

Visoko-entropijski oksidi: sinteza i primjene

Lihter, Leonarda

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:322279>

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

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



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Leonarda Lihter

Završni rad

Zagreb, srpanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Leonarda Lihter

VISOKO-ENTROPIJSKI OKSIDI: SINTEZA I PRIMJENE

High-entropy oxides: synthesis and application

Završni rad

Mentor rada: prof. dr. sc. Jelena Macan

Neposredni voditelj: Andreja Žužić, mag. ing. cheming.

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Krunoslav Žižek, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Leonard Bauer, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

Zagreb, srpanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Leonarda Lihter

Predala je izrađen završni rad dana: 3. srpnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Krunoslav Žižek, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Leonard Bauer, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 8. srpnja 2024.

SAŽETAK

Visoko-entropijski oksidi su kristalični materijali kojima su kationi nasumično raspoređeni u kristalnoj rešetki, što omogućava njihovo lako modificiranje za potrebe tehnologije, te su vrlo stabilni zahvaljujući visokoj entropiji. Prva ih je sintetizirala Christina M. Rost i njen tim 2015. u potrazi za novim naprednim materijalima koji bi mogli zadovoljiti tehnološke potrebe.

Sastavljeni su od 5 ili više komponenti, tj. kationa u rešetki, zbog toga što veći broj komponenti povećava entropiju sustava. To omogućava veću stabilnost sustava što je posebno značajno pri visokim temperaturama, pri kojima se često javljaju strukturne nestabilnosti. Visoka entropija ujedno omogućava reverzibilan prijelaz sustava iz višefaznog u jednofazno stanje i obrnuto.

Posebni značaj ovih materijala je njihova primjena u dobivanju obnovljivih oblika energije i smanjenju korištenja toksičnih kemikalija, čime doprinose očuvanju planete.

KLJUČNE RIJEČI: entropija, napredni materijali, visoko-entropijski oksidi, stabilnost i reverzibilnost

High-entropy oxides: synthesis and application

ABSTRACT

High-entropy oxides are crystalline materials that lack a regular arrangement of cations in the crystal lattice, which allows their easy modification to meet technological requirements. They are highly stable due to their high entropy. Christina M. Rost and her team first synthesized them in 2015 while searching for new advanced materials to meet technological demands.

These oxides are composed of 5 or more components, i.e., cations in the lattice, as a higher number of components increases the entropy value of the system, providing greater stability. This is particularly significant at high temperatures where instabilities often occur. The high entropy also enables the reversibility of the system from multiphase to single-phase states and vice versa.

The significance of these materials lies in their application for renewable energy sources and the reduction of toxic chemical usage, contributing to the preservation of the planet.

KEY WORDS: advanced materials, entropy, high-entropy oxides, stability and reversibility

Sadržaj

1.	UVOD	1
2.	OTKRIĆE I DEFINICIJA VISOKO-ENTROPIJSKIH OKSIDA.....	2
2.1.	Karakteristični efekti visoko-entropijskih oksida.....	4
2.1.1.	Efekt visoke entropije	4
2.1.2.	Efekt distorzije kristalne rešetke	5
2.1.3.	Efekt tromo difuzije	5
2.1.4.	Efekt sinergijskog djelovanja	6
3.	METODE SINTEZE VISOKO-ENTROPIJSKIH OKSIDA.....	6
3.1.	Kuglično mljevenje	6
3.2.	Reakcije u čvrstom stanju pri visokoj temperaturi.....	7
3.3.	Kemijsko sutaloženje	7
3.4.	Piroliza raspršivanjem	8
3.5.	Sol-gel metoda.....	10
3.6.	Sinteza sagorijevanjem otopine	10
3.7.	Solvotermalna i hidrotermalna sinteza	11
3.8.	Elektropredenje	12
4.	SVOJSTVA VISOKO-ENTROPIJSKIH OKSIDA.....	13
4.1.	Strukturna svojstva	13
4.2.	Fotoaktivna svojstva	15
4.3.	Toplinska svojstva.....	16
4.4.	Električna i dielektrična svojstva	17
4.5.	Magnetska i elektromagnetska svojstva	18
5.	PRIMJENA VISOKO-ENTROPIJSKIH OKSIDA	21
5.1.	Proizvodnja i pohrana energije.....	21
5.1.1.	Gorivni članak s čvrstim oksidom kao elektrolitom	21
5.1.2.	Superkondenzatori	22
5.1.3.	Baterije	23
5.2.	Katalizatori.....	25
5.3.	Senzori	27
6.	ZAKLJUČAK.....	28
7.	LITERATURA.....	29

1. UVOD

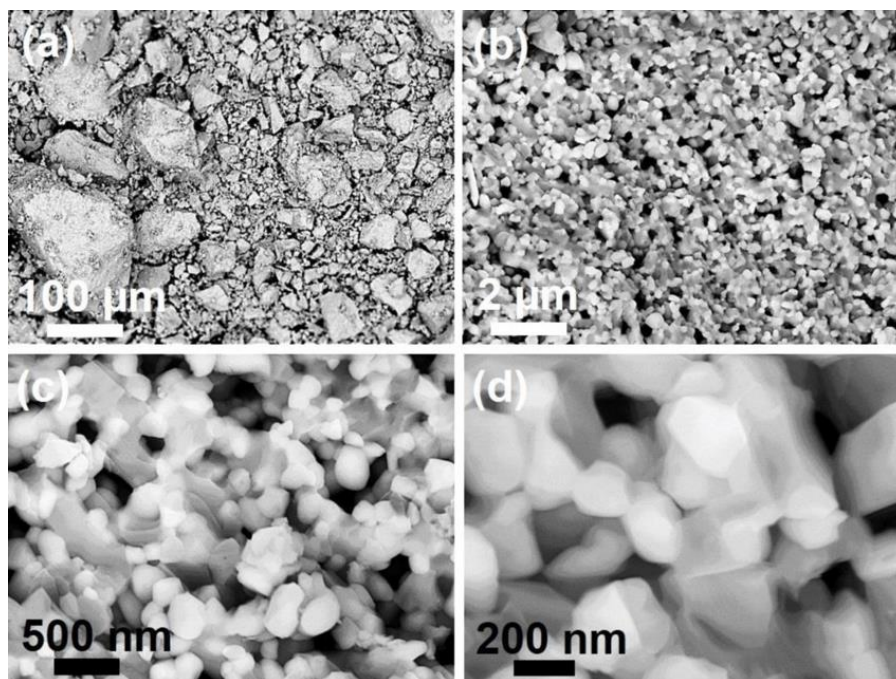
Razvoj industrije i tehnologije jedan je od značajnih razloga svjetskog napretka i stvaranja boljih životnih uvjeta. Taj razvoj prati kontinuirana potreba za daljnjim pronalaskom novijih i naprednijih materijala koji će zadovoljiti potrebe industrije [1].

