preparation of Hydroxyapatite Microtubes in Water/N,N-dimethylformamide Mixed Solvents, *Materials Letters* 62 (2008) 1642 – 1645
- [85] F. Wang, M.-S. Li, Y.-P. Lu, Y.-X. Qi, Y.-X. Liu, Synthesis and Microstructure of Hydroxyapatite Nanofibers Synthesized at 37 °C, *Materials Chemistry & Physics* 95 (2006) 145 – 149
- [86] K.C.B. Yeong, J. Wang, S.C. Ng, Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite from CaO and CaHPO₄, *Biomaterials*, 22 (2001) 2705 – 2712
- [87] S.H. Rhee, Synthesis of Hydroxyapatite via Mechanochemical Treatment, *Biomaterials*, 23 (2002) 1147 – 1152
- [88] H. Zhang, Y. Wang, Y. Yan, S. Li, Precipitation of Biocompatible Hydroxyapatite Whiskers from Moderately Acid Solution, *Ceramics International* 29 (2003) 413 – 418
- [89] E. Lerner, S. Sarig, R. Azoury, Enhanced Maturation of Hydroxyapatite from Aqueous Solutions Using Microwave Irradiation, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2 (1991) 138 – 141
- [90] B. Vaidhyanathan, K.J. Rao, Rapid Microwave Assisted Synthesis of Hydroxyapatite, *Bulletin of Materials Science* 19 (1996) 1163 – 1165
- [91] T.S. Sampath Kumar, I. Manjubala, J. Gunasekaran, Synthesis of Carbonated Calcium Phosphate Ceramics Using Microwave Irradiation, *Biomaterials* 21 (2000) 1623 – 1629
- [92] S. Sarig, F. Kahana, Rapid Formation of Nanocrystalline Apatite, *Journal of Crystal Growth* 237 –239 (2002) 55 – 59
- [93] J. Liu, K. Li, H. Wang, M. Zhu, H. Yan, Rapid Formation of Hydroxyapatite Nanostructures by Microwave Irradiation, *Chemical Physics Letters* 396 (2004) 429 – 432
- [94] M. H. Fathi, A. Hanifi, Evaluation and Characterization of Nanostructure Hydroxyapatite Powder Prepared by Simple Sol–gel Method, *Materials Letters* 61 (2007) 3978 – 3983
- [95] K. S. Suslick, T. Hyeon, M. Fang, A. A. Cichowlas, Sonochemical Synthesis of Nanostructured Catalysts, *Materials Science and Engineering A204* (1995) 186 – 192
- [96] M. Jevtić, A. Radulović, N. Ignjatović, M. Mitrić, D. Uskoković, Controlled Assembly of Poly(D,L-lactide-co-glycolide)/hydroxyapatite Core–shell Nanospheres Under Ultrasonic Irradiation, *Acta Biomaterialia* 5 (2009) 208 – 218
- [97] Ch. Xu, Continuous and Batch Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles and Metal Oxide-Activated Carbon Nanocomposites, Ph.D, Georgia Institute of Technology, (2006)

- [98] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Journal of Electrochemical Society*, 144 (1997) 1188 – 1194
- [99] K. S. Park, J. T. Son, H. T. S. J. Chung, Kim, C. H. Lee, K. T. Kang, H. G. Kim, Surface Modification by Silver Coating for Improving Electrochemical Properties of LiFePO₄, *Solid State Communication* 129 (2004) 311 – 314
- [100] S. Yang, Y. Song, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, Hydrothermal Synthesis of Lithium Iron Phosphate Cathodes, *Electrochemical Communication* 3 (2001) 505 – 508
- [101] J. Lee, A. Teja, Characteristics of Lithium Iron Phosphate (LiFePO₄) Particles Synthesized in Subcritical and Supercritical Water, *Journal of Supercritical Fluids* 35 (2005) 83 – 90
- [102] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, Comparison Between Different LiFePO₄ Synthesis Routes and their Influence on its Physico-chemical Properties, *Journal Power Sources* 119-121 (2003) 252 – 257
- [103] G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Strobele, C. Vogler, M. Wohlfahrt-Mehrens, Fine-particle Lithium Iron Phosphate LiFePO₄ Synthesized by a New Low-cost Aqueous Precipitation Technique, *Journal of Power Sources* 119 – 121 (2003) 247 – 251
- [104] J. M. Tarascon, M. Armand, Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries, *Nature* 414 (2001) 359 – 367
- [105] M. Thackeray, Lithium-Ion Batteries: An Unexpected Conductor, *Nature Materials* 1 (2002) 81 – 82
