

Mehanokemijska sinteza miješanih metalnih oksida

Terzić, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:915915>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-30**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Preddiplomski sveučilišni studij kemije

Marija Terzić

Mehanokemijska sinteza miješanih metalnih oksida

(Mechanochemical synthesis of mixed metal oxides)

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić

Neposredni voditelj/ica: Jelena Bijelić

Osijek, 2019

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za opću, anorgansku i fizikalnu kemiju i metodiku kemije
Odjela za kemiju Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku pod vodstvom
doc.dr.sc. Elvire Kovač-Andrić i neposredne voditeljice asistentice Jelene Bijelić.*

Sažetak

Mehanokemijska sinteza se odnosi na reakcije (najčešće krutina) pod djelovanjem mehaničke energije, kao što je mljevenje u planetarnom kugličnom mlinu. Ova metoda sinteze spojeva je u današnjici sve više zastupljena zbog minimalnih količina otapala tijekom reakcije, čije korištenje je postalo ekološki problematično i energetski zahtjevno u pogledu proizvodnje. Kao polazni reaktanti za ovaj završni rad su uzeti metalni oksidi zbog svojih raznovrsnih svojstava i široke primjene. Odrađene su sinteze uzoraka MH1 (kalcijev hidroksid i cinkov oksid) i MH2 (kalcijev oksid i cinkov oksid) u planetarnom kugličnom mlinu Fritsch Pulverisette Premium 7 line. Dobiveni su spojevi okarakterizirani termogravimetrijskom analizom (TGA) i infracrvenom spektroskopijom (FT-IR). Na temelju dobivenih rezultata pretpostavljeno je dobivanje miješanih metalnih oksida tijekom sinteze u obliku primjesa (nečistoća).

Ključne riječi: mehanokemijska sinteza, planetarni kuglični mlin, metalni oksidi

Abstract

Mechanochemical synthesis refers to reactions (mainly solids) under the influence of mechanical energy as is milling in planetary ball mill. These days, this synthesis method is more and more used because of minimum usage of solvents during reaction which, over the time, became environmental issue and energetically demanding in respect of production. For this thesis metal oxides are used as reagents because of their various properties and wide usage. Syntheses of MH1 (calcium hydroxide and zinc oxide are used as reagents) and MH2 (calcium oxide and zinc oxide are used as reagents) were conducted in planetary ball mill Fritsch Pulverisette Premium 7 line. Obtained compounds were characterised with the thermogravimetric analysis (TGA) and infrared spectroscopy (FT-IR). Based on obtained results it is presumed that products are mixture of mixed metal oxides with presence of impurities (byphases).

Key words: mechanochemical synthesis, planetary ball mill, metal oxides

SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Literaturni pregled	2
2.1. Mehanokemijska sinteza u planetarnom kugličnom mlinu	2
2.1.1. Parametri mljevenja u planetarnom kugličnom mlinu	4
2.1.2. Simulacija gibanja kuglica u planetarnom kugličnom mlinu.....	5
2.1.3. Utjecaj parametara mljevenja na ulaz energije	7
3. Ternarni metalni oksidi – strukture i osnovna svojstva.....	8
3.1. Skupine ternarnih metalnih oksida.....	8
3.1.1. AB_2O_4	8
3.1.2. $ABO_{2/3/4}$	11
3.1.3. $A_3B_2O_8$	14
3.2. Metode dobivanja ternarnih metalnih oksida	15
3.2.1. Hidrotermalna/solvotermalna metoda.....	15
3.2.2. Sol-gel metoda.....	16
3.2.3. Mikrovalna metoda.....	16
3.2.4. Elektroisprezanje.....	17
3.3. Metode karakterizacije	18
3.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	18
3.3.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC).....	20
3.3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR).....	21
4. Ab initio istraživanje dobivanja CaO-ZnO legura pod visokim tlakom.....	23
4.1. CaO-ZnO legure	23
4.2. Stabilna stanja $Ca_xZn_{1-x}O$	23
5. Eksperimentalni dio	29
5.1. Materijali i metode za sintezu spojeva	29
5.2. Mehanokemijska sinteza uzoraka MH1 i MH2	29
5.2.1. Postupak.....	29
5.2.2. Opažanja	30
5.3. Instrumentalne metode i uređaji za analizu sintetiziranih spojeva	31
5.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	31
5.3.2. Infracrvena spektroskopija	32
6. Rezultati i rasprava	34
6.1. Termogravimetrijska analiza uzoraka.....	34
6.1.1. Analiza uzorka MH1	34

6.1.2. Analiza uzorka MH2	35
6.1.3. Usporedba TGA/DSC krivulja uzoraka MH1 i MH2.....	36
6.2. FT-IR analiza uzoraka.....	37
6.2.1. Analiza uzorka MH1	37
6.2.2. Analiza uzorka MH2	38
7. Zaključak.....	40
8. Literaturni izvori	41

1. Uvod

Glavni izazov moderne kemije je razvijanje nove kemijske sinteze kako bi se pomoglo kemijskoj industriji u upravljanju globalnim problemima onečišćenja, rastućoj energetskej potražnji i nedostatku sirovina. Mehanokemija se odnosi na reakcije (najčešće krutina) pod djelovanjem mehaničke energije, kao što je mljevenje u kugličnom mlinu. Danas se sve više proučavaju mehanokemijske sinteze jer unaprjeđuju reakcije između krutina, brzo i kvantitativno, pri tome ne koristeći otapalo ili koristeći ga u minimalnim količinama. Upravo minimalizirana potreba za otapalima glavna je prednost ove sintetske metode. Korištenje velike količine različitih otapala pri kemijskim sintezama postalo je ekološki problematično, opasno i energetski zahtjevno u pogledu proizvodnje, pročišćavanja te recikliranja. Mehanokemijska sinteza je popularna metoda sinteze metalnih oksida, a reaktanti su lako dostupni kao materijal, jeftini i stvaraju većinom vodu kao reakcijski nusprodukt. U ovom radu istražiti će se mehanokemijska sinteza ternarnih metalnih oksida zbog njihove široke primjene i različitih svojstava. Oni se koriste danas kao legure različitih svojstava, heterogeni katalizatori, u građevinskoj industriji, industrijama za proizvodnju pesticida, itd. Potreba za pojednostavljenjem sintetskih metoda čini mehanokemijsku sintezu izvrsnim izborom za sintezu ovih materijala.

2. Literaturni pregled

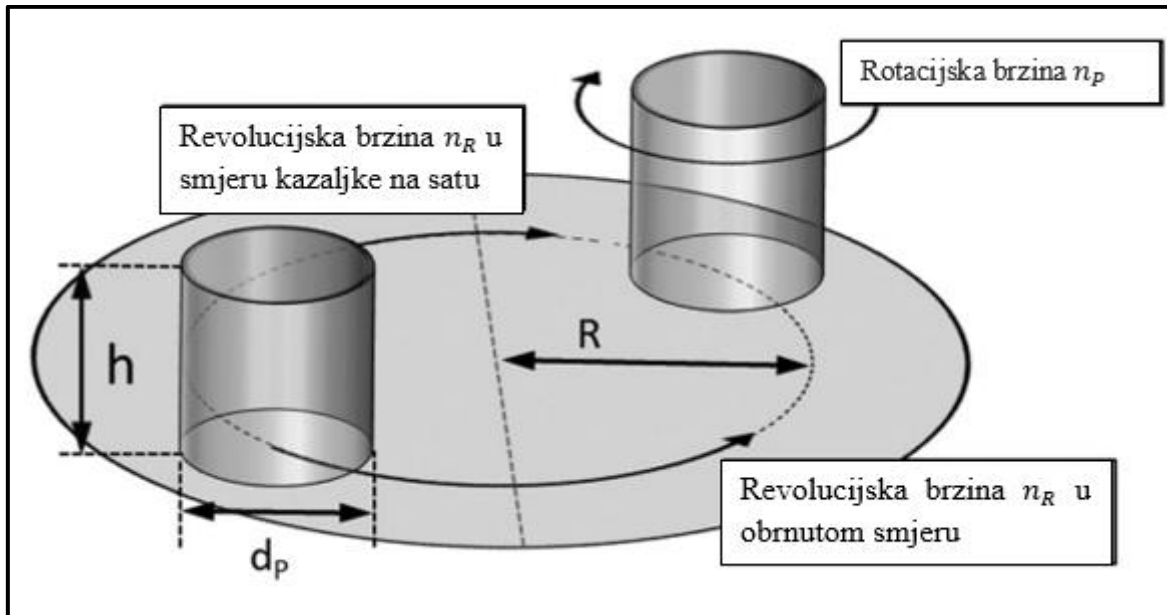
Pojam mehanokemija se često primjenjuje u širim okvirima za svaku kemijsku reakciju koja je mehanički inducirana, odnosno za opisivanje fizikalno-kemijskih promjena tvari tijekom agregacije uzrokovane mehaničkom energijom [1]. Mljevenje se ubraja pod opći pojam koji opisuje mehaničko djelovanje tvrde površine na materijal, pri čemu se materijal razgrađuje i smanjuje mu se veličina čestica. Krute tvari se mogu mljeti u prisutnosti tekućina čime male količine dodane tekućine mogu značajno ubrzati i čak potaknuti mehanokemijske reakcije između krutina. Često se dodaju molarni ekvivalenti reaktanata slični onima u željenim produktima. Zbog toga se često i koristi minimalna količina otapala radije nego reakcijska smjesa bez otapala [2].

2.1. Mehanokemijska sinteza u planetarnom kugličnom mlinu

Planetarni kuglični mlin, koji se koristi u mehanokemijskim sintezama, dobio je naziv po planetarnom kretanju reaktora i diska te koristi princip centrifugalnog ubrzanja umjesto gravitacijskog ubrzanja [3]. Procesi unutar planetarnog kugličnog mlina su složeni i ovise o materijalima i sintezama koje se koriste te se optimalni uvjeti moraju pojedinačno odrediti za svaki sustav. Mljevenje ima bitnu ulogu za smanjenje veličine u kemijskoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji [4]. Planetarni kuglični mlinovi su pogodni za vlažno i suho, fino i ultra fino mljevenje čestica do nanoveličina. Ostale prednosti u usporedbi s drugim kugličnim mlinovima su jednostavnost postavljanja, sigurno rukovanje, kratko vrijeme obrade, jednostavno čišćenje te pristupačna cijena uređaja. Danas se planetarni kuglični mlinovi grade samo na laboratorijskim i pilot skalama, što znači s veličinama posuda do 1 litre. Planetarni kuglični mlinovi se najčešće koriste za unaprjeđivanje materijala zbog dobre reproducibilnosti, koloidno mljevenje i oslobađanje minerala i drugih materijala za analizu. Visoko učinkovito mljevenje materijala u reaktorima čini planetarni kuglični mlin korisnim alatom za mehanokemijske sinteze. Zbog toga, oni se koriste za sintezu različitih komercijalnih te znanstveno zanimljivih materijala. Prednost korištenja planetarnog kugličnog mlina u odnosu na konvencionalne kemijske postupke je smanjenje količine reagensa. Planetarni kuglični mlinovi sadrže 2 ili 4 reaktora te su pričvršćeni na disk koji rotira oko zajedničke središnje osi (revolucija), dok u isto vrijeme reaktori rotiraju oko vlastitih osi (rotacija). Visoke rotacijske energije diska i reaktora dovode do velikog utjecaja energije kuglica za mljevenje unutar reaktora za postizanje učinkovitog mljevenja. Veza između brzine diska i reaktora definira se pomoću omjera k rotacijske brzine reaktora n_P i revolucijske brzine diska n_R :

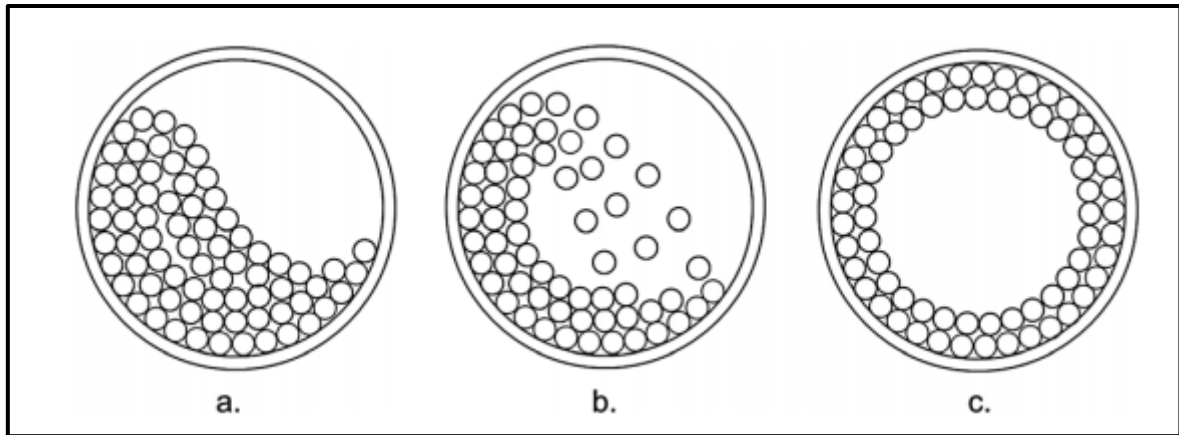
$$k = \frac{n_P}{n_R} \quad (1)$$

Omjer može biti pozitivan ili negativan u ovisnosti o smjeru kretanja diska i reaktora. Na *Slici 1* prikazana je shema planetarnog kugličnog mlina s revolucijskom brzinom diska n_R u smjeru kazaljke na satu i obrnutom smjeru te rotacijske brzine reaktora n_P [4].



Slika 1. Shema planetarnog kugličnog mlina s revolucijskom brzinom diska n_R u smjeru kazaljke na satu i u obrnutom smjeru i rotacijska brzina reaktora n_P ; s visinom reaktora h ; promjerom reaktora d_p ; revolucijskim radijusom R [4].

S druge strane, čestice praha unutar reaktora čine sudare kuglica manje elastičnima te se na taj način gibanje kuglica usporava i smanjuje se gubitak energije. Kuglice pokazuju različita ponašanja u reaktorima tijekom procesa te ovise o različitim parametrima. Gibanje kuglica može biti kaskadno, kataraktno, kotrljajuće što je vidljivo na *Slici 2*. Kod kaskadnog gibanja kuglice su zbijene uza zid reaktora i spuštaju se s vrha prema dnu, kod kataraktnog gibanja kuglice se odvajaju od zida i s velikom energijom udaraju u dno ili suprotni zid, a kotrljajuće gibanje kuglica uzrokuje rotiranje kuglica duž cijelog zida [4].



Slika 2. Prikaz kretanja kuglica u reaktoru planetarnog kugličnog mlina – a) kaskadno, b) kataraktno, c) kotrljajuće [4].

2.1.1. Parametri mljevenja u planetarnom kugličnom mlinu

Najznačajniji parametri koji se gledaju u postupku mljevenja su:

- Revolucijska brzina ili rotacijska brzina pri konstantnom omjeru brzina
- Vrijeme mljevenja (reakcijsko vrijeme)
- Omjer punjenja kuglica za mljevenja ili broj kuglica za konstantu veličinu reaktora
- Omjer punjenja materijala za mljevenje ili omjer kuglica u odnosu na količinu praha

Parametri nisu neovisni jedan od drugog i čine bitnu ulogu u mljevenju.