Poželjne karakteristike takvih materijala sežu od toga da njihova proizvodnja bude novčano, vremenski i količinski prihvatljiva uz jednostavnu sintezu do mogućnosti primjene u raznim područjima industrije. Velika pažnja daje se stvaranju materijala u svrhu dobivanja obnovljivih oblika energije i time smanjenju korištenja toksičnih kemikalija. Takva istraživanja dovela su do otkrića i sinteze visoko-entropijskih legura i njihovih derivata koji pokazuju visoku stabilnost i aktivnost zbog čega su brzo dobili pažnju u tom području [2].

Visoko-entropijske legure su spojevi sastavljeni od pet ili više elemenata u obliku čvrste otopine koju stabilizira visoka entropija miješanja. Ujedno pokazuju i iznimna mehanička svojstva zbog svog višekomponentnog sastava [3].

Ubrzo, istraživanja su se proširila prema otkriću drugih vrsta materijala stabiliziranih visokom entropijom. Među njima su i visoko-entropijski oksidi. Oksidi se, u usporedbi s legurama, mogu dobiti u više različitih kristalnih oblika te se sintetiziraju u obliku nanostrukture. Njihova morfologija je prikazana na slici 1. Oksidi su većinom stabilni, interakcije vode putem mreže kisikovih atoma i tehnološki su vrlo važni spojevi [4].

Po uzoru na otkriće visoko-entropijskih legura, C. Rost i njen tim su 2015. sintetizirali 5-komponentni oksid strukture kamene soli $Mg_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Zn_{0,2}O$ stabiliziran visokom entropijom [1].



SLIKA 1. Primjer morfologije visoko-entropijskog oksida pri različitim uvećanjima [5]

2. OTKRIĆE I DEFINICIJA VISOKO-ENTROPIJSKIH OKSIDA

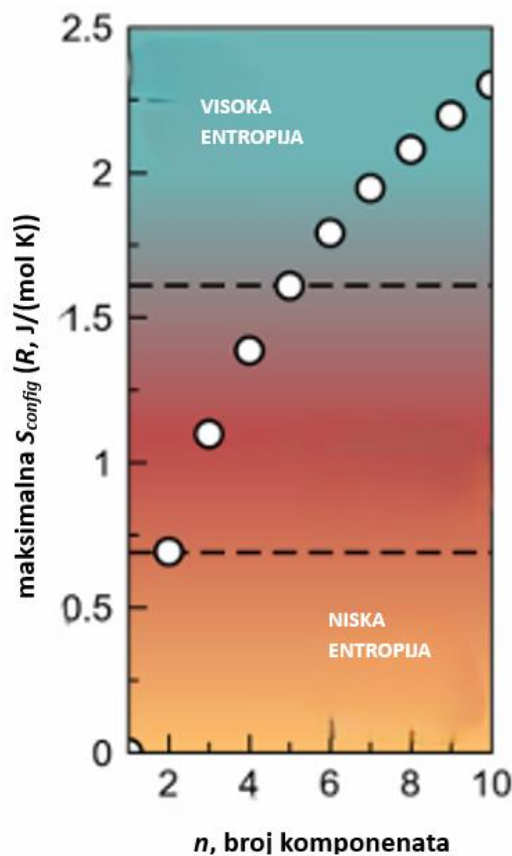
Prvi sintetizirani visoko-entropijski oksid, $\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$, sastoji se od 5 kationa različitih veličina, koordinacije i ionskog radijusa što rezultira visokom vrijednošću entropije. Kao svi visoko-entropijski oksidi, posjeduje sposobnost reverzibilne fazne transformacije strukture pri promjeni temperature. Višefazna struktura kamene soli i tenorita pri povećanju temperature prelazi u jednofaznu strukturu kamene soli te se smanjenjem temperature ponovno vraća u višefaznu strukturu [1].

Kod procesa dobivanja visoko-entropijskih oksida važno je da je dobivena smjesa homogena odnosno da kationi budu jednoliko raspoređeni u strukturi, kao što je slučaj kod $\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$, a to je potvrđeno metodama proširene finostrukturne spektroskopije rendgenske apsorpcije (engl. *extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS) i pretražnom transmisijom elektronskom mikroskopijom s energijski-disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (engl. *scanning transmission electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy*, STEM EDS) [1].

Nakon sinteze $Mg_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Zn_{0,2}O$ sintetizirani su i drugi visoko-entropijski oksidi te su svi oni imali određena svojstva koja su zadana kao nužni uvjeti kako bi se neki oksid mogao nazvati visoko-entropijskim. Prvi uvjet je da konfiguracijska entropija mora biti veća od $1,5R$. Entropija može se odrediti prema jednadžbi

$$S_{config} = -R \sum_s m_s \sum_i x_{i,s} \ln x_{i,s} \quad (1)$$

pri čemu m_s označava brojnost podrešetke s , a $x_{i,s}$ množinski udjel elementa i podrešetke s . Prema tome, povećanjem broja komponenata povećava se i entropija. Ujedno, oksidi s 5 ili više komponenata pokazali su bolja svojstva od onih s manje od 5 kationa. Kada sve komponente oksida imaju isti molarni udio entropija je idealna i maksimalna za taj sustav. Za visoko-entropijske okside određena idealna entropija je $S \geq 1,61R$ koja je kasnije zaokružena na $S \geq 1,5R$ kao što je prikazano na slici 2 [4].



SLIKA 2. Prikaz odnosa vrijednosti entropije i broja komponenata u spoju [4]

Drugi uvjet da bi se oksidi smatrali visoko-entropijskim je da je entropija glavni pokretač termodinamičkih procesa pri temperaturi sinteze i pri tome igra veliku ulogu u stabilizaciji jednofaznog stanja i kristalne strukture. Prema jednadžbi slobodne Gibbsove energije

$$G = H - T \times S \quad (2)$$

vidljivo je da viša temperatura T pridonosi većem utjecaju entropije S . Entalpija nastajanja H pak ne ovisi znatnije o temperaturi. Stoga visoka entropija stabilizira oksid pri višoj temperaturi.

Termodinamički uvjeti nastanka visoko-entropijskih oksida su takvi da je entalpija pozitivna te je potrebna energija iz vanjskog izvora za svladavanje nepovoljne promjene entalpije i provedbu sinteze oksida. Prema tome reakcija nastajanja visoko-entropijskih oksida je uvijek endotermna.