- [106] P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, Determination of the Chemical Diffusion Coefficient of Lithium in LiFePO₄, *Solid State Ionics* 148 (2002) 45 – 51
- [107] A. S. Andersson, J. O. Thomas, The Source of First-cycle of Capacity Loss in LiFePO₄, *Journal of Power Sources* 97 – 98 (2001) 498 – 502
- [108] A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes, *Journal of Electrochemical Society* 148 (2001) A224 – A229
- [109] M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, Characterization of LiFePO₄ as the Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries, *Journal of Power Sources* 97 – 98 (2001) 508 – 511
- [110] P. P. Prosini, D. Zane, M. Pasquali, Improved Electrochemical Performance of a LiFePO₄-based Composite Cathode, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3517 – 3523
- [111] H. Huang, S. C. Yin, L. F. Nazar, Approaching Theoretical Capacity of LiFePO₄ at Room Temperature at High Rates, *Electrochemical Solid-State Letters* 4 (2001) A170 – A172

- [112] Z. Chen, J. R. Dahn, Reducing Carbon in LiFePO₄/C Composite Electrodes to Maximize Specific Energy, Volumetric Energy, and Tap Density, *Journal of Electrochemical Society* 149 (2002) A1184 – A1189
- [113] S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang, Electronically Conductive Phosphorolivines as Lithium Storage Electrodes, *Nature Materials* 1 (2002) 123 – 128
- [114] D. Jugović, D. Uskoković, A Review of Recent Developments in the Synthesis Procedures of LiFePO₄ Powders, *Journal of Power Sources* 190(2) (2009) 538-544, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.074.
- [115] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, LiFePO₄ Synthesis Routes for Enhanced Electrochemical Performance, *Electrochemical and Solid-State Letters* 5 (2002) A231 – A233
- [116] S. Scaccia, M. Carewska, P. Wisniewski, P. P. Prosini, Morphological Investigation of Sub-micron FePO₄ and LiFePO₄ Particles for Rechargeable Lithium Batteries, *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 1155 – 1163
- [117] S. Yang, Y. Song, K. Ngala, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, Performance of LiFePO₄ as Lithium Battery Cathode and Comparison with Manganese and Vanadium Oxides, *Journal of Power Sources* 119-121 (2003) 239 – 246
- [118] M. S. Whittingham, Synthesis of Battery Materials u *Lithium batteries: Science and technology*, Kluwer academic publishers, 101 (2004)
- [119] J. Chen, M. S. Whittingham, Hydrothermal Synthesis of Lithium Iron Phosphate, *Electrochemical Communications* 8 (2006) 855 – 858
- [120] J. Chen, S. Wang, M. S. Whittingham, Hydrothermal Synthesis of Cathode Materials, *Journal of Power Sources* 174 (2007) 442 – 448
- [121] J. Lee, A. Teja, Synthesis of LiFePO₄ Micro and Nanoparticles in Supercritical Water, *Materials Letters* 60 (2006) 2105 – 2109
- [122] G. Meligrana, C. Gerbaldi, A. Tuel, S. Bodoardo, N. Penazzi, Hydrothermal Synthesis of High Surface LiFePO₄ Powders as Cathode for Li-ion Cells, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 516 – 522
- [123] K. Shiraishi, K. Dokko, K. Kanamura, Formation of Impurities on Phospho-olivine LiFePO₄ During Hydrothermal Synthesis, *Journal of Power Sources* 146 (2005) 555 – 558
- [124] E. M. Jin, B. Jin, D.-K. Jun, K.-H. Park, H.-B. Gwa, K.-W. Kim, A Study on the Electrochemical Characteristics of LiFePO₄ Cathode for Lithium Polymer Batteries by Hydrothermal Method, *Journal of Power Sources* 178 (2008) 801 – 806

- [125] G. Liang, L. Wang, X. Ou, X. Zhao, S. Xu, Lithium Iron Phosphate With High-rate Capability Synthesized Through Hydrothermal Reaction in Glucose Solution, *Journal of Power Sources* 184 (2008) 538 – 542