Specifična energija koja se prenosi na prah tijekom mljevenja predstavlja značajan parametar za sintezu. Ona se koristi za podešavanje parametara mljevenja obzirom na određeni materijal ili sintezu pod različitim uvjetima, uzimajući ju u obzir i u usporedbi različitih uređaja. Specifična energija E_i može se dobiti povezivanjem ukupne energije s ukupnom masom praha:

$$E_i = \frac{\sum_{j=1}^n SE_j \Delta SF_j}{m_P} \times t = \frac{SN \times \overline{SE}}{m_P} \quad (2)$$

Ukupni iznos energije određuje se frekvencijom događaja naprezanja ΔSF_j u intervalu j , prosječnom energijom naprezanja SF_j u intervalu j i vremenom obrade t , koji je jednak produktu ukupnog broja događaja naprezanja SN i prosječnoj energiji naprezanja \overline{SE} . Energija naprezanja SE opisuje maksimalni iznos energije koji se može prenijeti na čestice produkta prilikom sudara

te se može izračunati iz relativne brzine sudara v_j i iz masa tijela m_1 i m_2 koji sudjeluju u sudaru:

$$SE = \frac{v_j^2 m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} \quad (3)$$

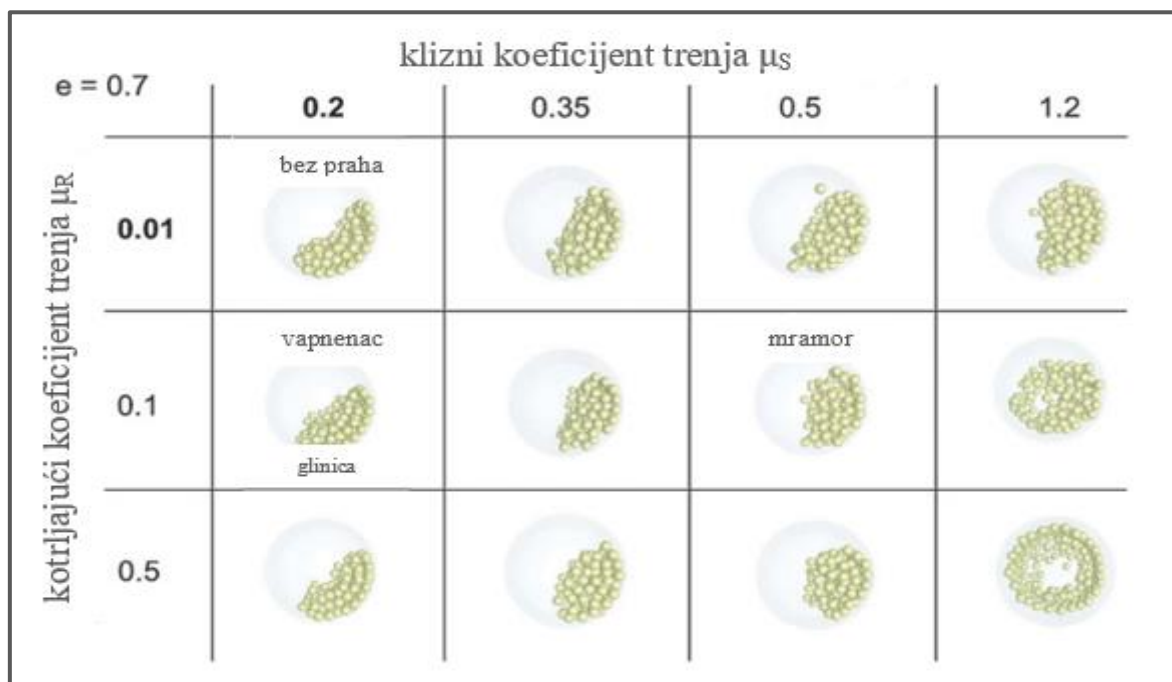
Energija se prenosi na čestice produkta sudarom kuglica u reaktoru koji su uzrokovani kretnjom diska i reaktora. Revolucijska brzina povezana je s ulaskom energije i utječe na selektivnost te može utjecati na promjenu praha pod djelovanjem temperature. Povećanje revolucijske energije pri konstantnom vremenu mljevenja dovodi do većih prinosa, odnosno učinkovitijeg miješanja i sve većeg broja sudara čestica. Za određene reakcije brzina nema utjecaja iznad određenog broja revolucija ili nema utjecaja uopće. Brzina je uvjetovana dizajnom mlina i neželjenim posljedicama na produktu.

Većina korištenih mlinova su izrađeni od volframovih karbida, čelika, cirkonija, korunda i ahata. Kuglice većeg promjera ili veće gustoće mogu osigurati veću energiju sudara tijekom reakcije, međutim, veće gustoće ne vode odmah do povećanja prijenosa energije u praškasti naboj. U određenim slučajevima, za postizanje amorfizacije i za nastajanje metastabilne faze povoljniji su uvjeti „mekšeg mljevenja“ s niskim omjerom masa kuglica i praha te manjim promjerom kuglica. Promjer kuglica za mljevenje je izrazito bitan. Na primjer, za Suzuki-Miyaura reakciju prinos značajno opada smanjenjem promjera kuglica (s 15 mm na 10 mm) pri konstantnom broju kuglica [4]. Broj kuglica za mljevenje ovisi o volumenu reaktora i ograničen je omjerom punjenja ρ . Omjer punjenja za suho mljevenje iznosi $\rho = 0.3$. Prevelik broj kuglica u reaktoru uzrokovao bi loš prinos zbog ograničenog kretanja kuglica u reaktoru. S druge strane, premalen broj kuglica mogao bi uzrokovati jaku abraziju, a miješanje kuglica različitih veličina se izbjegava jer dovodi do nasumičnog kretanja kugličnog naboja bez definiranih putanja. Prinos raste s vremenom mljevenja zbog povećanja broja sudara kuglica i ukupne količine prenesene energije.

2.1.2. Simulacija gibanja kuglica u planetarnom kugličnom mlinu

Predviđanja ishoda mehanokemijskih sinteza iz simulacija su vrlo teška zbog promjena u sastavu, veličini čestica, morfologiji, strukturi i kristalnosti. Metoda diskretnih elemenata koristi se za opisivanje prijenosa energije sa kuglica na prah, što je korisno za razumijevanje kako parametri mljevenja ili dizajn planetarnog kugličnog mlina utječe na proces mljevenja usporedbom teorijskih i eksperimentalnih rezultata. Metoda diskretnih elemenata (eng. The

discrete-element-method -DEM) je numerički pristup za analizu sustava sa diskretnim tijelima. Njegova glavna zadaća jest predviđanje utjecaja praškastog naboja na gibanje kuglica koji utječu na razmjenu energije i energijske frakcije. Teško je procijeniti učinkovitost raspršenja energije koja se preusmjeruje na mljevenje čestica između površine sudarajućih i kliznih tijela. Zbog toga, uzima se da je učinkovitost pretvorbe energije u mljevenje konstantna. Čestice praha koje se nalaze između sudarajućih tijela čini sudare kuglica i zida reaktora manje elastičnim. Trenje uzrokovano prahom utječe na gibanje, relativnu brzinu udara i raspodjelu energije naprezanja. Povećanjem vrijednosti trenja gibanje kuglica se mijenja s kaskadnog na kataraktno i kotrljajuće što je vidljivo i na *Slici 3*.



Slika 3. Utjecaj različitih koeficijenata trenja na simulirano gibanje kuglica [4].

Slika 3. prikazuje važnost utjecaja različitih koeficijenata trenja na simulirano gibanje kuglica. Povećanjem statičkog ili kliznog trenja dolazi do većeg broja sudara u vremenskom intervalu. Povećanjem kotrljajućeg trenja smanjuje se relativna brzina kao i broj sudara u vremenskom intervalu [4]. U DEM-simulaciji se promatra gibanje svake kuglice, dok se zanemaruju čestice praha koje se melju. Ovo pojednostavljenje smanjuje poteškoće rukovanja česticama praha koje bi zahtijevale učinkovitija računala i potiču nedopuštena vremena simulacije. Prisutnost uzorka praha u simulacijama uzeta je odgovarajućim izborom koeficijenta restitucije i koeficijenta trenja, koji imaju značajan utjecaj na predviđanje procesa, npr. na potrošnju energije, variraju kao funkcija debljine sloja praha itd. Zbog toga se koeficijenti pažljivo odabiru metodama podešavanja parametara.

2.1.3. Utjecaj parametara mljevenja na ulaz energije

Specifična energija E_i izračunava se kao ukupni zbroj udarne energije događaja sudara dano jednačinom (4) koja je ekvivalentna jednačini (2) za konstantnu masu kuglica za mljevenje m .

$$E_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{4m_p} m v_j^2 \quad (4)$$

Usporedba između eksperimentalnih rezultata i simulacijskih podataka je izazovna zbog promjena u sastavu, veličini čestica, morfologiji, strukturi i kristalnosti. Specifična energija raste s revolucijskom brzinom n_R te linearno raste s brojem kuglica i dakle, brojem sudara. Veća energija i veći broj sudara vode do bolje mehanokemijske aktivacije koja je vidljiva u eksperimentalnim podacima. Geometrija mlina ima značajan utjecaj na broj kuglica i na brzinu koja se može koristiti kao i kretanje kuglica i mora se pažljivo promatrati. Pri konstantnoj visini reaktora promjer reaktora d_p utječe na energiju E_i što se može objasniti gibanjem kuglica u reaktoru.

$$E_i \propto d_p^4 \quad (5)$$

Kinetička energija E_{kin} pojedinačne kuglice ekvivalentna je produktu mase kugle m , promjeru reaktora d_p i ubrzanju α . Ubrzanje se može izraziti revolucijskim radijusom R i kutnom brzinom Ω .

$$E_{kin} = \frac{1}{2m v_j^2} = m \alpha d_p \quad (\alpha = R\Omega) \quad (6)$$

Maksimalna E_i može se postići optimalnim podešavanjem revolucijskog promjera R i omjera brzine k . Specifična energija raste s rotacijsko-revolucijskim omjerom brzine k . Maksimalna specifična energija se definira kao kritična energija pri kojoj ne postoji kotrljanje. Specifična energija može se koristiti za predviđanje i procjenu brzine mljevenja te i optimizaciju uvjeta.

3. Ternarni metalni oksidi – strukture i osnovna svojstva

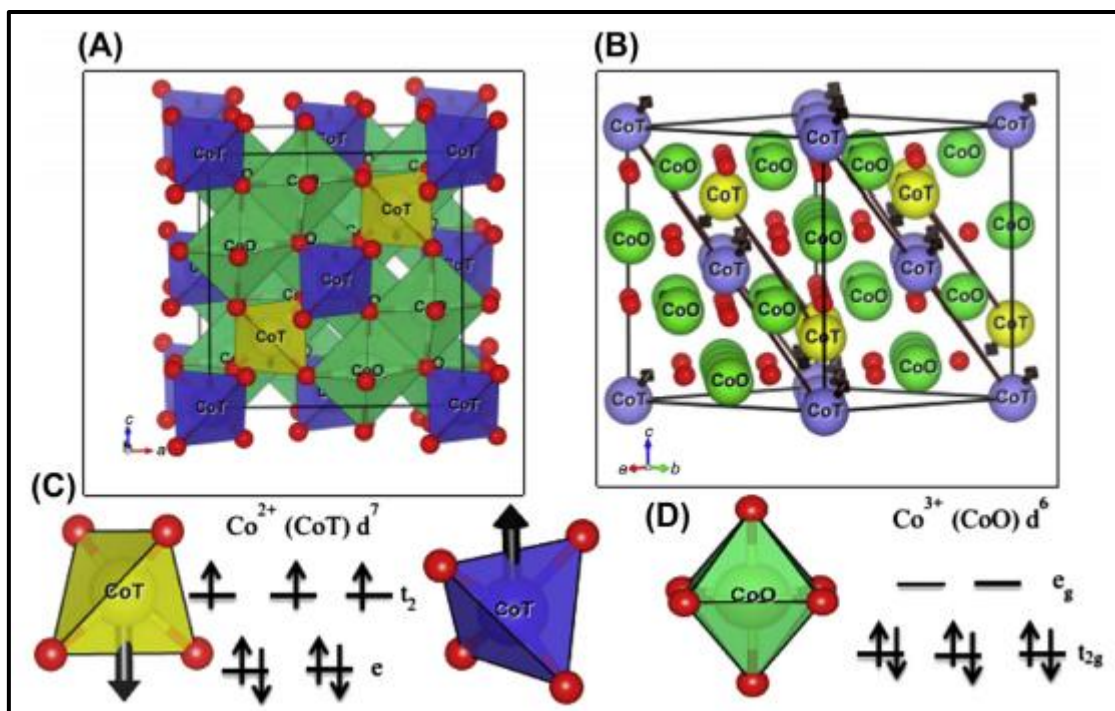
Različiti funkcionalni materijali se u današnjici istražuju kako bi se odgovorilo na zahtjev za materijalima s učinkovitijim sustavom za skladištenje energije. Ternarni metalni oksidi (TMO – eng. ternary metal oxides) su ternarni spojevi koji se sastoje od 3 elementa, odnosno 2 metala i kisika, a zauzimaju bitno mjesto zbog svoje ekološke prihvatljivosti, niske cijene i teorijski visokog specifičnog kapaciteta [5]. Oni posjeduju i višestruka oksidacijska stanja koja omogućuju višestruke redoks reakcije. Pokazalo se da posjeduju viši superkapacitivni učinak u odnosu na jednokomponentne metalne okside, što to čini i skupinu od najviše 10 jeftinih i perspektivnih materijal za pseudo-kondenzatore [6]. Ternarni metalni oksidi se najčešće prikazuju s $A_xB_yO_z$ gdje se nalaze 2 metalna elementa A, B = Co, Ni, Zn, Mn, Cu, Fe, Mo, itd., uzimajući u obzir njihova raznovrsna fizikalna i kemijska svojstva. Promatrajući omjer A/B/O ternarni oksidi mogu se svrstati u tri skupine: AB_2O_4 , $ABO_{2/3/4}$ i $A_3B_2O_8$.

3.1. Skupine ternarnih metalnih oksida

Kao što je već navedeno, ternarni metalni oksidi mogu se svrstati u tri skupine: AB_2O_4 , $ABO_{2/3/4}$ i $A_3B_2O_8$. Kristalne strukture su im općenito različite, što dovodi do različitih fizikalnih i kemijskih svojstava što intenzivno utječe na elektrokemijska svojstva i skladištenje energije.

3.1.1. AB_2O_4

Strukturni spinel oksidi (npr. Co_3O_4 , Mn_3O_4 itd.) posjeduju 3D difuzijske putove kao i brojna aktivna mjesta za redoks reakcije. Primitivna ćelija Co_3O_4 posjeduje dva različita Co mjesta – Co^{2+} ion se nalazi u tetraedarskom polju (k.b. = 4; visokospinsko stanje (0.58 Å)), a Co^{3+} ion u oktaedarskom polju (k.b. = 6; niskospinsko stanje (0.545 Å) i visokospinsko stanje (0.61 Å)) [7] (*Slika 4.*). Co^{2+} i Co^{3+} ioni mogu tvoriti ternarne metalne okside skupine AB_2O_4 djelomičnom ili potpunom zamjenom A^{2+} i B^{3+} metalnim ionima [5]. Većom raznolikošću valencija između A^{2+}/A^{3+} i B^{2+}/B^{3+} moguće je osigurati pojačanu elektrokemijsku aktivnost.