Bitno svojstvo visoko-entropijskih oksida je i reverzibilnost faznog prijelaza koja se isto može objasniti jednadžbom (2). Entropijska stabilizacija oksida djeluje pri visokim temperaturama pri kojima je sustav jednofazan, no ako temperatura padne i entropijski doprinos $T \times S$ postane premalen sustav će se raspasti u više različitih faza koje su određene entalpijom nastanka.

Kristalna struktura visoko-entropijskih oksida proizlazi iz strukture koja prevladava kod pojedinih komponenata, kao kod $\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ koji ima strukturu kamene soli kao i individualni oksidi MgO , CoO i NiO od kojih je sastavljen.

Visoko-entropijski oksid $\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ strukture kamene soli smatra se najboljim primjerom entropijski stabiliziranog petkomponentnog oksida jer u potpunosti ispunjava svaki od gore navedenih uvjeta [4].

2.1. Karakteristični efekti visoko-entropijskih oksida

2.1.1. Efekt visoke entropije

Visoka entropija utječe na strukturu materijala tako što povećava granice topljivosti čvrstih otopina i osigurava stabilnost nastalih čvrstih otopina s nasumičnom raspodjelom atoma u rešetki. Ovaj efekt je vrlo koristan pri stabilizaciji elektroda pod mehaničkim naprezanjem jer sprječava pucanje materijala [2].

Prema drugom zakonu termodinamike, sustav je u termodinamičkoj ravnoteži odnosno stabilniji kada je promjena slobodne Gibbsove energije minimalna pri određenoj temperaturi i tlaku, a do toga dolazi kada je entropija visoka. Pri visokim temperaturama, visoka entropija stabilizira faze spoja, što se povećava porastom broja komponenti sustava [6].

2.1.2. Efekt distorzije kristalne rešetke

Visoko-entropijski sustavi sastavljeni su od različitih komponenata s različitim atomskim radijusima, što dovodi do distorzije kristalne rešetke takvih spojeva. Uz to što su atomi u rešetci različite veličine, oni su i nesimetrični jer su dobiveni iz različitih kristalnih struktura i imaju drugačije energije vezanja što također uzrokuje distorziju kristalne rešetke visoko-entropijskih oksida [6].

Distorzija kristalne rešetke povećava čvrstoću i tvrdoću materijala. Iako se zbog distorzije rešetke može smanjiti toplinska i električna provodnost visoko-entropijskih oksida, povećava se otpornost na tlačno opterećenje, smanjuje se širenje i stezanje rešetke te se smanjuje i stvaranje defekata što osigurava stabilnost spoja [2].

2.1.3. Efekt tromo difuzije

Zbog kationa različitih veličina, kod visoko-entropijskih oksida difuzija i kinetika faznog prijelaza su sporije u usporedbi s čistim oksidima. Naime, susjedni kationi ne samo što su različitih veličina, već se razlikuju i po drugim karakteristikama. Stoga se atomi koji okružuju difundirajući atom razlikuju prije i nakon difuzije, što povećava energijsku barijeru za difuziju. Također, različiti elementi difundiraju različitim brzinama, što usporava rast kristalita i time sprječava fazni prijelaz. Prema tome, sporokrećući elementi postaju ograničavajući faktor koji uvjetuje brzinu reakcije i osigurava stabilnost sustava. Efekt tromo difuzije osigurava stabilnost aktivnih materijala i integritet elektroda kao na primjer u Li-ionskim baterijama [6].

2.1.4. Efekt sinergijskog djelovanja

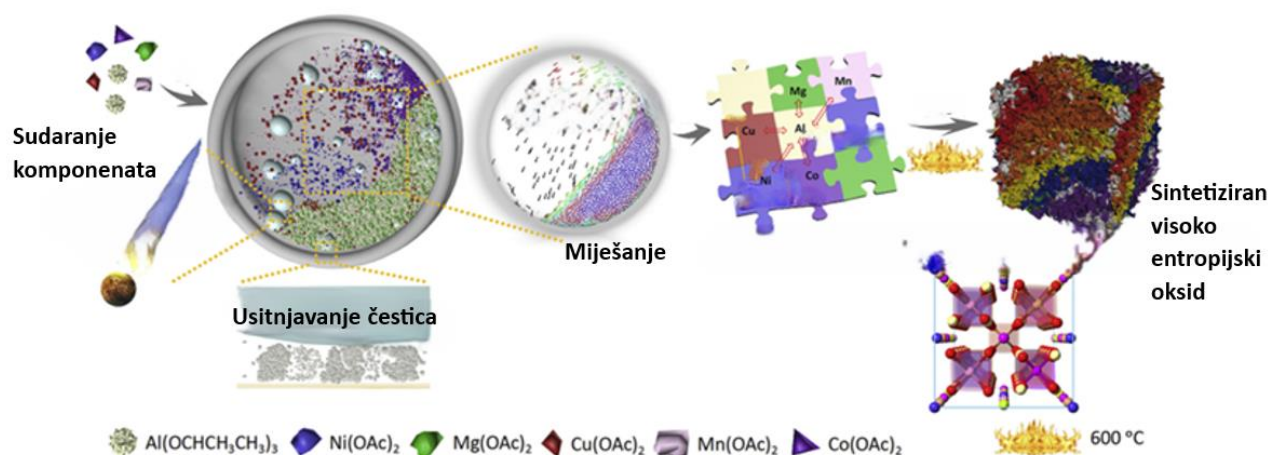
Sustav s više elemenata poboljšava određena svojstva individualnih elemenata u usporedbi sa svojstvima koja bi imali čisti elementi. Ta pojava se naziva efekt sinergijskog djelovanja. Do tog efekta dolazi zbog međusobne interakcije komponenata u smjesi, novih svojstava dobivenih miješanjem koji pozitivno utječu na prijašnja svojstva pojedinog elementa te nepravilnosti kristalne rešetke. Efekt sinergijskog djelovanja rezultira izvrsnim katalitičkim reakcijama oksidacije hlapljivih organskih spojeva u sustavima visoko-entropijskih oksida [6].

3. METODE SINTEZE VISOKO-ENTROPIJSKIH OKSIDA

Pri proizvodnji visoko-entropijskih oksida bitno je odabrati odgovarajuću metodu sinteze kojom se na najlakši i najbrži način dolazi do željenih svojstava određenog oksida.

3.1. Kuglično mljevenje

Kuglično mljevenje je proces sinteze koji se odvija u zatvorenom sustavu u kojem se nalaze metalne kuglice. One služe za mljevenje različitih komponenta smjese u homogeni prah pri rotaciji posude u kojoj se nalaze, kao što je prikazano na slici 3 [6].



