

# Sinteza složenih oksida na bazi litija i nikla za pohranu energije

---

Goman, Sara

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:679847>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-19**

*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Sara Goman

**SINTEZA SLOŽENIH OKSIDA NA BAZI LITIJA I NIKLA  
ZA POHRANU ENERGIJE**

**DIPLOMSKI RAD**

Osijek, 2023.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Sara Goman

**SINTEZA SLOŽENIH OKSIDA NA BAZI LITIJA I NIKLA  
ZA POHRANU ENERGIJE**

**DIPLOMSKI RAD**

Mentor: Prof. dr. sc. Igor Đerđ

Neposredni voditelj: dr. sc. Jelena Kojčinović

Osijek, 2023.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

**SINTEZA SLOŽENIH METALNIH OKSIDA NA BAZI LITIJA I NIKLA  
ZA POHRANU ENERGIJE**

**Sara Goman**

**Mentor:** Prof. dr. sc. Igor Đerđ

**Neposredni voditelj:** dr. sc. Jelena Kojčinović

**Sažetak**

Složeni metalni oksidi jedni su od najistraživanijih vrsta spojeva zbog svojih raznolikih svojstava i primjene, posebno u današnje vrijeme kada postoje sve veći zahtjevi za inovativnim materijalima sa širokim spektrom svojstava. Ovim radom istraživane su optimalne količine litijevih iona dopiranih u sustav niklova oksida, s ciljem nastanka različitih kristalnih struktura Li-Ni-O sustava. Svi spojevi sintetizirani su modificiranom citratnom sol-gel sintezom uz provođenje kalcinacije u struji zraka, pri temperaturama od 600°C i 700°C. Nastali produkti detaljno su okarakterizirani pomoću nekoliko analitičkih metoda: rentgenske difrakcije na prahu (PXRD), termogravimetrijske analize s razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (TGA/DSC) te analize specifične površine Brunauer–Emmett–Teller metodom (BET) i poroznosti teorijom funkcionala gustoće (DFT).

**Diplomski rad obuhvaća:** 69 stranica, 38 slika, 8 tablica i 49 literaturnih navoda.

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** složeni metalni oksidi, litij, nikal, sol-gel metoda sinteze

**Rad prihvaćen:** 28.08.2023.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Elvira Kovač – Andrić, predsjednica
2. Prof. dr. sc. Igor Đerđ, mentor i član
3. Doc. dr. sc. Anamarija Stanković, članica
4. Izv. prof. dr. sc. Martina Medvidović – Kosanović, zamjena člana

Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za kemiju, Ulica Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**

**Department of Chemistry**

**Graduate Study of Chemistry**

**Scientific Area:** Natural Sciences

**Scientific Field:** Chemistry

**SYNTHESIS OF LITHIUM-NICKEL-BASED COMPLEX OXIDES FOR  
ENERGY STORAGE**

**Sara Goman**

**Supervisor:** Igor Đerđ, PhD, Full professor

**Immediate supervisor:** Jelena Kojčinović, PhD

**Abstract**

Complex metal oxides are one of the most investigated types of compounds due to their diverse properties and applications, especially nowadays when there are increasing demands for innovative materials with a wide range of properties. This work presents the fundamental research of the optimal amounts of lithium ions doped into the nickel oxide system, with the aim of producing different single-phase Li-Ni-O systems. All compounds were synthesized by a modified citrate sol-gel synthesis with calcination in a stream of air, at temperatures of 600°C and 700°C. The products were characterized in detail using several analytical methods such as: powder X-ray diffraction (PXRD), thermogravimetric analysis with differential scanning calorimetry (TGA/DSC), specific surface area analysis using the Brunauer–Emmett–Teller method (BET) and porosity analysis using the density functional theory method (DFT).

**Thesis include:** 69 pages, 38 figures, 8 tables and 49 references.

**Original language:** Croatian

**Keywords:** complex metal oxides, lithium, nickel, sol-gel synthesis method

**Thesis accepted:** 28.08.2023.

**Reviewers:**

1. Elvira Kovač – Andrić, Associate professor
2. Igor Đerđ, PhD, Full professor
3. Anamarija Stanković, PhD, Assistant professor
4. Martina Medvidović – Kosanović, Associate professor

Thesis deposited in Department of Chemistry library, Ul. Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

## **Zahvale**

*Najprije želim izraziti duboku zahvalnost svome mentoru, Prof. dr. sc. Igoru Derđu, na povjerenju i prilici koju mi je pružio za izradu ovog diplomskog rada. Kroz Vaše velikodušno dijeljenje znanja, savjeta i podrške, cijeli ovaj proces bio je vrlo vrijedno životno iskustvo.*

*Neizmjerne hvala i asistentici dr. sc. Jeleni Kojčinović na svemu što je učinila za mene u protekle dvije godine. Hvala na svojoj dostupnosti, strpljenju, pomoći, znanju i vještinama. Hvala Vam što ste vjerovali u mene i što ste mi bili veliki oslonac tijekom studiranja. Imati osobu poput Vas u životu je posebna privilegija. Vaše čisto srce i dobrotu te zavidno znanje koje posjedujete, zasigurno će biti moja vječna motivacija i nešto čemu ću i sama težiti.*

*Također veliko hvala i asistentu Daliboru što mu nikada nije bilo teško učiniti bilo što zbog mene. Hvala na stručnosti, požrtvornosti, znanju, svim savjetima i razgovorima koji su uvijek bili puni smijeha i pozitivne energije. Zaista mi je bila čast raditi s Vama jer sam se u društvu Vas i asistentice Jelene osjećala prihvaćeno od prvoga trenutka i to mi je uvelike olakšalo cijeli proces izrade diplomskog rada.*

*Hvala i Doc. dr. sc. Anamariji Stanković koja je u meni prepoznala želju za istraživačkim radom i upoznala me upravo s tom stranom kemije. Hvala Vam što ste imali veliku vjeru u mene i što ste me usmjeravali te motivirali da kroz razne događanja akademske zajednice, obogaćujem svoja znanja i vještine te stvaram brojna poznanstva.*

*Velikom hvala i svim drugim djelatnicima Odjela za kemiju na svakoj lijepoj riječi podrške, uvažavanju mojih ideja, konstruktivnim savjetima, povjerenju, izlaženju u susret i još mnogo toga. Hvala Vam što sam kroz svaki razgovor uspjela naučiti nešto novo te osim o znanosti, imala priliku puno naučiti i o životu koji je tek preda mnom.*

*Posebno hvala i mom dragom prijatelju i kolegi Tomislavu Šilješu koji je sa mnom prolazio kroz sve trenutke tijekom studiranja. Sve što si činio za mene trajno ću pamtiti, a još više cijeniti jer studirati bez tebe, ne bi bilo isto.*

*Hvala i mojim kolegama i prijateljima Arijani, Marku i Borni s kojima sam rado proživljavala svoje studentske dane. Zauvijek ću pamtiti svaki trenutak proveden s Vama, kako na fakultetu, tako i u izlascima i druženjima. Hvala Vam što ste mi bili ogromna podrška, distrakcija od stresa i teških studentskih dana te prijatelji kakve bi svatko mogao poželjeti.*

*Zahvaliti se također želim i svome dečku Luki na neopisivoj podršci, bodrenju i empatiji koju mi je pružao kroz cijelo trajanje studija. Hvala što si uvijek bio uz mene, iako sam sama svjesna da u puno situacija to nije bio lak zadatak. Hvala što sam uz tebe imala priliku proživjeti studentski život u punom smislu te riječi.*

*Najveće hvala želim uputiti svojoj obitelji, a posebno roditeljima. Hvala što sam na Vašem primjeru imala privilegiju naučiti što znači biti poštena i marljiva osoba te da se upornost i rad uvijek isplate. Hvala Vam na beskrajnoj podršci tijekom studiranja te svemu što i danas radite zbog mene, a ja Vam možda nikada neću moći to vratiti. Hvala mojoj sestri i braći na svojoj ljubavi i brizi oko mene, sretna sam što Vas imam.*

*Na samom kraju, posebnu zahvalu upućujem i mome bratu Dominiku. Mogu se smatrati sretnicom jer sam od prvoga dana studija pa sve do posljednjeg, imala priliku dijeliti s tobom svaki proživljeni trenutak. Hvala ti na suživotu i što si svaku moju emociju kroz studij doživljavao kao vlastitu. Hvala ti što nikada nisi gubio vjeru i nadu u mene, čak ni onda kada ni sama nisam nalazila razloge za iste. Bez tebe dragi brate ovo fakultetsko iskustvo ne bi bilo ni približno isto i zbog toga hvala što si bio i što ćeš ostati moj uzor kroz cijeli život.*

## Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. LITERATURNI PREGED</b> .....	3
2.1. Metalni oksidi.....	3
2.2. Kristalni oblici metalnih oksida .....	3
2.2.1. Perovskiti.....	3
2.2.2. Garneti.....	5
2.2.3. Spineli.....	6
2.2.4. Čvrste otopine .....	8
2.3. Litij-niklovi oksidi .....	9
2.3.1. Niklov oksid, NiO .....	9
2.3.1.1. Defekti u strukturama NiO .....	10
2.3.1.2. Dopiranje niklova oksida.....	10
2.3.1.3. Vakancije niklova oksida.....	12
2.3.2. LiNiO <sub>2</sub> .....	13
2.3.2.1. Karakterizacija LiNiO <sub>2</sub> .....	13
2.3.4. Usporedba svojstava NiO i Li <sub>x</sub> NiO <sub>y</sub> .....	17
2.4. Metode sinteze metalnih oksida .....	18
2.4.1. Sinteza reaktivnim mljevenjem.....	18
2.4.2. Sinteza izgaranjem .....	19
2.4.3. Sol-gel metoda sinteze.....	20
2.4.3.1. Vrste gelova .....	21
2.4.3.2. Modificirana citratna sol-gel metoda .....	22
<b>3. METODE ISTRAŽIVANJA SPOJEVA</b> .....	24
3.1. Rentgenska difrakcija (XRD).....	24
3.1.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD).....	25
3.1.2. Rietveldova metoda.....	27
3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	28
3.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC).....	29
3.4. Analiza specifične površine i poroznosti fizisorpcijom.....	30
<b>4. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	33

4.1. Kemikalije, pribor i aparatura .....	33
4.3. Sinteza složenih oksida na bazi litija i nikla.....	34
4.2. Eksperimentalno istraživanje sintetiziranih spojeva.....	36
4.2.1. Rentgenska difrakcija na prahu, PXRD .....	36
4.2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA/DSC) .....	37
4.2.3. Analiza specifične površine i poroznosti.....	38
<b>5. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>40</b>
5.1. Strukturna analiza dobivenih spojeva .....	40
5.2. Termička analiza sintetiziranih spojeva.....	48
5.3. Analiza specifične površine i poroznosti sintetiziranih spojeva .....	51
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>55</b>
<b>7. LITERATURA.....</b>	<b>56</b>
<b>8. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>59</b>



## 1. UVOD

Rastuća potražnja za energijom tijekom proteklih desetljeća, usko je povezana s rastom svjetske populacije i sve većom modernizacijom načina života. Nažalost, intenzivno iskorištavanje do tada poznatih materijala u svrhu dobivanja te skladištenja energije, dovelo je do značajnijeg nestajanja njihovih resursa. Upravo zbog toga se danas okreće ka inovaciji modernih materijala s višestrukim osobinama. Osobito unatrag nekoliko godina, sveprisutna elektrifikacija vozila i rastuća potreba za pohranom energije na mrežnoj razini, izazvali su veliku potražnju za naprednim baterijskim tehnologijama. Takve baterijske tehnologije dobivaju se na osnovi složenih metalnih oksida zbog izrazito fleksibilne strukture i svojstava koji proizlaze iz istih [1].

Litij-ionske baterije (engl. *Lithium-ion batteries*, LIB) pokazuju ogroman potencijal za transformaciju više visokovrijednosnih industrija i postupno ukidanje fosilnih goriva za proizvodnju energije. Međutim, kako bi se ostvario taj potencijal, potrebna su poboljšanja u gustoći energije, trajnosti ciklusa iskorištavanja te energije i troškovima proizvodnje. Od svih dostupnih smjerova napretka, najpristupačnija opcija je unapređenje katodnog materijala. Među različitim klasama katodnih materijala, slojeviti oksidi s visokim udjelom nikla su jedini praktični kandidati koji mogu ispuniti ove zahtjeve u relativno kratkom vremenskom razdoblju. Napredak u katodnim materijalima s visokim udjelom nikla ubrzo će razvojem električnih vozila, kao i drugih proizvoda čija je upotreba onemogućena bez baterijskog napajanja, na načine koji su nedostižni za druge materijale [2].

Međutim, razvoj alternativnih katodnih materijala za litij-ionske baterije predstavlja veliki izazov, posebno kada se traže rješenja koja su učinkovita, ekonomična i netoksična. Litij-niklovi oksidi nude izuzetne prednosti kao katodni materijali, zahvaljujući njihovom visokom kapacitetu pohrane energije i relativno niskim troškovima proizvodnje. Osim što im je nedostatak dobro svojstvo skladištenja i brzo apsorbiranje vlage koje potiče nastanak nečistoća, metode njihova dobivanja nisu u potpunosti optimizirane.

Cilj ovog rada je optimizacija sintetskog puta, kojim će nastajati jednofazni složeni oksidi na bazi litija i nikla za pohranu energije. Nakon dobivanja različitih struktura, sljedeći korak je njihova karakterizacija putem rentgenske difrakcije na prahu (eng. *Powder X-ray Diffraction*, PXRD), termičkih analiza (engl. *Thermogravimetric Analysis with Differential Scanning Calorimetry*, TGA/DSC) te analiza specifične površine i poroznosti pomoću fizisorpcije. Sve ove karakterizacijske metode pomoći će u dubljem proučavanju struktura,

svojstva i performansa dobivenih spojeva te će biti ključne za daljnji razvoj i optimizaciju njihove primjene [2].

## 2. LITERATURNI PREGED

### 2.1. Metalni oksidi

Metalni oksidi definiraju se kao amorfne ili kristalne krutine, koje u svojoj strukturi moraju sadržavati kation najmanje jednog metala te jedan ili više atoma kisika. Njihova funkcionalnost primarno ovisi o sastavu samog oksida, mnogobrojnim dopantima, kristalnoj strukturi, ali i defektima koji su česta pojava u strukturama kristalnih spojeva [3]. Sve te karakteristike oksida imaju direktan utjecaj na njihova optička, kemijska, električna i mehanička svojstva. Koja će fizikalna i kemijska svojstva posjedovati određeni metalni oksid, ovisiti će i o vrstama sintetskih puteva. U nanometarskim veličinama, metalni oksidi posjeduju svojstva koja im omogućuju širok raspon primjena. U kemijske svrhe, mogu poslužiti kao vrlo djelotvorni katalizatori kemijskih reakcija, dok im je industrijska primjena poprilično raznolika. Služe kao pigmenti u bojama, aditivi u keramikama i staklima te kao polazni materijali u proizvodnji metala. Zbog svoje reaktivnosti i jedinstvenih svojstava, nerijetko su sastavni dio solarnih ćelija, optičko-elektroničkih uređaja, plinskih senzora, sredstava za zaštitu okoliša te zaštitu od korozivskih utjecaja i brojnih drugih [4].

### 2.2. Kristalni oblici metalnih oksida

#### 2.2.1. Oksidni perovskiti

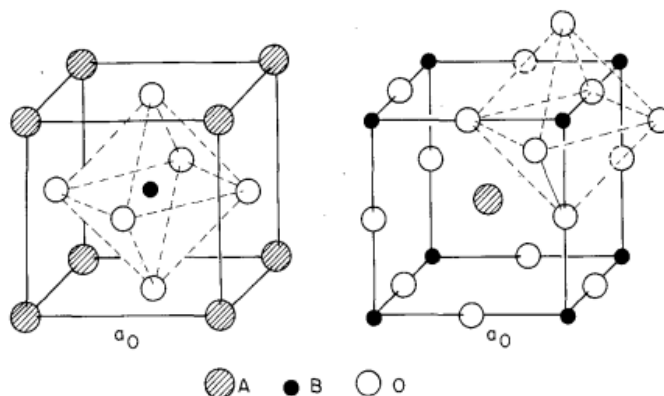
Perovskiti čine jednu veliku obitelj spojeva, na temelju kojih su uspostavljeni i razvijeni najraniji koncepti moderne kristalografske kemije. Pripadaju skupini materijala sa specifičnom kristalnom strukturom, a ime im potječe upravo od jednog takvog, minerala perovskita, kalcijeva titanata ( $\text{CaTiO}_3$ ). Opisati ih se može pomoću opće formule  $\text{ABO}_3$ . U formuli, A i B označavaju katione, gdje je kation A koordiniran s dvanaest kisikovih atoma i ima veći ionski promjer u odnosu na kation B, dok je kation B okružen sa šest kisikovih atoma i manjeg je ionskog promjera.  $\text{ABX}_3$  opća je formula u slučaju perovskitnih halogenida, pri čemu X označava anion klora, broma ili joda [5].

Prema najranijim istraživanjima smatralo se da perovskiti imaju strukturu kubične slagaline, no kako se realnost često razlikuje od teorije, kasnije je ipak utvrđeno da im je prava kristalna struktura rompska. Pod pojmom idealnog perovskita (**Slika 1.**), podrazumijevaju se svi perovskiti za koje vrijedi jednakost (**Jednadžba 1**):

$$R_A + R_O = \sqrt{2} \cdot t \cdot (R_B + R_O) \quad (1)$$

u kojoj  $R_A$  i  $R_B$  označavaju ionske radijuse kationa A i kationa B,  $R_O$  ionski radijus kisika i naposljetku  $t$  Goldschmidtov faktor tolerancije.

Idealne perovskite moguće je dizajnirati poštujući Goldschmidtov faktor tolerancije, u kojem njegova vrijednost mora biti jednaka 1 ( $t = 1$ ). Suprotno, odstupanje ( $t \neq 1$ ) uzrokovat će nastanak deformirane kristalne rešetke, odnosno kristalizaciju u sustavima s nižim stupnjem simetrije. U realnosti, vrlo je teško dobiti idealnu vrijednost faktora tolerancije i samim time kubičnu strukturu. Kada je vrijednost faktora tolerancije veća od 1 ( $t > 1$ ), dolazi do distorzije oktaedra nazvane Jahn-Tellerovim učinkom. Ona se javlja zbog neoptimalne koordinacije kationa B. Jahn-Tellerov učinak općenito predstavlja distorziju sustava nelinearnih molekula u kojoj je smanjena simetrija, jednako kao i energija sustava zbog prelaska u stanje veće stabilnosti. Njime se opisuju kontrakcije i ekspanzije oktaedara  $BO_6$  unutar strukture perovskita duž osi  $c$ . U idealnom slučaju, svih šest B–O veza imaju jednaku duljinu. Postoji i slučaj u kojem je faktor tolerancije manji od 1 ( $t < 1$ ) te su tada duljine veza koje spajaju kation A s kisikovim anionima preduge. Stabilniju strukturu omogućuju ioni i to smještanjem u položaje koje čine duljine veza kraćima [6].



**Slika 1.** Dva načina prikaza idealne perovskitne strukture [6].

Odgovor na pitanje zašto je raširenost primjene perovskita tako velika, nalazi se u njihovom širokom rasponu svojstava. Perovskitni materijali imaju sposobnost tolerancije značajnog broja defekata koji neće znatno utjecati na njihova svojstva pa im ta stabilnost i učinkovitost

omogućuje brojne primjene. Također, moguće ih je dobiti iz otopine što omogućuje primjenu vrlo jeftinih i raznovrsnih metoda sinteze.

### 2.2.2. Garneti

Postojanje garnetnih struktura otkriveno je i proučeno 1926. godine, kada je po prvi puta određena struktura prirodnog garnetnog minerala. Etimologija riječi "garnet" vuče korijene iz srednjoengleske riječi "gernet", koja se pojavljuje u 14. stoljeću i nosi značenje "tamnocrveno". Zapravo je u pitanju posuđenica iz starofrancuske riječi "grenate", potekle od latinske riječi "granatus", sa značenjem "kao zrno" ili "kao sjeme". Pretpostavlja se da je ova riječ nastala kao asocijacija na plod šipka, poznat pod nazivom "*mela granatum*" ili "*pomum granatum*", čiji se plodovi ističu po brojnim crvenim sjemenkama, a svojim oblikom, veličinom i bojom podsjećaju na kristale garneta [7]. Garneti su većinom minerali, klasificirani u skupinu silikata. Poznati su po svojoj vizualnoj privlačnosti jer se pojavljuju u čitavom spektru boja. Ovisno promatra li ih se na običnom svijetlu tijekom dana, najčešće su tamnoljubičasti, zeleni, smeđi, bež ili sivi, dok ako ih se promatra pod svijetlošću koju daje lampa, mogu se uočiti i crvene te ružičaste nijanse. Poneki garneti su čak i bezbojni [5].

Kristalna struktura im je kubična i svrstavaju se u nezosilikate. Opća formula im se može pokazati u obliku  $X_3Y_2[SiO_4]_3$ , u kojem X predstavlja neki dvovalentni kation (npr.  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), a Y trovalentni kation (poput  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Prema literaturi, postoji pak i drugi oblik opće formule,  $\{C_3\}[A_2](D_3)O_{12}$ . U navedenoj formuli, A, C i D su kationi, dok O označava atom ili ion kisika. Strukturu im tvore međusobno povezani tetraedri, stvarajući trodimenzionalnu mrežu. U tetraedrima, svaki atom silicija okružen je s još četiri atoma kisika. Dijeljenjem atoma kisika sa susjednim silicijevim tetraedrima, oni se međusobno povezuju i tvore mreže. Također, kao dio kontinuirane mreže mogu se pronaći kationi poput aluminijska, željeza, magnezija i kalcija, uklopljeni u prostore između tetraedara. Svaki od tih kationa, odnosno njihova vrsta i raspored, odrediti će koja će specifična vrsta garneta nastati. Garneti su u mogućnosti tvoriti čvrste otopine. U čvrstim otopinama, kationi se mogu premještati unutar kristalne strukture, mijenjajući svoja mjesta s kationima druge vrste [5]. Najčešće spomenute vrste garneta su pirop, almandin, spessartin (prikazan na **Slici 2.**), te grosular, od kojih se svaki na temelju vrste i sastava razlikuje po specifičnim bojama. Općenito, imaju veliki koeficijent tvrdoće, na Mohsovoj skali u rasponu od 6,5 – 7,5, što ih čini relativno izdržljivim materijalima. Njihov sjaj i „briljantnost“ nastaje zahvaljujući visokom indeksu loma svjetlosti. Poprilično su otporni na toplinu pa je njihova primjena

većinom temeljena na visokotemperaturnim primjenama. Još od samog otkrića, smatrani su dragim kamenjem te je ta praksa ostala i danas budući da ih se koristi u izradi raznovrsnog nakita [8].