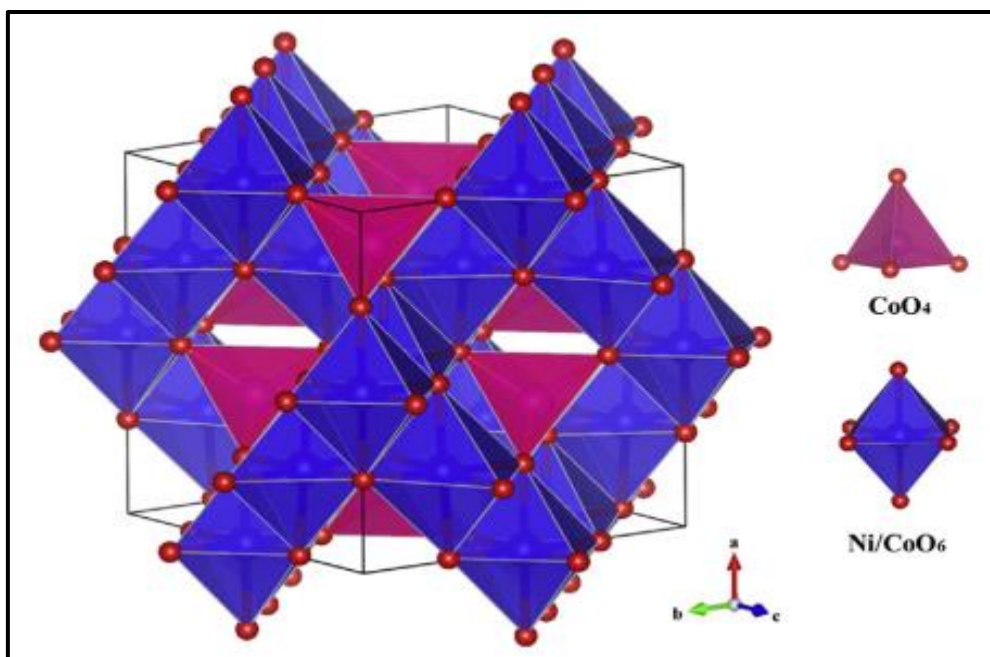


Slika 4. (A) Plošno centrirana kubična ćelija Co_3O_4 s dva neekvivalentna Co iona: Co^{2+} s tetraedarskim koordiniranim kisikom (CoT) i Co^{3+} s oktaedarskim koordiniranim kisikom (CoO). (B) Model magnetske strukture Co_3O_4 gdje su CoT (plave i žute sfere), koje se nalaze u ravnini [111] i djeluju antiferomagnetski. (C) i (D) prikazuju očekivano razdvajanje kristalnog polja Co^{2+} iona u tetraedarskom polju i Co^{3+} iona u oktaedarskom polju [5].

Ternarni metalni oksidi skupine AB_2O_4 kao elektrodni materijali za superkondenzatore mogu se svrstati u tri skupine:

- spinel metal-kobalt oksidi (ACo_2O_4 , A = Ni, Zn, Cu, itd.)
- spinel metal-ferum oksidi (AFe_2O_4 , A = Ni, Co, Mn, itd.)
- spinel metal-mangan oksidi (AMn_2O_4 , A = Ni, Co, Zn, itd.)

Spinel metal-kobalt oksidi istraživani su kao superkapacitivni materijali zbog svoje ultravisoke specifične kapacitivnosti. NiCo_2O_4 je inverzni spinel s Ni^{2+} ionima koji zauzmu oktaedarska mjesta (k.b. = 6; ionski radijus 0.690 Å) s Co^{2+} ionima koja zauzmu tetraedarska mjesta (k.b. = 4; visokospinsko stanje (0.58 Å)) i Co^{3+} ionima koja zauzmu preostala oktaedarska mjesta (k.b = 6; niskospinsko stanje (0.545 Å) i visokospinsko stanje (0.61 Å)) [7] (Slika 5.), predstavljajući obećavajući materijal za superkondenzatore [5]. Nadalje, posjeduje p-tip provodljivosti i ima veću električnu provodljivost od binarnog niklova oksida i kobaltovog oksida zbog različitih redoks svojstava.

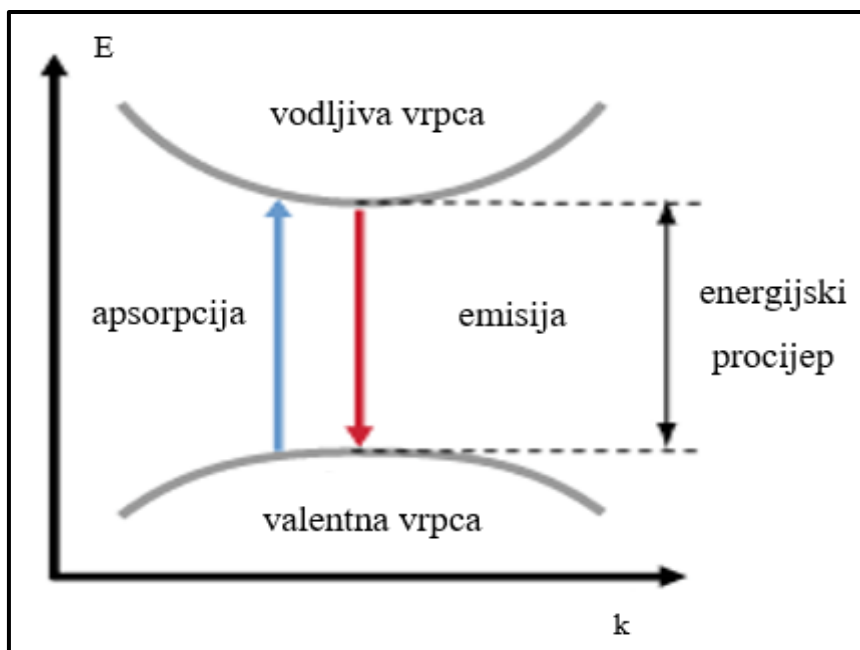


Slika 5. Prikaz spinel kristalne strukture NiCo_2O_4 [5].

Zamjenom kobalta željezom, koji je zanimljiv element zbog svoje rasprostranjenosti, niske cijene i ekološke prihvatljivosti formiraju se spinel metal-ferum oksidi AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$, itd.). Kao primjer je uzet inverzni spinel NiFe_2O_4 . U inverznom spinelu NiFe_2O_4 ioni Fe^{3+} nalaze se i na tetraedarskim (k.b. = 4; visokospinsko stanje (0.49 Å)) i na oktaedarskim položajima (k.b. = 6; niskospinsko stanje (0.55 Å) i visokospinsko stanje (0.645 Å)) [7].

Zbog svoje velike pristupačnosti i ekološke prihvatljivosti, ternarni metalni oksidi skupine AB_2O_4 s manganom, odnosno spinel metal-mangan oksidi (AMn_2O_4 , $\text{A} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$, itd.) privlače sve veću pozornost kao elektrodni materijali za superkondenzatore. Veći radijus Mn^{3+} iona (oktaedarska koordinacija, k.b. = 6; niskospinsko stanje (0.58 Å) i visokospinsko stanje (0.645 Å)) koji zamjenjuje Co^{3+} ione (oktaedarska koordinacija, k.b. = 6, niskospinsko stanje (0.545 Å) i visokospinsko stanje (0.61 Å)) [7] značajno utječe na svojstva materijala. Na primjer, ZnMn_2O_4 je normalne spinel strukture, kao i ZnCo_2O_4 , sa Zn^{2+} ionima koji zauzimaju tetraedarska mjesta (k.b. = 4; ionski radijus 0.60 Å) [7] i Mn^{3+} ionima koji kao i Co^{3+} ioni, zauzimaju oktaedarska mjesta [5].

Energijski procijep je procijep između maksimuma valentne vrpce i minimuma vodljive vrpce. On može biti direktan i indirektan. Na *Slici 6.* prikazan je graf ovisnosti energije E o vektoru k za direktan energijski procijep [8]. Energijski procijep za ZnMn_2O_4 znatno je niži od ZnCo_2O_4 [5].



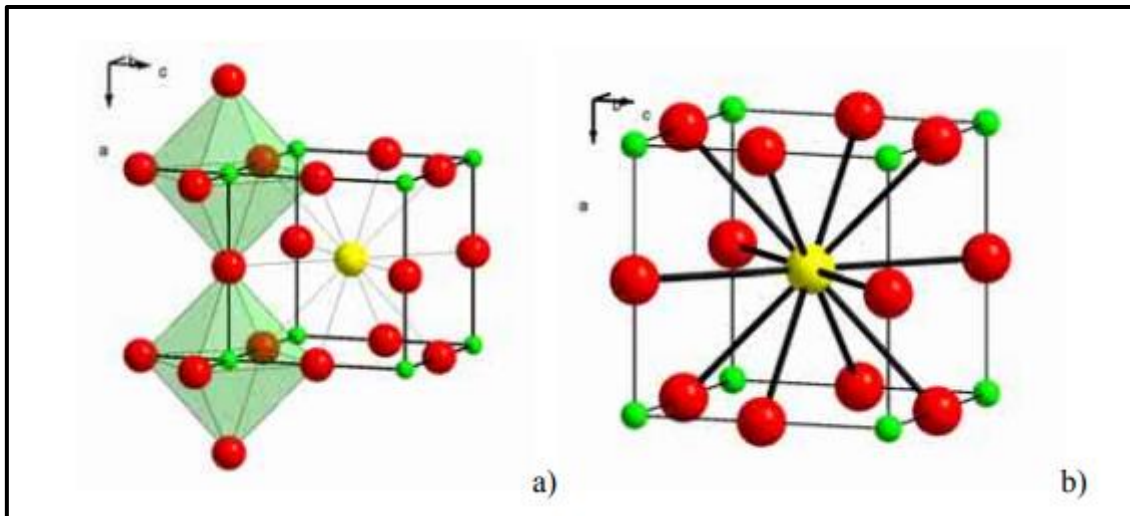
Slika 6. Graf ovisnosti energije E o vektoru k za direktni energijski procijep; U slučaju direktnog energijskog procijepa, minimum vodljive vrpce podudara se s maksimumom valentne vrpce. Do emisije će doći ako je energija fotona bliska energijskom procijepu, a apsorpcija je moguća i pri kraćim valnim duljinama [8].

3.1.2. $ABO_{2/3/4}$

Za primjer ternarnih metalnih oksida skupine ABO_2 može se uzeti $NiCoO_2$, koji pokazuje strukturu gdje su i Ni^{2+} (k.b. = 6; ionski radijus 0.690 Å) i Co^{2+} ioni (k.b. = 6; niskospinsko stanje (0.65 Å) i visokospinsko stanje (0.745 Å)) ugrađeni u sva oktaedarska mjesta [7], dok su tetraedarska mjesta prazna. Prazna tetraedarska mjesta u $NiCoO_2$ oblikuju 3D rešetku što je korisno za ionske i elektronske prijelaze [5].

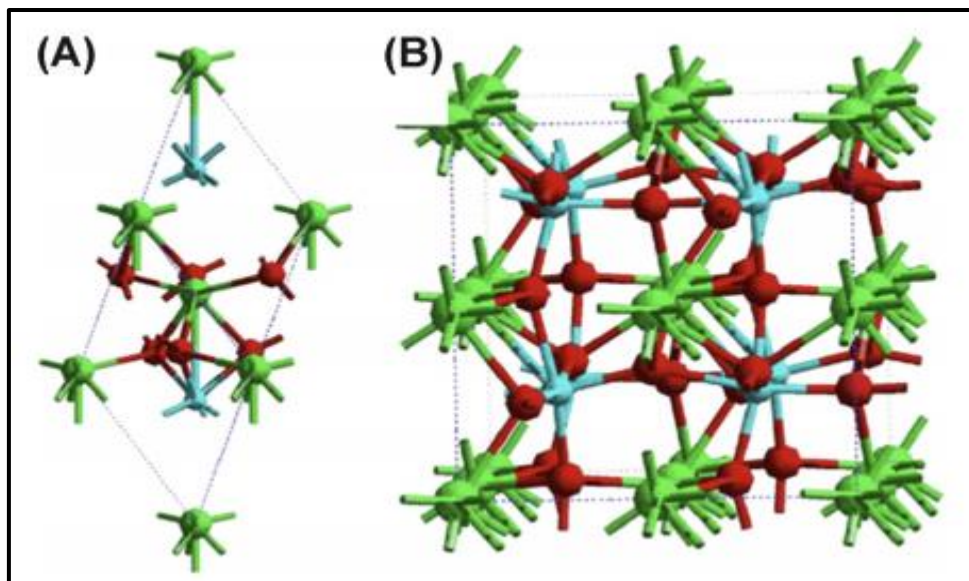
Ternarni metalni oksidi opće formule ABO_3 (npr. $BiFeO_3$, $ZnSnO_3$, $SrRuO_3$, itd.), poznati kao obitelj perovskitne faze, privukli su pažnju kao elektrodni materijali za superkondenzatore. Strukturalno su slični $CaTiO_3$, mineralu po kojemu je grupa i dobila naziv, a ti materijali su prvotno proučavani zbog bitnih fizikalnih svojstava kao što su fero-, pizo-, piroelektricitet, magnetizam i elektrooptički efekti [9]. U ovim kristalnim strukturama ioni kisika tvore kubičnu gustu slagalinu s metalnim ionima u oktaedarskim međuprostorima. Zamjenom jedne četvrtine kisika kationom približno istog polumjera kao kisik (npr. alkalijski, zemnoalkalijski metali itd.) smanjuje se broj oktaedarskih šupljina. Idealizirana kubična struktura realizira se u $CaRbF_3$ i $SrTiO_3$. Sr^{2+} i O^{2-} ioni tvore kubičnu gustu slagalinu s Ti^{4+}

ionima koji zauzimaju oktaedarske šupljine nastale ionima kisika. Na *Slici 7.* prikazana perovskitna struktura ima trodimenzionalnu mrežu oktaedara $[\text{TiO}_6]$ povezanih vrhom s Sr^{2+} ionima u 12 preklopnih šupljina između poliedra [10].



Slika 7. Prikaz idealne kubične strukture perovskita SrTiO_3 koji ima (a) trodimenzionalnu mrežu oktaedara $[\text{TiO}_6]$ povezanih vrhom s (b) Sr^{2+} ionima u 12 preklopnih šupljina između poliedra [10].

Kao drugi primjer postoji najstabilnija faza BiFeO_3 (trigonski kristalni sustav) s romboedarskom prostornom grupom $R3c$ što je i prikazano na *Slici 8.* Energijski procijep za BiFeO_3 iznosi 2.8 eV [5].