SLIKA 3. Primjer procesa sinteze kugličnim mljevenjem [6]

Ova metoda često se koristi za sintezu raznih materijala, pa tako i visoko-entropijskih oksida, zbog svoje jednostavnosti, pristupačnosti i visokog iskorištenja sintetskog postupka. Njome se mogu dobiti i suhi i mokri nanoprašci, no te nanočestice su često nepravilnog oblika [6].

3.2. Reakcije u čvrstom stanju pri visokoj temperaturi

Metoda sinteze visoko-entropijskih oksida reakcijom u čvrstom stanju pri visokoj temperaturi se koristi pri radu s polikristalnim materijalima. Proces sinteze je potrebno provoditi pri visokoj temperaturi duži vremenski period kako bi se osiguralo potpuno odvijanje reakcije, a za to je bitno da su materijali termodinamički stabilni. Da bi se dobila homogena smjesa individualnih polaznih komponenta koristi se metoda kugličnog mljevenja [6].

Veliki utjecaj na ovaj način sinteze imaju promjena slobodne energije, površina i reaktivnost čestica te njihove kemijske i morfološke karakteristike. Iako je ova metoda vrlo jeftina za provođenje i daje veliku količinu produkta, proces proizvodnje je vrlo spor i dugotrajan te tijekom procesa dolazi do velike potrošnje električne energije, što je velik nedostatak [6].

3.3. Kemijsko sutaloženje

Kemijsko sutaloženje je metoda koja postoji odavno i vrlo uspješno sintetizira nanočestice uz minimalan trud. Pri procesu kemijskog sutaloženja koriste se metalo-organski prekursori koji se nukleacijom i agregiranjem ili procesom Ostwaldovog zrenja pretvaraju u metalne okside.

Postupak, čija je aparatura prikazana na slici 4, započinje tako da se prvo metalne soli otope u destiliranoj vodi, te se toj otopini doda otopina amonijaka koja pokreće taloženje. Zatim se oprani talog pomiješa s destiliranom vodom i dušičnom kiselinom koja omogućava raspršivanje taloga u vodi. Smjesa se izlaže ultrazvuku uz pomoć ultrazvučne sonde, pri čemu visoka frekvencija otopinu pretvara u prozirni sol. Taj sol se dalje suši i žari na zraku do stvaranja visoko-entropijskog oksida.

Velika prednost sinteze oksida kemijskim sutaloženjem je njezina jednostavnost te mogućnost da se oksidi lako proizvode u većoj količini za industrijske potrebe [6].

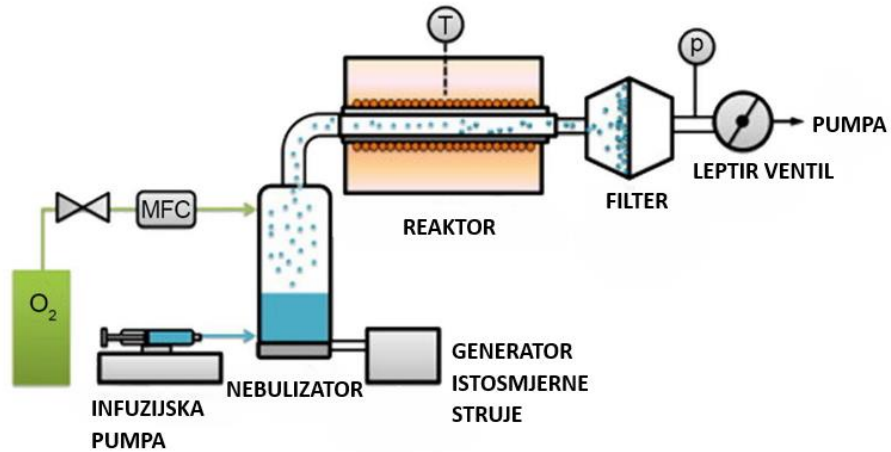


SLIKA 4. Prikaz aparature za sintezu visoko-entropijskih oksida sutaloženjem [7]

3.4. Piroliza raspršivanjem

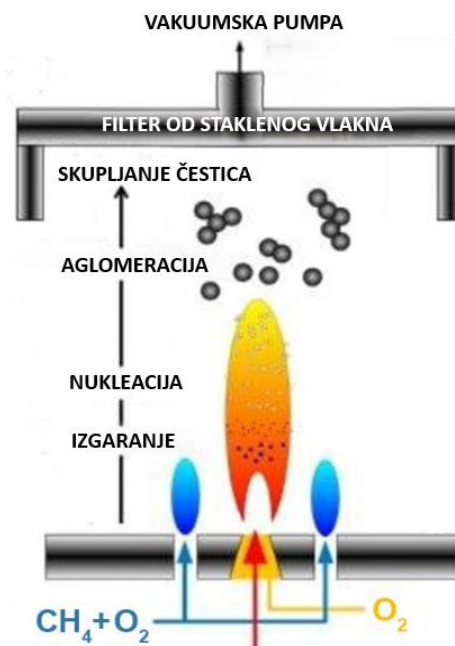
Metoda kojom se proizvode visoko kristalični visoko-entropijski oksidi je sprej piroliza. Postoje dvije vrste pirolize raspršivanjem: piroliza magličastim raspršivanjem (engl. *nebulized spray pyrolysis*) i piroliza plamenim raspršivanjem (engl. *flame spray pyrolysis*).

Piroliza magličastim raspršivanjem kao prekursor koristi otopinu metalnih soli koja se rasprši u cijevnu peć pomoću plina nosača, najčešće kisika, kako je prikazano na slici 5 [6].



SLIKA 5. Prikaz procesa pirolize magličastim raspršivanjem [8]

Proces pirolize plamenim raspršivanjem shematski je prikazan na slici 6. U tom procesu koristi se toplinska energija plamena kako bi došlo do reakcije između prekursora tj. metala u otopini i za sprječavanje odvijanja nepotpune reakcije [6].



SLIKA 6. Proces pirolize plamenim raspršivanjem [8]

Najveća razlika između ovih metoda i glavni kriterij za odabir je krajnji produkt. Piroliza magličastim raspršivanjem je direktna sinteza kojom nastaju jednofazni nanokristali,

dok kod pirolize plamenim raspršivanjem postoji temperaturni gradijent i vrijeme zadržavanja je kratko, pa se sintetiziraju višefazni nanokristalični prašci.

Prednost ovih metoda je što se procesi odvijaju brzo, a kraće vrijeme sinteze podrazumijeva veću proizvodnju. Dodatna prednost je što omogućavaju stabilizaciju nestabilnih faza zbog efekta naglog hlađenja [6].