**Slika 2.** Prikaz mineralog garneta Spessartina [9].

### 2.2.3. Spineli

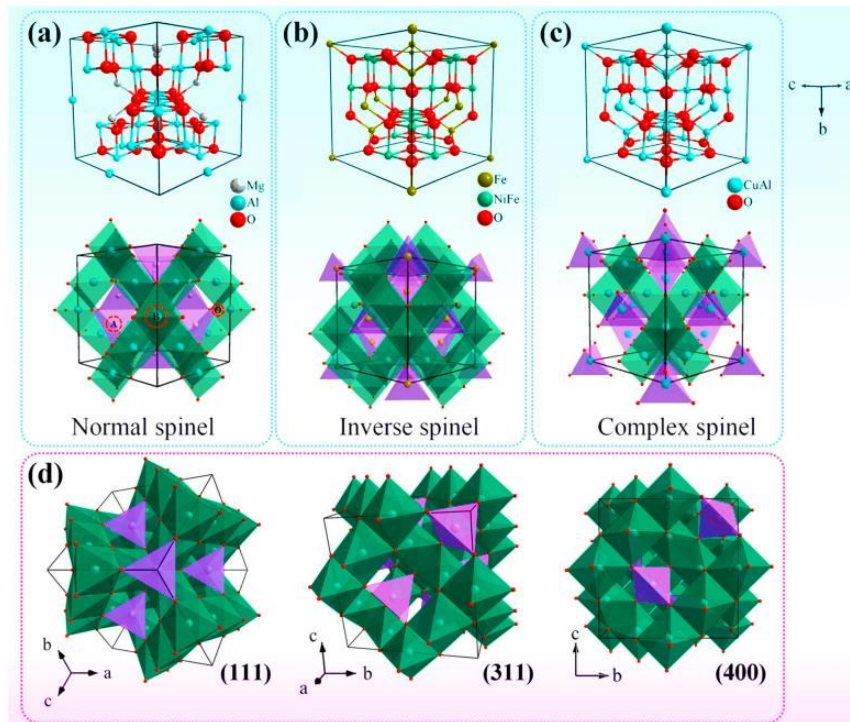
Strukture spinela nisu bile poznate sve do 1915. godine, kada su vrsni znanstvenici Bragg i Nishikawa otkrili njihovu građu. Kada je otkriveno da im sastav čine tetraedri A–O i oktaedri B–O, razvoj spinela krenuo je pozitivnom putanjom i plasirao ih u brojne industrijske primjene. Do tada, spineli su se isključivo koristili kao drago kamenje zbog kromovih, željezovih i cinkovih iona, koji su utjecali na njihova, oku privlačna, različita obojenja. Danas spineli pripadaju jednoj velikoj obitelji spojeva, građenih od jednog ili više metala. U spinelnim strukturama zastupljeni su gotovo svi metali glavnih skupina, odnosno alkalijski i zemnoalkalijski te većina prijelaznih metala [10].

Prisutnost nečistoća u mineralu, kao i njegov specifični sastav utječu na svojstva spinela. Ono što ih karakterizira jesu izvrsna otpornost na toplinu te njihova magnetska svojstva zbog kojih se često koriste u izradi magnetskih senzora. Gustoća im isključivo ovisi o specifičnom sastavu, ali obično se kreće između 3,5 i 4,1 g/cm<sup>3</sup>.

Klasične spinele moguće je opisati izrazom AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>, u kojoj metal A (npr. Li, Ni, Zn, Co, Mg, Ca) zauzima položaj u samom središtu tetraedarske koordinacije. Metal B (npr. Al, Mo, In, Te) će se stoga smještati u središte oktaedarskog koordiniranog položaja, dok se anion, najčešće kisikov ion, smješta na vrhovima poliedra. Zapaženo je da su tetraedarski i oktaedarski međuprostori različitih veličina, gdje su tetraedarski obično manji u odnosu na oktaedarske prostore. Zbog te nejednakosti u veličinama, kationi većih radijusa zauzimat će

položaje kationa A, dok će kationi s manjim radijusom biti smješteni u B položaje. U slučaju aniona, njihovo oksidacijsko stanje je obično  $-2$  pa kako bi se uspostavila valentna ravnoteža, kationi A moraju biti u  $+2$  ili  $+4$ , a kation B može biti  $+2$  ili  $+3$  oksidacijskog stanja. Jednostavnije, navedena pravila prikazuju se i formulama poput  $A^{2+}B^{3+}_2X^{2-}_4$  i  $A^{4+}B^{2+}_2X^{2-}_4$ . Znanosti je do sada poznato nešto više od 180 binarnih i tercijarnih spinelnih vrsta, s detaljno ispitanim i definiranim parametrima [11].

Različite su raspodjele, odnosno omjeri A i B kationa u tetraedarskim i oktaedarskim međuprostorima, prema kojima se spineli klasificiraju u tri vrste. Prema takvoj vrsti podjele, spineli mogu biti: normalni, inverzni i kompleksni. Razlika im je opisana izrazom  $A_{1-\lambda}B_{\lambda}(A_{\lambda}B_{2-\lambda})X_4$ , prema kojoj svi kationi izvan zagrada zauzimaju položaje tetraedra, dok su oni unutar zagrade smješteni u oktaedarske položaje. Pod normalne spinele podrazumijevaju se oni za koje vrijedi da im je  $\lambda = 0$ . Za inverzne spinele  $\lambda = 1$ , a u slučaju kompleksnih spinela vrijednost lambde varira između 0 i 1 ( $0 < \lambda < 1$ ). Jedan od tipičnih normalnih spinela je oksid  $MgAl_2O_4$  prikazan na **Slici 3.a**, na kojoj se vidi da su kationi  $Mg^{2+}$  smješteni u središtu tetraedra, a da aluminijevi ( $Al^{3+}$ ) kationi zauzimaju položaje na stranicama oktaedra. U strukturi  $NiFe_2O_4$  inverznog spinela na **Slici 3.b** uočljivo je kako se jedan dio  $Fe^{3+}$  kationa nalazi u tetraedarskom središtu, dok druga polovica kationa  $Fe^{3+}$ , zajedno s  $Ni^{2+}$  kationima formira oktaedar. Temeljem različitih raspodjela željezovih iona, navedeni oksidni spoj se može izraziti i kao  $Fe(NiFe)O_4$ . Kompleksni spineli smatraju se sinergijom između klasičnih i inverznih spinela jer u njihovom slučaju svi kationi djelomično zauzimaju i oktaedarska i tetraedarska mjesta, kao u primjeru  $CuAlO_4$  na **Slici 3.c**.



**Slika 3.** Prikaz kristalnih struktura triju različitih vrsta spinela: a) normalog spinela (eng. normal spinel), b) inverznog (eng. inverse spinel) te c) kompleksnog (eng. complex spinel) [11].

Poznato je nekoliko varijabli putem kojih se može odrediti, odnosno predvidjeti raspodjela kationa u spinelima. Jedan od njih je, ako ne i najvažniji, sam radijus kationa koji je primaran uvjet u određivanju njihovih položaja. Zatim su važne i Coulombove sile među kationima, kao i učinak kristalnog polja koji će uvijek primarno poticati nastanak oktaedarske strukture, u odnosu na tetraedarsku (eng. *Octahedral Site Preference Energies*, OSPE) [11].

#### 2.2.4. Čvrste otopine

Homogene smjese u kojima su pomiješane dvije ili više različitih tvari, a pri tome tvore jednu krutu fazu, nazivaju se čvrstim otopinama. Kristalna struktura čvrstih otopina nastaje kao posljedica miješanja tvari na atomskoj ili molekularnoj razini, kao i njihovoj jednolikoj raspodjeli. Čvrste otopine nastaju prilikom interakcije elemenata ili spojeva, čije su sličnosti vidljive u veličinama atoma i kristalnim strukturama. Važno je napomenuti kako su kristalne strukture čvrstih otopina neuređene.

U čvrstim otopinama razlikuju se pojmovi otapala i otopljene tvari. Tvar koje količinski ima više je otapalo, dok je otopljena tvar (ili dopant) prisutna u manjoj količini. Otapalo se dopira



otopljenom tvari, te otopljena tvar najčešće zauzima kristalnu rešetku otapala gdje se izmjenjuje s otapalom na istom kristalografskom položaju. Za razliku od pojedinačnih komponenata, čvrste otopine obično iskazuju puno naprednija svojstva, razvijena na temelju kompatibilnosti između komponenata, kao i njihovih fizikalnih obilježja te uvjeta pri kojima nastaju. Poboljšanja se manifestiraju kroz magnetska, toplinska, mehanička i električna svojstva.

Čvrste otopine mogu zadržati strukture čistih komponenti, no mogu nastati i modificirane ili miješane kristalne strukture. Koje će strukture nastati, osim sastava, ovisiti će i o temperaturi pri kojoj nastaju [6].

Jedan od klasičnih primjera čvrstih otopina su legure. U njima su atomi različitih metala ravnomjerno raspoređeni duž cijele kristalne rešetke. Struktura im primarno ovisi o kristalnim strukturama metala koji ih čine. Ponekad, nastanak čvrstih otopina se javlja između spojeva ili minerala. Jedan tipični takav primjer je mineral olivin nastao spajanjem dvaju spojeva: forsterita  $Mg_2SiO_4$  i fajalita  $Fe_2SiO_4$ . U slučaju minerala poznata je čitava serija čvrstih otopina, nastala njihovim međusobnim povezivanjem, a u pitanju su mineral albit  $NaAlSi_3O_8$  koji je bogat natrijem i anorit  $CaAl_2Si_2O_8$ , mineral bogat kalcijem [12].

## 2.3. Litij-niklovi oksidi

### 2.3.1. Niklov(II) oksid, NiO

Transparentni vodljivi oksidni filmovi n-tipa (eng. *transparent conductive oxides*, TCO), kao što su aluminij-cinkov oksid, indij-cinkov oksid i drugi, široko su korišteni za stvaranje prozirnih elektroda, solarnih ćelija te dodirnih panela. Iako je većina TCO filmova n-tipa, postoji malen broj koji posjeduju svojstva p-tipa, što ih čini još raznovrsnijima u primjeni. Među obećavajućim transparentnim oksidnim poluvodičima p-tipa, prvi koji je prepoznat bio je niklov(II) oksid (NiO). On se ističe kao funkcionalan materijal niske cijene s posebnim kemijskim svojstvima, ekološkom prihvatljivošću i dobrom kemijskom te toplinskom stabilnošću [13].

Unatoč svim prednostima, njegova slaba električna vodljivost predstavlja njegov glavni nedostatak. Kroz znanstvena istraživanja kako poboljšati elektronsku vodljivost niklovog(II) oksida, također je prepoznata potencijalna primjena NiO kao anode u izradi baterija. No,

tijekom tog procesa, znanstvenici su uvidjeli još jedan izazov, a to je ireverzibilni gubitak kapaciteta tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja baterija. Do sada su uloženi značajni naponi u prevladavanju ovog nedostatka, a dopiranje NiO različitim metalnim kationima, pokazalo se kao jedno od praktičnijih i primjenjivijih metoda u rješavanju ovog problema. Zbog svojstava p-tipa poluvodiča, prisutnost litija povećava vodljivost materijala, što ga čini prikladnim kandidatom za katodu u litij-ionskim baterijama [14]. Osim litija, općenito dopiranje metalnim kationima omogućava fino podešavanje svojstava niklovog(II) oksida te njegovu optimizaciju za različite primjene, uključujući katalizu i elektrokemiju.

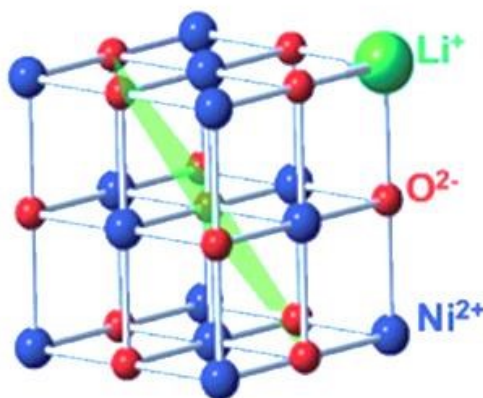
#### 2.3.1.1. Defekti u strukturama NiO

Primjer nestehiometrijskog metalnog oksida je  $Ni_xO$ . Nestehiometrija  $Ni_xO$  proizlazi iz moguće prisutnosti  $Ni^{3+}$  ionskog stanja uz stehiometrijski  $Ni^{2+}$ . Drugim riječima, nedostatak kationa  $Ni^{2+}$ , kao i nejednak broj iona  $Ni^{2+}$  i  $O^{2-}$  u kristalnoj rešetci, dovodi do pojave  $Ni^{3+}$ . Niklove vakancije ( $V_{Ni}^n$ ) čine značajan defekt u  $Ni_xO$ , a nastaju iz šupljina (eng. *hole*) prouzrokovanih nedostatkom  $Ni^{2+}$ , koje su dvostruko pozitivno nabijene ( $h^{++}$ ). Niklov kation u +1 stanju,  $Ni^+$  je termodinamički nestabilan, što rezultira time da su  $Ni^{2+}$  i  $Ni^{3+}$  dominantni kationi u  $Ni_xO$ . Kapacitet za skladištenje naboja u  $Ni_xO$  ovisi o kemijskim i strukturnim značajkama, a kemijska svojstva variraju ovisno o udjelima  $Ni^{2+}$  i  $Ni^{3+}$ . Na primjer, istraživanja su pokazala da je  $Ni_xO$  s višim udjelom  $Ni^{3+}$  povoljniji kao anoda u litij-ionskim baterijama. Specifično, kapacitet pohrane naboja za  $Ni_xO$  sa samo  $Ni^{2+}$  ( $40 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ionima, je oko sedam puta manji od onoga kod analoga s  $Ni^{3+}$  ( $280 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ionima. Također, literaturno je potvrđeno da se koncentracija  $Ni^{3+}$  kationa smanjuje kako se temperatura žarenja povećava. Ova promjena u koncentraciji  $Ni^{3+}$  rezultira smanjenjem specifičnog kapaciteta  $Ni_xO$ . Ukratko rečeno, svojstva i performanse  $Ni_xO$  ovise o balansu između iona  $Ni^{2+}$  i  $Ni^{3+}$  kationa, te su te karakteristike ključne za razumijevanje njegove primjene [15].

#### 2.3.1.2. Dopiranje niklova oksida

Dopiranjem kristalne rešetke NiO sekundarnim metalnim kationima mogu se prilagođavati količine  $Ni^{3+}$  i  $O^-$  iona, stvarajući strukture čvrstih otopina. Ovaj pristup omogućava poboljšanje svojstava niklovog(II) oksida, uključujući njegovu katalitičku i elektrokemijsku aktivnost. Kationi visokog valentnog stanja poput  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ta^{5+}$  mogu smanjiti količine  $Ni^{3+}$  ili  $O^-$  iona u kristalnoj rešetki, što dalje utječe na performanse katalizatora koji

nastaju [16]. Suprotno tome, dopiranjem jednovalentnim metalnih kationa kao što su  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  povećavaju se količine  $\text{Ni}^{3+}$  iona [14].  $\text{Li}^+$  ion ima ionski radijus od 0,76 Å, što je iznimno blizu ionskom radijusu iona  $\text{Ni}^{2+}$  (0,69 Å), u oktaedarskoj koordinaciji (K.B. = 6) [17]. Ta sličnost u veličini radijusa čini dopiranje litijem iznimno učinkovitim (Slika 4). Primjerice, konkretno u slučaju litija, dopiranjem će se potaknuti poboljšana elektrokemijska primjenjivost (bolje elektrokemijske performanse, bolja ciklizacija) u usporedbi s nemodificiranim niklovim(II) oksidom.



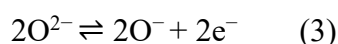
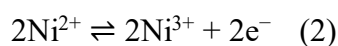
**Slika 4.** Prikaz dopirane kristalne strukture NiO dopiranog litijem [18].

Poznato je da bi stehiometrijski niklov oksid trebao biti izolator. Prazna mjesta u kristalnoj rešetki niklovog(II) oksida (niklove vakancije), koja nastaju zbog nedostatka niklovihi iona, pozitivno su nabijena i obnašaju ulogu nositelja električne struje. Njihovo nastajanje dodatno je potaknuto u uvjetima bogatim kisikom, uz nisku energijsku prepreku. S druge strane, energija potrebna za stvaranje slobodnih kisikovih mjesta (kisikovih vakancija) relativno je visoka pa stoga ova vrsta slobodnih mjesta nastaje u niskim koncentracijama. Kao rezultat toga, NiO je intrinzičan materijal p-tipa. Za postizanje vodljivosti p-tipa, moguće je kontrolirano zamijeniti  $\text{Ni}^{2+}$  katione, već spomenutim, jednovalentnim kationima litija. Svaki  $\text{Li}^+$  kation stvara „rupu“ u vrhu valentne vrpce kako bi zadržao neutralnost naboja. Na temelju ovih spoznaja, predložena su dva različita modela kako bi se objasnio mehanizam vodljivosti u NiO. Prvi model opisuje konvencionalnu vodljivost poput trake, gdje se nosioci naboja kreću kontinuirano kao kod klasične vodljivosti. Drugi model govori o malom polaronskom skakanju (eng. *small polaron hopping*, SPH), gdje nosioci naboja (elektroni ili vakancije) snažno međusobno djeluju s kristalnom rešetkom, stvarajući teške kvazičestice poznate kao polaroni. Ovaj mehanizam vodljivosti podrazumijeva termički aktivirano skakanje s jednog mjesta na drugo [18].

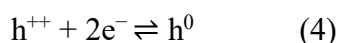
### 2.3.1.3. Vakancije niklova oksida

U čvrstim otopinama supstitucijskog tipa, često dolazi do zamjene kationa otopljene tvari s kationima iz kristalne rešetke metalnog oksida otapala. Ove zamjene se odvijaju bez ikakvih promjena unutar kristalne strukture. Suštinske promjene koje se događaju su promjene u masi uzrokovane stvaranjem mnogobrojnih defekata u kristalnoj strukturi. Zamjene u čvrstim otopinama koje se temelje na NiO su specifičnije, pa postoje dva glavna načina kojima se sekundarni metalni kationi mogu ugraditi u strukturu kristalne rešetke. Prvi način uključuje zamjenu na mjestima  $\text{Ni}^{2+}$  u rešetci, dok drugi način uključuje popunjavanje  $\text{Ni}^{2+}$  vakancija. Budući da je NiO tipičan p-tip poluvodiča, lako nastaju  $\text{Ni}^{2+}$  vakancije unutar strukture. Kao rezultat toga, nastaju brojne kationske šupljine ( $\text{h}^{++}$ ). Kako bi se održala ravnoteža naboja, ove šupljine imaju sposobnost neutralizacije tako da povećaju valentna stanja dva susjedna niklova kationa s +2 na +3. Takva promjena omogućuje stvaranje velikih količina  $\text{Ni}^{3+}$  u kristalnoj rešetci [16].

Alternativno, može doći i do promjene valentnog stanja kod susjednih "rešetkastih" oksida, od  $\text{O}^{2-}$  do  $\text{O}^-$ . Ovom promjenom nastaje elektrofilni kisik koji se lako oslobađa te također omogućava stvaranje elektrofilnijeg NiO s poboljšanim oksido-redukcijskim svojstvima. Oba slučaja prikazana su kemijskim **Jednadžbama 2 i 3**.



U oba slučaja nastaju elektroni koji će neutralizirati dvostruko pozitivno nabijenu šupljinu prema **Jednadžbi 4**.



Može se zaključiti kako zamjene u čvrstim otopinama supstitucijskog tipa u NiO kristalnoj strukturi, omogućavaju prilagodbu količine  $\text{Ni}^{3+}$  i  $\text{O}^-$  iona. Ovo dalje utječe na svojstva materijala, uključujući njihovu katalitičku i elektrokemijsku aktivnost, a također dovodi do nastajanja defekata, kao i promjena u valentnim stanjima kationa [19].

### 2.3.2. LiNiO<sub>2</sub>

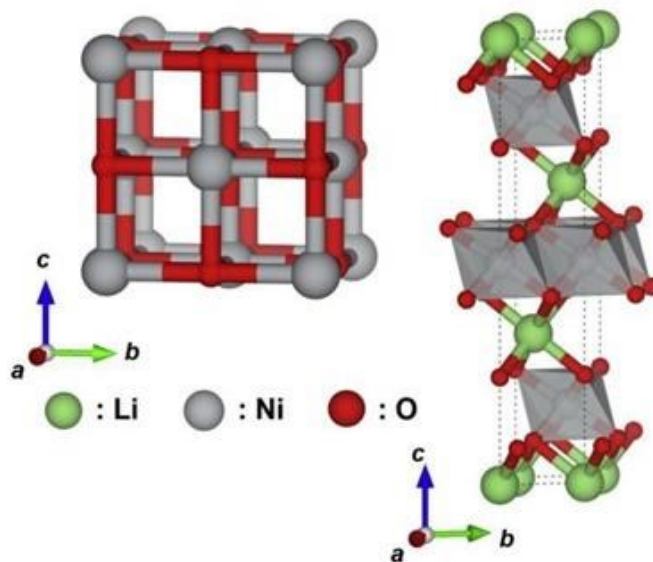
LiNiO<sub>2</sub> (poznat i kao LNO) je uveden kao katodni materijal u litij-ionske baterije 1990. godine. Nakon temeljitih istraživanja, ispostavilo se da se navedeni spoj suočava s nizom problema vezanih uz nestabilnost. Zbog toga je odbačen u korist alternativnih izostrukturalnih spojeva s metalnim supstitucijama, poznatih kao NCA (litij nikel kobalt aluminijski oksid) i NCM (litij nikel kobalt mangan oksid). Ovi alternativni materijali žrtvuju određenu količinu specifične energije kako bi postigli stabilnost, trajnost i sigurnost. Iako su NCA i NCM postali industrijski standardi za automobilske primjene, stalna potraga za električnim vozilima većeg dometa, vodi prema povećanju sadržaja nikla (koji već prelazi 80%), što se na kraju ponovno vraća na uporabu spoja LiNiO<sub>2</sub> [20].