- [126] H. Yan, X. Huang, L. Chen, Microwave Synthesis of the LiMn_2O_4 Cathode Material, *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 647 – 650
- [127] M. Higuchi, K. Katayama, Y. Azuma, M. Yukawa, M. Suhara, Synthesis of LiFePO_4 Cathode Material by Microwave Processing, *Journal of Power Sources* 119-121 (2003) 258 – 261
- [128] K. S. Park, J. T. Son, H. T. Chung, S. J. Kim, C. H. Lee, H. G. Kim, Synthesis of LiFePO_4 by Co-precipitation and Microwave heating, *Electrochemical Communication* 5 (2003) 839 – 842
- [129] J. Barker, M. Y. Saidi, J. T. Swoyer, Lithium Iron(II) Phospho-olivines Prepared by a Novel Carbothermal Reduction Method, *Electrochemical and Solid-State Letters* 6 (2003) A53 – A55
- [130] P. P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, S. Passerini, M. A. Pasquali, New Synthetic Route for Preparing LiFePO_4 with Enhanced Electrochemical Performance, *Journal of Electrochemical Society* 149 (2002) A886 – A890
- [131] P. P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, M. Pasquali, Long-term Cyclability of Nanostructured LiFePO_4 , *Electrochimica Acta* 48 (2003) 4205 – 4211
- [132] M. M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO_4 , *Electrochemical and Solid-State Letters* 6 (2003) A207 – A209
- [133] S. L. Bewlay, K. Konstantinov, G. X. Wang, S. X. Dou, H. K. Liu, Conductivity Improvements to Spray-produced LiFePO_4 by Addition of a Carbon Source, *Materials Letters* 58 (2004) 1788 – 1791
- [134] S. H. Ju, Y. C. Kang, LiFePO_4/C Cathode Powders Prepared by Spray Pyrolysis from the Colloidal Spray Solution Containing Nano-sized Carbon Black, *Materials Chemistry and Physics* 107 (2008) 328 – 333
- [135] T.-H. Cho, H.-T. Chung, Synthesis of Olivine-type LiFePO_4 by Emulsion-drying Method, *Journal of Power Sources* 133 (2004) 272 – 276
- [136] D. Jugović, M. Mitrić, N. Cvjetičanin, B. Jančar, S. Mentus, D. Uskoković, Synthesis and Characterization of LiFePO_4/C Composite Obtained by Sonochemical Method, *Solid State Ionics* 179 (2008) 415 – 419
- [137] D. J. Gardiner, *Practical Raman spectroscopy*, Springer – Verlag, ISBN 978-0387502540, (1989)

- [138] G. Placzek, Rayleigh Streuung und Raman Effekt u: *Handbuch der Radiologie*, Volume VI., 2, 209 (1934)
- [139] S. Mentus, U. Mioč, *Odabrane metode fizičko-hemijske analize*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (1993)
- [140] R. Smith, I. Rehman, Fourier Transform Raman Spectroscopic Studies of Human Bone, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 5 (1995) 775 – 778
- [141] M. Knoll, Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper, *Zeitschrift für technische Physik* 16 (1935) 467 – 475
- [142] M. von Ardenne, Das Elektronen-Rastermikroskop: Theoretische Grundlagen, *Zeitschrift für Physik* 108 (9 – 10) (1938) 553 – 572
- [143] M. Knoll, E. Ruska, Das Elektronenmikroskop, *Zeitschrift für Physik* 78 (1932) 318-339
- [144] G. P. Thomson, Experiments on Diffraction of Cathode Rays, *Proceeding of Royal Society of London A* 117 (1928) 600 – 609
- [145] Ludvig Lorenz, Lysbevaegelsen i og uden for en af plane Lysbolger belyst Kugle, *Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter* 6. Raekke 6. Bind, 1 (1890) 1-62
- [146] Ludvig Lorenz, Sur la lumière réfléchiée et réfractée par une sphère (surface) transparente, u *Oeuvres scientifiques de L. Lorenz* revues et annotées par H. Valentiner. Tome Premier, Libraire Lehmann & Stage, Copenhagen, 403-529 (1898)
- [147] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Annalen der Physik* 330 (1908) 377 – 445
- [148] P. Debye, Der Lichtdruck auf Kugeln von beliebigem Material, *Annalen der Physik* Vierte Folge, Band 30, 1 (1909) 57-136
- [149] R. M. German, *Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing*, Metal Powder Industries Federation, (2005)