3.5. Sol-gel metoda

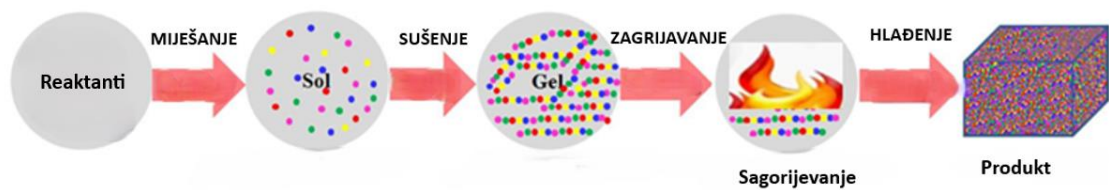
Sol-gel metoda sinteze visoko-entropijskih oksida jedna je od popularnijih metoda zbog toga što se materijali pripremaju pri niskoj temperaturi s dobrom kontrolom sastava i visokom razinom čistoće. Metoda također omogućuje bržu proizvodnju uz minimalna sredstva i može se upotrebljavati kao metoda sinteze u raznim područjima. Sol-gel metoda bazira se na reakcijama hidrolize i polikondenzacije [6].

Pri postupku sinteze sol-gel metodom prvo je potrebno otopiti metalne nitrata u destiliranoj vodi s metalnim kelatorima. Zatim se otopina miješa i zagrijava tako da voda ispari i nastaje viskozni gel, koji se žari pri visokoj temperaturi. Tako nastaju čestice visoko-entropijskih oksida koje se melju u homogeni prah [2].

3.6. Sintaza sagorijevanjem otopine

Sintaza sagorijevanjem otopine jedna je od najčešće korištenih metoda pripreme širokog spektra oksida. Osnova procesa sinteze su vrlo egzotermne redoks reakcije između metala i nemetala. Prekursori reakcija su smjese koje su sastavljene od reducensa poput uree, limunske kiseline ili polivinilnog alkohola i oksidansa koji su generalno metalne soli poput nitrata.

Do egzotermnih redoks reakcija dolazi nakon što se smjesa reaktanata zapali putem vanjskog izvora ili samozapaljenjem te dolazi do raspadanja velikih čestica u nanočestice željenog visoko-entropijskog oksida kako je prikazano na slici 7 [6].

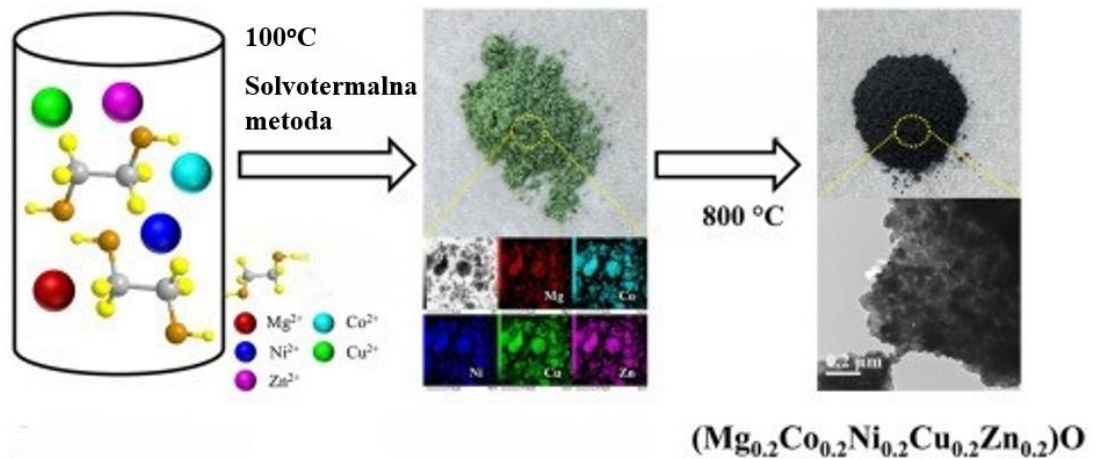


SLIKA 7. Proces sinteze sagorijevanjem otopine [6]

3.7. Solvotermalna i hidrotermalna sinteza

Proizvodnja nanomaterijala može se provesti i metodama solvotermalne i hidrotermalne sinteze. Dobiveni materijali odlikuju se visokom čistoćom i homogenošću. Metode se razlikuju u vrsti otapala: prilikom solvotermalne sinteze koriste se organska otapala, dok se hidrotermalna sinteza, kao što joj i samo ime kaže, provodi iz vodene otopine reaktanata. Iako su ove metode vrlo slične u postupku dobivanju produkta, solvotermalna sinteza omogućuje precizniju kontrolu parametara reakcije, a hidrotermalna sinteza ima jeftiniji proces proizvodnje kojim se dobivaju materijali s većom reaktivnom površinom. Odabir metode uvjetovan je svojstvima visoko-entropijskih oksida koja se žele dobiti [6].

Proces sinteze započinje otapanjem metalnih soli u destiliranoj vodi ili odgovarajućem otapalu ovisno o korištenoj metodi. Potom se smjesa prebaci u teflonski reaktor i zatvori u čelični autoklav nakon čega slijedi reakcija na visokoj temperaturi i visokom tlaku pri čemu se odvija proces taloženja. Nastali talog se ispiri, a potom i žari pri visokoj temperaturi te se dobiva željeni visoko-entropijski oksid kao što se vidi na slici 8 [6].

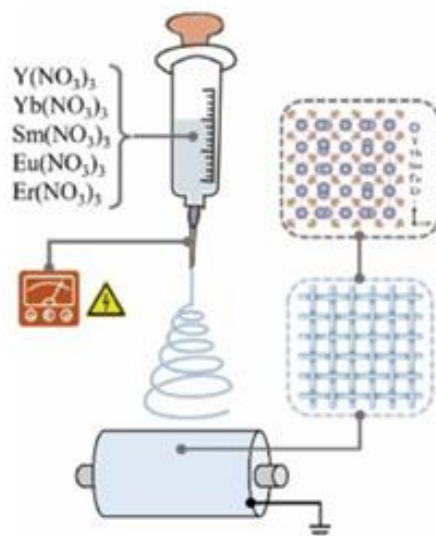


SLIKA 8. Prikaz dobivanja solvotermalnom sintezom [9]

3.8. Elektropredenje

Elektropredenje je metoda sinteze visoko-entropijskih oksida koja koristi elektrostatsko polje za stvaranje mikročestica u vrlo kratkom vremenskom razdoblju. Ova metoda je vrlo značajna jer uz modifikaciju procesa i kontrolu strukture nastalih čestica ima potencijal za proizvodnju raznih tipova mikrovlakana.