Početni poticaj za razvoj slojevitih oksidnih katoda temeljenih na niklu, bilo je smanjenje ovisnosti o kobaltu, koji je prisutan u prvotnoj LIB katodi, LiCoO<sub>2</sub>. Kobalt nosi nekoliko inherentnih nepoželjnih karakteristika kao resurs za baterije: toksičan je, štetan za okoliš, skup, a njegova je proizvodnja povezana s kršenjem ljudskih prava. Povećanje sadržaja nikla ima i druge prednosti osim smanjenja kobalta. Viši sadržaj nikla obično rezultira većom gustoćom energije, poboljšanom difuzijom Li<sup>+</sup> iona i boljom električnom vodljivošću, a sve to po nižim troškovima od katoda s mješovitim prijelaznim metalima s nižim sadržajem nikla. Međutim, ovi materijali nisu bez svojih izazova, budući da veći sadržaj nikla također dovodi do problema cikličnosti i dugotrajnosti, uzrokovan visokom reaktivnošću i strukturnom nestabilnošću. Kako se teži sve većim kapacitetima, potreba za razvojem materijala s visokim sadržajem nikla raste, a logičan ishod je LiNiO<sub>2</sub>. Osim toga, NCA i NCM su materijali, u osnovi, visoko legirani LiNiO<sub>2</sub> spojevi [20].

#### 2.3.2.1. Karakterizacija LiNiO<sub>2</sub>

Čisti stehiometrijski niklov(II) oksid zelene je boje, a karakterizira ga struktura kamene soli, prikazane na **Slici 5**. Navedeni litij niklov oksid ponaša se kao antiferomagnetik, pri čemu su mu spinovi u određenom nizu ravnina (111) postavljeni antiparalelno. Kao što je već spomenuto, kada kation Li<sup>+</sup> djelomično zauzme pozicije rezervirane za Ni<sup>2+</sup> ta pojava uzrokuje nastanak vakancija, a time i nastanak Ni<sup>3+</sup> ili O<sup>-</sup> kako bi se održala neutralnost naboja. Tada navedeni oksid prelazi u crnu boju i postaje poluvodič. Kada dopiranjem atomski udio litija postane veći od 0,3, dolazi do romboedarske distorzije u kubičnoj

strukturi. To je posljedica djelomičnog raspoređivanja iona litija i nikla na alternativnim ravninama, pri čemu kao rezultat nastaje heksagonska struktura [21].



**Slika 5.** Modelni prikaz strukture kamene soli NiO (lijevo) i slojevite strukture LiNiO<sub>2</sub> (desno) [22].

LiNiO<sub>2</sub> predstavlja poluvodič s uskim energetske razmacima između pojaseva. Iako je čisti niklov(II) oksid skoro pa izolator, električna vodljivost ovog materijala značajno raste kada se dopira malim količinama litija. Za gotovo stehiometrijski LNO (omjer Li/Ni 1:1), poznata je vrijednost električne vodljivosti od 10<sup>-1</sup> S/cm [20].

U strukturi LNO-a, nikal se obično nalazi u trovalentnom stanju s niskim spinom i elektronskom konfiguracijom  $t_{2g}^6 e_g^1$ . Ove karakteristike bi trebale uzrokovati Jahn-Tellerovu (JT) distorziju, kako bi se eliminirala degeneracija osnovnog stanja, slično kao što se događa kod NaNiO<sub>2</sub>. U slučaju NaNiO<sub>2</sub> dolazi do kooperativne distorzije oktaedara uzduž dužje osi, smanjujući pritom kristalnu simetriju na monoklinsku prostornu grupu  $C2/m$ . Međutim, za LNO eksperimentalno nije zabilježena takva JT distorzija većeg dometa. Umjesto toga, lokalno su primijećene dvije dulje (2,09 Å) i četiri kraće (1,91 Å) Ni–O veze. Unatoč svim teorijskim rezultatima, njihov relativni raspored nije u potpunosti potvrđen. Na temelju literaturnih podataka smatra se da je JT iskrivljeno osnovno stanje stabilnije od neiskrivljenog, pri čemu je cik-cak raspored JT oktaedara u prostornoj grupi  $P2_1/c$  stabilniji od kolinearnog rasporeda. Zbog postojanja i drugih osnovnih stanja koja uključuju disproporciju između Ni<sup>2+</sup> i Ni<sup>4+</sup>, ni ta se stanja ne mogu potpuno isključiti. Iako postoji eksperimentalna potvrda trovalentne prirode nikla u LNO, pojavljuje se također i znatna

redistribucija naboja s kisikovim ligandima. Ova razlika između LNO i drugih spojeva poput  $\text{LiCoO}_2$ , gdje je kobalt (Co) nedvojbeno u trovalentnom stanju, naglašava kompleksnost kemijskih svojstava u slučaju  $\text{LiNiO}_2$  [20].

Na magnetska svojstva  $\text{LiNiO}_2$  snažno utječu stehiometrijski omjeri i stupanj uređenosti. Udio nikla prisutan u litijском sloju ima ključnu ulogu u njegovom magnetskom ponašanju. Idealni stehiometrijski LNO pokazuje ponašanje poput spinskog stakla, s tipičnom Curie-Weissovom ovisnošću iznad Curieove temperature,  $T_c$  [23].

### 2.3.2.2. Sinteza $\text{LiNiO}_2$

$\text{LiNiO}_2$  je temeljito istraživao u prvom desetljeću otkrića litij-ionskih baterija. Unatoč obećavajućim karakteristikama, nikada nije komercijalno zaživio zbog niza inherentnih prepreka. Sinteza stehiometrijskog  $\text{LiNiO}_2$  pokazala se izazovnom jer se  $\text{Ni}^{3+}$  lako reducira u  $\text{Ni}^{2+}$ , a litij djelomično ispari tijekom sinteze zbog visokih temperatura. Slične veličine iona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Li}^+$  dovode do pojave Li/Ni defekata, ili kationskog miješanja, gdje  $\text{Ni}^{2+}$  zauzima mjesto  $\text{Li}^+$  u sloju litija. Ovo rezultira fazom s nedostatkom litija,  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ , gdje je  $z$  mjera nestehiometrije Li/Ni [16]. Prisutnost  $\text{Ni}^{2+}$  u sloju litija sprječava difuziju  $\text{Li}^+$  tijekom procesa (de)interkalacije, što smanjuje kapacitet i brzinu baterije. Dodatno, visoka reaktivnost  $\text{Ni}^{4+}$  u nabijenom stanju također uzrokuje komplikacije. Kako  $\text{Li}^+$  izlazi iz strukture tijekom punjenja, Ni se oksidira u  $\text{Ni}^{4+}$ , što može dalje oksidirati elektrolit i stvoriti nepoželjne spojeve na površini katode. To uzrokuje povećanje impedancije te na taj način narušava elektrokemijske performanse. Ovi problemi ne javljaju se samo isključivo u slučaju  $\text{LiNiO}_2$ , već i u drugim Ni-bogatim katodnim materijalima. U svrhu poboljšanja performansi  $\text{LiNiO}_2$ , uglavnom se fokus stavlja na vanjske modifikacije, kao što su dopiranje drugim prijelaznim metalima ili primjena površinskih premaza. Poznata je činjenica da materijali s visokim udjelom nikla imaju tendenciju stvaranja slobodnih mjesta za kisik tijekom sinteze, potičući nastanak  $\text{Ni}^{2+}$  i pogoršavajući štetne fazne prijelaze tijekom ciklusa. Također, istraživanja su pokazala da se primjenom povišenog tlaka kisika tijekom kalcinacije, poboljšava morfologija čestica i smanjuje se miješanje između litija i nikla u materijalu. Smatra se da ta poboljšanja proizlaze iz smanjenog sadržaja slobodnih mjesta kisika u sintetiziranim materijalima. Uz sve spomenuto, također se navodi i da primjena umjerenog tlaka kisika tijekom sinteze značajno smanjuje koncentraciju slobodnih mjesta kisika, što uvelike poboljšava strukturalni integritet i cikličku stabilnost  $\text{LiNiO}_2$  [24].

### 2.3.3. $\text{Li}_2\text{NiO}_3$

Četverovalentno stanje nikla se rijetko pojavljuje u spojevima, ali se češće pojavljuje zajedno s prisutnošću velikih kationa, kao što je u slučaju spojeva poput  $\text{BaNiO}_3$ ,  $\text{PrNiO}_3$  i  $\text{KNiO}_6$ . Čak i u tim slučajevima, stvarno postojanje  $\text{Ni}^{4+}$  je upitno zbog javljanja visoke hibridizacije između niklove i kisikove orbitale, što ukazuje na oksidacijsko stanje nikla niže od +4, kompenzirano prisutnošću  $\text{O}^{n-}$  aniona, gdje  $n$  varira između 1 i 2 ( $1 < n < 2$ ). Na temelju eksperimentalnih rezultata, ipak se smatra da je u spoju  $\text{Li}_2\text{NiO}_3$ , oksidacijsko stanje nikla +4, budući da pokazuje dij magnetsko ponašanje i najnižu električnu vodljivost u usporedbi s drugim članovima  $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$  obitelji. Međutim, također je utvrđeno da je ovaj spoj sklon nedostatku kisika (eng. *oxygen deficiency*), označenom kao  $\text{Li}_2\text{NiO}_{3-\delta}$  ( $\delta < 0,135$ ), što rezultira paramagnetskim ponašanjem. Vrlo je teško postići potpuno četverovalentno stanje nikla, što je također podržano činjenicom da  $\text{Li}_2\text{NiO}_{3-\delta}$  nije potpuno izolatorski materijal, već djeluje kao poluvodič n-tipa. Ovoj činjenici doprinosi i to, da je čak i u slučaju  $\text{LiNiO}_2$  sinteza vrlo složena zbog potrebne vrlo visoke oksidacije, a pogotovo kada je riječ o sintezi  $\text{Li}_2\text{NiO}_3$  [25].



### 2.3.4. Usporedba svojstava NiO i Li<sub>x</sub>NiO<sub>y</sub>

Dopiranjem niklova(II) oksida litijem korištenjem različitih sintetskih metoda, moguće je dobiti nekoliko vrsta litij-niklovih oksida. **Tablicom 1.** uspoređene su karakteristike NiO u usporedbi s literaturno istraženim, poznatim različitim strukturama litij-niklovih oksida.

**Tablica 1.** Pregled sličnosti i razlika u svojstvima između niklova (II) oksida i litij-niklovih oksida [13-26].

Svojstva	NiO (Niklov(II) oksid)	LiNiO <sub>2</sub> (Litij-niklov oksid)	LiNiO <sub>3</sub> (Litij-niklov oksid)	Li <sub>2</sub> NiO <sub>3</sub> (Litij-niklov oksid)
Kemijska formula	NiO	LiNiO <sub>2</sub>	LiNiO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> NiO <sub>3</sub>
Sastav	Nikal, kisik	Nikal, litij, kisik	Nikal, litij, kisik	Litij, nikal, kisik
Kristalna struktura	Kamenita sol	Slojevita α-NaFeO <sub>2</sub>	Kamenita sol sol	Struktura nalik perovskitnoj
Razlika potencijala	-	Umjerena do visoka	Umjerena do visoka	Niska do umjerena
Gustoća energije	Nisko	Umjerena do visoka	Umjerena do visoka	Niska do umjerena
Elektrokemijska performansa	Slaba	Dobra	Dobra	Umjereno do dobra
Primjena	Ograničena upotreba	Uobičajeno u Li-ionskim baterijama	Nedovoljna istražena	Nedovoljna istražena
Cikličnost punjenja baterije (eng. cyclability)	Ograničeno	Dobra ciklizacija	Dobra ciklizacija	Umjerena ciklizacija
Kristalna fleksibilnost	-	Mogu varirati omjeri	Fiksna kompozicija	Fiksna kompozicija
Ionska interkalacija	-	Povoljna interkalacija	Povoljna interkalacija	Moguća interkalacija
Meduslojni razmak	-	Značajan	Značajan	-

## 2.4. Metode sinteze metalnih oksida

Još od ranih čovjekovih spoznaja da postoji mogućnost načiniti raznovrsne alate pretvorbom stjenovitih masa, ljudi su težili stvarati materijale sa sve raznovrsnijim i višim stupnjem funkcionalnosti. Jednako tako, razvijale su se i nove sintetske metode te postale jedne od prioriternih djelovanja znanstvenih krugova. Brojne anorganske materijale, poput metalnih oksida ili karbida, moguće je pripremiti vrlo jednostavnom sintezom miješanja praškastih reaktanata i zagrijavanja, kako bi se u konačnici dobili željeni produkti. Nastali produkti posjeduju vrlo veliku čistoću, homogeni su, te ih je na taj način vrlo lako okarakterizirati. Proučavajući njihove strukture i utjecaje dopanata, na vrlo jednostavan način moguće je utvrditi imaju li bolja svojstva u usporedbi s početnim spojevima. Iako je uspostava reakcijskih uvjeta relativno laka, postoje i pojedini nedostaci već navedene sinteze. Problem reakcija u čvrstom stanju temeljen je na nehomogenosti reaktanta, jednako kao i nehomogenosti reakcijske smjese jer se reaktanti ne miješaju sve do atomske razine. Manu također predstavlja velika tržišna vrijednost kupnje početnih reaktanata, ali i uspostava optimalnih uvjeta sinteze za različite vrste materijala [27].

Osim navedene, postoji još nekoliko uobičajenih metoda pripreme metalnih oksida, a njihov odabir ovisi o željenom sastavu, morfologiji oksida i kristalnosti [28].

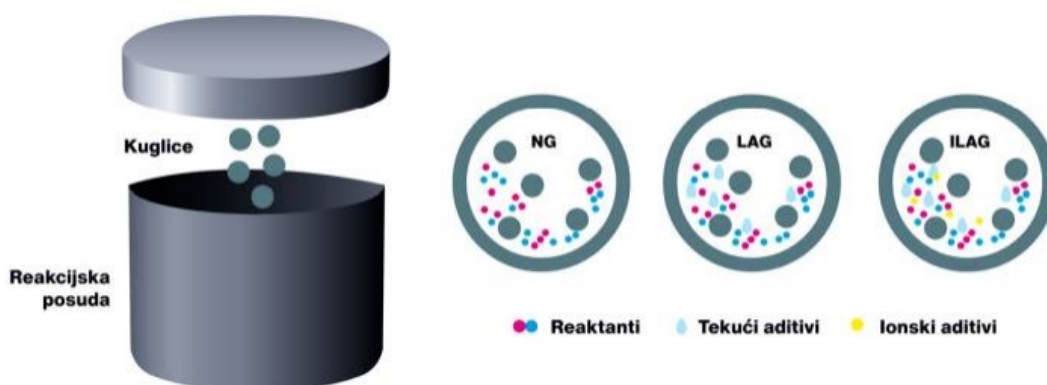
### 2.4.1. Sinteza reaktivnim mljevenjem

U metodama u kojima se koristi postupak mljevenja, čvrsti predmet ili površina sabija materijal na način da ga usitnjava i tako povećava dodirnu površinu među česticama. Tijekom tog procesa, materijal akumulira višak potencijalne energije. Uz sile smicanja i trenja, nastala energija može izazvati pojavu različitih deformacija unutar konačnog produkta, koje potencijalno mogu unaprijediti njegovu reaktivnost.

Prvi oblici sinteze reaktivnim mljevenjem bile su upravo one, kod kojih su se isključivo kao alati koristili tarionik i tučak. Nedostatak ovog načina sinteze je bio veliki utjecaj ljudskog faktora, s obzirom da je mehanokemijska reakcija bila podložna jačini ručno primijenjene sile koja varira od čovjeka do čovjeka. Budući da su na negativni ishod reakcije također utjecale i atmosferske prilike, poput vlažnosti zraka, pojavila se velika potreba za automatizacijom metode.

Prvi korak u napretku metode bila je pojava kugličnih mlinova (vibracijski i planetarni), koje su činili brojni kuglični ležajevi postavljeni unutar zatvorene reakcijske posude. Na taj način su se otklonili vanjski utjecaji, a samo mljevenje je moglo biti dugotrajnije. Kao dodatak, omogućena je i uporaba ekstrudera s dva vijka, pomoću kojeg se čvrsti reagensi melju s dva suprotno rotirajuća vijka, dok se istovremeno smjesa kreće kroz cijev. Za optimizaciju reakcijskih uvjeta reguliraju se duljina vijka i cijevi, brzina kojom će se vijci rotirati te brzina dodavanja reagensa.

Mehanokemijske sinteze mogu se provoditi s ili bez prisutnosti otapala, **Slika 6**. Bez prisutnosti otapala, reaktanti se melju isključivo u suhim uvjetima. Provode se ručno (tarionik i tučak) ili mehanički (kuglični mlin). Sinteze u kojima su prisutna otapala mogu biti potpomognute tekućinama te kombinacijom iona i tekućina. U sintezi potpomognutoj tekućinom reaktantima se dodaje mala količina tekućine, s ciljem stvaranja sloja otapala na površini čestica, kako bi se olakšalo njihovo spajanje, odnosno difuzija molekula u reaktantima. Jedini nedostatak koji se može navesti za ovaj sintetski put je nastajanje neželjenih produkata, koji mogu biti termodinamički i/ili kinetički stabilni te tako narušavati odvijanje željene mehanokemijske reakcije. Sinteze potpomognute ionima i tekućinom uključuju dodavanje jednostavnih soli, čija je uloga ubrzati proces sinteze i usmjeriti ju prema željenom smjer [29].



**Slika 6.** Vrste sinteza reaktivnog mljevenja [29].

#### 2.4.2. Sinteza izgaranjem

Sinteza izgaranjem (eng. *Combustion synthesis* ili *self-propagating high-temperature synthesis*, SHS) vrsta je sinteze koja u zadnjih nekoliko godina izaziva ogroman interes, a

temelji se na vrlo jednostavnom sintetskom putu koji uključuje vrlo visoke temperature. Riječ je o jednoj vrlo brznoj, energijski ekonomičnoj metodi, koja daje produkte visoke čistoće, u odnosu na produkte dobivene konvencionalnim sintetskim putevima. Budući da je riječ o visokotemperaturnom procesu, nastajat će samo termodinamički stabilni produkti. U isto vrijeme, jako brze stope zagrijavanja i hlađenja omogućuju potencijalnu proizvodnju novih, metastabilnih materijala jedinstvenih svojstava.

Parametri koji kontroliraju već navedenu sintezu su veličina i oblik čestica polaznih tvari, stehiometrijski omjeri, tehnike zagrijavanja, obrada reaktanata neposredno prije sinteze i adijabatska temperatura kao mjera egzoternosti reakcije.

Postoji čitav niz različitih vrsta sinteza izgaranja, ovisno o tome koji produkt treba nastati. Također, vrste se razlikuju i po mediju iz kojeg će nastajati produkt, odnosno nalaze li se reaktanti u čvrstom ili tekućem obliku. Općenita metoda za pripremu složenih metalnih oksida uključuje ugljik kao reakcijsko sredstvo, za razliku od uobičajenih SHS metoda koje umjesto ugljika koriste čiste metale. Visoka stopa ispuštanja ugljikova dioksida ( $\text{CO}_2$ ) tijekom zagrijavanja potpomaže sintezi stvaranja visokoporoznih (70%) prahova, čije su čestice reda veličine od 50 – 800 nm. Materijali koji nastaju imaju svojstva feroelektrika, kao i multiferoika. Većina ih se nalazi kao dio gorivnih ćelija, elektroda, baterija te katalizatora za uklanjanje produkata dizelskih emisija [30].

#### 2.4.3. Sol-gel metoda sinteze

Sol-gel metoda jedna je od najpoznatijih i najpouzdanijih metoda pripreme metalnih oksida nanometarskih veličina. Ona podrazumijeva pripremu anorganskih polimera ili keramika iz otopine, prilikom čega dolazi do transformacije tekuće faze u sol, a zatim u gel mrežaste strukture. Soli se općenito definiraju kao koloidna suspenzija krutih čestica, a do njihovog stvaranja dolazi kroz korake hidrolize i kondenzacije prekursora metalnih alkoksida [27]. Cijela metoda može se opisati kroz pet procesnih koraka.

Prvi korak podrazumijeva hidrolizu metalnog prekursora, koji može biti metalni alkoxid u otapalu ili pak metalni nitrat. Uporaba kiseline ili baze potpomaže samoj hidrolizi. Voda i etanol ubrajaju se među najčešće korištena otapala, a ovisno o otapalu koje se koristi, metoda može biti vodena ili bezvodna sol-gel metoda.

Kondenzacijom započinje drugi korak, u kojem se otapalo eliminira i nastaju polimerne mreže. U prvoj fazi, olacijom nastaje hidroksidni most ( $-\text{H}-$ ), koji povezuje dva metalna centra, dok se u drugoj fazi, oksalaciji, na istom mjestu formira oksidni most ( $-\text{O}-$ ).

U trećem koraku, pri temperaturama višim od sobne, reakcijska smjesa stari i/ili se miješa izazivajući promjene u strukturi i svojstvima gela, odnosno nakupljaju se čvrste koloidne čestice, a poroznost se smanjuje.

Četvrtom koraku pripada sušenje, prilikom kojeg se eliminira sva zaostala voda ili organsko otapalo. Ovisno o načinima sušenja, nastat će različite vrste gelova, a sušiti se može termalno, superkritično ili smrzavanjem.


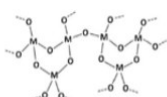

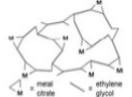
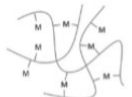
Kalcinacija, kao posljednji korak uklanja otapala zaostala nakon procesa sušenja, utječe na izgled strukture, a time i na konačna svojstva nastalih produkata [31].

#### 2.4.3.1. Vrste gelova

Formiranje gelova u sol-gel procesima može biti razno. Zbog osjetljivosti metode, ponekad uporabom istih prekursora, uz minimalnu promjenu reakcijskih uvjeta, moguće je dobiti potpuno drugačije strukture.

Općenito, gel se opisuje kao nefluidna trodimenzionalna mreža prostrana duž fluidne faze. S obzirom na različite literature, postoje različite podjele i grupacije gelova, a u **Tablici 2.** prikazano je pet osnovnih vrsta gelova, od kojih nastaju različite anorganske krutine [32].