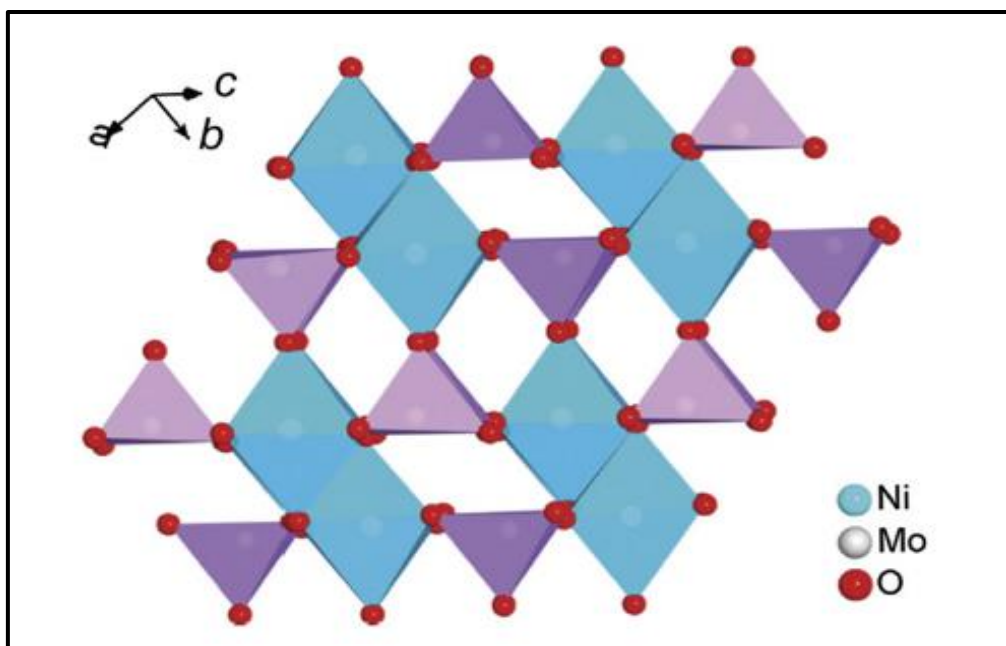


Slika 8. Struktura BiFeO_3 s $R3c$ fazom: (A) romboedarska ćelija i (B) pseudokubična ćelija.

Kisik, crveno; Bi, zeleno; i Fe, plavo [5].

Energijski procijep perovskitne faze ZnSnO_3 procjenjuje se na 3.9 eV te on također pokazuje ponašanje kondenzatora (sposobnost pohrane energije u obliku električnog naboja). U usporedbi s BiFeO_3 i ZnSnO_3 , perovskit SrRuO_3 je vodljivi metalni oksid. Nadalje, Sr i Ru mjesta mogu biti dopirana pomoću Mn, La, itd, a dopirani SrRuO_3 pokazuje veći kapacitet [5].

ABO_4 ($A = \text{Ni, Co, Mn, itd.}$, $B = \text{Mo, W, itd.}$) su nova skupina ternarnih metalnih oksida. Iako element Mo nema doprinos izmjerenom kapacitetu AMoO_4 , može poboljšati provodljivost i elektrokemijska svojstva. S druge strane, reverzibilne redoks reakcije AMoO_4 temelje se na promjenama valentnog stanja iona A, posredovanih OH^- iona u alkalnom elektrolitu, kao što su $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ u NiMoO_4 , $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ u CoMoO_4 i $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ u MnMoO_4 . Reprezentativna struktura skupine ABO_4 je NiMoO_4 sa dvije faze: nisko-temperaturna faza α - NiMoO_4 i visoko-temperaturna faza β - NiMoO_4 . Obje faze su monocikličke kao što je prikazano na Slici 9. Kada Mo^{6+} ioni zauzmu oktaedarska mjesta, NiMoO_4 je u α fazi, a kada Mo^{6+} ioni zauzimaju tetraedarska mjesta NiMoO_4 je u β fazi [5].

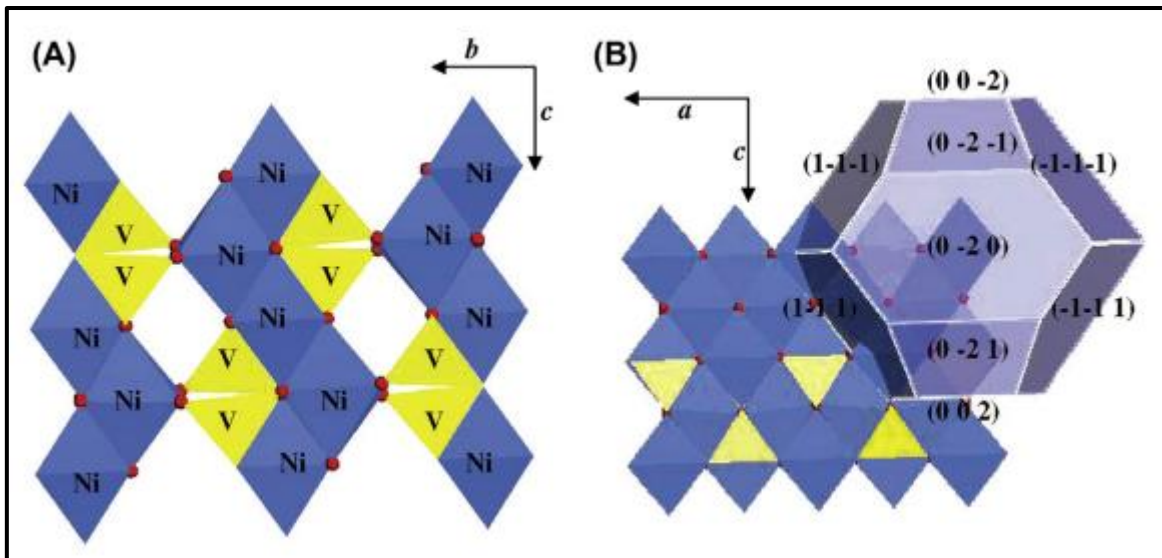


Slika 9. Kristalna struktura NiMoO_4 [5].

Slično, AMoO_4 zamjenom Mo^{6+} s W^{6+} ionima s formulom AWO_4 su isto tako istraživani kao superkondenzatori. I šelit (α -faza) i wolframit (β -faza) mogu se formirati u odnosu na temperaturu kalcinacije i metode sinteze [5].

3.1.3. $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_8$

$\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_8$ ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Co}$, itd., $\text{B} = \text{V}$) su molekule u obliku Kagomeovih ljestava s rompskom skupinom Cmca . Tipičan predstavnik ove kristalne strukture je molekula $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Na *Slici 10.* prikazana je struktura $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Ni^{2+} ioni zauzimaju oktaedarsko polje (k.b. = 6, ionski radijus 0.690 Å), dok V^{5+} ioni tetraedarsko polje (k.b. = 4, ionski radijus 0.355 Å) [7]. $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_8$ molekule posjeduju visok kapacitet zbog velikog A/B omjera, gdje element A ima dominantan doprinos kapacitivnosti. Kao i kod ABO_4 molekula, element B ne sudjeluje u redoks reakcijama [5].



Slika 10. Projekcija kristalne strukture $Ni_3V_2O_8$ na (A) b - c ravninu i (B) a - c ravninu [5].

3.2. Metode dobivanja ternarnih metalnih oksida

Metode dobivanja ternarnih metalnih oksida se mogu podijeliti na visokotemperaturne (tzv. Shake'n'bake metode) i niskotemperaturne (tzv. Soft chemistry methods) metode. U ovom radu su izdvojene neke niskotemperaturne metode. Prednosti ovih metoda jesu velika čistoća, velika homogenost (poboljšanje svojstava sintetiziranih spojeva), sinteza materijala u obliku nanočestica, nanoštapića, itd [11]. Najpoznatije metode u literaturi su hidrotermalna (solvotermalna), sol-gel, mikrovalna metoda i elektroisprezanje.

3.2.1. Hidrotermalna/solvotermalna metoda

Hidrotermalna metoda je jedna od najjednostavnijih i najdjelotvornijih metoda sinteze ternarnih metalnih oksida visoke čvrstoće i kontrolirane morfologije koje se mogu kontrolirati uporabom metalnih prekursora topljivih u vodi pod visokim tlakom i umjerenom temperaturom. Ako se voda zamijeni bilo kojim drugim otapalom, metoda se naziva solvotermalna metoda. Jedna od prednosti ove metode jest izbjegavanje štetnih katalizatora ili surfaktanata, a ekološki je prihvatljiva [6]. Ova metoda se provodi u zatvorenoj posudi, autoklavu, koji je prikazan na Slici 11. [12].



Slika 11. Hidrotermalni autoklav reaktor i njegovi dijelovi [12].

3.2.2. Sol-gel metoda

Sol-gel metoda je još jedna jednostavna i jeftina metoda koja uglavnom uključuje 4 koraka: priprema otopine prekursora, formiranje intermedijera kao sol, transformaciju iz soli u gel i kalcinaciju. Ključni regulatorni čimbenici za dobivanje odgovarajućih struktura su surfaktanti, otapala, vrijeme reakcije i temperatura. U ovoj metodi dolazi do aglomeracije molekula zajedno u otopini(soli) kako bi došlo do stvaranja koherentne mreže (gel) nanostruktura visoke čistoće, homogenosti i poroznosti. Metoda je prikladna za komercijalnu proizvodnju velikih razmjera zbog svoje jednostavnosti, niskih troškova i visokog prinosa [6].

3.2.3. Mikrovalna metoda

Mikrovalna metoda je važna tehnika za pripremu materijala s većom reakcijskom stopom, boljom selektivnošću i kraćim reakcijskim vremenom u odnosu na ostale toplinske metode. Metoda grijanja pomoću mikrovalova je ekološki prihvatljiva za izravnu interakciju mikrovalne energije s reakcijskim sustavom umjesto neizravnog prijenosa energije u konvencionalnom načinu zagrijavanja. U mikrovalnoj metodi moguće je mijenjati otapala, koncentracije uzorka, temperaturu, tlak, itd. Različita otapala vrlo različito djeluju tijekom ove

metode, zbog svojih drukčijih polarnih i ionskih svojstava. Korištenje polarnih otapala (npr. metanol, etanol, octena kiselina, itd.) pokazuje dobre rezultate u ovoj metodi, uz značajno povećanje reakcijske temperature. Napolarna otapala (npr. toluen, dioksan, itd.) mogu se zagrijavati samo ako druge komponente u reakcijskoj smjesi reagiraju na mikrovalnu energiju. Dielektrična svojstva ionskih tekućina čine ih vrlo pogodnim za uporabu kao otapala, jer ioni učinkovito apsorbiraju mikrovalno zračenje. Kada je u pitanju koncentracija, ona je značajna kod bimolekularnih i trimolekularnih reakcija, jer povećanje koncentracije daje bržu reakciju. Reakcijska temperatura bi trebala biti toliko visoka koliko dopuštaju supstrati i proizvodi prije njihove razgradnje. Reakcije se mogu izvesti sigurno pri tlakovima do 20 bara. Na *Slici 12*. prikazan je mikrovalni reaktor [13].

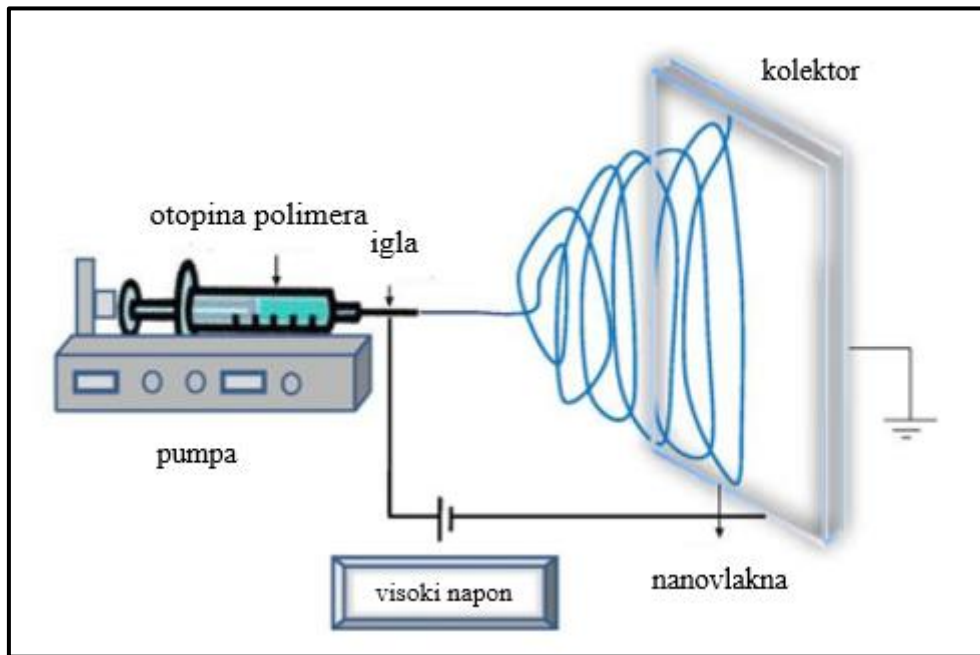


Slika 12. Mikrovalni reaktor [13].

3.2.4. Elektroisprezanje

Ova metoda je relativno složena, ali je isplativ način proizvodnje nanovlakana definiranog promjera od nekoliko mikrometara do nekoliko desetaka nanometara. Na morfologiju, i promjer nanovlakana utječu koncentracije metalnih prekursora, viskoznost otopina prekursora (koja se dobiva dodavanjem određenog polimera), vrste polimera te drugi reakcijski parametri (primijenjeni napon, radna udaljenost, promjer igle, brzina protoka). Na *Slici 13*. shematski je prikazan reakcijski sustav kod metode elektroisprezanja. Injekcijski sustav spojen je na visoki napon (obično od 5 do 30 kV) i sadrži pumpu koja pumpa reakcijsku smjesu (otopina polimera i prekursora u nekom otapalu). Kada površinska napetost prevlada zbog elektrostatskog odbijanja naboja unutar otopine, mlaz se izbacuje, a zatim se kreće prema

metalnom kolektoru (najčešće bakreni) koji je spojen na neki napon. Najvažnija sila koja djeluje prvo na kap, a zatim na putujući mlaz je vanjsko elektrostatsko polje. Ono djeluje izravno na naboje unutar polimernog mlaza, ali također rezultira dodatnom električnom polarizacijom tekućeg materijala, pokušavajući smanjiti odbojnost između naboja i sile povezane s visokom elastičnošću polimera [14].



Slika 13. Shematski prikaz metode elektroisprezanja [14].

Stvaranje nanovlakana je uglavnom uzrokovano odbijanjem naboja što rezultira velikim rastezanjem polimera. Tok nanovlakana u početku teče ravno, međutim, na putu do kolektora javljaju se razne nestabilnosti koje izdužuju mlaz. Elektrostatsko odbijanje pokrenuto je u malim zavojima u vlaknu sve dok se nanovlakna konačno ne poslože na kolektor. Nanovlakna dobivena elektroisprezanjem se upotrebljavaju u analitičkoj kemiji, elektronskom i okolišnom inženjeringu, u proizvodnji i regeneraciji tkiva (npr. umjetni implantati za kožu, kosti i hrskavice) [14].