- [150] M. W. Wedd, Determination of Particle Size Distributions Using Laser Diffraction, *Educational Resources for Particle Technology*, 4 (2003) 1 – 4
- [151] A. Antić-Jovanović, *Atomska spektroskopija*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (1999)
- [152] R. Vani, E. K. Girija, K. Elayaraja, S. Prakash Parthiban, R. Kesavamoorthy, S. Narayana Kalkura, Hydrothermal Synthesis of Porous Triphasic Hydroxyapatite/(α and β) Tricalcium Phosphate, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* DOI 10.1007/s10856-008-3480-8
- [153] A. Bertoluzza, G. Bottura, P. Taddei, A. Tinti, M. A. Morelli, Vibrational Spectra of Controlled-structure Hydroxyapatite coatings Obtained by the Polymeric Route, *Journal of Raman Spectroscopy* 27 (1996) 759 – 764

- [154] G. L. Darimont, B. Gilbert, R. Cloots, Non-destructive Evaluation of Crystallinity and Chemical Composition by Raman Spectroscopy in Hydroxyapatite-coated Implants, *Materials Letters* 58 (2003) 71 – 73
- [155] A. Aminzadeh, S. Shahabi, L. J. Walsh, Raman Spectroscopic Studies of CO₂ Laser-irradiated Human Dental Enamel, *Spectrochimica Acta A Mol Biomol Spectroscopy* 55A (1999) 1303 – 1308
- [156] Y. J. Wang, J. D. Chen, K. Wei, S. H. Zhang, X. D. Wang, Surfactant-assisted Synthesis of Hydroxyapatite Particles, *Materials Letters* 60 (2006) 3227–3231
- [157] A. Wang, H. Yin, D. Liu, H. Wu, M. Ren, T. Jiang, X. Cheng, Y. Xu, Size-controlled Synthesis of Hydroxyapatite Nanorods in the Presence of Organic Modifiers, *Materials Letters* 61 (2007) 2084–2088
- [158] X. Guo, P. Xiao, Effects of Solvents on Properties of Nanocrystalline Hydroxyapatite Produced from Hydrothermal Process, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 3383–3391
- [159] S.-J. Yan, Z.-H. Zhou, F. Zhang, S.-P. Yang, L.-Z. Yang, X.-B. Yu, Effect of Anionic PAMAM with Amido Groups Starburst Dendrimers on the Crystallization of Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ by Hydrothermal Method, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 164–169
- [160] R. Zhua, R. Yu, J. Yao, D. Wang, J. Ke, Morphology Control of Hydroxyapatite Through Hydrothermal Process, *Journal of Alloys and Compounds* 457 (2008) 555–559
- [161] K. Ioku, S. Yamauchi, H. Fujimori, S. Goto, M. Yoshimura, Hydrothermal Preparation of Fibrous Apatite and Apatite Sheet, *Solid State Ionics* 151 (2002) 147– 150
- [162] S. Jinawath, D. Pongkao, W. Suchanek, M. Yoshimura, Hydrothermal Synthesis of Monetite and Hydroxyapatite from Monocalcium Phosphate Monohydrate, *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 997–1001
- [163] B. Viswanath, N. Ravishankar, Controlled Synthesis of Plate – shaped Hydroxyapatite and Implications for the Morphology of the Apatite Phase in Bone, *Biomaterials* 29 (2008) 4855 – 4863
- [164] K. Elkabouss, M. Kacimi, M. Ziyad, S. Ammar, F. Bozon-Verduraz, Cobalt-exchanged Hydroxyapatite Catalysts: Magnetic Studies, Spectroscopic Investigations, Performance in 2-butanol and Ethane Oxidative Dehydrogenations, *Journal of Catalysis* 226 (2004) 16 – 24
- [165] H.-C. Wu, T.-W. Wang, J.-S. Sun, W.-H. Wang, F.-H. Lin, A Novel Biomagnetic Nanoparticle Based on Hydroxyapatite, *Nanotechnology* 18 (2007) 165601 (9pp)

- [166] C. Zhang, X. Huang, Y. Yin, J. Dai, Z. Zhu, Hydrothermal Synthesis of Monodispersed LiFePO₄ Cathode Materials in Alcohol-water Mixed Solutions, *Ceramics International* (2008), doi:10.1016/j.ceramint.2009.02.024
- [167] K. Dokko, S. Koizumi, K. Sharaishi, K. Kanamura, Electrochemical Properties of LiFePO₄ Prepared via Hydrothermal Route, *Journal of Power Sources* 165 (2007) 656 – 659
- [168] A. Kuwahara, S. Suzuki, M. Miyayama, High-rate Properties of LiFePO₄/carbon Composites as Cathode Materials for Lithium-ion Batteries, *Ceramics International* 34 (2008) 863 – 866