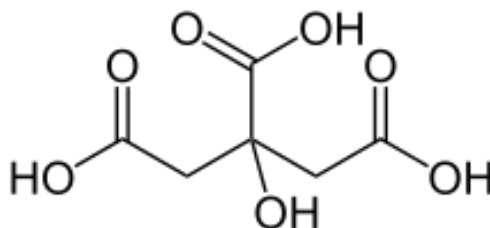
**Tablica 2.** Vrste gelova u sol-gel metodi za sintezu anorganskih krutina [32].

VRSTA GELA	Koloidni	Metal-oksan polimer	Metalni kompleks	Polimerni kompleks I (in situ polimerizirani kompleks (Pechinijeva metoda))	Polimerni kompleks II (koordinacijski i cross-linking polimeri)
VEZE	van der Waalove ili vodikove veze	Anorganski polimeri povezani kovalentnim vezama ili međumolekulskim silama	Slabo međusobno povezani metalni kompleksi	Organski polimeri povezani kovalentnim ili koordinacijskim vezama	Organski polimeri povezani kovalentnim ili koordinacijskim vezama
IZVOR	Soli metalnih oksida ili hidroksida	Hidroliza i kondenzacija metalnih alkoksida (npr. SiO <sub>2</sub> tetrametilortosilikata – TMOS)	Koncentrirana otopina metalnih kompleksa	Poliesterifikacija između polihidroksilnog alkohola i karboksilne kiseline s metalnim kompleksom (npr. metalni citrat)	Koordinacijski polimer (npr. alginat) i otopina metalne soli
SHEMA GELA					

Brojne su nedoumice oko toga mogu li se uvijek metalni kompleksi klasificirati kao gelovi, s obzirom da mnogi zapravo formiraju viskozne otopine ili staklaste krutine, a ne same gelove. Međutim, s obzirom da je proces sinteze jednak kao i kod pravih gelova, uporaba malih organskih molekula koje stvaraju komplekse s metalima i dalje se ubraja pod sol-gel metodu. Jedan od takvih primjera je uporaba limunske kiseline za nastanak citratnih kompleksa, što se naziva citratnom sol-gel metodom [32].

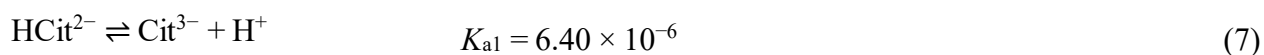
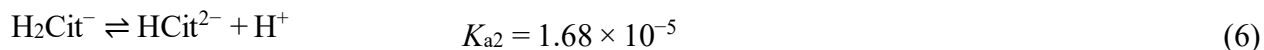
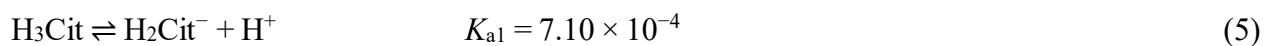
#### 2.4.3.2. Modificirana citratna sol-gel metoda

Mala organska molekula, limunska kiselina, primarna je organska kiselina koja se koristi u citratnoj sol-gel sintezi pa je i sama sinteza nazvana po njenom imenu. Riječ je o slaboj triprotonskoj kiselini, koja u svojoj strukturi sadrži tri karboksilne skupine, a njezina struktura prikazana je na **Slici 7**.



**Slika 7.** Strukturna formula limunske kiseline [31].

Upravo zbog toga, limunska kiselina je podložna disocijaciji i to u tri stupnja prema kemijskim **Jednadžbama 5–7**. Osim već navedenog, vrlo je dostupna na tržištu i cjenovno prihvatljiva, a najveći joj je benefit što u ovoj metodi služi kao djelotvoran kelirajući agens.



Sol-gel metoda s limunskom kiselinom svoju primjenu nalazi kada je potrebno sintetizirati metalne okside u praškastom obliku. Metodom je moguće sintetizirati binarne, tercijarne i kvarterne metalne okside s kristalnim ili amorfnim uređenjem [31].

U klasičnim reakcijama, miješaju se vodene soli metala (najčešće nitrati) i limunska kiselina te se dobivena otopina zagrijava sve do nastanka viskozne otopine ili gela. Dodatkom baze, poput amonijaka ili etilen diamina, uspostavlja se pH vrijednost pogodna za jačanje veze nastale između kationa i citrata. Regulacija pH vrijednosti ima snažan utjecaj na homogenost i stabilnost otopina. Također, posebno je važna i za one sustave u kojima se nalazi i po nekoliko različitih metala. U sustavima s neodgovarajućom pH vrijednosti, može doći do neželjenih reakcija, odnosno taloženja zasebnih metalnih hidroksida, umjesto stvaranja stabilnih metalnih citrata. Odabirom odgovarajućeg pH nastaje gel faza, koja pirolizom na zraku (temperatura ovisi o sustavu), daje metalne okside odgovarajućeg kemijskog sastava [32].

### 3. METODE ISTRAŽIVANJA SPOJEVA

#### 3.1. Rentgenska difrakcija (XRD)

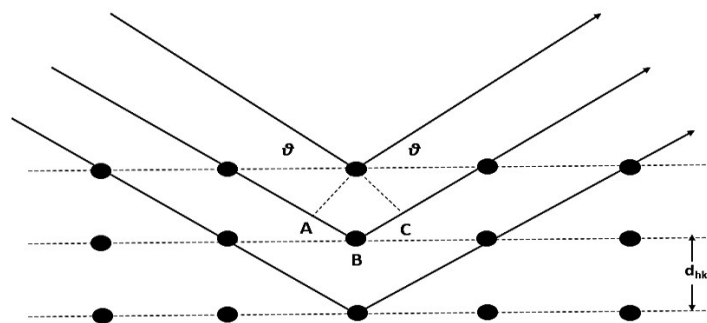
Njemački fizičar, Wilhelm Conrad Röntgen 1895. godine omogućio je ubrzani razvoj inovacija u svim znanstvenim disciplinama otkrivši rentgenske zrake. Do otkrića je došlo uslijed izvođenja pokusa s katodnim zrakama, gdje je u Crooksovoj cijevi, pri uvjetima vrlo niskog tlaka, izvodio niz pokusa kako bi ispitao djelovanje visokog napona na električno pražnjenje unutar vakuuma. Iz razloga što je cijev bila zamračena, opazio je svjetlucanje na fluorescentnom zastoru s premazom barijevog platinocijanida. Stavljajući određene stvari koje su zaklanjale put zrakama, pojavljivala su se zacrnjenja fluorescentnog zaslona, na temelju kojih je zaključio da je stupanj prozirnosti tih stvari ovisio o njihovim različitim debljinama. Nepoznate zrake su imale izrazito veliku prodornost te je ustanovio da one nastaju kao posljedica sudara katodnih zraka i materije. Ne znajući što su, nazvao ih je X-zrakama, a to ime su zadržale i danas u brojnim svjetskim jezicima. X-zrake ili drugog naziva, rentgenske zrake definiraju se kao elektromagnetski valovi s valnim duljinama smještenim između ultraljubičastog i  $\gamma$ -zračenja. Njihova duljina je reda veličine jednog angstroma ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ), jednako kao i u slučaju promjera atoma. Temeljnim otkrićem rentgenskih zraka, 1912. godine fizičar M. von Laue dolazi do zaključka da se valna narav rentgenskih zraka ne može dokazati pomoću staklene optičke mrežice, kao što je bilo u slučaju vidljive svjetlosti, već da je za to potrebna difrakcija. Za difrakciju rentgenskih zraka uzeo je kristal kao prostornu rešetku jer se u kristalima periodički ponavljaju razmještaji atoma. Usporedivši da je red veličine rentgenskog zračenja i veličine međuatomskog prostora jednak, njihova difrakcija kroz kristal bila je nužna. Veličina međuatomskog razmaka pretpostavljala se pomoću Avogadrovog broja atoma u jednom molu kristala [33]. Iste godine, započinju mnogobrojna istraživanja difrakcije rentgenskih zraka (XRD) na kristalima, inicirani od strane skupine znanstvenika, koju su zajedno s M. von Laue-om, činili još dvojica znanstvenika W. Friedrich i P. Knipping. Upravo ta skupina otvorila je vidike proučavanja kristalnih materijala, nakon kojih su se metode samo nastavile razvijati i postale jednim od moćnijih alata u područjima znanosti temeljene na materijalima i inženjerstvu. Difrakcija je opisana Braggovim zakonom refleksije rentgenskih zraka na kristalu. Drugim riječima, Braggov zakon (**Jednadžba 8**) opisuje interakciju između kristala



i rentgenskog zračenja koji daju konstruktivnu sliku pri ostvarivanju određenog omjera interferencije i raspršenja.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (8)$$

**Jednadžba 8** govori kako će do difrakcije doći onda kada razlika puta  $AB + BC$  (Slika 8.) upadne i reflektirane zrake pri nekom kutu  $\theta$ , na skupu mrežnih ravnina razmaknutima za vrijednost  $d$ , koja iznosi  $2d\sin\theta$ , bude jednaka i cijelom broju  $n$  valnih duljina  $\lambda$ . Ukoliko za navedeni izraz ne vrijedi jednakost, neće doći do difrakcije [34].

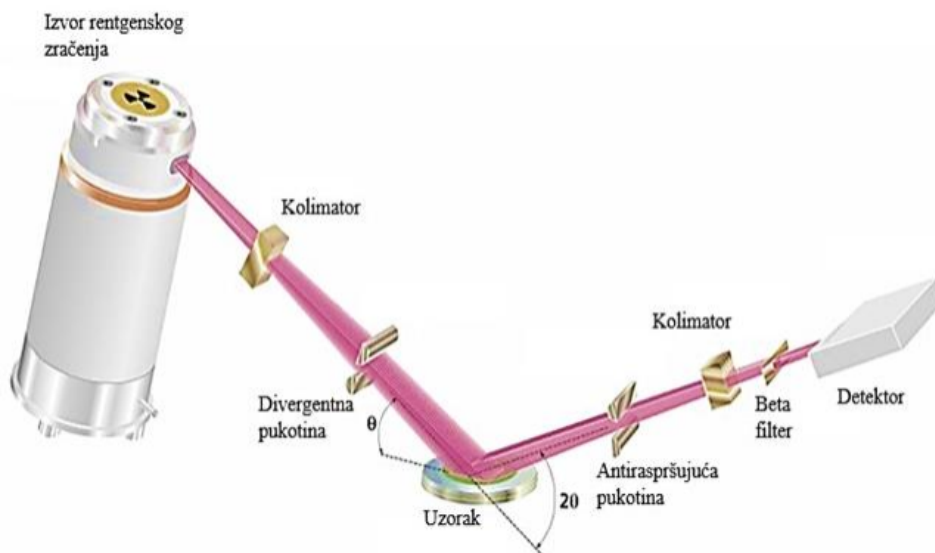


**Slika 8.** Geometrija difrakcije na kristalu na temelju Braggovog zakona [34].

### 3.1.1. Rentgenska difrakcija na prahu (PXRD)

Analiza se provodi na fino usitnjenim i homogeniziranim uzorcima kojima se želi identificirati kristalna struktura, odrediti stupanj kristaliničnosti, kvantitativno odrediti faza, atomski razmak te veličina kristalita. Ono što ova metoda još nudi jest procjena o dominantnoj orijentaciji kristalita, kao i o njegovoj teksturi. Sve te informacije PXRD analiza prikuplja u vrlo kratkom vremenskom periodu. Uporaba rentgenske difrakcije na prahu poznata je zahvaljujući znanstvenom djelovanju Debye i Scherrera, koji su uz pomoć difrakcije na praškastom litijevom fluoridu (LiF), uspješno definirali njegovu kristalnu strukturu. Razvijajući metodu, rezultate difrakcija prikupljali su putem raznovrsnih kamera iz kojih su razvijali fotografske filmove. Na filmovima su bili vidljivi difrakcijski modeli u obliku iskrivljenih eliptičnih koncentričnih prstenova, u kojima je svaki prsten predstavljao jedan ili više Braggovih maksimuma. S obzirom na položaje, odnosno promjenu intenziteta svjetlosti dobivajući tamnije ili svijetlije prstenove, mogli su prepoznati o kojem je

materijalu riječ i tako definirati njegovu kristalnu strukturu. Danas su ti načini rijetko korišteni u svakodnevnim analizama jer su se kroz vrijeme razvijali napredniji analitički instrumenti, poput difraktometara praha [33]. Jedni od najpoznatijih i upotrebom najčešće korištenih difraktometara je Bragg-Brentano difraktometar prikazan na **Slici 9**.



**Slika 9.** Prikaz Bragg-Brentano difraktometra [35].

Bragg-Brentano difraktometre moguće je opisati kao vertikalne  $\theta:2\theta$  i parafokusirajuće. U građi difraktometra nalazi se izvor rentgenskog zračenja, najčešće bakrovo, odnosno  $\text{CuK}\alpha$  zračenje, valnih duljina  $\lambda_1 = 1,540600 \text{ \AA}$  i  $\lambda_2 = 1,544390 \text{ \AA}$ . Difraktirane zrake prolaze kroz kolimator (eng. *soller slit*) i divergentnu pukotinu (eng. *divergence slit*). Uloga kolimatora je da generira divergentni snop zračenja, tako da zračenje jednoliko pada pod kutem  $\theta$  na cijelu površinu između uzorka i njegovog nosača. Dolaskom do uzorka, difraktirane zrake će se reflektirati pod kutem dvostruko većim od upadnog kuta. Kako bi difraktirane zrake dospjele sve do detektora, moraju proći kroz antiraspršujuću pukotinu (eng. *anti-scatter slit*) sekundarni kolimator te beta filter. Detektor prema upadnim zrakama bilježi rezultate prema kojima je moguće odrediti veličinu kristalita. Širine maksimuma opisane FWHM vrijednostima (eng. *full width at half maximum*) su širine na polovici difrakcijskog maksimuma. Širi difrakcijski maksimumi upućivat će na manju veličinu kristalita i obratno. Prosječnu veličinu kristalita moguće je dobiti i računskim putem upotrebom Scherrerove jednadžbe (**Jednadžba 9**):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

u kojoj se veličina kristalita  $D$  dobiva kao količnik dvaju umnožaka: umnoška faktora oblika  $K$  (čija je vrijednost približna 0,9) s valnom duljinom rentgenskog zračenja i umnoškom Braggovog kuta  $\theta$  s punom širinom na pola maksimuma  $\beta$ , odnosno FWHM [36].

### 3.1.2. Rietveldova metoda

Rietveldova metoda tehnika je putem koje se utočnjava eksperimentalni difraktogram uzorka s obzirom na dobivene računске vrijednosti. Za provedbu izračuna prethodno je potrebno poznavati nekoliko informacija o kristalitu poput parametara kristalne strukture (vrsta prostorne simetrijske grupe, položaji atoma u kristalnoj rešetci, dimenzije jedinične ćelije), profil difrakcijskog maksimuma i orijentacijska usmjerenost. Izgled difrakcijskih maksimuma usko je ovisan o upadnom zračenju, eksperimentalnim uvjetima i osobinama čestica analita, poput njihove veličine i oblika. S obzirom da difrakcijski maksimum usko ovisi i o Braggovom kutu, njegovim povećanjem rast će i širina maksimuma. Metodom je omogućeno postići podudaranje između utvrđene teorijske i eksperimentalno dobivene difrakcijske slike, varirajući parametre s direktnim utjecajem na promjene izgleda difrakcijske slike koju je potrebno utočniti. Ulazni podaci za obradu difrakcijske slike obično su dobiveni putem rentgenske i neutronske difrakcije polikristalnih uzoraka na prahu, prilikom čega nastaju difraktogrami. Na difraktogramima su jasno vidljivi maksimumi intenziteta određene kristalne rešetke koji će poslužiti za određivanje kristalne strukture analiziranog spoja. Kako bi se metoda mogla provesti, eksperimentalne podatke je nužno imati u digitaliziranom obliku, što znači da svaki intenzitet mora imati svoju pripadajuću numeričku vrijednost. Minimalizacija razlika između teorijske i eksperimentalne slike ostvaruje se korištenjem metode najmanjih kvadrata opisane izrazom (**Jednadžba 10**):

$$D = \sum_i \varpi_i |y_i(o) - y_i(c)|^2 \quad (10)$$

u kojoj  $\varpi_i = 1/y_i$  označava pridruženu matematičku težinu,  $y_i(o)$  opaženi intenzitet u  $i$ -tom koraku, a  $y_i(c)$  računski dobiveni intenzitet u  $i$ -tom koraku. Potvrda da je proces utočnjavanja proveden ispravnim putem pokazuje slaganje dobivenih vrijednosti težinskog ( $R_{wp}$ ) i očekivanog faktora ( $R_{exp}$ ). Faktori se izračunavaju prema **Jednadžbama 11 i 12**

Prihvatljiva vrijednost težinskog faktora trebala bi iznositi približno 10% ili manje kako bi rezultat utočnjavanja smatrao valjanim [37].

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_{oi}^2}} \quad (11)$$

$$R_{exp} = 100 \times \sqrt{\frac{N-P+C}{\sum_i w_i y_{oi}^2}} \quad (12)$$

U **Jednadžbama 11 i 12:**

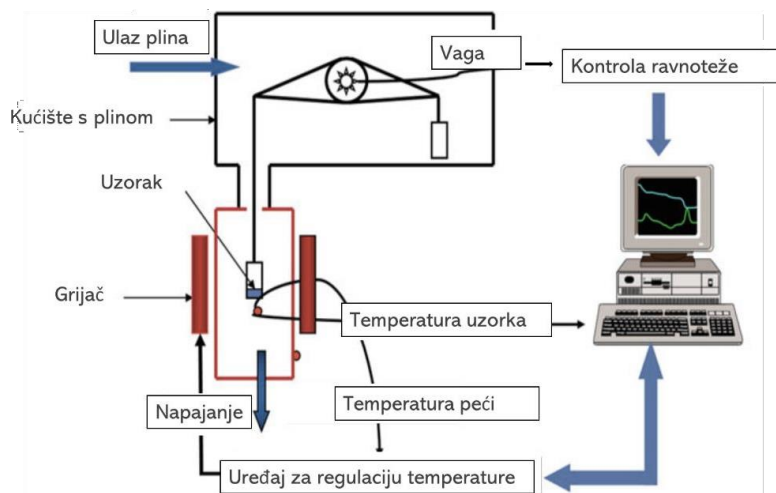
- a)  $w_i \rightarrow$  težinska funkcija
- b)  $N \rightarrow$  broj izmjena intenziteta
- c)  $P \rightarrow$  broj utočnjenih parametara
- d)  $C \rightarrow$  broj ograničenja korištenih u metodi najmanjih kvadrata
- e)  $N-P+C \rightarrow$  broj stupnjeva slobode

### 3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Neizostavna analitička metoda, temeljena na termičkim principima je termogravimetrijska analiza, TGA. Termogravimetrijskom analizom prati se promjena mase ispitivanog uzorka pri kontroliranim uvjetima temperature sustava i atmosfere. Na temelju ovisnosti među konstantama, analizom je omogućeno praćenje kemijskih svojstva ispitivane tvari poput dehidracije ili kemisorpcije. Osim kemijskih, ova analiza daje informacije i o brojnim fizikalnim svojstvima. Prikupljaju se podaci o procjeni termičke stabilnosti tvari i mehanizmima raspada, faznim promjena te udjelima organskih i anorganskih komponenti unutar uzorka. Metoda je izrazito osjetljiva pa uređaj u sebi sadrži vrlo preciznu vagu vidljivu na **Slici 10.**, čiji nesmetani rad omogućava toplinski štiti koji ju okružuje, kao i strujanje inertnog plina kroz kućište. Plinovi koji su najčešće u upotrebi su zrak, dušik, kisik i argon.

Dvije su vrste analiza: izotermna i neizotermna termička analiza. Izotermna gravimetrijska analiza svoje podatke prikuplja s obzirom na promjenu mase u nekom vremenskom intervalu. U slučaju neizotermne analize prati se i promjena temperature koja jednoliko može rasti kroz određeno vrijeme. Ovisno o porastu temperature, termogram može pokazivati krivulju s više koraka u kojima dolazi do gubitka mase.

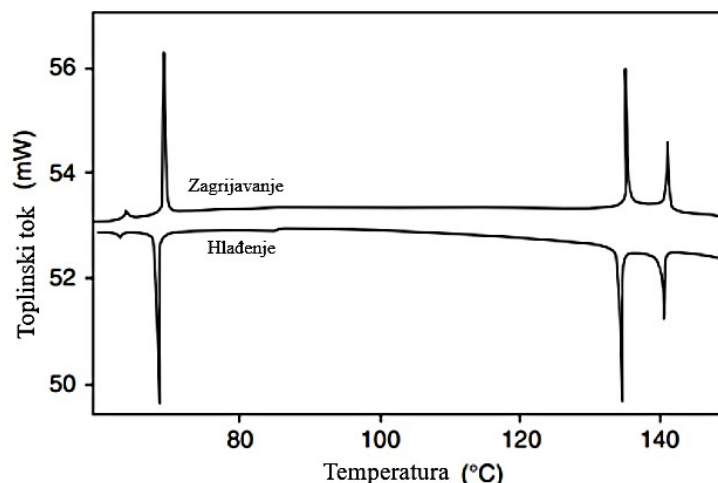
DTG (eng. *Differential thermogravimetric curve*) krivuljom se grafički predočavaju izmjerene vrijednosti mjerenja. Oblik krivulje određivat će uvjeti analize kao što su brzine zagrijavanja, vrsta uzorka i plina koji struji kroz sustav [38].



**Slika 10.** Shematski prikaz TGA uređaja [39].

### 3.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)

Razlikovna pretražna kalorimetrija (eng. *Differential scanning calorimetry*, DSC) jedna je od najpopularnijih termodinamičkih analiza. Riječ je o relativno novoj tehnici u kojoj se kao funkcija temperature mjeri razlika brzine protoka topline kroz analizirani uzorak i njezine referentne vrijednosti. Ova analitička metoda zapravo mjeri količinu topline koja se apsorbira ili oslobađa prilikom zagrijavanja ili hlađenja uzorka, dok je protok topline konstantan. Za potpunu toplinsku analizu uzorka DSC metoda se koristi zajedno s termogravimetrijskom analizom pa zbog toga postoji i termin TGA/DSC analize. DSC krivulju čine minimumi i/ili maksimumi (**Slika 11.**) koji odražavaju apsorpciju ili emisiju energije i opisuju njenu promjenu. Osim toga, obilježje ove metode je da nudi informacije o toplinskom kapacitetu, temperaturama taljenja, isparavanja i kristalizacije, kao i o različitim toplinskim parametrima kemijskih reakcija koji se mogu odrediti pri konstantnom zagrijavanju ili hlađenju [38].