Proces sinteze elektropredenjem prikazan je na slici 9. Taj proces započinje nastajanjem elektrostatske sile između vrha igle s prekursorskom smjesom i dna ploče za prikupljanje, koja je povezana s visokovoltaznom jedinicom napajanja. Djelovanjem elektrostatske sile tekućina postaje nabijena te se rasteže i razbija u mikročestice visoko-entropijskog oksida [6].



SLIKA 9. Prikaz sinteze elektropredenjem [6]

4. SVOJSTVA VISOKO-ENTROPIJSKIH OKSIDA

Važno je karakterizirati strukture nastalih visoko-entropijskih oksida. Poznavanje strukture omogućava predviđanje ponašanja tih spojeva pri njihovoj primjeni te mogućnost njihove modifikacije ovisno o željenim svojstvima.

4.1. Strukturna svojstva

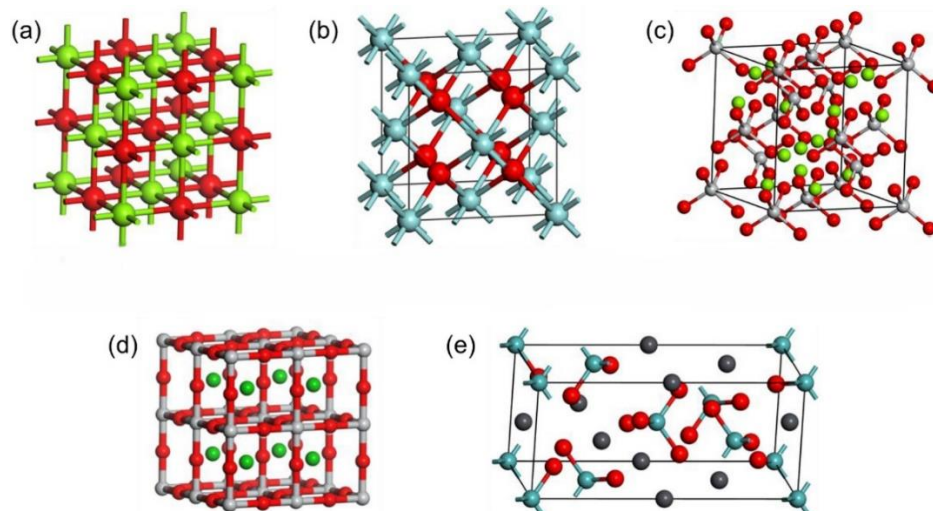
Idealna struktura visoko-entropijskih oksida je jednofazna te se očituje visokom čistoćom. Ujedno kationi moraju biti jednoliko raspoređeni u podrešetki, no ne smije doći do njihovog grupiranja i lokalne distorzije rešetke [3].

Za dobivanje jednofazne strukture visoko-entropijskih oksida, odnosno smanjenu mogućnost razdvajanja faza, zaslužna je njihova visoka međusobna topljivost. Međutim, nisu svi visoko-entropijski oksidi jednofazni, već postoje i oni koji imaju sekundarne faze. Struktura sintetiziranih oksida ovisi o željenom načinu primjene jer struktura utječe i na ostala svojstva oksida [6].

Visoko-entropijski oksidi najčešće se sintetiziraju u obliku nanočestica ili tankih nanostrukturiranih filmova. Toplinskim tretmanom na različitim temperaturama

dobivaju se strukture kamene soli (MO), fluorita (MO_2), spinela (AB_2O_4), perovskita (ABO_3) te šelita (ABO_4) koje su prikazane na slici 10 [2].

Kristalna struktura oksida može se predočiti kao da se sastoji od dviju kristalnih podrešetki: jednu čine kationi metala, a drugu anioni kisika [10]. O prazninama ili vakancijama kisika govorimo ako se anion kisika ne nalazi na položaju u rešetki ili podrešetki gdje bi trebao biti. Do nastanka praznina može doći zbog promjena u oksidacijskom broju kationa ili jednostavno zbog nesavršenosti u formiranju kristalne strukture [2].



SLIKA 10. Prikaz struktura visoko-entropijskih oksida: (a) struktura kamene soli; (b) struktura fluorita; (c) struktura spinela; (d) struktura perovskita; (e) struktura šelita [2]

Struktura kamene soli je najčešća te je to struktura prvog otkrivenog visoko-entropijskog oksida $Mg_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Zn_{0,2}O$. U toj strukturi se izdvaja Cu koji teži stvaranju nakupina i razdvajanju faza. Stoga može doći do odstupanja od idealne strukture kamene soli.

Visoko-entropijski oksidi strukture fluorita poznati su po svojim iznimnim mehaničkim svojstvima te niskoj toplinskoj provodnosti. Zbog toga se koriste u stvaranju naprednih materijala koji se primjenjuju kao toplinski izolacijski materijali i heterogeni katalizatori.

U Li-ionskim baterijama koriste se oksidi strukture spinela zbog toga što imaju veći broj praznina u podrešetki kisika što povećava njihovu električnu provodnost.

Struktura perovskita sastoji se od dvije kationske podrešetke, od kojih svaka može primiti brojne različite katione. Tako su pripremljeni spinelni visoko-entropijski oksidi koji su sadržavali 6, 7 ili čak 10 različitih kationa.

Na, oksidi strukture perovskita koji se najčešće proizvode su slojeviti perovskiti $A_{(n-1)}B_{(n)}O_{(3n+1)}$ jer im se može lakše podesiti struktura te pokazuju bolju održivost pri korištenju.

Oksidi strukture šelita posjeduju nepravilnu raspoređenost kationa koja omogućuje reverzibilne transformacije u druge strukture. Time se povećava multifunkcionalnost i primjena visoko-entropijskih oksida [2].

4.2. Fotoaktivna svojstva

Fotoaktivnost je sposobnost materijala da postanu aktivni pri interakciji sa svjetlošću. Strukture fotoaktivnih materijala se pri tom mogu modificirati i optimizirati za dobivanje efekata poput emisije svjetlosti i detekcije svjetlosti [11].

Fotoaktivna i fotokatalitička svojstva visoko-entropijskih oksida istražuju se pomoću fotoluminiscentne spektroskopije. To je optička metoda pri kojoj se svjetlost apsorbira u uzorku pri čemu elektroni prelaze u pobuđeno stanje. Taj proces se naziva fotoekscitacija. Pri povratku u prvobitno stanje dolazi do emisije svjetlosti ili luminescencije te je valna duljina emitirane svjetlosti direktna mjera energije prijelaza između energijskih stanja [12].