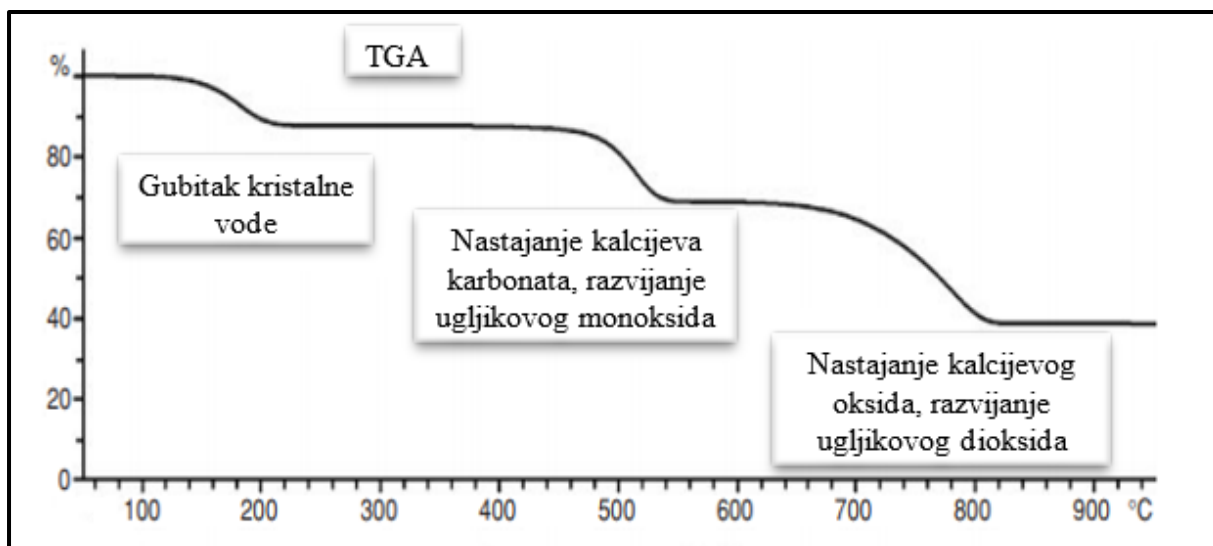
3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je eksperimentalna tehnika u kojoj se masa uzorka mjeri kao funkcija temperature uzorka ili vremena. Uzorak se općenito zagrijava pri konstantnoj brzini (tzv. dinamičko mjerenje) ili se održava na konstantnoj temperaturi (izotermalno

mjerenje). Uzorak može biti i podvrgnut nelinearnim temperaturnim programima, a sam odabir temperature ovisit će o vrsti informacija potrebnih o uzorku. Bitnu ulogu u termogravimetrijskoj analizi čini i atmosfera u kojoj se eksperiment odvija, a ona može biti reaktivna, oksidirajuća ili inertna. Rezultati mjerenja TGA obično se prikazuju kao TGA krivulja u kojoj se masa ili postotak mase prikazuje u odnosu na temperaturu i/ili vrijeme. Promjene u masi nastaju kada uzorak izgubi materijal na jedan ili više načina ili u reakciji s okolnom atmosferom, stvarajući korake u TGA krivulji. Različiti učinci uzrokuju da uzorak gubi ili dobije na masi:

- a) Isparavanje hlapljivih sastojaka; sušenje; adsorpcija i desorpcija plinova, vlage i drugih hlapljivih supstanci; gubitak kristalne vode. Na *Slici 14.* kao primjer prikazana je TGA krivulja za kalcijev oksalat monohidrat [15].
- b) Oksidacija metala u zraku ili kisiku.
- c) Oksidativna razgradnja organskih tvari u zraku ili kisiku.
- d) Termalna razgradnja u inertnoj atmosferi uz nastajanje plinovitih produkata.
- e) Heterogene kemijske reakcije u kojima je polazni materijal uzet iz atmosfere ili reakcije u kojima nastaje produkt.
- f) Magnetska svojstva nekih materijala mijenjaju se s temperaturom. Ako se uzorak mjeri u nehomogenom magnetskom polju, promjena u magnetskoj privlačnosti očituje se na TGA signal.
- g) Unos ili gubitak vode tijekom eksperimenta



Slika 14. Postupna razgradnja kalcijeva oksalata monohidrata: uzorak mase 19 mg, brzina zagrijavanja 30 K/min, dušik. TGA krivulja je normalizirana i zbog toga počinje na 100% [15].

TGA rezultati mogu pokazati termalnu stabilnost materijala (doprinosi tumačenju mehanizma razgradnje), oksidativnu stabilnost materijala (oksidacija metala u zraku, oksidativna razgradnja organskih tvari u zraku, termalna razgradnja u inertnoj atmosferi), sastav višekomponentnih sustava (mogu se uočiti različita ponašanja na temperaturnoj ljestvici i na temelju toga odrediti mehanizam reakcije), vijek trajanja produkta (povezano s toplinskom stabilnošću), kinetička razgradnja materijala (brzina reakcije, energija aktivacije), utjecaj reaktivnih ili korozivnih atmosfera na materijalu, sadržaj vlage i hlapljivih tvari (gubitak vlage, sušenje, desorpcija) [16].

3.3.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

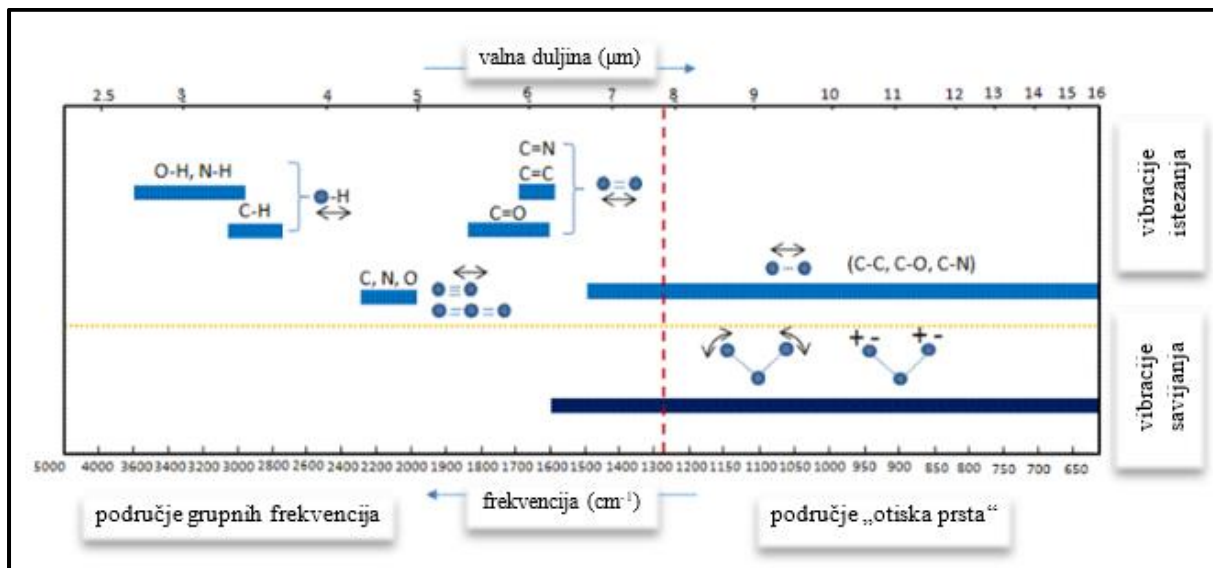
DSC je termoanalitička tehnika u kojoj se razlika u količini topline koja je potrebna za povećanje temperature uzorka i referentne vrijednosti mjeri kao funkcija temperature. DSC tehnika je pronašla široku primjenu u različitim područjima, kao što su polimeri i plastika, hrana i lijekovi, keramika itd., dopuštajući analitičaru da brzo dođe do osnovnih informacija o svojstvima materijala [15]. I uzorak i referentna vrijednost održavaju se pri gotovo istoj temperaturi tijekom cijelog eksperimenta. Referentni uzorak trebao bi imati dobro definiran toplinski kapacitet u rasponu temperatura za istraživanje. Glavna primjena DSC-a je proučavanje faznih prijelaza, poput taljenja ili egzotermne razgradnje. Ti prijelazi uključuju

promjene energije ili promjene toplinskog kapaciteta koje DSC može otkriti s velikom osjetljivošću. DSC analizator mjeri energijske promjene koje se događaju kada se uzorak zagrijava ili hladi, u ovisnosti o temperaturi na kojoj se promjene odvijaju. Promjene energije omogućuju pronalazak i mjerenja prijelaza koji se događaju u uzorku kvantitativno, prikazujući temperaturu na kojoj se prijelazi odvijaju. Oslobađa li se toplina iz uzorka ili se troši ovisi o tome je li postupak egzoterman ili endoterman. Na primjer, ako se kruti uzorak rastali u tekućinu, trebat će mu više topline kako bi povećao temperaturu istom brzinom kao i referentni uzorak. To je posljedica apsorpcije topline u uzorku, jer dolazi do endotermnog faznog prijelaza iz krute u tekuću fazu. Dio topline se troši na povećanje temperature, a drugi dio topline troši se na fazni prijelaz. Isto tako, kada uzorak prolazi egzotermne procese (poput kristalizacije), potrebno je manje topline za povećanje temperature uzorka što se održava oslobađanjem topline [17].

3.3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR)

FTIR je jedna od tehnika koja se danas koristi za mjerenje intenziteta infracrvenog zračenja kao funkcije frekvencije ili valne duljine. Infracrveno zračenje je nevidljivo elektromagnetsko zračenje odmah ispod crvene boje vidljivog elektromagnetskog spektra, s valnom duljinom u rasponu od 700 nm do 1 mm. IR spektroskopija se koristi za određivanje funkcionalnih skupina u molekulama. U IR spektroskopskoj analizi, infracrveno zračenje je transmitirano kroz uzorak, uz apsorpciju jednog dijela zračenja. Dobiveni signal na detektoru je spektar koji predstavlja molekularni „otisak prsta“ (*eng. fingerprint*) uzorka. Apsorpcijski pikovi odgovaraju frekvencijama vibracija između veza atoma koje tvore materijal. Kao i ljudski otisak prsta, dvije jedinstvene molekularne strukture ne proizvode potpuno isti infracrveni spektar. Fourier-ove transformacije potrebne su za obradu neobrađenih podataka u spektru kako bi se mogli interpretirati. FTIR je pouzdana metoda koja nudi nekoliko mogućnosti u analizama jednostavnih spojeva do složenijih spojeva, za identifikaciju nepoznatog materijala, kvalitetu ili konzistenciju uzorka, količinu sastojaka u mješavini, itd. [18]. Normalne instrumentalne sastavnice FTIR-a su izvor zračenja, interferometar, odjeljak za uzorak, detektor i računalo. Funkcionalne skupine spojeva apsorbiraju infracrveno zračenje u približno istom valnom broju, bez obzira na strukturu ostatka molekule. Na primjer, C-H vibracije istezanja većinom se pojavljuju između 3200 i 2800 cm^{-1} , a C=O vibracije istezanja većinom između 1800 i 1600 cm^{-1} . Na taj način mogu se odrediti funkcionalne skupine uzorka.

To se još naziva i područjem grupnih frekvencija zato što nam pokazuje prisutnost ili odsutnost određenih funkcionalnih skupina u uzorku (Slika 15.) [19].



Slika 15. Područje grupnih frekvencija i područje „otiska prsta“ srednjeg dijela infracrvenog spektra [19].

Područje infracrvenog spektra od 1200 do 700 cm^{-1} naziva se područje „otiska prsta“. Ovo područje je značajno zbog velikog broja infracrvenih veza koje se tamo nalaze. Različite vibracije, uključujući vibracije istežanja C-O, C-C, C-N jednostrukih veza, C-H vibracije savijanja itd., što je vidljivo na Slici 15. Područje „otiska prsta“ često je najsloženije područje za tumačenje i obično je posljednji dio spektra koji se treba protumačiti [19].

4. Ab initio istraživanje dobivanja CaO-ZnO legura pod visokim tlakom

$\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ legure su potencijalni kandidati za dostizanje visokog energijskog procijepa što bi značajno moglo utjecati na inženjering energijskog procijepa. Sha i suradnici [20] su proučili CaO-ZnO sustav pod visokim tlakom koristeći teorijske proračune (*ab initio* algoritam u USPEX kodu). U rasponu tlaka od 8,7-60 GPa nalaze se 4 stabilne $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ strukture, koje s povećanjem koncentracije Ca mijenjaju faze od kroz heksagonske do monoklinske, a zatim ponovno prelaze u heksagonsku fazu. Iznad 9 GPa ne postoji kubična kristalna struktura. Energijski procijep $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ legura pokazuje gotovo linearno povećanje kao funkciju koncentracije Ca.

4.1. CaO-ZnO legure

ZnO posjeduje jedinstvena fizikalna svojstva, kao što je široki energijski procijep koji iznosi 3,37 eV i visoku energiju vezanja, 60 meV pri sobnoj temperaturi. Zbog toga, pogodan je za primjenu u ultraljubičastom (UV) području, uređajima za površinski akustične valove (SAW), plinskim senzorima i prozirnim provodnim elektrodama. CaO je spoj sa širokim energijskim procijepom koji iznosi 7,2 eV. ZnO koji ima heksagonsku wurtzit strukturu (B4), pri tlaku od 9 GPa prelazi u kubičnu strukturu kamene soli (B1), dok CaO ima strukturu kamene soli ispod 60 GPa. Općenito, postoje velike razlike u kristalnoj strukturi između wurtzit heksagonskog ZnO (B4) i kubične strukture kamene soli CaO (B1) koje mogu uzrokovati nestabilne miješane faze [20].

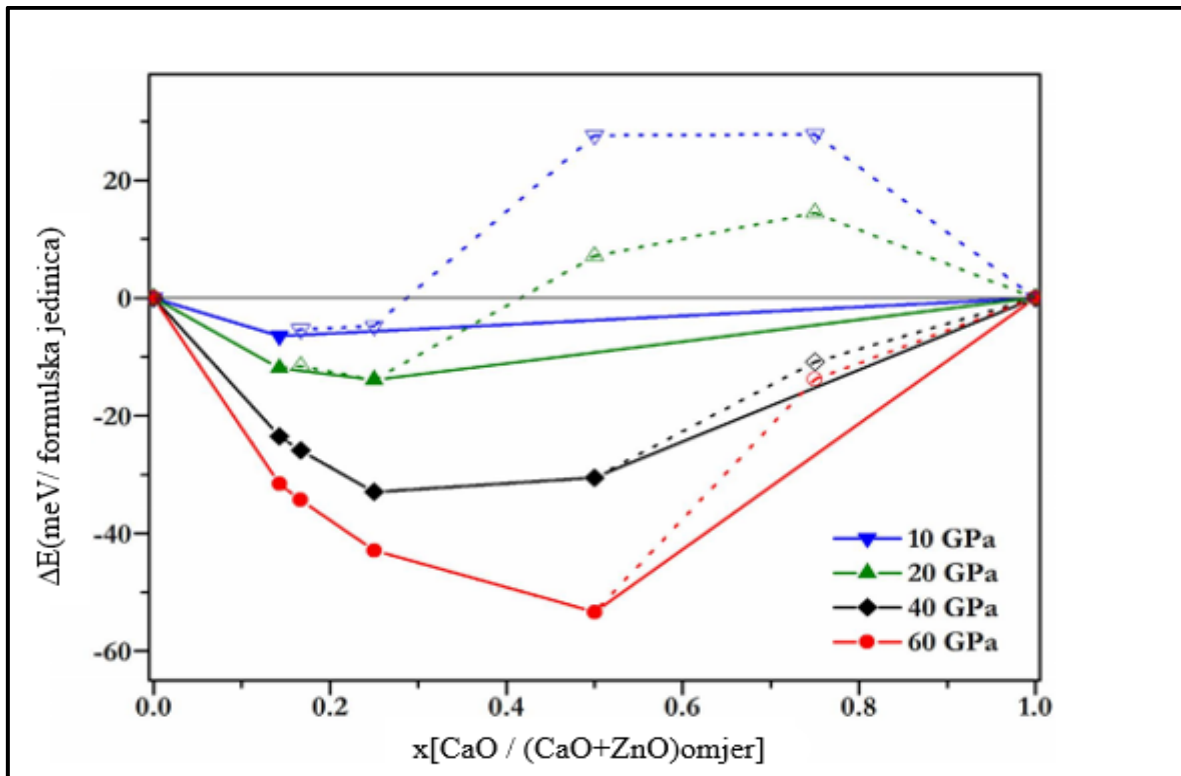
4.2. Stabilna stanja $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Postoje 4 osnovna stabilna stanja $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, a entalpija nastajanja se izračunava pomoću djelomičnog prikaza $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$) s obzirom na raspadanje u CaO i ZnO prema jednadžbi 7:

$$\Delta H(\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}) = H(\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}) - [xH(\text{CaO}) + (1-x)H(\text{ZnO})] \quad (7)$$