**Slika 11.** Primjer krivulja zagrijavanja i hlađenja dobivene DSC analizom [38].

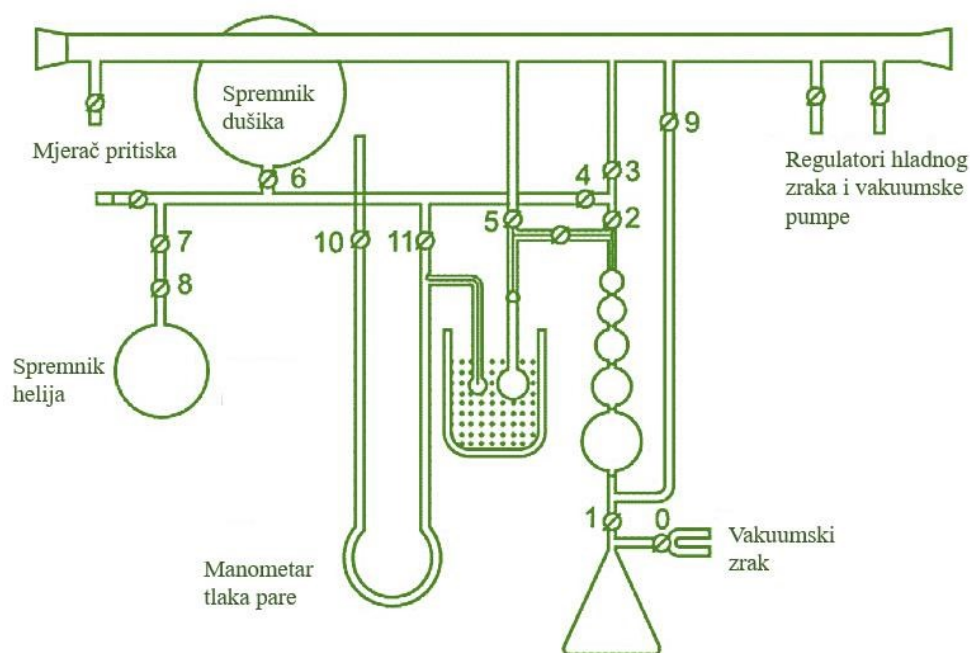
### 3.4. Analiza specifične površine i poroznosti fizisorpcijom

Brunauer–Emmet–Teller (BET) teoriju, kao proširenje Langmuirove teorije, definiraju tri znanstvenika Stephen Brunauer, Paul Emmett i Edward Teller. Irving Langmuir 1916. godine uspostavio je teoriju o jednoslojnoj adsorpciji molekula plina (adsorbanata) na čvrstu površinu konstantne temperature i definiranog plinskog tlaka medija. Ova zakonitosti opisana je matematičkim izrazom (**Jednadžba 13**):

$$\theta = \frac{\alpha P}{1 + (\alpha P)} \quad (13)$$

u kojem  $\theta$  označava frakcijski pokrov površine,  $P$  tlak plina, a  $\alpha$  predstavlja konstantu. Teorija se zasniva na pet pretpostavki, od kojih prva pretpostavka kaže da sva mjesta na površini posjeduju jednaku energiju adsorpcije za adsorbant, a on je najčešće po sastavu argon, dušik ili kripton. Površinsko mjesto definira se kao mjesto adsorpcije na uzorku. Druga pretpostavka govori da će se adsorpcija otapala na jednom mjestu dogoditi, neovisno o adsorpcijama na nekim drugim mjestima. Treća pretpostavkom se opisuje proporcionalnost između aktivnosti adsorbanta i njegove koncentracije. Da sve adsorbirane molekule plina stvaraju jednosloj, glasi četvrta pretpostavka te peta pretpostavka glasi kako se u svakom aktivnom mjestu može nalaziti samo jedna čestica. Sve prethodno navedene pretpostavke nadopunjuje BET teorija, koja je primarno primjenjiva u slučaju svih slojeva. Zatim, dodatno govori o tome kako se molekule plina neograničeno adsorbiraju na krutu

površinu stvarajući slojeve i negira postojanje interakcija među različitim adsorpcijskim slojevima. Pod pojmom adsorpcije podrazumijeva se prijanjanje atoma i/ili molekula u plinovitom stanju na neku površinu [40]. Izloženost površine, temperatura, tlak plina i jakost interakcije plin-krutina samo su neki od čimbenika koji svojim utjecajem reguliraju količinu adsorbirane tvari. Prilikom analize specifične površine nekog spoja, obično se koristi dušik zbog njegove visoke čistoće i snažne interakcije s mnogim krutim tvarima. Poznato je kako su međudjelovanja između plinovitih i krutih faza relativno slaba pa se stoga pomoću tekućeg dušika hlade površine, s ciljem ostvarivanja detektabilnih vrijednosti adsorpcije. Nakon hlađenja tekućim dušikom, propuštaju se poznate količine plinovitog dušika u ćeliju s uzorkom. Uspostavljanje uvjeta parcijalnog vakuuma čini relativni tlak manjim u odnosu na atmosferski. Adsorpcija će se zaustaviti pri tlaku zasićenja, bez obzira na daljnja povećanja tlaka. Proces promjene tlaka uzrokovane adsorpcijom prate vrlo precizni pretvarači tlaka. Nastanak adsorpcijskih slojeva signalizira uklanjanje uzorka iz atmosfere dušika, nakon čega slijedi zagrijavanje uzorka, kako bi se adsorbirani dušik izolirao iz analizirane tvari i kvantificirao. Rezultati analize grafički se predočavaju krivuljama izoterme, u kojima se kvantitet adsorbiranog plina prikazuje kao funkcija relativnog tlaka. Na **Slici 12.** shematski su prikazane sve sastavnice u građi uređaja za mjerenje specifične površine i poroznosti fizisorpcijom [41].



**Slika 12.** Shematski prikaz BET uređaja [42].

BET metoda se koristi kod analize specifične površine nekog materijala. Za određivanje poroznosti, odnosno raspodjele veličina pora kod mezoporoznih uzoraka koristi BJH metoda (Barrett-Joyner-Halenda), a DFT (eng. *Density functional theory*) metoda, ili metoda koja koristi teoriju gustoće funkcionala, može se koristiti i za mezo- i mikroporozne uzorke [43].



## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### 4.1. Kemikalije, pribor i aparatura

Vodena otopina limunske kiseline pripravljena je uporabom ultračiste vode (MiliQ), čija je provodnost manja od  $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$ , pročišćene sustavom za ultračistu vodu PURELAB Flex, te limunske kiseline ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) u monohidratnom obliku (T.T.T. d.o.o.). U **Tablici 3.** navedeni su svi metalni prekursori korišteni u sintezi zajedno s podacima o proizvođačima. U svrhu podešavanja pH vrijednosti korištena je koncentrirana otopina amonijaka  $\text{NH}_3$ ,  $w = 25 \%$  (Gram Mol d.o.o.).

**Tablica 3.** Popis kemikalija korištenih u sintezi Li-Ni oksida.

Naziv kemikalije	Kemijska formula	Proizvođač
Litijev nitrat	$\text{LiNO}_3$	VWR Chemicals Prolabo d.o.o.
Niklov(II) nitrat heksahidrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	T.T.T. d.o.o.
Cinkov(II) nitrat heksahidrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fischer Scientific d.o.o.

Prilikom podešavanja pH vrijednosti početne reakcijske smjese, korišten je pH metar (HANNA pH metar 221) koji je istovremeno očitavao pH sustava i njegovu temperaturu, prikazano na **Slici 13.** Sama sinteza odvijala se unutar staklene čaše, volumena 250 ml. Zbog potrebe da se tijekom sinteze reakcijska smjesa istovremeno zagrijava i miješa, staklene čaše su se postavljale na magnetske miješalice s grijanjem (IKA C-MAG HS 7, IKA RCT Basic, DLAB MS-H-S, Carl Roth ROTILABO MH 15), **Slika 14.** Nastali uzorci su se sušili u sušioniku (Instrumentaria ST-05) te potom kalcinirali u mufolnoj peći (Nabertherm GmbH LT5/11/B410).



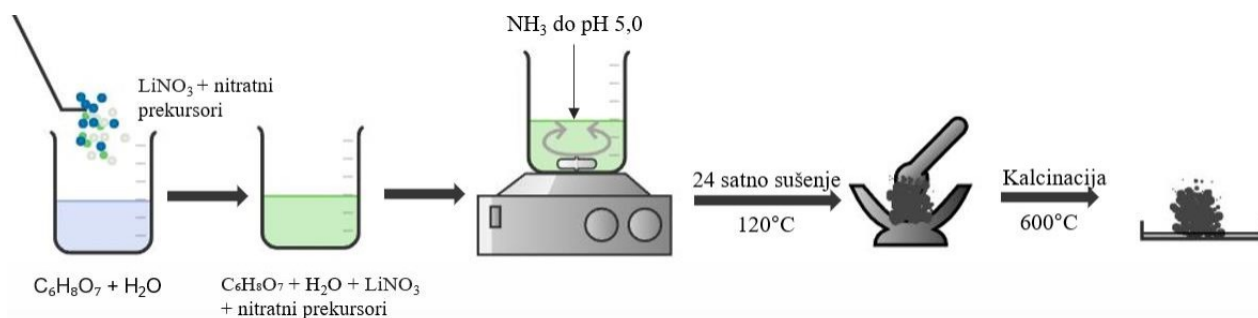
**Slika 13.** Podešavanje pH reakcijske smjese koristeći HANNA pH metar 221.



**Slika 14.** Sinteza litij-niklovih oksida na magnetskim mješalicama s grijanjem.

#### 4.3. Sinteza složenih oksida na bazi litija i nikla

Sinteza složenih oksida na bazi litija i nikla provedena je modificiranom citratnom sol-gel sintezom čija je shema prikazana na **Slici 15**.



**Slika 15.** Shematski prikaz sintetskog puta Li-Ni oksida.

Sinteza je provedena u nekoliko definiranih koraka. Prvo je uslijedila priprema reakcijskog medija, koja uključuje otapanje 10 g limunske kiseline u 100 mL vode ( $w = 10\%$ ). Nakon toga, u ovom reakcijskom mediju su se otapale stehiometrijske količine metalnih prekursora (nitratne soli). Za sintezu litij-niklovih oksida, količine kationa varirale su ovisno o željenom postotku dopiranja litija u strukturu niklova (II) oksida. Postotak dopiranja litijevih kationa kretao se od 5 do 50 %. Točni molni udjeli kationa navedeni su u **Tablici 4**. Vrijednost pH reakcijske smjese podešavao se na 5 uz pomoć koncentrirane otopine  $NH_3$  ( $w = 25\%$ ). Boje dobivenih reakcijskih smjesa varirale su ovisno o vrsti kationa koji su korišteni u sintezi, no dodatkom navedene lužine postajale su intenzivnije. Nakon ovih koraka, reakcijske otopine su postavljene na magnetske miješalice i zagrijavane dok se nisu dobile crne viskozne smjese. Nakon toga, dobivene viskozne smjese su sušene u sušioniku na temperaturi od  $120^\circ C$ , u trajanju od 24 sata. Nakon sušenja, nastajala je crna zapečena smjesa s poroznom strukturom. Nadalje, ova zapečena smjesa je usitnjena pomoću tarionika i tučka, te postavljena na kalcinaciju. Za sintezu  $Li_xNi_{1-x}O_2$ , kalcinacija se provodila u jednom koraku na  $600^\circ C$ , tijekom 8 sati, uz postupno zagrijavanje brzinom od  $2^\circ C/\text{min}$ . Zbog utvrđivanja utjecaja kalcinacije na dobivene produkte, u slučaju određenih spojeva kalcinacija se provodila ili pri različitom vremenu (12 sati) ili pri različitoj temperaturi ( $700^\circ C$ ). Kao konačni produkt kalcinacije dobio se fini prah, čija je različita boja ovisila o vrsti kationa koji su bili korišteni u sintezi.

Ovaj precizan niz koraka omogućava dobivanje ciljanih materijala s određenim svojstvima, a pridržavanje svakog koraka je ključno kako bi se postigla željena čistoća, ali i kvaliteta sintetiziranih materijala.

**Tablica 4.** Sintetizirani uzorci Li-Ni-O opisani njihovim pripadajućim oznakama i molnim udjelima.

Spoj	Oznaka	$n$ (Li)/mmol	$n$ (Ni)/mmol	$n$ (Zn)/mmol
$\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}_2$	LNO 5%	0.5	9.5	-
$\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$	LNO 10%	1.0	9.0	-
$\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$	LNO 15%	1.5	8.5	-
$\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}\text{O}_2$	LNO 20%	2.0	8.0	-
$\text{Li}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$	LNO 25%	2.5	7.5	-
$\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{O}_2$	LNO 30%	3.0	7.0	-
$\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.35}\text{O}_2$	LNZO 30%	3.0	3.5	3.5
$\text{Li}_{0.35}\text{Ni}_{0.65}\text{O}_2$	LNO 35%	3.5	6.5	-
$\text{Li}_{0.40}\text{Ni}_{0.60}\text{O}_2$	LNO 40%	4.0	6.0	-
$\text{Li}_{0.40}\text{Ni}_{0.30}\text{Zn}_{0.30}\text{O}_2$	LNZO 40%	4.0	3.0	3.0
$\text{Li}_{0.45}\text{Ni}_{0.55}\text{O}_2$	LNO 45%	4.5	5.5	-
$\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_2$	LNO 50%	5.0	5.0	-

## 4.2. Eksperimentalno istraživanje sintetiziranih spojeva

### 4.2.1. Rentgenska difrakcija na prahu, PXRD

Po završetku sintetskoga puta dobivanja Li-Ni oksida, prva provedena analitička metoda uvijek je bila rentgenska difrakcija na prahu, kako bi se na temelju obavljenih strukturnih analiza dobili preliminarni podaci o valjanosti sintetske metode. Uzorci su analizirani putem Panalytical Aeris Research difraktometra, prikazanog na **Slici 16**. Izvor zračenja u difraktometru činilo je monokromatsko  $\text{CuK}\alpha$  zračenje (40 kV, 15 mA). Analiza je provedena u rasponu od  $10 - 100^\circ$ , gdje je korak snimanja iznosio 0.0027, a fiksno vrijeme 15.3s po koraku. Prikupljeni podaci obrađeni su u programu HighScorePlus, gdje se

uspoređivala podudarnost literaturnih i dobivenih podataka. Za grafički prikaz difraktograma, kao i njihovo uređenje, korišten je računalni program OriginPro 8.5.



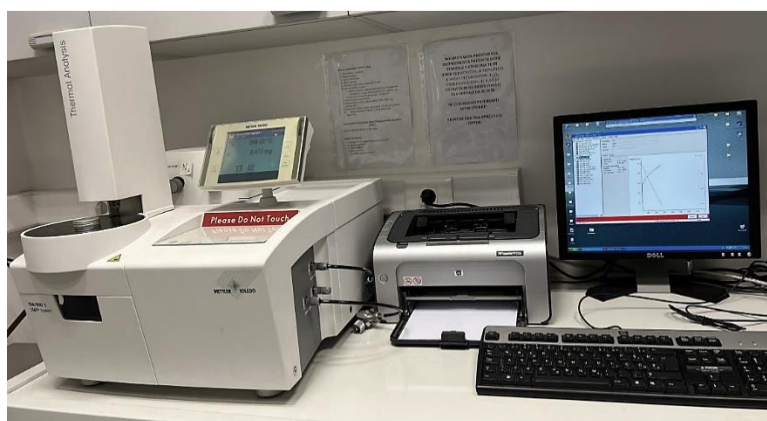
**Slika 16.** Panalytical Aeris Research difraktometar.

#### 4.2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA/DSC)

Termogravimetrijska analiza provedena je pomoću Mettler Toledo (TGA/DSC) System 1 uređaja, u struji zraka, **Slika 17**. Sintetizirani uzorci zagrijavani su u temperaturnom rasponu od 30 – 800 °C, s brzinom zagrijavanja od 10 °C /min. Za ovu metodu korištene su posudice aluminijeva oksida (70 µL), s obzirom na njihovu termičku stabilnost pri višim temperaturama. Dobiveni analitički podaci kontrolirani su i prikupljeni putem računalnog programa STARe Software 10.0, **Slika 18.**, a daljna obrada na temelju dobivenih podataka te prikaz termograma omogućeni su korištenjem računalnog programa OriginPro 8.5.



**Slika 17.** Mettler Toledo TGA/DSC System termogravimetrijski uređaj.



**Slika 18.** Termogravimetrijski uređaj uparen s računalnim programom STARe Software 10.0.

#### 4.2.3. Analiza specifične površine i poroznosti

Za određivanje specifične površine i veličine pora sintetiziranih složenih metalnih oksida na bazi litija i nikla, korišten je Autosorb iQ–MP Quantachrome uređaj na **Slici 19**. Ovaj uređaj omogućuje analizu specifične površine i veličine pora mikro- i mezoporoznih veličina metodom fizisorpcije plinova. Analiza je izvedena kroz statičku volumetrijsku metodu, s omjerom  $P/P_0$  u rasponu od  $10^{-8}$  do 0.3. Cijela analiza odvijala se u vakuumu koji je postignut uz pomoć vakuum pumpe, stvarajući vakuum od  $10^{-7}$  do  $10^{-8}$  Pa. Raspon za određivanje površine materijala kretao se od minimalno  $0,001 \text{ m}^2/\text{g}$  do gornje granice koja

je poznata za odabrani plin. Također, uređaj ima sposobnost određivanja veličine pora u rasponu od 0.35 nm do 400 nm. Priprema uzoraka za analizu uključivala je otplinjavanje spojeva (eng. *degassing*) na temperaturi od 350 °C, s trajanjem od 5 sati. Uvjeti snimanja uključivali su 13 točaka adsorpcije, kao i 13 točaka desorpcije. Konkretno u ovom slučaju, dušik se koristio kao plin za adsorpciju, a tekući dušik za hlađenje uređaja. Kontroliranje uređaja i prikupljanje podataka vršeno je pomoću računalnog programa AsiQwin. Dobiveni rezultati su spremljeni u obliku .txt formata i naknadno su obrađeni pomoću računalnog programa OriginPro 8.5.

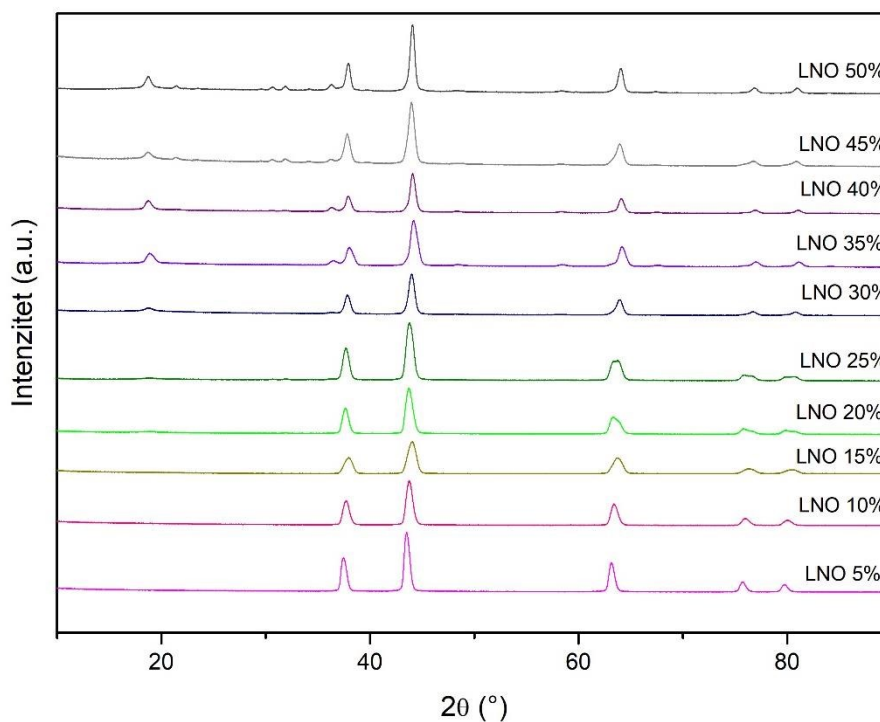


**Slika 19.** Autosorb iQ–MP Quantachrome uređaj za analizu specifične površine i veličine pora.

## 5. REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1. Strukturna analiza dobivenih spojeva

Prilikom analize nastalih produkata snimljeni su difraktogrami praha svih sintetiziranih spojeva, koji su detaljno navedeni u **Tablici 20**. Dobiveni difraktogrami su iz xrdml. formata prevedeni u .asc format pomoću računalnog programa HighScore Plus, nakon čega su detaljnije obrađivani u programu OriginPro 8.5. U kristalografskoj bazi podataka otvorenog pristupa (eng. *Crystallography open database*, COD) [44] pretražene su .cif datoteke (eng. *crystallographic information file*) te su pomoću programa Fullprof [45] izračunati teorijski difraktogrami već poznatih spojeva i zatim uspoređeni sa sintetiziranim difraktogramima. Eksperimentalni difraktogrami svih sintetiziranih spojeva prikazani su na **Slici 20**.



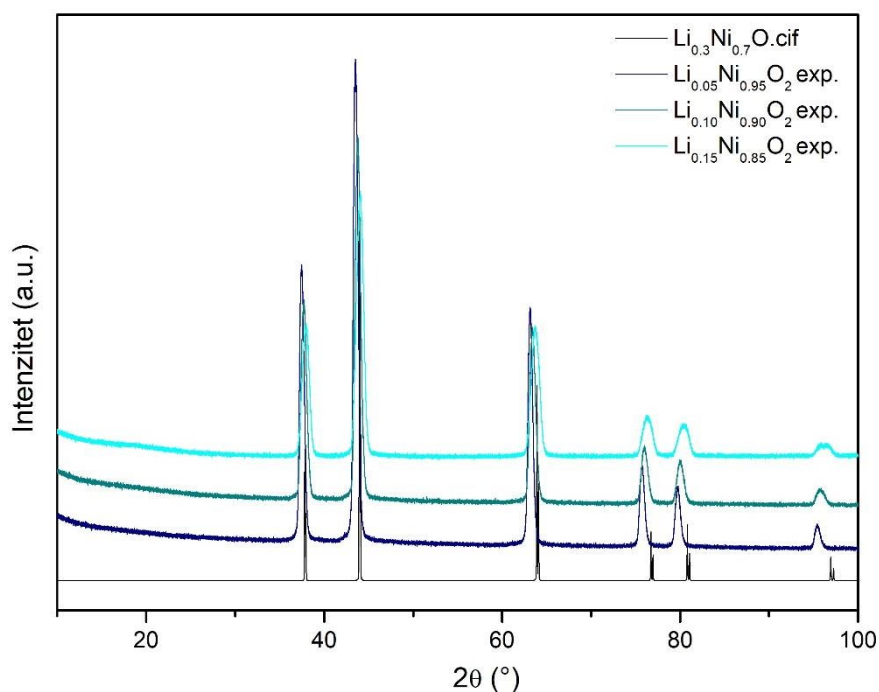
**Slika 20.** Usporedba difraktograma svih sintetiziranih Li-Ni-O spojeva.