Upravo tom metodom otkrivena je priroda aktivnih iona i njihovih interakcija kod visoko-entropijskih oksida. Pri prelasku elektrona u pobuđeno stanje odnosno iz valentne u vodljivu vrpcu dolazi do stvaranja parova elektrona i šupljina koji su nositelji naboja [13]. Rekombinacija slobodnih elektrona i šupljina oslobađa energiju u vidu fotona, te postoji direktna veza između intenziteta fotoluminescencije i rekombinacije nositelja naboja. Stoga se fotoluminiscentna spektroskopija primjenjuje i za određivanje brzine rekombinacije slobodnih elektrona i šupljina pri fotokatalizi [6].

Vrsta atoma u kristalnoj rešetki utječe na energijsku barijeru prijelaza u pobuđeno stanje. Tako je npr. dokazano da kombinacija Ce i Pr u kristalu visoko-entropijskog

oksida, osim što omogućuje nastajanje pravilnije jednofazne strukture, smanjuje energijsku barijeru između vodljive i valentne vrpce. To omogućuje apsorpciju svjetlosti u cijelom spektru vidljive svjetlosti te omogućuje modifikaciju oksida dodavanjem novih elemenata bez smanjenja čistoće kristala [3].

4.3. Toplinska svojstva

Toplinska provodnost je sposobnost materijala da provodi toplinu putem elektrona ili putem vibracija atoma unutar kristalne rešetke odnosno fonona. Provodi li se toplina putem fonona, kao kod visoko-entropijskih oksida, potrebno je poznavati kako se oni raspršuju jer njihovo raspršenje utječe na to hoće li toplinska provodnost materijala biti visoka ili niska [14].

Visoko-entropijski oksidi imaju nisku toplinsku provodnost jer su stabilizirani entropijom. Stabilizacija entropijom smanjuje vrijeme raspršenja fonona, ali ne i brzinu njihova raspršenja što omogućava dobivanje oksida niske toplinske provodnosti. Zbog niske toplinske provodnosti, takvi oksidi se koriste u izradi termoelektričnih generatora i prevlaka za toplinske barijere. Oksidi strukture kamene soli imaju nisku toplinsku provodnost zbog nepravilnog rasporeda i različitog naboja kationa koji ga tvore te zbog nepravilnosti podrešetke kisika u kojoj se nalaze praznine [3].

Zbog defekata prisutnih u strukturi visoko-entropijskih oksida potrebna je velika aktivacijska energija za delokalizaciju nositelja naboja koji se nalaze oko tih defekata, čime dolazi do dodatnog smanjenja toplinske provodnosti tih oksida.

Kod nekih visoko-entropijskih oksida dolazi do povećanja toplinske provodnosti ako su stalno izloženi visokim temperaturama. Ti oksidi nisu prikladni za primjenu kao prevlake za toplinske barijere i sl. [6].

Termoelektrični materijali izrađuju se u svrhu preuzimanja toplinske energije iz okoline i pretvaranja te energije u električnu. Stoga moraju biti održivi i primjenjivi pri radu na visokim temperaturama. Visoko-entropijski oksidi posjeduju sva navedena potrebna svojstva. Njihova primjena kao termoelektričnih materijala ima velike prednosti: niski trošak izrade kojeg je teško postići s drugim spojevima, te što se sastoje od jednostavnih

elemenata čiji se raspored može mijenjati i podesiti za dobivanje određenih svojstava i struktura [3].

Mogućnost modifikacije struktura visoko-entropijskih oksida omogućava i modifikaciju toplinskog istezanja materijala. Odabirom kationa koji će tvoriti visoko-entropijski oksid mogu se dobiti novi materijali s vrlo niskim ili negativnim toplinskim istezanjem. [3]

4.4. Električna i dielektrična svojstva

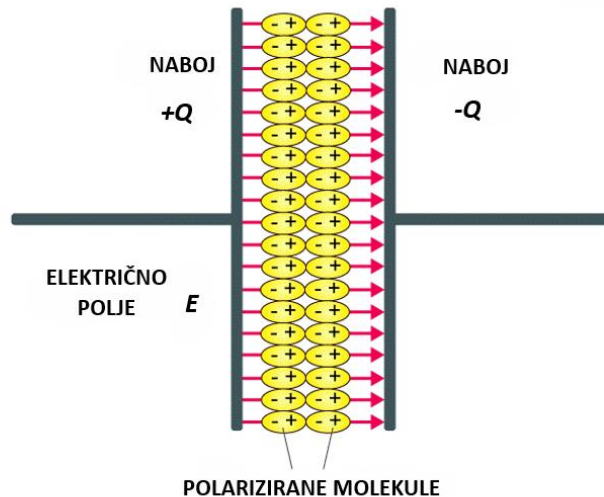
Dobra električna svojstva materijala potrebna su za korištenje visoko-entropijskih oksida u superkondenzatorima i baterijama. Veliku važnost za električna svojstva ima sinergija između komponenata oksida. Tako npr. $(\text{Fe,Co,Cr,Mn,Zn})_3\text{O}_4$ pokazuje visoku pseudokapacitivnost odnosno mogućnost pohrane električne energije što ukazuje da vodeću ulogu pri prijenosu naboja ima ionska difuzija, a ne dodirna površina oksida [6].

Ionska provodnost je sposobnost iona da se nasumično kreću unutar strukture popunjavajući praznine kristalne rešetke te tako prenose električni naboj [15]. Viša ionska provodnost oksida dobiva se optimizacijom koncentracije ili rasporeda praznina u podrešetki kisika i veličina dvovalentnih kationa. Visoko-entropijski oksidi zbog nepravilnog rasporeda kationa u strukturi imaju vrlo visoku ionsku provodnost te se koriste kao čvrste elektrode i čvrsti elektroliti u baterijama [3].

Oksidi strukture fluorita ispituju se kao elektroliti zbog povećane ionske provodnosti pri niskoj temperaturi rada, što je poželjno zbog manjeg troška proizvodnje [6].

Kod primjene, potrebno je moći i kontrolirati kako materijal reagira pod djelovanjem električnog i elektromagnetskog polja. Neki visoko-entropijski oksidi su feroelektrici i dielektrici [3].

Dielektrici su izolacijski materijali koji smanjuju Coulombovu silu između dva naboja. U električnom polju kondenzatora dolazi do njihove polarizacije, pri čemu se centar negativnog naboja razdvaja od centra pozitivnog naboja te nastaje inducirani dipolni moment kako je prikazano na slici 11. Nastali dipoli stvaraju električno polje koje je suprotstavljeno primijenjenom električnom polju te ga smanjuje [16].



SLIKA 11. Prikaz polariziranog dielektričnog materijala [17]

Dielektrici kod kojih dolazi do spontane polarizacije su feroelektrici. Kod feroelektrika se na smjer polarizacije može utjecati primjenom vanjskog električnog polja [18].