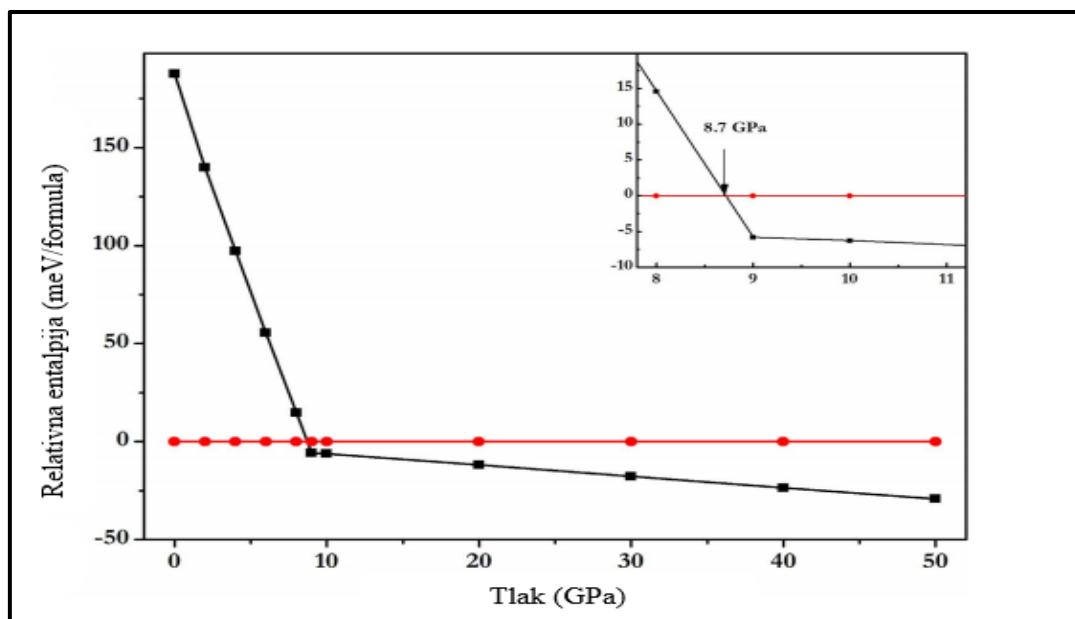
gdje je x koncentracija CaO. Ispod 58 GPa zastupljena je B1 faza, a iznad je zastupljena B2 faza. ZnO prijelaz iz B4 u B1 se odvija pri 9 GPa. Na *Slici 16.* prikazan je *convex hull* dijagram relativnih energija CaO-ZnO smjese u intervalu od 10 do 60 GPa [20]. Termodinamički, *convex hull* predstavlja slobodnu Gibbs-ovu energiju spojeva pri nultoj temperaturi [21]. Entalpije nastajanja procijenjene su kao razlika u entalpijama predviđenih CaO-ZnO smjesa obzirom na

CaO i ZnO pri zadanim tlakovima. Strukture koje su prikazane *convex hull* dijagramom su termodinamički stabilne ili metastabilne te načelno se mogu sintetizirati [20].



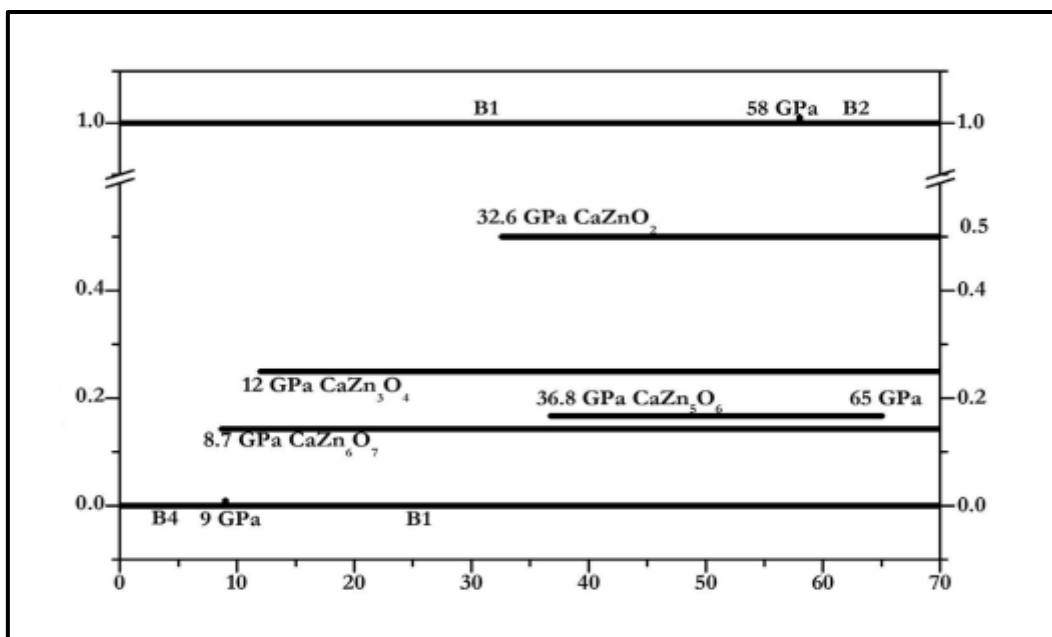
Slika 16. Convex hull dijagram za CaO-ZnO smjese. Entalpije nastajanja $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ pri zadanim tlakovima [20].

Slika 16. pokazuje da je s najnegativnijom entalpijom nastajanja CaZn_6O_7 prva stabilna struktura ispod 10 GPa. Na Slici 17. prikazana je entalpijska razlika CaZn_6O_7 kao funkcija tlaka, izračunata prema raspadanju na sastavne okside (B1-CaO, B1-ZnO, ili B4-ZnO). Struktura CaZn_6O_7 postaje stabilna iznad 8,7 GPa. Prostorna grupa ove visokotlačne faze je R-3. U slučaju B4-ZnO i B1-CaO entalpije nastajanja svih $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ struktura su pozitivne prije 8,7 GPa, što ukazuje na sklonost razdvajanja ovih faza na sastavne ZnO i CaO [20].



Slika 17. Entalpijske krivulje za R-3 CaZn_6O_7 (u odnosu na CaO i ZnO u njihovim najstabilnijim fazama na zadanim tlakovima [20]).

Iznad 8,7 GPa pojavljuju se stabilnije $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ strukture. CaZn_3O_4 postoji iznad 12 GPa, a pri višim tlakovima, 32,6 GPa i 36,8 GPa, stabilni postaju CaZnO_2 i CaZn_5O_6 . Entalpija nastajanja za CaZn_5O_6 uvijek je u rasponu od 36,8 do 65 GPa, a struktura postaje nestabilna kada tlak dosegne 65 GPa s tendencijom razdvajanja na CaZn_6O_7 i CaZn_3O_4 . Na Slici 18. prikazan je fazni dijagram sastava tlaka sa 4 stabilne $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ strukture, odnosno prikazuje CaZn_6O_7 s prostornom grupom R-3 (heksagonalna os), CaZn_5O_6 s prostornom grupom C2/M (jedinstvena os b), CaZn_3O_4 s prostornom grupom P2/C (jedinstvena os b) i CaZnO_2 s prostornom grupom R-3M (heksagonalna os) [20]. Povećanjem koncentracije Ca i tlaka pojavljuju se i druge strukture, međutim strukture mogu biti stabilne samo kada je koncentracija Ca iznad 50%, iako je tlak iznad 60 GPa. CaO i ZnO posjeduju kubičnu strukturu pod djelovanjem tlaka. Ionski radijusi Ca^{2+} (oktaedarska koordinacija, k.b. = 6) i Zn^{2+} (oktaedarska koordinacija, k.b. = 6) iznose 1 i 0,74 Å [7]. U Tablici 1. zadane su konstante rešetke, entalpije nastajanja, atomske koordinate i tlakovi za sve predviđene strukture koje su prikazane na Slici 19. [20].

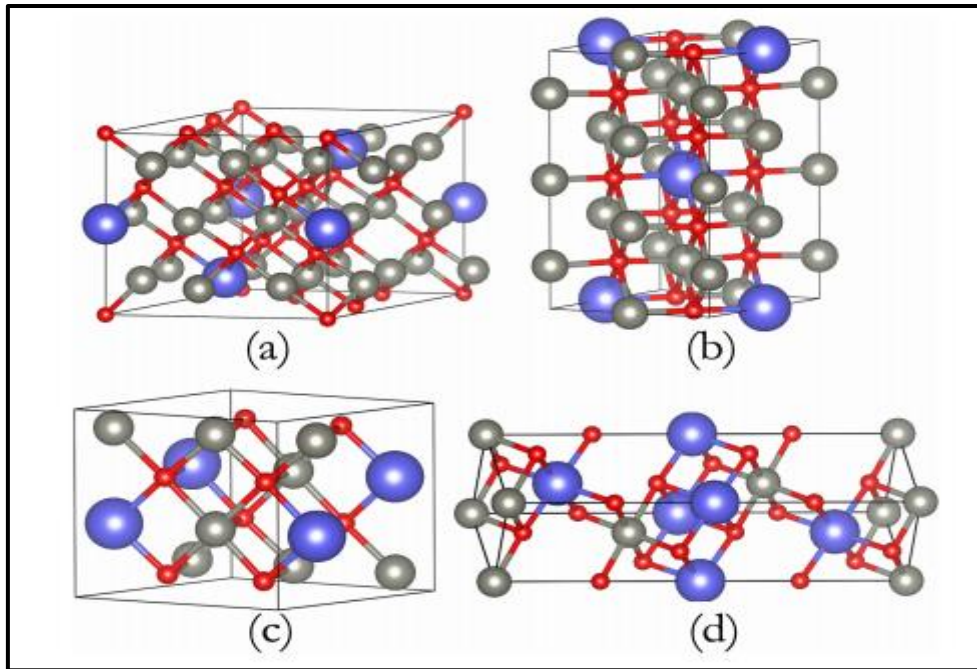


Slika 18. Fazni dijagram sastava tlaka za $Ca_xZn_{1-x}O$ strukture [20].

Tablica 1. Konstante rešetke, entalpije nastajanja, atomske koordinate i tlak za predviđene strukture [20].

	Struktura	Parametri (Å,°)	Atom	x	y	z	P (GPa)
CaZn ₆ O ₇	R-3 (heksagonalne osi)	a = b = 7.6251	Ca(3b)	0.33333	0.66667	0.16667	40
		c = 7.0743	Zn(18f)	0.61726	0.09667	0.16741	
			O(3a)	0.0	0.0	0.0	
			O(18f)	0.08623	0.46419	0.34274	
CaZn ₅ O ₆	C2/M (jedinstvena os b)	a = 5.0062	Ca(2c)	0.0	0.0	0.5	60
		b = 8.6712	Zn(4g)	0.0	0.16565	0.0	
		c = 5.0020	Zn(4h)	0.0	0.33317	0.5	
		β = 70.6589	Zn(2b)	0.0	0.5	0.0	
			O(8j)	0.26194	0.8246	0.24489	

			O(4i)	0.2613	0.0	0.76382	
CaZn ₃ O ₄	<i>P2/C</i> (jedinstvena os b)	a = 5.8219	Ca(2e)	0.0	0.36660	0.75	40
		b = 5.8332	Zn(2e)	0.0	0.87625	0.75	
		c = 5.0617	Zn(2f)	0.5	0.37016	0.75	
		$\beta =$ 125.8119	Zn(2f)	0.5	0.87512	0.75	
			O(4g)	0.74649	0.11137	0.76219	
			O(4g)	0.27035	0.36636	0.27462	
CaZnO ₂	<i>R-3M</i> (heksagonalne osi)	a = b = 3.0269	Ca(3b)	0.66667	0.33333	0.83333	40
		c = 13.9889	Zn(3a)	0.33333	0.66667	0.66667	
			O(6c)	0.0	0.0	0.74247	



Slika 19. Kristalne strukture za predviđene molekule pri zadanim tlakovima (a) $R\text{-}3\text{ CaZn}_6\text{O}_7$ pri 40 GPa, (b) $C2/M\text{ CaZn}_5\text{O}_6$ pri 60 GPa, (c) $P2/C\text{ CaZn}_3\text{O}_4$ pri 40 GPa, i (d) $R\text{-}3M\text{ CaZnO}_2$ pri 40 GPa. Velike ljubičaste sfere predstavljaju Ca, srednje velike sive Zn, a male crvene O [20].

5. Eksperimentalni dio

5.1. Materijali i metode za sintezu spojeva

Za sintezu miješanih metalnih oksida pod oznakama MH1 i MH2 su korišteni kalcijev oksid, kalcijev hidroksid i cinkov oksid. Korišten je planetarni kuglični mlin Fritsch Pulverisette Premium 7 line, kuglice od nehrđajućeg čelika promjera 0.5 cm i reaktori volumena 20 mL. Za uzorak MH1 je potrebno 47 kuglica, dok za MH2 44 kuglica. Kutna brzina nosećeg diska iznosi 150 min^{-1} ($15,7 \text{ rad/s}$) prvih sat vremena, a zatim se povećava na 250 min^{-1} ($26,2 \text{ rad/s}$) u idućih sat vremena. Sveukupno vrijeme mljevenja iznosi 2 sata.

5.2. Mehanokemijska sinteza uzoraka MH1 i MH2

U *Tablici 2.* su prikazani polazni reagensi, njihovi molarni odnosi te ukupna masa za uzorke MH1 i MH2. Kao polazni reagensi za uzorak MH1 su korišteni kalcijev hidroksid i cinkov oksid pomiješani u omjeru 1:2, a za uzorak MH2 kalcijev oksid i cinkov oksid u jednakom omjeru.

Tablica 2. Polazni reagensi, molarni odnosi i ukupna masa za uzorke MH1 i MH2.

Oznaka	Polazni reagensi	Molarni odnos polaznih reagensa	Ukupna masa polaznih reagensa
MH1	Ca(OH) ₂ i ZnO	Ca(OH) ₂ :ZnO = 1:2	2.37 g
MH2	CaO i ZnO	CaO:ZnO = 1:2	2.19 g

5.2.1. Postupak

Na temelju molarnih odnosa matematički su izračunate potrebne mase polaznih reagensa, odnosno mase kalcijeva hidroksida, kalcijeva oksida i cinkova oksida. Masa kalcijeva hidroksida iznosi 0.74 g, kalcijeva oksida 0.56 g, a cinkova oksida 1.63 g. Ukupna masa polaznih reagensa za uzorak MH1 iznosi 2.37 g, a za MH2 2.19 g. Navedene mase su odvagane na analitičkoj vagi i pomiješane u zadanim omjerima u reaktorima planetarnog kugličnog mlina Fritsch Pulverisette Premium 7 line (*Slika 20.*). Broj kuglica potrebnih za sinteze uzoraka je dobiven iz omjera 1:10 (1 g uzorka : 10 g kuglica) u odnosu na ukupnu masu polaznih reagensa. Budući da svaka kuglica teži 0.5 g za uzorak MH1 je potrebno 47 kuglica, a za MH2 44 kuglica. U *Tablici 3.* su prikazana dva ciklusa mljevenja po 60 min (prvi ciklus 2 x 30 min). Prvih sat

vremena mljevenja (ciklus 1) kutna brzina nosećeg diska iznosi 150 min^{-1} ($15,7 \text{ rad/s}$), a zatim se povećava na 250 min^{-1} ($26,2 \text{ rad/s}$) još sat vremena (ciklus 2). Nakon mljevenja uzorci su uzeti iz reaktora i prebačeni u Eppendorfove posudice te sačuvani za daljnju analizu.