Na **Slici 20**. uočeno je da se Braggovi maksimumi nalaze na gotovo istim  $2\theta$  položajima s minimalnim pomacima koji nastaju kao posljedica promjena u parametrima kristalne rešetke. Parametri kristale rešetke se mijenjaju zbog različitih duljina radijusa kationa litija



i kationa nikla prilikom zamjene niklovih atoma litijevim, tijekom procesa dopiranja. Na taj način nastaje izostrukturalni spoj s većom ili manjom jediničnom ćelijom.

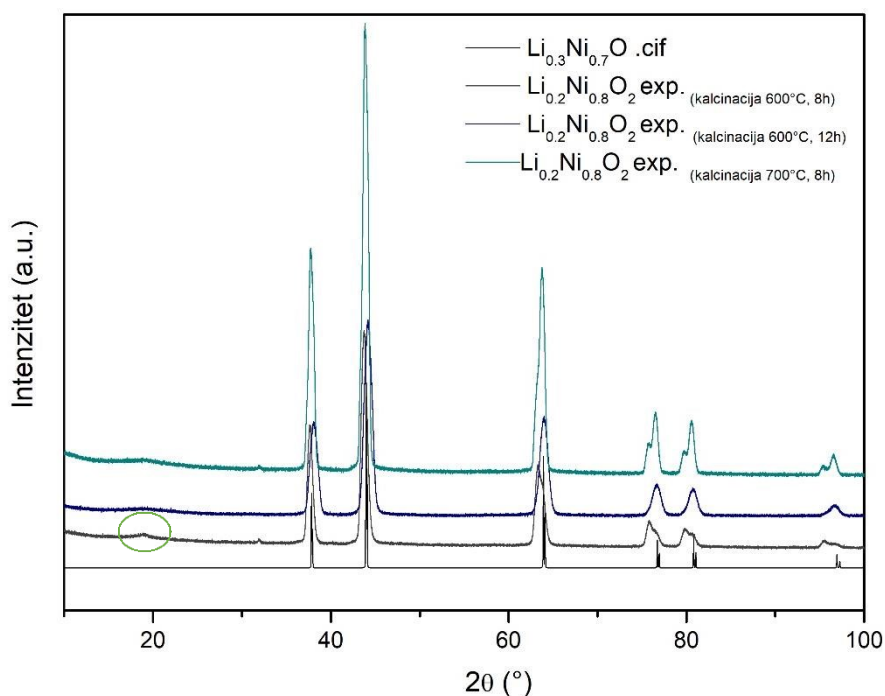
**Slikom 21.** prikazani su usporedni difraktogrami spojeva LNO 5%, LNO 10% te LNO 15% koji se na temelju Braggovih maksimuma poklapaju s literaturnim difraktogramom spoja  $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$ . Primjetno je da ne postoje nikakvi dodatni maksimumi koji bi mogli upućivati na nastajanje dodatnih faza. Jedina uočljiva razlika između eksperimentalnih difraktograma i literaturnog difraktograma je postojanje sitnih pomaka u  $2\theta$  kutu, kao i razlike u intenzitetima. Pomaci u  $2\theta$  kutu upućuju na povećanje parametara jedinične ćelije ako su kutevi pomaknuti u lijevo (u odnosu na literaturni difraktogram), dok pomaci u desno sugeriraju smanjenje parametara jedinične ćelije.



**Slika 21.** Eksperimentalno dobiveni difraktogrami LNO 5%, LNO 10% te LNO 15% uspoređen s literaturnim difraktogramom  $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$ .

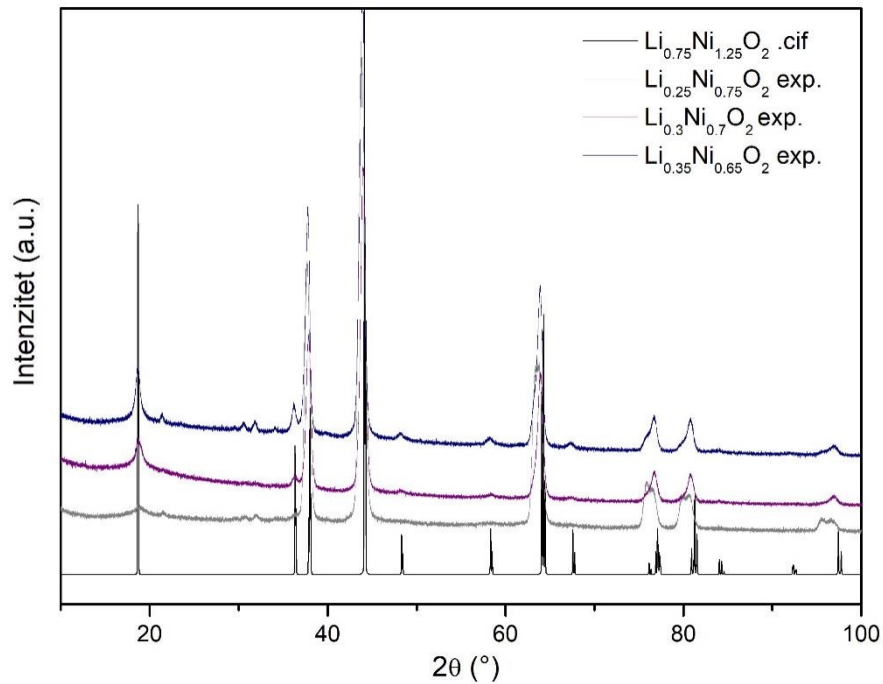
Eksperimentalni difraktogrami spojeva LNO 20%, u kojima se kalcinacija odvijala pri različitim uvjetima, uspoređeni su s teorijskim difraktogramom  $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$  prikazanim na **Slici 21**. Maksimumi u slučaju sva tri eksperimentalna difraktograma poklapaju se s teorijskim maksimumima što nedvojbeno potvrđuje prisutnost ciljnog spoja u uzorku. No s druge strane, promatrajući slučaj LNO 20% gdje se kalcinacija odvijala pri 600°C tijekom 8 sati, vidljiv je označeni maksimum koji može upućivati na prisutnost dodatnih primjesa ili

pak nastajanje novog spoja, a ne javlja se u difraktogramima gdje se isti spoj kalcinirao pri višoj temperaturi i duljem vremenu.



**Slika 22.** Eksperimentalno dobiveni difraktogrami LNO 20%, pri različitim uvjetima kalcinacije uspoređeni s literaturnim difraktogramom  $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$ .

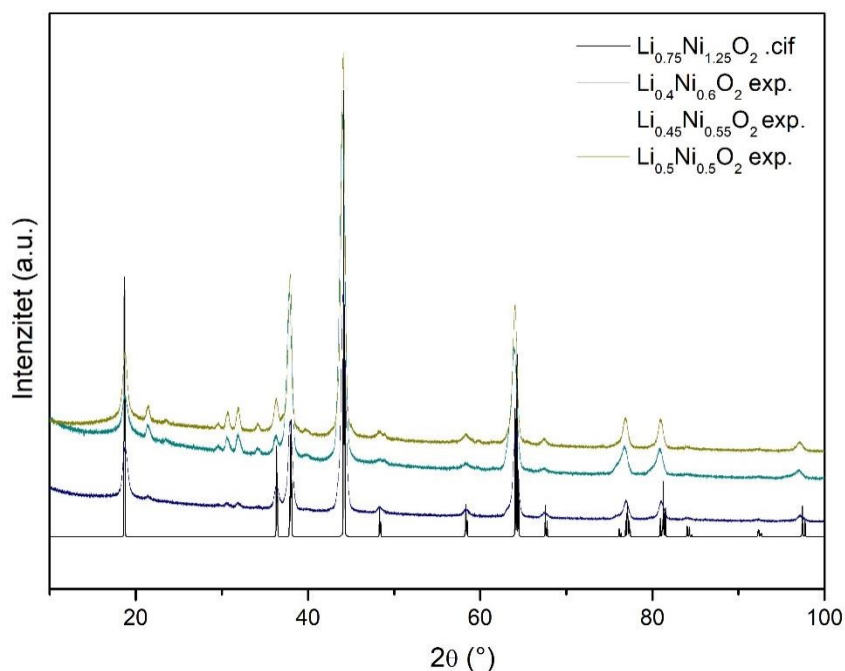
Kod spojeva dopiranih 5 – 20 %,  $\text{Li}^+$  se najvjerojatnije izmjenjuje s  $\text{Ni}^{2+}$  na istom kristalografskom položaju, 4a, čineći neuređenu strukturu kao što je to literaturno opisano kod  $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$  [46]. Eksperimentalni difraktogrami 25 – 35 % dopiranih spojeva uspoređeni su s teorijski difraktogramom  $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$  [47] na **Slici 23**. Na slici je vidljivo kako se kod difraktograma od 25 % i više javljaju novi Braggovi maksimumi koji ukazuju na nastanak nove kristalne faze. Položaji ovih maksimuma odgovaraju trigonskom kristalnom sustavu, prostorne grupe  $R\bar{3}m$ , u kojem kristalizira  $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$ , a koji je već prethodno istražen u literaturi [47].



**Slika 23.** Eksperimentalno dobiveni difraktogrami LNO 25%, LNO 30% te LNO 35% uspoređeni s literaturnim difraktogramom  $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$ .

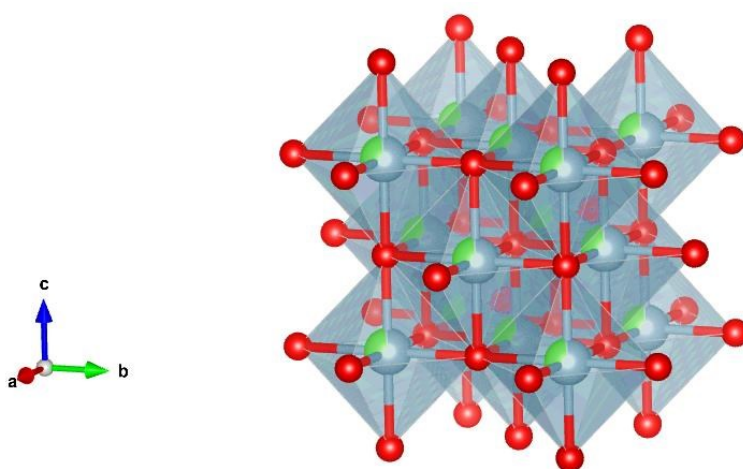
**Slikom 24.** prikazana je usporedba literaturnog difraktograma  $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$  s difraktogramima spojeva LNO 40%, LNO 45% te LNO 50%. U slučaju difraktograma dobivenih spojeva vidljivo je da se svi pikovi većih intenziteta slažu s intenzitetima literaturnog difraktograma, no postoje i brojni manji pikovi koji upućuju na nastanak primjesa.

Općenito, kod većine dopiranih spojeva pojavljuju se primjese koje nije bilo moguće identificirati, barem koristeći dostupne baze podataka. No, najvjerojatnije se radi o različitim oblicima litijevih i niklovih oksida.

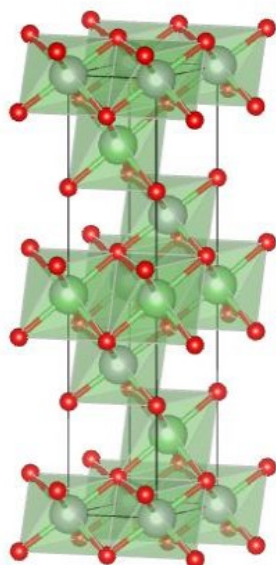


**Slika 24.** Usporedba literaturnog difraktograma  $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$  s difraktogramima spojeva LNO 40%, LNO 45% te LNO 50%.

Na **Slikama 25.** i **26.** prikazane su strukture kubičnog spoja  $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$  i trigonskog  $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$  vizualizirane iz .cif datoteke pomoću računalnog programa VESTA (eng. *Visualisation for Electronic Structural Analysis*) [48]. Pojedini elementi su označeni bojama radi lakšeg prepoznavanja: nikal je prikazan sivom bojom, litij zelenom te kisik crvenom bojom. Kristalna struktura  $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$  pripada prostornoj grupi  $Fm\bar{3}m$ , a kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu [47].

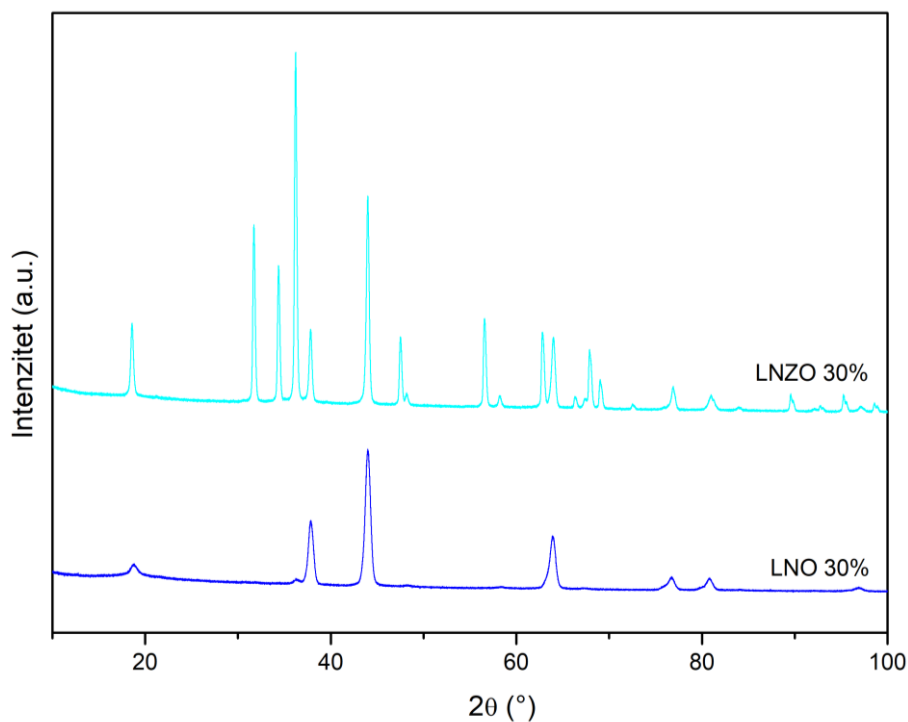


**Slika 25.** Prostorni prikaz kubične kristalne rešetke  $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$ .

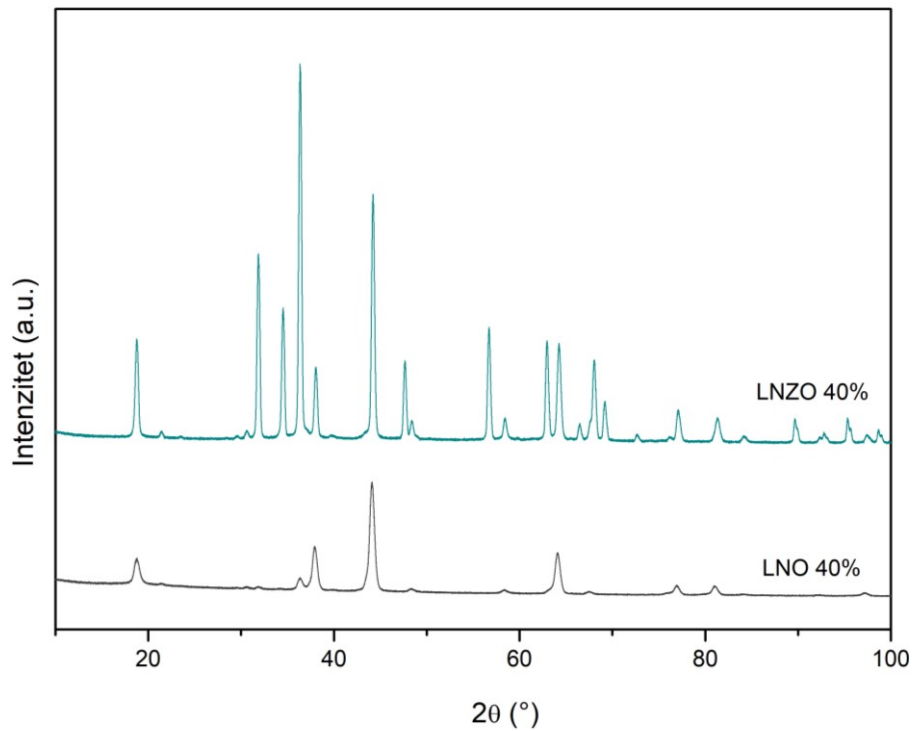


**Slika 26.** Prikaz trigonske kristalne rešetke  $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$ .

Na **Slikama 27. i 28.** prikazani su difraktogrami spojeva gdje je NiO bio dopiran u postotku od 30 % i 40 % s litijem, koji su uspoređeni sa spojevima gdje se u iste te strukture pokušavao ugraditi i  $\text{Zn}^{2+}$ . Na prikazanim difraktogramima vidljivi su nastanci brojnih primjesa te je stoga, samo na temelju vizualne usporedbe, teško odrediti ugrađuju li se cinkovi ioni u strukturu ili ne.

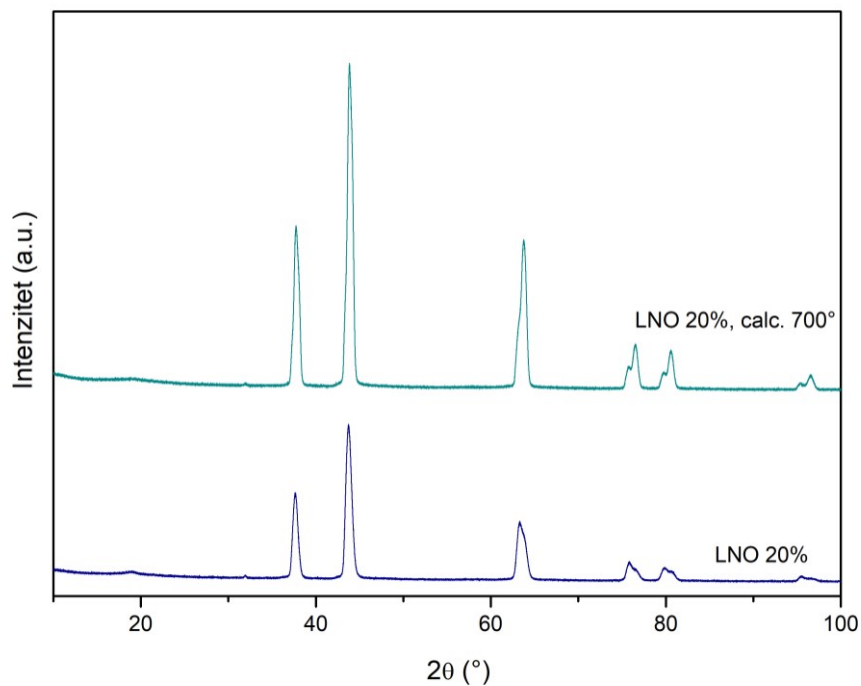


**Slika 27.** Usporedni difraktogrami dvaju dobivenih spojeva LNO 30% i LNZO 30%.

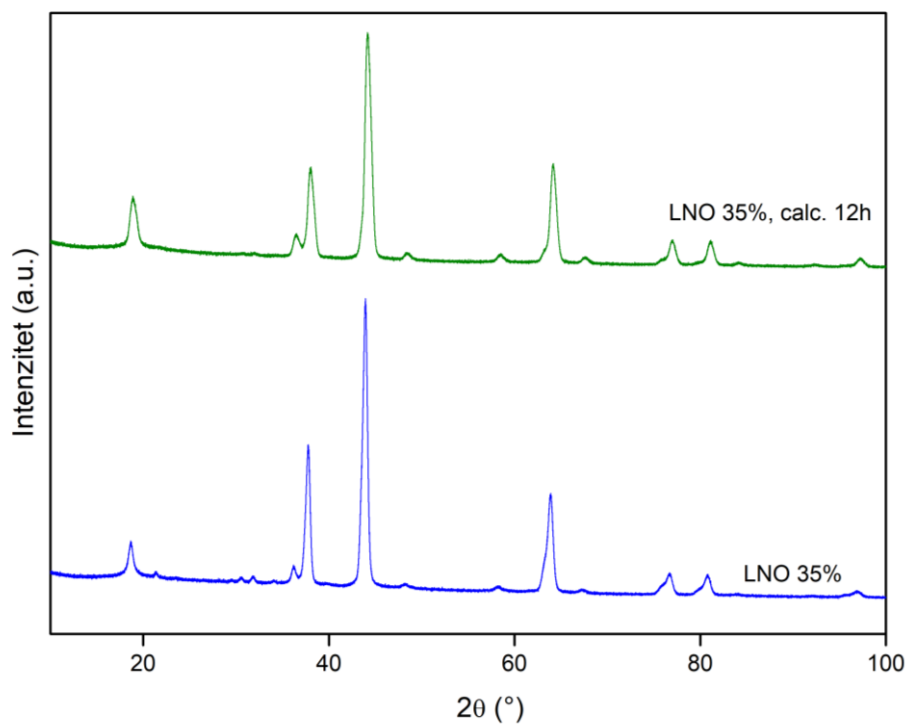


**Slika 28.** Usporedni difraktogrami dvaju dobivenih spojeva LNO 40% i LNZO 40%.

U slučaju spojeva gdje se su varirale temperature kalcinacije (**Slika 29.**), vidljivo je da su pri višoj temperaturi kalcinacije nastajali oštrij i bolje definirani Braggovi maksimumi, te da je veća kristalnost spoja. Slično se može primijetiti promjenom vremena kalcinacije pri istoj temperaturi, kao što je to slučaj za spojeve na **Slici 30**. Kontrolom temperature i vremena kalcinacije moguća je optimizacija sintetskog puta da bi se dobio spoj veće fazne čistoće.



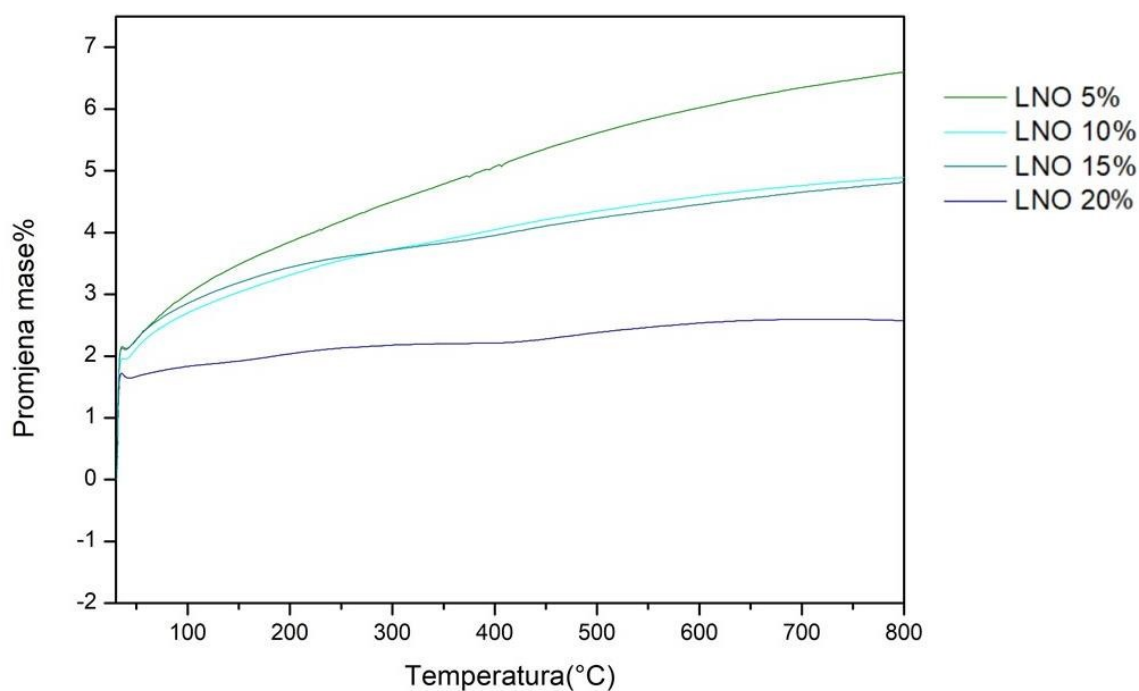
**Slika 29.** Usporedni difraktogrami spoja LNO 20%, gdje se u slučaju LNO 20% kalcinacija odvijala pri temperaturi od 600°C, a u slučaju LNO 20% calc. 700°C se kalcinacija provodila pri temperaturi od 700°C.



**Slika 30.** Usporedni difraktogrami spoja LNO 35%, gdje se u slučaju LNO 35% kalcinacija odvijala tijekom 8h, a u slučaju LNO 35% kalcinacija je trajala 12h.

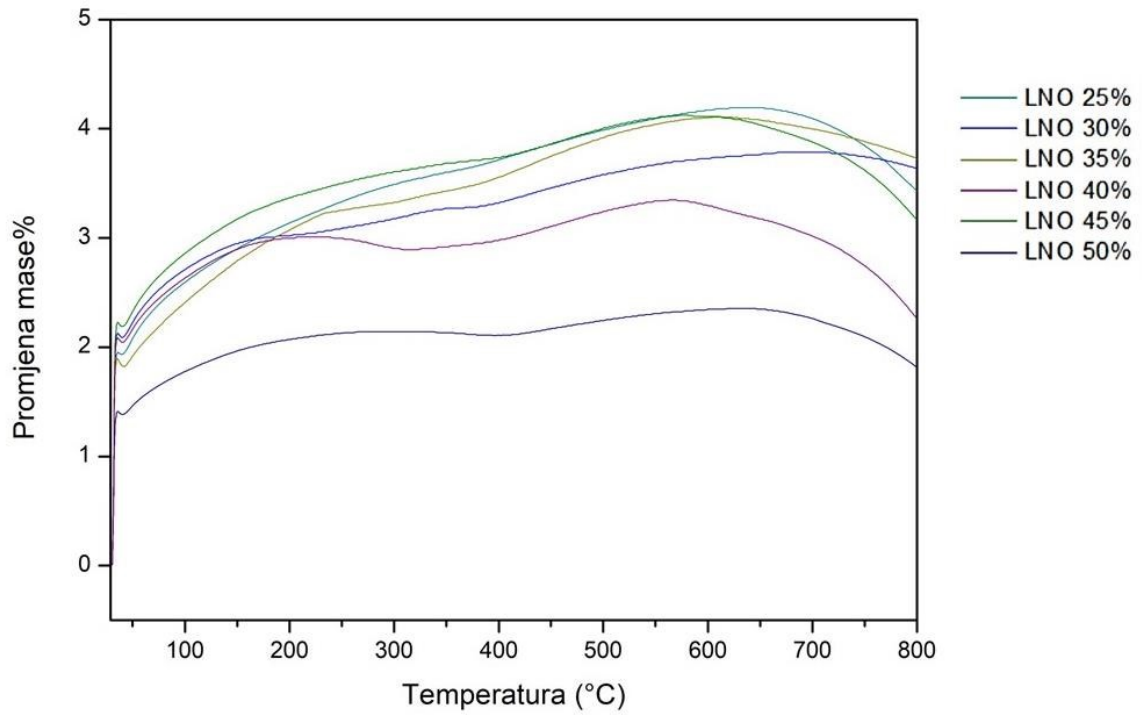
## 5.2. Termička analiza sintetiziranih spojeva

Za praćenje promjena koje se odvijaju tijekom zagrijavanja, korištena je termogravimetrijska analiza (TGA) uz istodobno mjerenje razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC). Analiza je provedena na spojevima koji su priređeni nakon posljednjeg koraka sinteze, odnosno procesa kalcinacije, konkretno pri temperaturama od 600°C i 700°C. Mjerenja su provedena u širokom temperaturnom rasponu, koji se proteže od 30°C do 800°C. Dobiveni rezultati, koji otkrivaju promjene u svojstvima tvari tijekom zagrijavanja, prikazani su grafički putem na **Slikama 31.-33.**

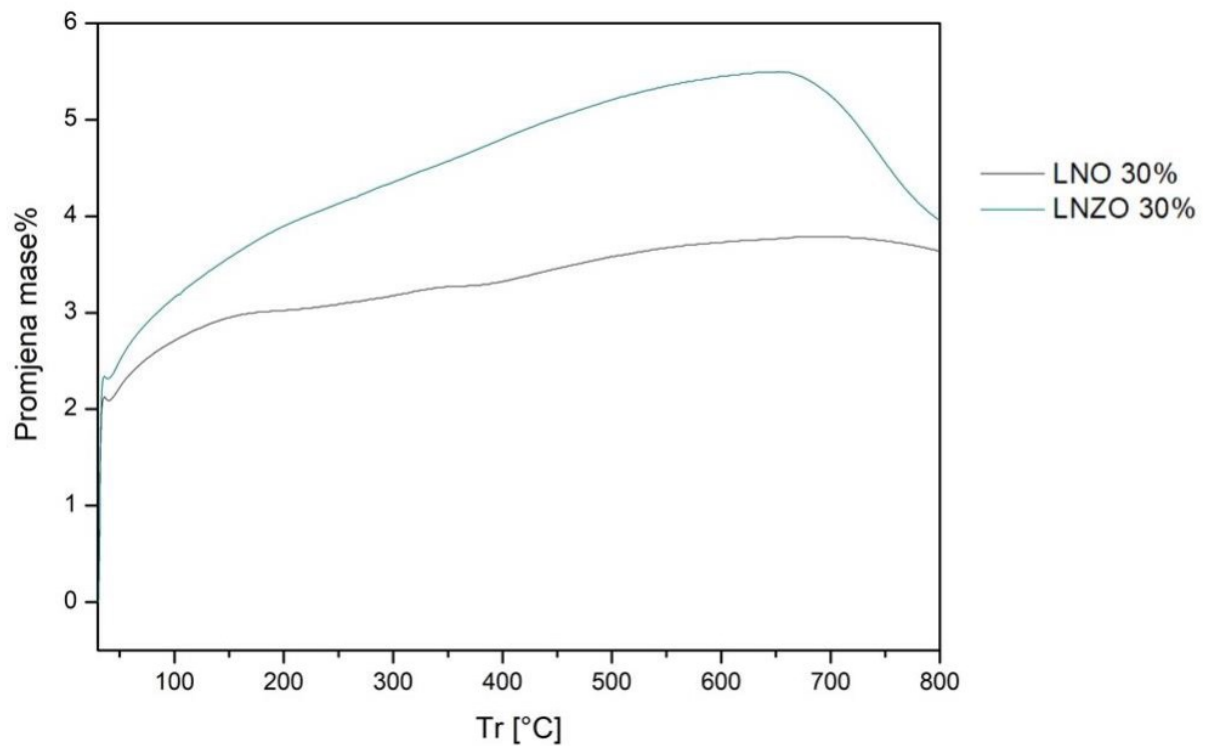


**Slika 31.** Termogrami sintetiziranih spojeva LNO 5%, LNO 10%, LNO 15% i LNO 20% tijekom zagrijavanja u rasponu od 30°C-800°C.





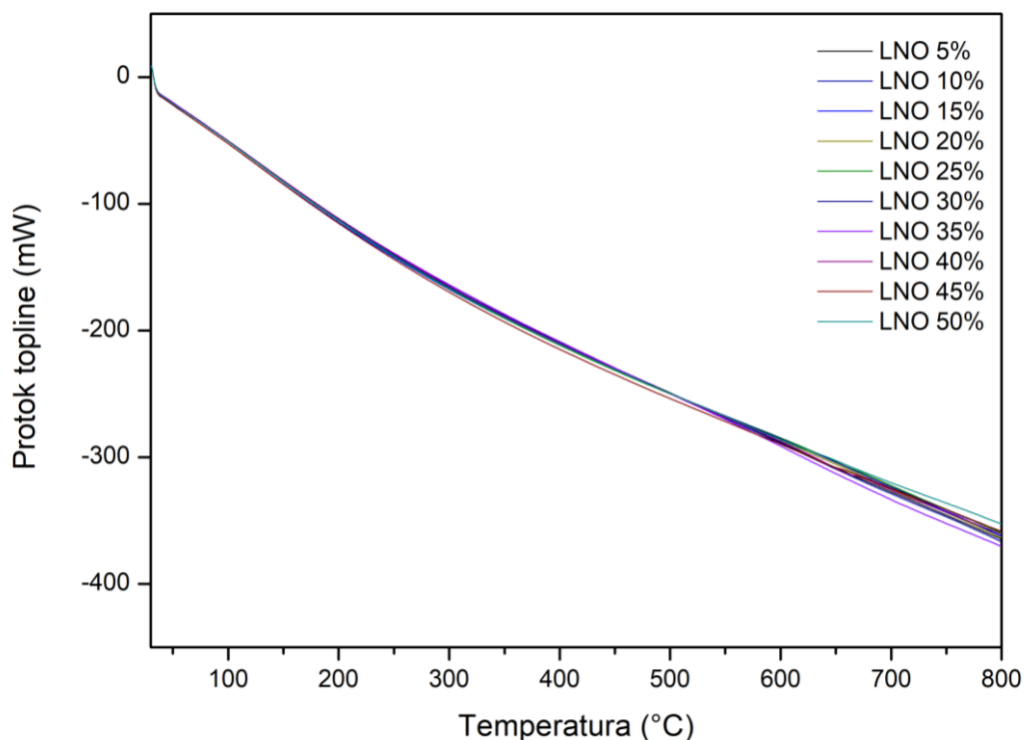
**Slika 32.** Termogrami sintetiziranih spojeva LNO 25%, LNO 30%, LNO 35%, LNO 40% , LNO 45% i LNO 50%, tijekom zagrijavanja u rasponu od 30°C-800°C.



**Slika 33.** Usporedni termogrami sintetiziranih spojeva LNO 30% te LNZO 30%, tijekom zagrijavanja u rasponu od 30°C-800°C.

Tijekom procesa zagrijavanja spojeva, **Slike (31.-33.)**, zapaženo je da dolazi do povećanja početne mase za otprilike 7% – 1.5%. Ovo povećanje može biti posljedica smanjene koncentracije  $\text{Ni}^{3+}$  u spojevima, s obzirom da zagrijavanjem nastaje manje  $\text{Ni}^{3+}$ , te dolazi do boljeg uređenja kristalne strukture i smanjenog broja niklovih vakancija [20]. Također, objašnjenju zbog čega dolazi do povećanja mase pridodaje i činjenica da dolazi do vezanja kisika na površinu, odnosno da dolazi do oksidacije. Još jedno od mogućih objašnjenja su i razlike u nabojima između litijevih i niklovih iona, s obzirom da litij uobičajeno ima naboj +1 te s toga može vezati manje kisika, u odnosu na nikal čiji naboj može biti +2 i/ili +3 pa ima tendenciju vezanja više atoma kisika [20].

**Slika 34.** prikazuje DSC krivulje svih sintetiziranih spojeva.

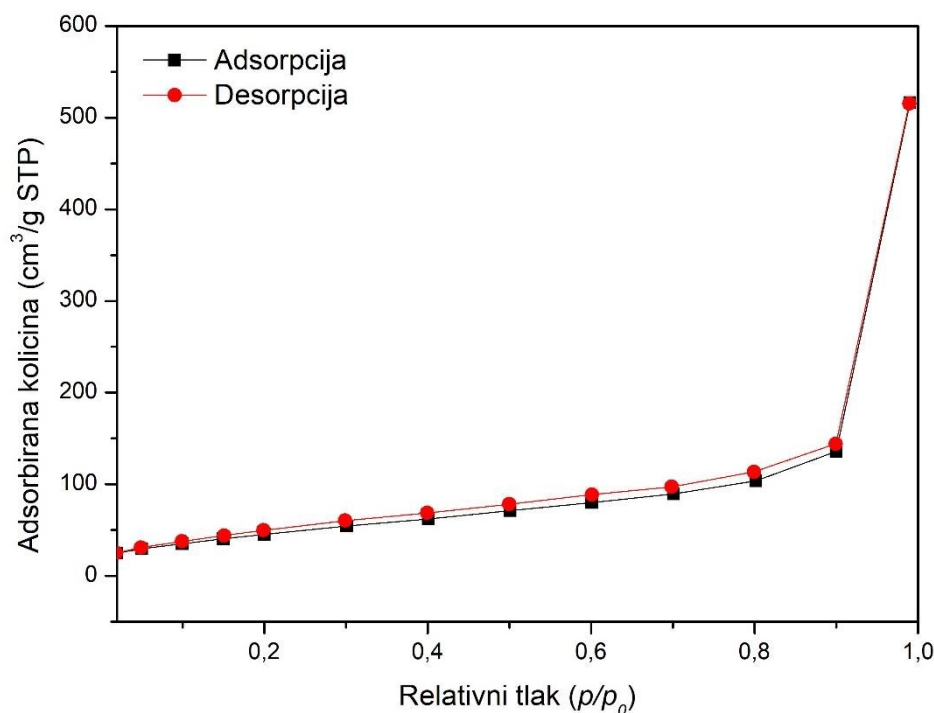


**Slika 34.** DSC krivulje svih sintetiziranih spojeva (LNO 5%- LNO 50%).

Na temelju DSC krivulja prikazanih na **Slici 34.** primjetno je da ne dolazi do ni do kakvih strukturnih ili faznih promjena.

### 5.3. Analiza specifične površine i poroznosti sintetiziranih spojeva

U cilju detaljne karakterizacije spojeva LNO 5%, LNO 10%, LNO 20% (kalc. 700°C), LNO 30% te LNO 40% primijenjena je BET metoda s više točaka (eng. *Multi-point BET*). Kako bi se dobio uvid u poroznost spojeva, dobiveni podaci su dodatno obrađeni korištenjem DFT (eng. *Density Functional Theory*) metode. Prije samih analiza, svi uzorci su podvrgnuti procesu otplinjavanja u trajanju od 5 sati pri maksimalnoj temperaturi od 350°C. Analize su provedene u staklenim ćelijama promjera 6 mm, 9 mm i 12 mm, pri čemu štapići za punjenje nisu korišteni. Sve analize su provedene u kontroliranoj atmosferi dušika (N<sub>2</sub>), pri tlaku od 0.658 Torr (87.71 Pa) i temperaturi od 77.35 K (-195.8°C). Za postizanje pouzdanih rezultata, eksperimentalni postupak je uključivao 13 jednakih točaka za procese adsorpcije i desorpcije. Svi dobiveni grafovi su vizualno prikazani korištenjem softverskog alata OriginPro 8.5. Konkretno, na **Slici 35.** je prikazana adsorpcijsko-desorpcijska izoterma za spoj LNO 5%.

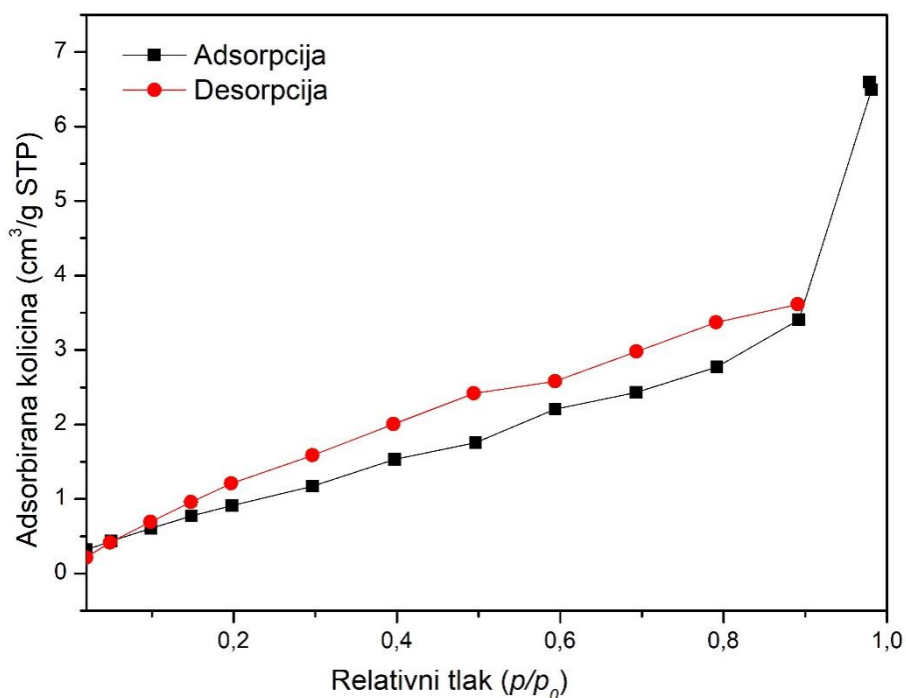


**Slika 35.** Izoterma za spoj LNO 5%, u kojoj je crno istaknuta adsorpcija, a crveno desorpcija.

U **Tablici 5.** istaknute su vrijednosti za specifičnu površinu, volumen pora te širinu pora u slučaju spoja LNO 5%, dobivene putem DFT i Multi-point BET metode.

Naziv spoja	Specifična površina m <sup>2</sup> /g (multi-point BET)	Volumen pora cm <sup>3</sup> /g (DFT)	Širina pora Å (DFT)
LNO 5%	47,619	0,754	166,850

Na **Slici 36.** vidljiva je adsorpcijsko-desorpcijska izoterma spoja LNO 10%. U usporedbi tabličnih vrijednosti istaknutih u **Tablici 5.** za spoj LNO 5% i **Tablici 6.** za spoj LNO 10%, vidljivo je naglo smanjenje specifične površine kod spoja LNO 10% u odnosu na spoj LNO 5%. U literaturi se takvo smanjenje specifične površine objašnjava dodatkom povećanog udjela litija u spoju, koji se često koristi kao aditiv koji pospješuje sinteriranje, odnosno smanjuje temperaturu sinteriranja spojeva [49].

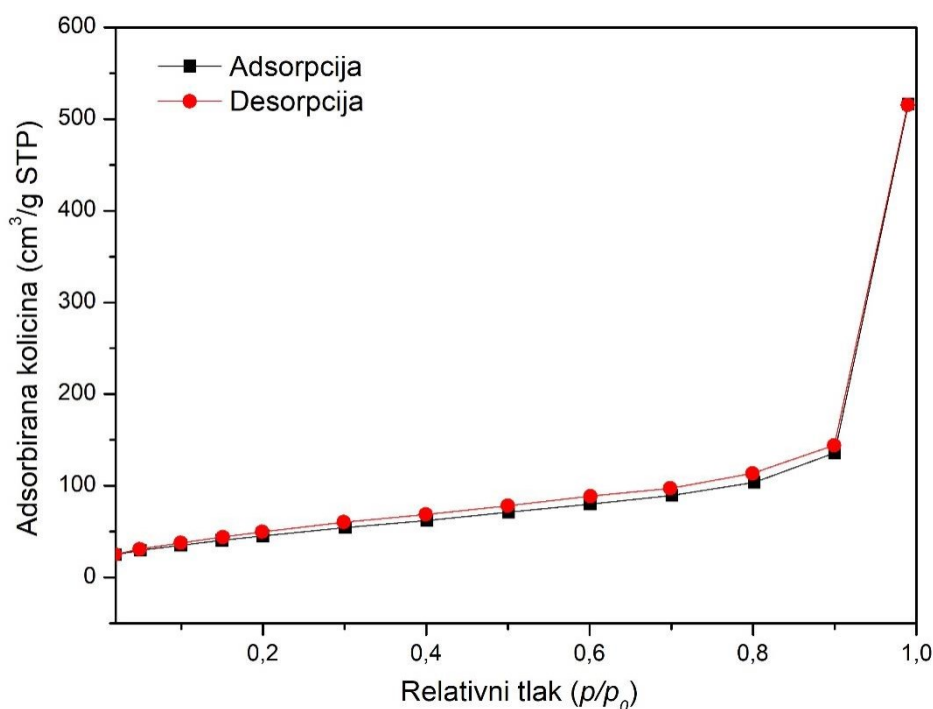


**Slika 36.** Izoterma adsorpcije i desorpcije za spoj LNO 10%.

U **Tablici 6.** istaknute su vrijednosti za specifičnu površinu, volumen pora te širinu pora u slučaju LNO 10% spoja, dobivene putem DFT i Multi-point BET metode.