Slika 20. a) Planetarni kuglični mlin Fritsch Pulverisette Premium 7 line; b) Reaktor volumena 20 mL.

Tablica 3. Ciklusi mljevenja, vrijeme/min i brzina/ min^{-1} .

Ciklus	Vrijeme/min	Brzina/ min^{-1}
1	2 x 30	150
2	60	250

5.2.2. Opažanja

U prvom ciklusu, otvaranjem pipca na reaktorima, nakon svakih 30 min provjeravalo se moguće stvaranje tlaka, odnosno stvaranje plinova. Nakon 2 sata mljevenja uzorak MH1 je u obliku bijelog praha (polazni reagensi su smjesa bijelih kristala), dok je MH2 blijedo žute boje te se uzorak guli u listićima (polazni reagensi su smjesa bijelih kristala). Kod MH2 gornji sloj

je blijedo žute boje, dok je donji sloj bijele boje (*Slika 21.*). To može upućivati da je jedan dio uzorka izreagirao (gornji blijedo žuti dio), dok drugi dio nije (bijeli dio).

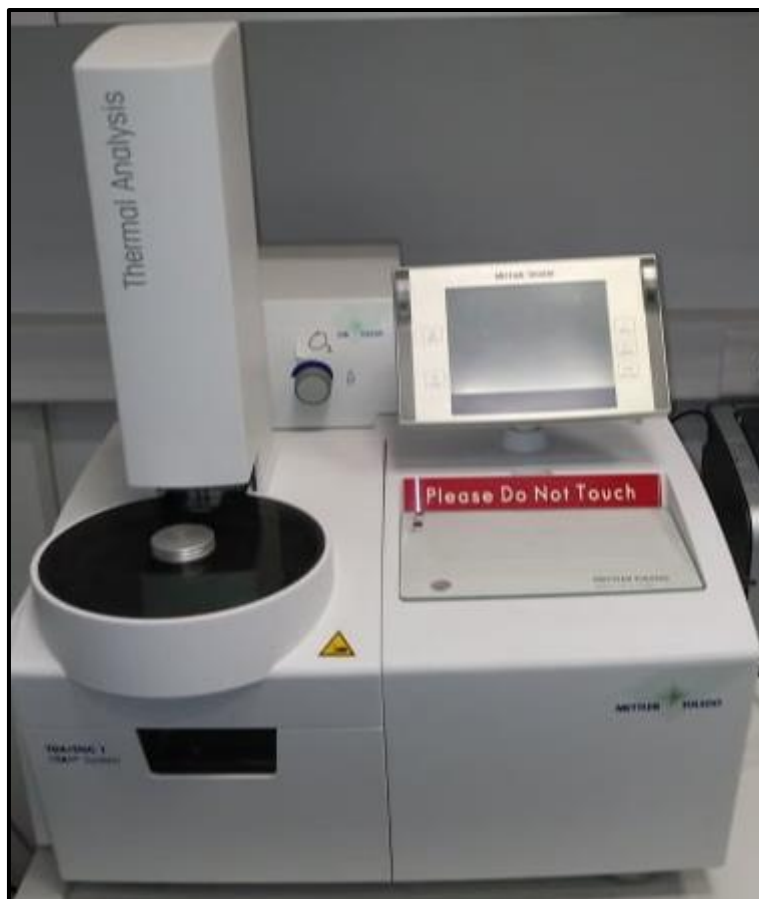


Slika 21. Uzorak MH2 nakon 2 sata mljevenja u reaktoru planetarnog kugličnog mlina Fritsch Pulverisette Premium 7 line; Gornji sloj uzorka je poprimio blijedo žutu boju u odnosu na donji sloj koji je ostao bijele boje.

5.3. Instrumentalne metode i uređaji za analizu sintetiziranih spojeva

5.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza dobivenih uzoraka MH1 i MH2 je odrađena na TGA/DSC uređaju Mettler Toledo (*Slika 22.*). Uzorci su ispitivani u struji kisika u temperaturnom intervalu od 30 °C do 1000 °C brzinom zagrijavanja uzorka od 10 °C/min. Korištene posudice za uzorke su od aluminijske oksida. Dobiveni rezultati su obrađeni računalnim programom STARe SW 9.30. [22].



Slika 22. TGA/DSC uređaj Mettler Toledo.

5.3.2. Infracrvena spektroskopija

IR spektri dobivenih uzoraka snimljeni su pomoću Shimadzu FT-IR 8400S spektrometra (*Slika 23.*) u valnom području od 400 do 4000 cm^{-1} . Korištena je DRIFT (eng. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) metoda. Uzorak se usitni zajedno s KBr (3 mg uzorka na 100 mg KBr) u ahatnom tarioniku u homogenu smjesu. Prije snimanja uzorka se snima pozadinska slika (eng. background), tj. eliminiraju se spektri plinova i vlage iz zraka, a zatim se smjesa s uzorkom prebaci u malu aluminijsku posudicu koja se postavlja na poseban nosač u IR spektrofotometru i snima se spektar. Za obradu podataka je korišten računalni program IR Solution 1.30. [23]



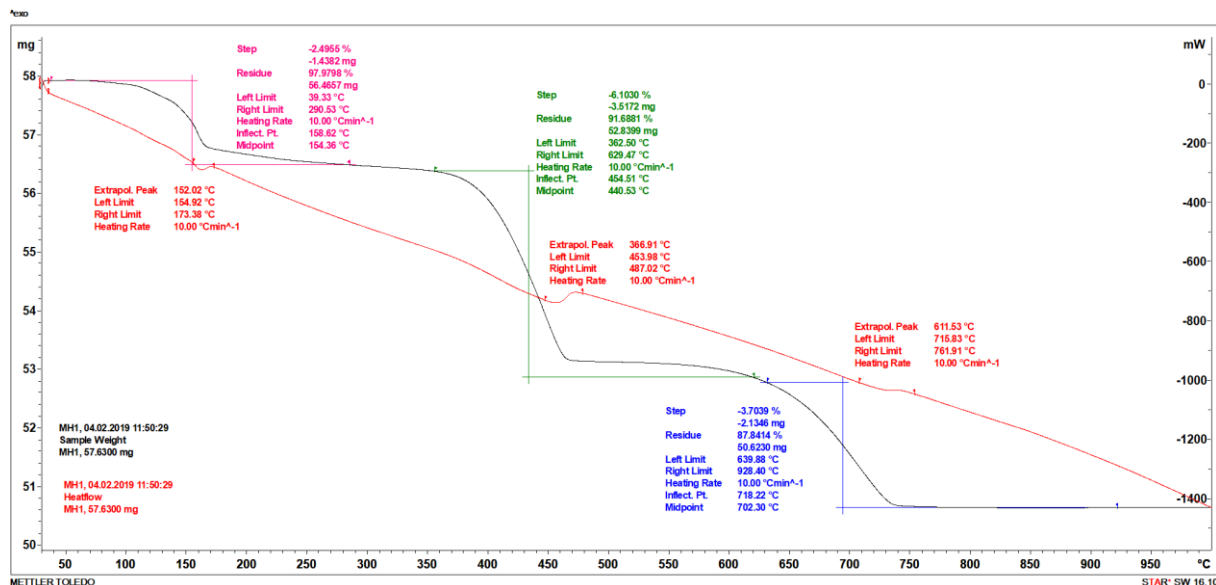
Slika 23. Shimadzu FT-IR 8400S spektrometra.

6. Rezultati i rasprava

6.1. Termogravimetrijska analiza uzoraka

6.1.1. Analiza uzorka MH1

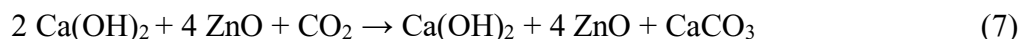
Na Slici 24. prikazane su TGA i DSC krivulje uzorka MH1.



Slika 24. Rezultati TGA/DSC analize uzorka MH1.

Iz termogravimetrijske krivulje (Slika 24.) vidljivo je da se nastali spoj prilikom zagrijavanja raspada u 3 koraka koji se mogu potkrijepiti jednadžbama 7-9. Početna masa uzorka MH1 iznosi 57.6300 mg. U prvom koraku, u intervalu od 40 °C do 290 °C (srednja vrijednost oko 164 °C) dolazi do gubitka 1.4382 mg, odnosno 2.4955 % mase uzorka. Masa uzorka nakon prvog koraka iznosi 56.4657 mg. Srednja vrijednost temperature prvog koraka na DSC krivulji prati promjenu na TGA krivulji. Minimum na DSC krivulji iznosi oko 164 °C te upućuje na egzotermnu reakciju. Širina minimuma, odnosno maksimuma, može ukazati na postojanje primjesa u uzorku, odnosno što je minimum/maksimum širi, a intenzitet signala manji to je udio primjesa veći [24]. Prema širini minimuma/maksimuma može se pretpostaviti da je u prvom koraku udio primjesa malen. Za prvi korak pretpostavljen je gubitak vode iz uzorka. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je vrlo higroskopan spoj koji na sebe veže vodu te vjerojatno dolazi do

isparavanja vode s površine molekule. Također, on reagira s CO₂ iz zraka pri čemu nastaje CaCO₃ [25] prema jednadžbi 7:



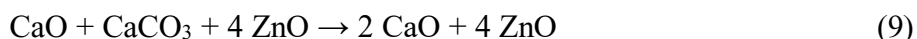
Postotak pogreške za prvi korak iznosi 1.51 %.

U drugom koraku, u intervalu od 360 °C do 630 °C (srednja vrijednost oko 440 °C) dolazi do gubitka 3.5172 mg, odnosno 6.1030 % mase uzorka. Masa uzorka nakon drugog koraka iznosi 52.8399 mg. Kao i u prvom koraku, druga promjena na DSC krivulji, na oko 470 °C, prati TGA krivulju te pokazuje minimum i upućuje na egzotermnu reakciju. Drugi minimum je širi u odnosu na prvi što može upućivati na veći udio primjesa (drugih faza) u uzorku. Pretpostavljeno je da do gubitka mase na oko 440 °C dolazi zbog termičke razgradnje Ca(OH)₂ na CaO i vodu [25] što je prikazano jednadžbom 8:



Postotak pogreške za drugi korak iznosi 2.92 %.

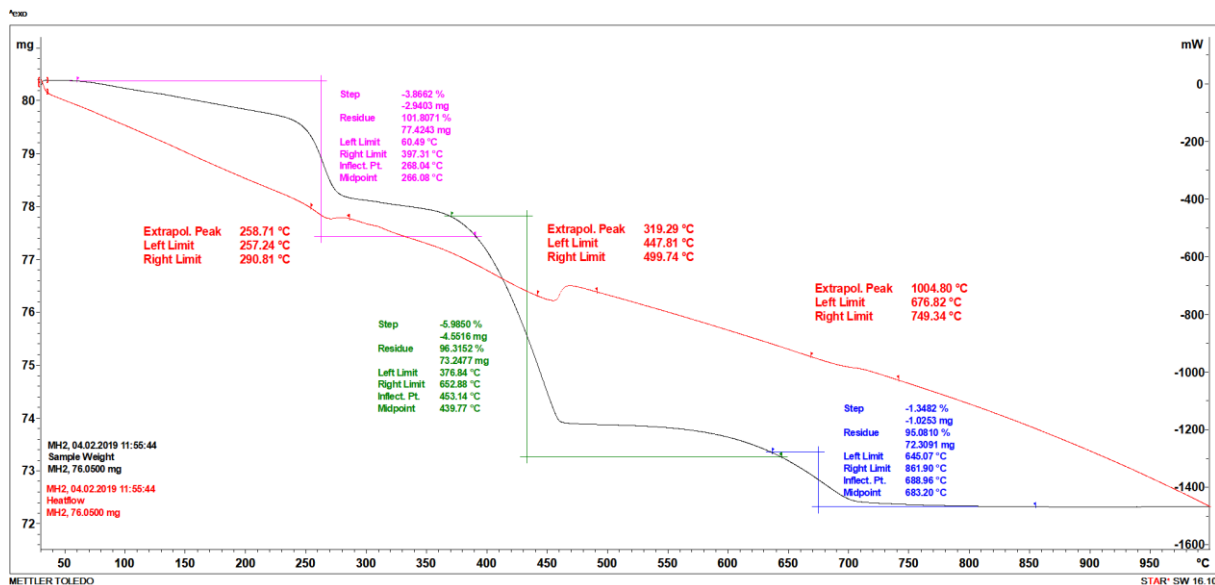
U trećem koraku, u intervalu od 640 °C do 930 °C (srednja vrijednost oko 700 °C) dolazi do gubitka 2.1346 mg odnosno 3.7039 % mase uzorka. Krajnja masa uzorka iznosi 50.6230 mg. Na DSC krivulji vidljiv je široki minimum u intervalu od 715 °C do 760 °C koji također upućuje na egzotermnu reakciju. Pretpostavljeno je da do gubitka mase na oko 700 °C u trećem koraku dolazi zbog raspada CaCO₃ na CaO i CO₂ [25] prema jednadžbi 9:



Postotak pogreške za treći korak iznosi 5.44 %. Veći postotak pogreške može se pripisati mogućem većem udjelu primjesa u uzorku što se može zaključiti iz šireg minimuma na DSC krivulji.

6.1.2. Analiza uzorka MH2

Na *Slici 25.* prikazane su TGA i DSC krivulje uzorka MH2.



Slika 25. Rezultati TGA/DSC analize uzorka MH2.

Iz TGA krivulje (Slika 25.) vidljivo je da se nastali spoj prilikom zagrijavanja raspada u tri koraka. Početna masa uzorka MH2 iznosi 80.3646 mg. U prvom koraku, u intervalu od 60 °C do 400 °C (srednja vrijednost oko 265 °C) dolazi do gubitka 2.9403 mg, odnosno 3.8662 % mase uzorka. Masa uzorka nakon prvog koraka iznosi 77.4243 mg.

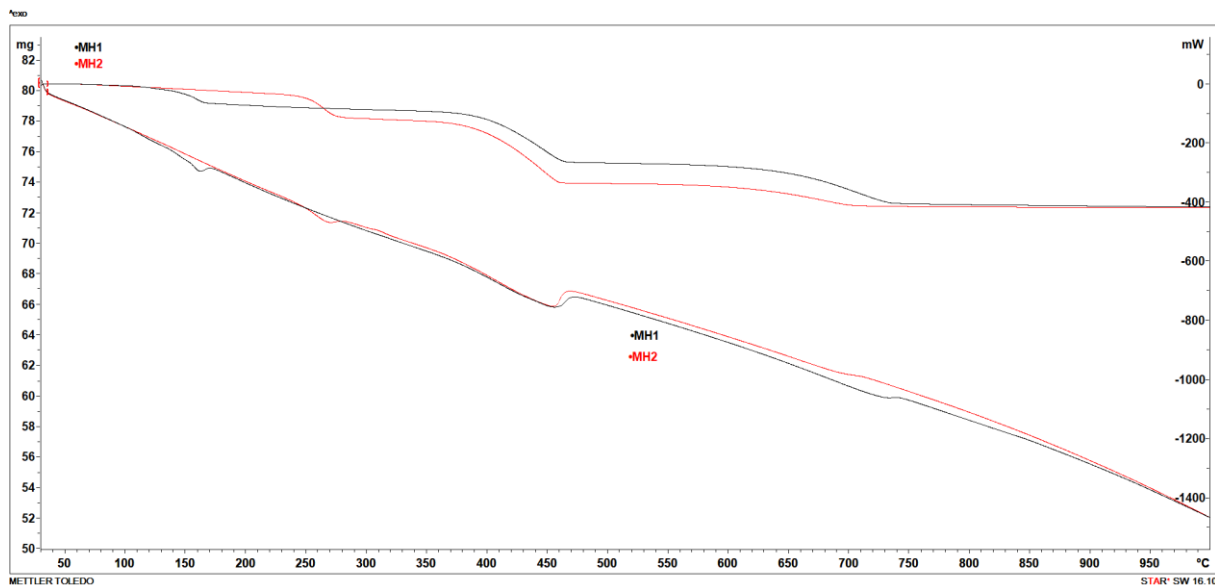
U drugom koraku, u intervalu od 380 °C do 650 °C (srednja vrijednost oko 440 °C) dolazi do gubitka 4.5516 mg, odnosno 5.9850 % mase uzorka. Masa uzorka nakon drugog koraka iznosi 73.2477 mg.