Naziv spoja	Specifična površina m <sup>2</sup> /g (multi-point BET)	Volumen pora cm <sup>3</sup> /g (DFT)	Širina pora Å (DFT)
LNO 10%	1,238	0,009	56,820

Na **Slici 37.** vidljiva je adsorpcijsko-desorpcijska izoterma za spoj LNO 20% čija se kalcinacija odvijala pri 700°C, tijekom 8 sati. Općenito, poroznost dobivenih spojeva pripisuje se utjecaju limunske kiseline, koja u sintezi služi kao "matrica" te pri višim temperaturama, njenim raspadom ostaju praznine u strukturi spoja. Promatrajući tablične vrijednosti spoja LNO 10% (**Tablica 6.**) i tablične vrijednosti LNO 20% (**Tablica 7.**), opaženo je smanjenje specifične površine i povećanje u širinama pora u slučaju LNO 20% kada se kalcinacija odvijala pri višoj temperaturi.

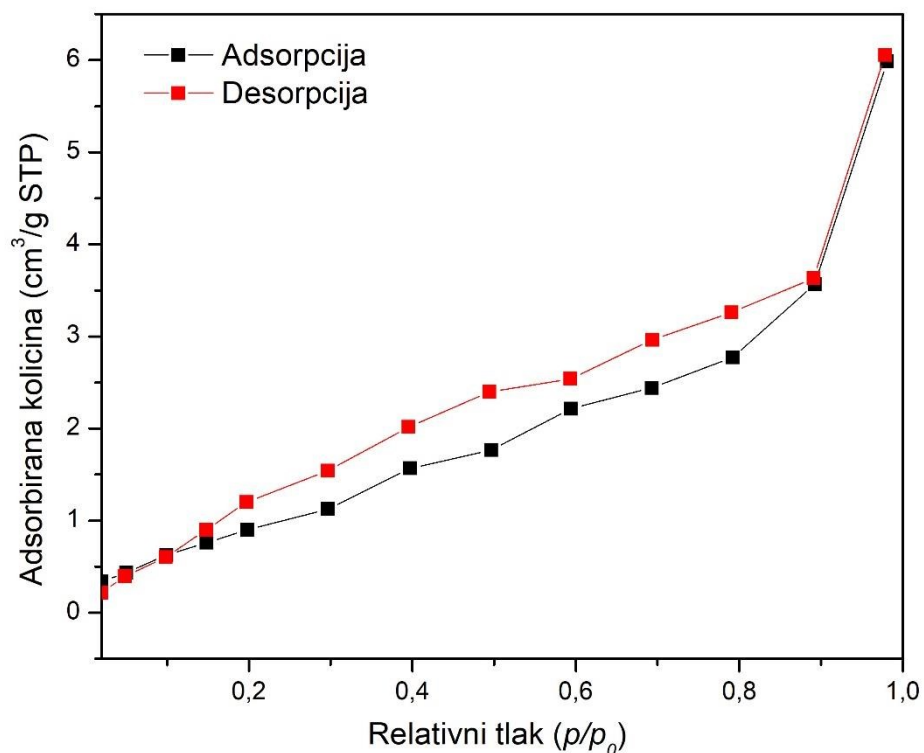


**Slika 37.** Adsorpcijsko-desorpcijska izoterma za spoj LNO 20% (kalcinacija pri 700°C).

U **Tablici 7.** istaknute su vrijednosti za specifičnu površinu, volumen pora te širinu pora u slučaju spoja LNO 20% (kalcinacija pri 700°C), dobivene putem DFT i Multi-point BET metode.

Naziv spoja	Specifična površina $\text{m}^2/\text{g}$ (multi-point BET)	Volumen pora $\text{cm}^3/\text{g}$ (DFT)	Širina pora Å (DFT)
LNO 20% (kalcinacija pri 700°C)	0,627	0,005	60,790

Na **Slici 38.** prikazana je izoterma adsorpcije i desorpcije za spoj LNO 30%, a u **Tablici 8.** su istaknuti podaci dobiveni putem DFT i Multi-point BET metode.



**Slika 38.** Adsorpcijsko-desorpcijska izoterma za spoj LNO 30%.

**Tablica 8.** Vrijednosti specifične površine, volumena pora te širine pora za spoj LNO 30%, dobivene putem DFT i Multi-point BET metode.

Naziv spoja	Specifična površina $\text{m}^2/\text{g}$ (multi-point BET)	Volumen pora $\text{cm}^3/\text{g}$ (DFT)	Širina pora $\text{Å}$ (DFT)
LNO 30%	1,354	0,011	58,489

## 6. ZAKLJUČAK

Modificirana citratna sol-gel sinteza pokazala se kao uspješna metoda sinteze složenih metalnih oksida na bazi litija i nikla što je potvrđeno putem analitičke metode rentgenske difrakcije na prahu. Dopiranjem litija u strukture niklova(II) oksida nastali su fazno čisti spojevi. Prilikom dopiranja niklova(II) oksida litijem do 15% nastajali su spojevi kubične kristalne strukture (prostorna grupa  $Fm-3m$ ), dok su dopiranjem od 20% - 30% dobiveni spojevi poprimali trigonsku kristalnu strukturu (prostorna grupa  $R-3m$ ). U slučaju ostalih sintetiziranih spojeva vidljive su minimalne količine primjesa na koje je vjerojatno moguće utjecati varirajući uvjete provođenja kalcinacije ili one pak nastaju kao naznake nastajanja nove vrste spoja. Na temelju pretpostavke da bi kalcinacija mogla imati veliki utjecaj na nastajanje željenog konačnog produkta, mijenjalo se vrijeme, kao i temperatura izvođenja iste. Ustanovljeno je da je pri višim temperaturama kalciniranja, te duljim odvijanjem samog procesa, moguće dobiti spoj veće fazne čistoće te veće kristalnosti. Praćenjem promjena tijekom zagrijavanja uz pomoć termogravimetrijske analize vidljivo je da je spoj termostabilan u rasponu temperatura od 30°C do 800°C te da se javlja blagi porast mase. Pretpostavka je da se porast mase javlja zbog smanjenja udjela niklovihi vakancija u niklovom oksidu te vezanja kisika na površinu, odnosno oksidacije. Ovisno o postotku dopiranog litija u strukturu niklova oksida, porast mase opada što zapravo dodatno potvrđuje navedenu pretpostavku. Analizom specifične površine i poroznosti u sintetiziranim spojevima potvrđena je minimalna poroznost uzorka te smanjenje specifične površine ugradnjom kationa litija u strukture niklova oksida. Kao zaključak, ovim radom su postavljeni osnovni temelji u sintezi složenih oksida na bazi litija i nikla. Mogući daljnji napredak vidljiv je u obliku optimizacije metode sinteze, ugradnje većih postotaka litija u strukturu niklova oksida te dopiranja litij-niklovihi oksida još nekim dodatnim metalnim kationima sličnih duljina radijusa.

## 7. LITERATURA

- [1] R. Sankannavar, K.C. Sandeep, c , S. Kamath, A. K. Suresh, A. Sarkar, *Electrochimica Acta* 381 (2019) 809-891
- [2] X. Zheng, X. Li, Z. Wang, H. Guo, Z. Huang, G. Yan, D. Wang, *Electrochimica Acta* 191 (2016) 832-840
- [3] C. N. R. Rao, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1989. 40: 291-326
- [4] M. Parashar, V. K. Shukla, R. Singh, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2020
- [5] C.P. Khattak, Crystal Systems Inc. Shetland Industrial Park, P.O. Box 1057
- [6] West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*, 2nd Edition, Student Edition, Wiley, Chichester, UK, 2014.
- [7] Brown, Richard (1995). *Ancient astrological gemstones & talismans: the complete science of planetary gemology*. Bangkok: A.G.T. Co. p. 47.
- [8] C. Klein, C. S, Jr. Hurlbut, (1993). *Manual of mineralogy: (after James D. Dana) (21st ed.)*. New York: Wiley. pp. 451–454
- [9] <https://www.mcdougallminerals.com/product/spessartine-garnet-11/> (20. 7. 2023.)
- [10] S. Bindra Narang, K. Pubby, *Nickel Spinel Ferrites: A Review*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2020)
- [11] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, *ASC Publications, Chem. Rev.* 2017, 117, 10121–10211
- [12] F. Nestola, D. Pasqual, J.R. Smyth, D. Novella, L. Secco, M.H. Manghnani, A. Dal Negro, *American Mineralogist* (2011) 96 (11-12): 1742–1747.
- [13] C. Ching, C. Fu, *Nanoscale Research Letters* 2013, 8:33
- [14] Y. Li, et al., *One-step synthesis of Li-doped NiO as high-performance anode material for lithium-ion batteries*, *Ceramics International* (2016)
- [15] A. Parashtekar, L. Bourgeois, S. S. V. Tatiparti, *RSC Adv.*, 2022, 12, 8333
- [16] X. Xu, L. Li, J. Huang, H. Jin, X. Fang, W. Liu, N. Zhang, H. Wang, X. Wang, *ACS Catal.* 2018, 8, 8033–8045
- [17] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> (15.8.2023)
- [18] J. Y. Zhang, W. W. Li, R. L. Z. Hoye, J. L. MacManus-Driscoll, M. Budde, O. Bierwagen, L. Wang, Y. Du, M. J. Wahila, L. F. J. Piper, T.-L. Lee, H. J. Edwards, V. R. Dhanakg, K. H. L. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6, 2275



- [19] R. Karsthof, A. M. Anton, F. Kremer, M. Grundmann, *Physical review materials* 4, 034601 (2020)
- [20] *Angew. Chem. Int. Ed.* 10.1002/anie.201812472
- [21] P. Kalyani, N. Kalaiselvi, *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005) 689–703
- [22] D. Choi, J. Kang, B. Han, B. (2019), Unexpectedly high energy density of a Li-Ion battery by oxygen redox in LiNiO<sub>2</sub> cathode: First-principles study. *Electrochimica Acta*, 294, 166–172.
- [23] *ACS Energy Lett.* 2021, 6, 3020–3028
- [24] A. Mesnier, A. Manthiram, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2020 12 (47), 52826-52835
- [25] M. Bianchini, A. Schiele, S. Schweidler, S. Siculo, F. Fauth, E. Suard, S. Indris, A. Mazilkin, P. Nagel, S. Schuppler, M. Merz, P. Hartmann, T. Brezesinski, J. Janek, *Chemistry of materials* 2020 32 (21), 9211-9227
- [26] H. Lee, S. K. Chang, E. Y. Goh, J. Y. Jeong, J. H. Lee, H. J. Kim, J. J. Cho, S. T. Hong, *Chem. Mater.* 2008, 20, 5–7
- [27] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, *Mater. Horiz.*, 2016, 3, 91
- [28] G. Oskam, *Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application. J Sol-Gel Sci Technol* 37, 161–164 (2006)
- [29] L. Song, T. Zhang, S. Zhang, J. Wei, E. Chen, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2022 10 (16), 5129-5137
- [30] S. T. Aruna, A.S. Mukasyan, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 12 (2008) 44-50
- [31] M. Parashar, V. K. Shukla, R. Singh, *Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications, Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2020), 3729-3749
- [32] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, *The evolution of sol-gel chemistry as technique for materials synthesis, Materials Horizon* 3, 2016., 91.-112.
- [33] Pecharsky, Vitalij, P. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials.* Springer Science & Business Media, 2008.
- [34] D. Grdenić, *Molekule i kristali, Školska knjiga*, 2005.
- [35] [https://www.researchgate.net/figure/XRD-setup-for-powder-measurements-Bragg-Brentano-geometry\\_fig1\\_269109318](https://www.researchgate.net/figure/XRD-setup-for-powder-measurements-Bragg-Brentano-geometry_fig1_269109318) (16. 8. 2023.)

- [36] R. Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray powder diffractometry. No. 543.427 JEN. 1996.
- [37] S. T. Misture, X-Ray Powder Diffraction. Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses, 2021, 549–559.
- [38] P. J. Haines, "Thermogravimetry." Thermal Methods of Analysis. Springer, Dordrecht, 1995. 22-62.
- [39] Akash, M. S. Hamid, K. Rehman, Essentials of Pharmaceutical Analysis. Springer, 2020.
- [40] S. Tarleton, Progress in Filtration and Separation, Academic Press, London, 2015.
- [41] N. Hwang, A. R. Barron, BET surface area analysis of nanoparticles, OpenStax-CNX module: m38278
- [42] [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-BET-Surface-area-measurement-instrument\\_fig5\\_326041035](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-BET-Surface-area-measurement-instrument_fig5_326041035) (17. 8. 2023.)
- [43] R. Bardestani, G. S. Patience, S. Kaliaguine, (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, DFT. The Canadian Journal of Chemical Engineering.
- [44] <http://www.crystallography.net/cod/search.html>
- [45] J. Rodriguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Laboratoire Leon Brillouin: CEA-Saclay, France, 2000.
- [46] Goodenough, Wickham, Croft, Some Magnetic and Crystallographic Properties of the System  $\text{Li}_x^{(+)}\text{Ni}_{(1-2x)}^{(2+)}\text{Ni}_x^{(3+)}\text{O}$ , Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1958, 5, 107-116
- [47] C. Pouillier, E. Suard, C. Delmas, Journal of Solid State Chemistry 158, 187-197 (2001)
- [48] K. Momma, F. Izumi, (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. Journal of Applied Crystallography, 44(6), 1272–1276
- [49] S. M. Jamil, M. H. D. Othman, M. A. Rahman, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. A. Mohamed, RSC Adv., 2015, 5, 58154

## 8. ŽIVOTOPIS



europass

### Sara Goman

Datum rođenja: 27/04/1999    Spol: Žensko    Telefonski broj: (+385) 0993419123

E-adresa: [gomansara7@gmail.com](mailto:gomansara7@gmail.com)

Kućna: Trg Josipa Runjanina 4, 32100 Vinkovci (Hrvatska)

#### OBRAZOVANJE I OSPOBLJAVANJE

##### Magistar kemije

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku- Odjel za kemiju [ 2021 – Trenutačno ]

Mjesto: Osijek

Zemlja: Hrvatska

Internetska stranica: <http://web.kemija.unios.hr/>

##### Prvostupnik kemije

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku- Odjel za kemiju [ 2018 – 2021 ]

Mjesto: Osijek

Zemlja: Hrvatska

Internetska stranica: <http://web.kemija.unios.hr/>

##### Opća gimnazija

Gimnazija Matije Antuna Reljkovića [ 2014 – 2018 ]

Mjesto: Vinkovci

Zemlja: Hrvatska

Internetska stranica: <https://gimnazijavk.hr/>

##### Osnovna škola

Osnovna škola Ivana Gorana Kovačića [ 2006 – 2014 ]

Mjesto: Vinkovci

Zemlja: Hrvatska

Internetska stranica: <http://os-igkovacica-vk.skole.hr/>

#### RADNO ISKUSTVO

##### Stručna praksa

Inspecto d.o.o. [ 24/04/2023 – 27/04/2023 ]

Mjesto: Vinkovci

Zemlja: Hrvatska

Rad na analizama:

Analiza akrilamida, ergot alkaloida-heljda, mikotoksini na paprici na LC-MS/MS-u, određivanje proteina u uzorcima hrane, priprema uzoraka čaja i mljevene kave za okratoksin A, određivanje metala u mlijeku- mikrovalna digestija, određivanje šećera na HPLC-u, određivanje metala u vodi na ICP-MS-u, određivanje pH humusa, karbonata, fosora i kalija u uzorcima tla

##### Ugostiteljski posao

Goman J.D.O.O. [ 02/01/2023 – 15/03/2023 ]

Mjesto: Vinkovci

Zemlja: Hrvatska

##### Rad na štandu

Vulkan obrt za pokretnu trgovinu [ 01/07/2021 – 02/09/2021 ]

Mjesto: Biograd na moru

Zemlja: Hrvatska

#### **Rad u trgovini**

*Bike zone obrt za trgovinu* [ 01/03/2021 – 01/04/2021 ]

Mjesto: Vinkovci

Zemlja: Hrvatska

#### **Član biračkog odbora**

*Izorno povjerenstvo Osijek* [ 05/07/2020 ]

Mjesto: Osijek

Zemlja: Hrvatska

Član biračkog odbora na izborima za zastupnike u Hrvatski sabor

#### **Terensko anketiranje**

*Institut društvenih znanosti Ivo Pilar* [ 12/01/2020 – 29/02/2020 ]

Mjesto: Vinkovci

Zemlja: Hrvatska

Terensko anketiranje kućanstava u Vinkovcima o kvaliteti života)

#### **Član biračkog odbora**

*Izorno povjerenstvo Vinkovci* [ 22/12/2019 – 05/01/2020 ]

Mjesto: Vinkovci

Zemlja: Hrvatska

Član biračkog odbora na izborima za predsjednika Republike Hrvatske

### **JEZIČNE VJEŠTINE**

---

Materinski jezik/jezici: **hrvatski**

#### **Drugi jezici:**

**engleski**

**SLUŠANJE B2 ČITANJE B2 PISANJE B1**

**GOVORNA PRODUKCIJA B1 GOVORNA INTERAKCIJA B1**

*Razine: A1 i A2: temeljni korisnik; B1 i B2: samostalni korisnik; C1 i C2: iskusni korisnik*

### **DIGITALNE VJEŠTINE**

---

Skadodnevno korištenje interneta i društvenih mreža, učestala upotreba Google alata. / Dobro poznavanje komunikacijskih programa ( Skype, Zoom, Teams, Google Meet).

### **KONFERENCIJE I SEMINARI**

---

#### **7. Simpozij studenata kemičara, SiSK 7**

[ Zagreb, 22/10/2022 ]

Postersko izlaganje rada

Tomislav Šilješ, Sara Goman, Jelena Kojčinović, Dalibor Tatar, Srijita Nundy, Igor Djerdj

SOLVOTERMALNA SINTEZA I OPTIČKA SVOJSTVA KOMPLEKSNIH SPOJEVA NA BAZI LANTANOIDA I NJIHOVIH DERIVATA

#### **7. Simpozij studenata kemičara, SiSK 7**

[ Zagreb, 22/10/2022 ]

Usmeno priopćenje

S. Goman, S. Šafranko, D. Goman, S. Jokić, M. Medvidović-Kosanović, A. Stanković

TALOŽENJE KALCIJEVA OKSALATA MONOHIDRATA I DIHIDRATA S GALNOM KISELINOM

#### **International Conference 19th Ružička Days**

[ Vukovar, 21/09/2022 – 23/09/2022 ]

Postersko izlaganje rada

Tomislav Šilješ, Sara Goman, Jelena Kojčinović, Dalibor Tatar, Srijita Nundy, Igor Djerdj

PREPARATION OF NANOCRYSTALLINE LANTHANIDE-BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORKS AND THEIR DERIVATIVES

### **2nd International Students GREEN Conference 2022**

[ Osijek, 02/05/2022 – 03/05/2022 ]

Postersko izlaganje rada

Roberto Basara, Ana Ivanković, Sara Goman, Tomislav Šilješ, Dalibor Tatar, Jelena Kojčinović, Igor Djerdj

SYNTHESIS OF CERIUM-BASED HIGH-ENTROPY PEROVSKITES AND THEIR APPLICATION IN THE DEGRADATION OF ORGANIC DYES

### **3rd YOUNG SCIENTIST DAY- Conference**

[ Osijek, 30/10/2021 ]

Usmeno izlaganje rada

S. Goman, S. Šafranko, D. Goman, S. Jokić, M. Medvidović-Kosanović, A. Stanković

PRECIPITATION OF CALCIUM OXALATE MONOHYDRATE AND DIHYDRATE WITH GALIC ACID

### **13th International Scientific and Professional Conference WITH FOOD TO HEALTH**

[ Osijek, 16/09/2021 – 17/09/2021 ]

Postersko priopćenje

Dominik Goman, Bernarda Vidas, Sara Goman, Silvija Šafranko, Martina Medvidović – Kosanović, Stela Jokić, Anamarija Stanković

INFLUENCE OF GALLIC ACID ON CALCIUM OXALATE PRECIPITATION

### **Primjena rekombinantne DNA tehnologije u biotehnologiji, Seminar**

[ Osijek, 29/09/2020 – 02/10/2020 ]

Sudjelovanje na radionici u okviru seminara "Primjena rekombinantne DNA tehnologije u biotehnologiji"

## **DODATNE AKTIVNOSTI**

---

### **ChemQuizz na Odjelu za kemiju**

[ 30/06/2023 ]

Voditelj studentskog projekta pod nazivom "ChemQuizz"

### **Sudjelovanje na Festivalu znanosti**

[ 24/04/2023 – 29/04/2023 ]

Radionica "Priroda i društvo"

### **Jučer, danas, sutra- kemija kroz vrijeme**

[ 10/11/2022 – 12/03/2023 ]

Voditelj studentskog projekta pod nazivom "Jučer, danas, sutra- kemija kroz vrijeme"

### **Kreativna strana kemije, projekt Studentskog zbora Odjela za kemiju na Odjelu za kemiju**

[ 15/10/2022 – 22/12/2022 ]

Voditelj studentskog projekta pod nazivom "Kreativna strana kemije"

### **How to catch a killer, kreativna radionica Odjela za kemiju**

[ 27/04/2022 – 30/09/2022 ]

Voditelj studentskog projekta pod nazivom "How to catch a killer"

### **Kemija 101-Dani otvorenih vrata, kreativna radionica Odjela za kemiju**

[ 01/07/2022 – 03/07/2022 ]

Voditelj studentskog projekta Kemija 101, provedenog u sklopu Dana otvorenih vrata na Odjelu za kemiju

### **"Superjunaci", kreativna radionica Odjela za kemiju**

[ 07/03/2022 ]

Sudjelovanje u organizaciji i provedbi radionice pod nazivom "Superjunaci"

## **PUBLIKACIJE**

---

### **[Calcium Oxalate and Gallic Acid: Structural Characterization and Process Optimization toward Obtaining High Contents of Calcium Oxalate Monohydrate and Dihydrate](#)**

[2021]

Silvija Šafranko, Sara Goman, Dominik Goman, Stela Jokić, Ida Delač Marion, Nives Matijaković Mlinarić, Atiđa Selmani, Martina Medvidović-Kosanović, Anamarija Stanković

*Crystals* **2021**, 11(8), 954

## **ČLANSTVA**

---

### **Predsjednica Studentskog zbora Odjela za kemiju**

[ 09/11/2021 – 10/06/2023 ]