U trećem koraku, u intervalu od 645 °C do 860 °C (srednja vrijednost oko 680 °C) dolazi do gubitka 1.0253 mg, odnosno 1.3482 % mase uzorka. Krajnja masa uzorka iznosi 72.3091 mg.

DSC krivulja u sva tri koraka prati promjenu na TGA krivulji te na oko 275 °C, 475 °C i u intervalu od 680 °C do 750 °C vidljivi su minimumi koji ukazuju na egzotermne reakcije. Po širini minimuma može se pretpostaviti da je najmanji udio primjesa u prvom koraku, a najveći u trećem koraku.

6.1.3. Usporedba TGA/DSC krivulja uzoraka MH1 i MH2

Na Slici 26. prikazana je direktna usporedba između TGA i DSC krivulja uzoraka MH1 i MH2.



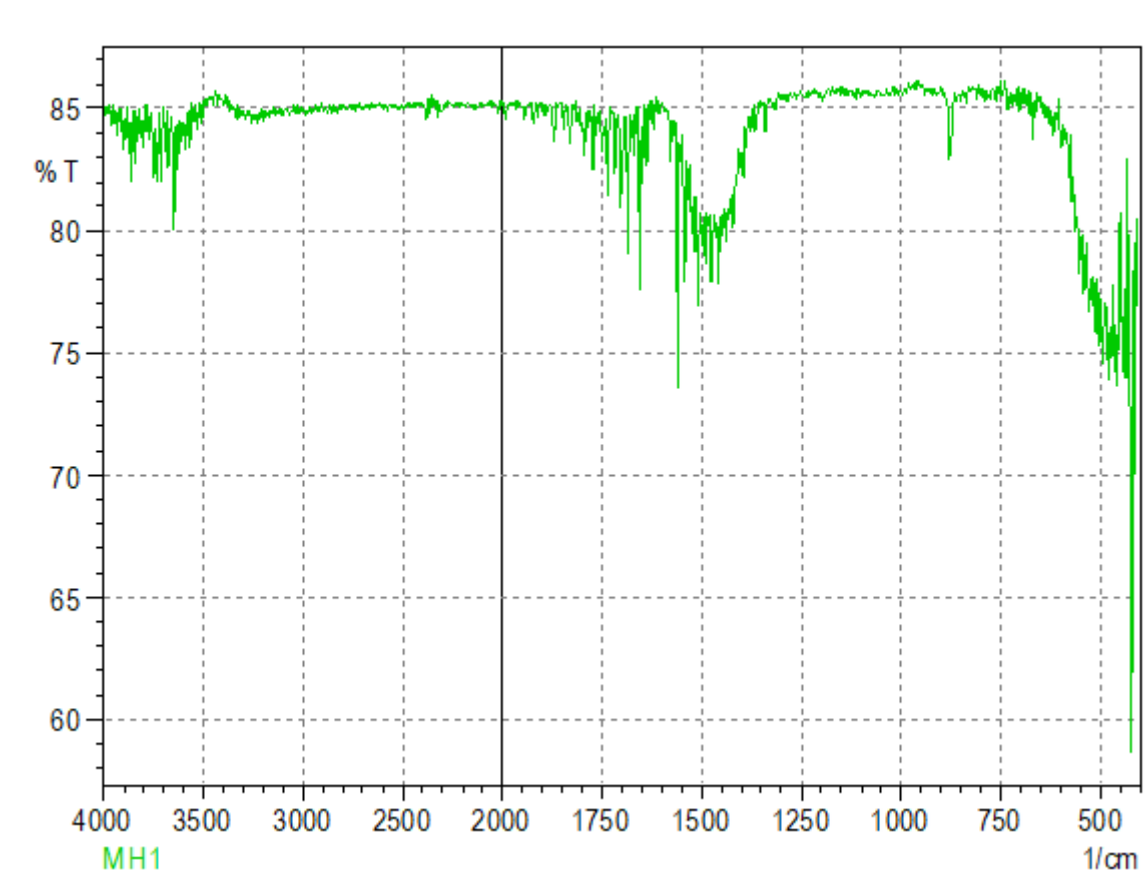
Slika 26. Usporedba TGA/DSC krivulja uzoraka MH1 i MH2.

Na Slici 26. vidljivo je da je prvi korak na TGA krivuljama različit za ova dva uzorka. Za uzorak MH1 pri 165 °C je pretpostavljeno da je došlo do raspada hidroksida, dok se taj korak za MH2 pri 265 °C razlikuje zbog drugog reaktanta (CaO). Drugi i treći korak se poklapaju na TGA krivuljama. Može se pretpostaviti da je došlo do različitih kombinacija oksida promjenom reaktanata ili do različitih mehanizama nastanka istog spoja. DSC krivulje za oba uzorka prate promjene na TGA krivuljama. Sve promjene topline su uočene kao egzotermne reakcije.

6.2. FT-IR analiza uzoraka

6.2.1. Analiza uzorka MH1

Slika 27. prikazuje infracrveni spektar uzorka MH1.

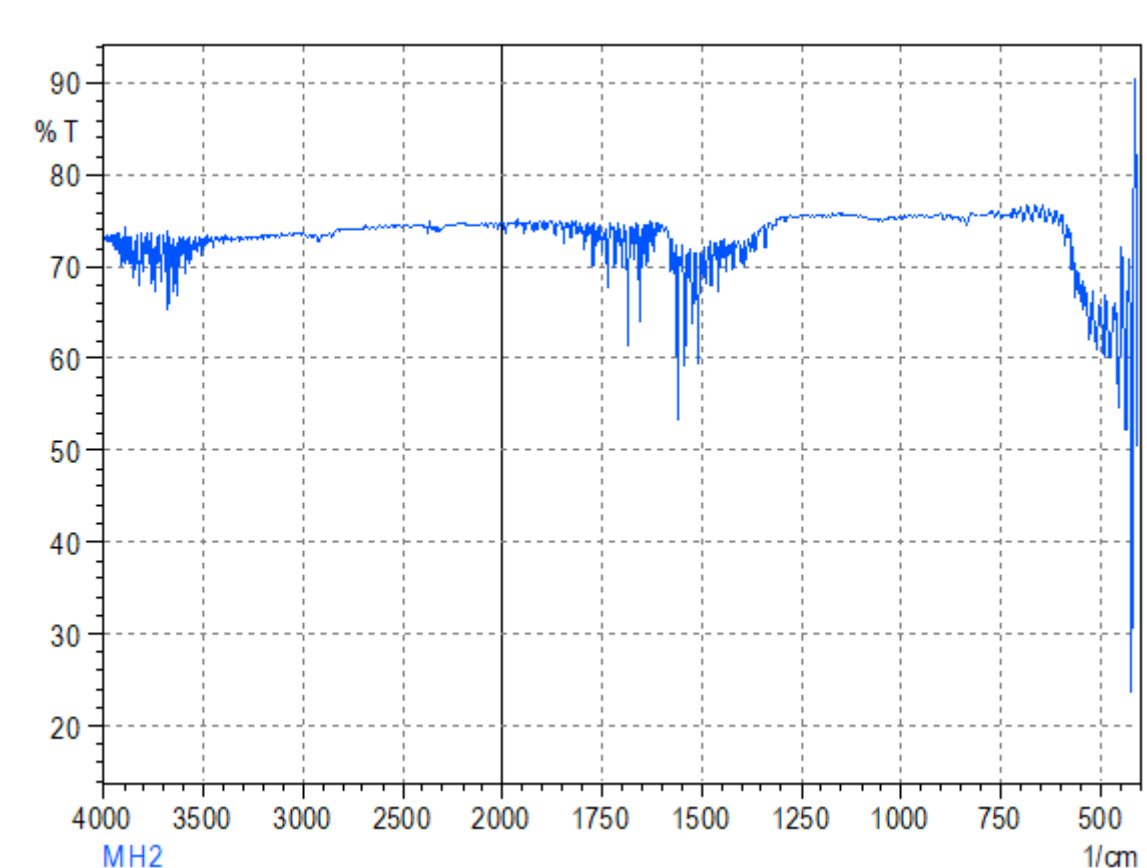


Slika 27. FT-IR spektar uzorka MH1.

Na FT-IR spektru uzorka MH1 (*Slika 27.*) može se primijetiti široki minimum na 3600 cm^{-1} koji odgovara istezanju O-H veze. Široki intenzivan minimum na području od 1600 do 1400 te mali minimum na 780 cm^{-1} odgovaraju vibraciji C-O iz karbonatnog iona. Minimumi na 3600 i 1650 cm^{-1} odgovaraju istezanju i savijanju vode vezane na površinu. [26] Široki i intenzivan minimum na 500 cm^{-1} odgovara istezanju Ca-O veze [27] dok široki i intenzivan minimum na 500 cm^{-1} i intenzivan oštri minimum malo ispod 500 cm^{-1} odgovaraju Zn-O vezi. [28]

6.2.2. Analiza uzorka MH2

Slika 28. prikazuje infracrveni spektar uzorka MH2.



Slika 28. FT-IR spektar uzorka MH2.

FT-IR spektar uzorka MH2 (*Slika 28.*) pokazuje identične karakteristične minimume kao i spektar uzorka MH1, ali široki minimum na 3600 i minimumi na području od 1600-1400 cm^{-1} su manjeg intenziteta što bi moglo ukazivati na manji udio vode i karbonatnog onečišćenja. Također, široki minimum na 500 i intenzivan minimum ispod 500 cm^{-1} odgovaraju istežanju Ca-O i Zn-O veza.

7. Zaključak

Mehanokemijska sinteza se pokazala kao dobra metoda zbog smanjenog korištenja otapala koja u današnjici pridonose globalnim problemima onečišćenja. Isto tako, ova metoda osigurava kraće vrijeme reakcije i mogućnost korištenja slabo topljivih reaktanata, a u ovom radu su to metalni oksidi. Usporedbom TGA krivulja zaključeno je da se ova dva uzorka razlikuju u prvom koraku reakcije zbog početnih reagensa. U ostala dva koraka dolazi do različitih mehanizama nastanka istog spoja ili različitih kombinacija oksida promjenom reaktanta. Na DSC krivuljama oba uzorka su uočeni široki minimumi u trećem koraku što ukazuje na postojanje primjesa. Tijekom mehanokemijske reakcije u planetarnom kugličnom mlinu došlo je do određenih sudara kuglica i kuglica sa stijenkama reaktora. Prilikom tih sudara moguće je stvaranje stehiometrijski različitih metalnih oksida (ovom metodom je teško dobiti fazno čisti spoj) koji se očituju kao primjese koje su vidljive na DSC krivuljama. Potrebna su dodatna istraživanja za bolje razumijevanje mehanizma nastanka dobivenih spojeva.

8. Literaturni izvori

1. Xiuying G., Dong X., Guanghong D. and Peng M., *A review of mechanochemistry applications in waste management*, Journal Elsevier, 2009., 4.-10.
2. Stuart L. J., Cristopher J. A., Carsten B. i sur., *Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis*, Chem. Soc. Rev. 41, 2012., 413.–447.
3. Peter B., *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Slovak Academy of Sciences, 2008.
4. Burmeister C., F., Kwade A., *Process engineering with planetary ball mills*, Journal The Royal Society of Chemistry, 2013., 1.-8.
5. Rongming W., Jian W., *Structure and Basic Properties of Ternary Metal Oxides and Their Prospects for Application in Supercapacitors*, Journal Elsevier, 2017., 99.-132.
6. Chen D., Wang Q., Wang R. and Shen G., *Ternary oxide nanostructured materials for supercapacitors: a review*, J. Mater. Chem. A, 2015., 1.-15.
7. <http://www.mrl.ucsb.edu/~seshadri/Periodic/> (4.9.2019.)
8. https://www.rp-photonics.com/band_gap.html (3.9.2019.)
9. Luis G. T., Jose Luis G. F., Juan M. D. T., *Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides*, 1989., Spain
10. Johnsson M., Lemmens P., *Crystallography and Chemistry of Perovskites*, 2012.
11. West A. R., *Solid State Chemistry*, Wiley & Sons, New York, 2014.
12. <https://www.techinstro.com/hydrothermal-autoclave-reactor/> (3.9.2019.)
13. <https://www.mrl.ucsb.edu/polymer-characterization-facility/instruments/microwave-reactor-biotage> (3.9.2019.)
14. <http://polybiolab.ippt.pan.pl/18-few-words-about/17-electrospinning> (3.9.2019.)
15. Gabbott P., *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing Ltd, 2008.
16. <https://www.iitk.ac.in/che/pdf/resources/TGA-DSC-reading-material.pdf> (18.8.2019.)
17. <http://instrument-specialists.com/thermal-analysis-applications/differential-scanning-calorimetry-dsc/> (18.8.2019.)
18. <https://www.gossmanforensics.com/pdf-library/pdf-analytical-methods/fourier-transform-infrared.pdf> (18.8.2019.)
19. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_\(Bruice\)/13%3A_Mass_Spectrometry%2C_Infrared_Spectroscopy%2C_and_Ultraviolet](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(Bruice)/13%3A_Mass_Spectrometry%2C_Infrared_Spectroscopy%2C_and_Ultraviolet)

t%2F%2FVisible Spectroscopy/13.16%3A How to Interpret An Infrared Spectrum
(18.8.2019.)

20. Xiaojing S., Fubo T., Da L. i sur., *Ab initio investigation of CaO-ZnO alloys under high pressure*, Scientific Reports, 2015.
21. <https://github.com/qzhu2017/CMS/wiki/Convex-hull-and-compositional-phase-diagram>
(4.9.2019.)
22. STARe SW 9.30. računalni program
23. IR Solution 1.30. računalni program
24. M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic, New York, 2004, 13.–89.
25. Kesić Ž., Lukić I., Brkić D. i sur., *Mechanochemical preparation and characterization of CaO-ZnO used as catalyst for biodiesel synthesis*, Journal Elsevier, 2012., 58.-65.
26. Mar W. W., Somsook E., *Methanolysis of soybean oil over KCl/CaO solid base catalyst for biodiesel production*, ScienceAsia 38, 2012., 90.–94.
27. Galvan-Ruiz M., Rodriguez-Garcia M. E. i sur., *Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction*, Journal od Materials in Civil Engineering, 2009.
28. Anžlovar A., Crnjak Orel Z., Kogej K. and Žigon M., *Polyol-Mediated Synthesis of Zinc Oxide Nanorods and Nanocomposites with Poly(methyl methacrylate)*, Journal of Nanomaterials, 2012., 1.-9.