Dielektrična permitivnost visoko-entropijskih oksida posljedica je velike nepravilnosti kristalnih zrna, izrazite distorzije kristalne rešetke te vrlo spore difuzije. Dielektrični visoko-entropijski oksidi mogu se primijeniti kao mikroelektroničke komponente zbog svojstava poput visoke permitivnosti, niskih dielektričnih gubitaka i temperaturne stabilnosti. Ujedno se mogu proizvesti u manjim dimenzijama pri čemu ostvaruju veću učinkovitost od prijašnje mikroelektronike [6].

4.5. Magnetska i elektromagnetska svojstva

Visoko-entropijski oksidi posjeduju razna magnetska svojstva zbog više metalnih komponenata u svojoj strukturi. Imaju potencijal za dobivanje i drugih korisnih magnetskih svojstava. To je moguće jer na interakcije između atomskih magnetskih momenata i magnetsko ponašanje materijala utječu nepravilan raspored atoma, distorzija rešetke te promjene u elektronegativnosti [3].

Atomski magnetski moment posljedica je interakcija između elektrona i orbitala ili međusobne interakcije elektronskih spinova. Međusobnom interakcijom magnetskih

momenata se stvara magnetska energija odnosno energija dipol-dipol interakcija te doprinosom pojedinačnih atoma nastaje magnetsko polje [15].

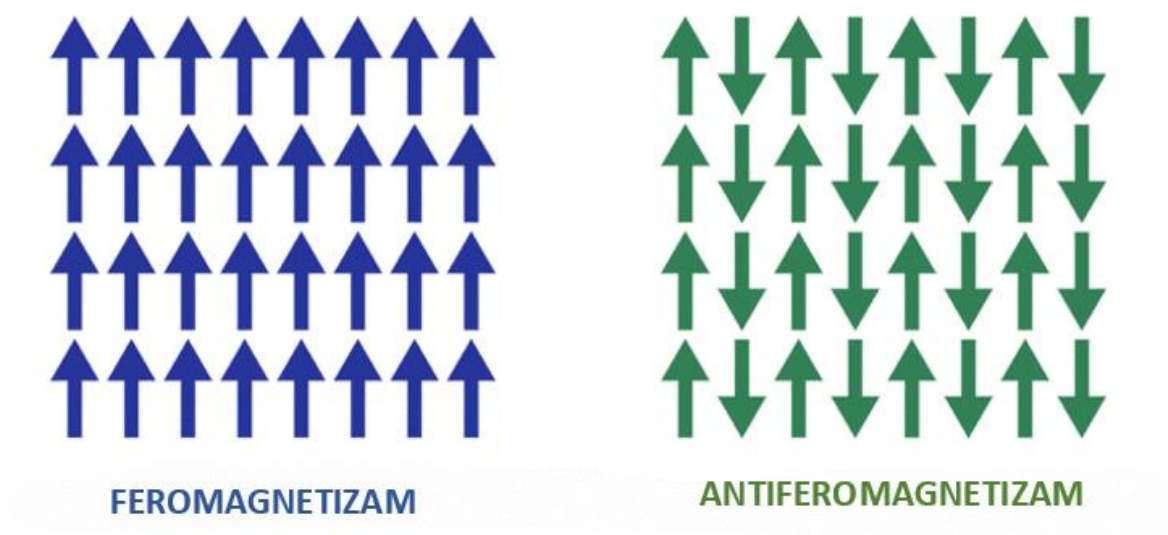
Magnetski materijali su vrlo korisni za pohranu i obradu informacija, spintroniku, senzore, primjenu u magnetskim hladnjacima, itd. [6].

Finim podešavanjem sastava, kao što je npr. promjena udjela jednog od metala u kristalnoj rešetki mogu se podešavati magnetska svojstva visoko-entropijskih oksida.

Visoko-entropijski oksidi prema vrsti magnetskog uređenja mogu biti i feromagnetici ili antiferomagnetci, pri čemu su kod feromagnetika magnetski momenti nesparenih elektrona jednaki po iznosu i međusobno paralelni, dok su kod antiferomagnetika također jednaki po iznosu, ali suprotne orijentacije (slika 12.)

Kod feromagnetskih materijala dolazi do interakcije magnetskih momenata individualnih atoma pri čemu se stvara velika povezanost s magnetskim poljem. U blizini Fermijevog nivoa, najviše energije koju elektron može postići, nalaze se elektroni paralelnih spinova zbog čega postoji i puno praznina. U prisutnosti magnetskog polja, energija elektrona čiji su spinovi u smjeru tog polja se smanjuje, a energija elektrona suprotnih spinova se povećava. Zbog toga neki elektronski spinovi prelaze u niže nivoe i stvara se magnetizacijska mreža koja omogućava da materijal posjeduje velike magnetske efekte.

Antiferomagnetici se sastoje od slojeva elektrona paralelnih spinova u sloju, a svaki sloj ima spinove suprotno usmjerene od prethodnog zbog čega ne nastaje magnetizacijska mreža. Stoga su njihova svojstva slična svojstvima paramagnetičnih materijala [16].



SLIKA 12. Prikaz smjera spinova elektrona kod feromagnetika i antiferomagnetika [19]

Spinelski visoko-entropijski oksidi koji u svojoj strukturi imaju željezne komponente na sobnoj temperaturi pokazuju feromagnetsko uređenje s podesivim svojstvima. Istraživanja pokazuju da visoko-entropijski oksidi strukture perovskita, koji se sastoje od rijetkih zemnih i prijelaznih metala, pokazuju odnos između međudjelovanja magnetskih momenata i nepravilne strukture kristala. Većinom pokazuju antiferomagnetsko ponašanje s malim feromagnetskim doprinosom [3].

Na magnetizaciju materijala utječe naprezanje odnosno i tlačno i vlačno naprezanje povećavaju magnetsko zasićenje. Prema tome magnetska svojstva se mogu kontrolirati i pomoću anizotropije kristalne rešetke [6].

Anizotropija nastaje zbog interakcija između elektrona i orbitala. Anizotropija nastalog elektromagnetskog polja usmjerava magnetske momente u jednom ili nekoliko smjerova, pri čemu se smanjuje ukupna energija sustava [15].

Moderne komunikacijske i informacijske tehnologije oslanjaju se na materijale koji apsorbiraju elektromagnetske valove kako bi se spriječilo curenje informacija te štetno djelovanje na okoliš i ljude. Ujedno, takvi materijali smanjuju učinak elektromagnetskog zračenja jer pretvaraju elektromagnetsku energiju u toplinu. Visoko-entropijski oksidi su među materijalima koji se koriste u ove svrhe zbog velike mogućnosti apsorpcije, apsorpcije širokog raspona elektromagnetskog zračenja te mogućnosti podešavanja impedancije radi smanjenja gubitaka u prijenosu [6].

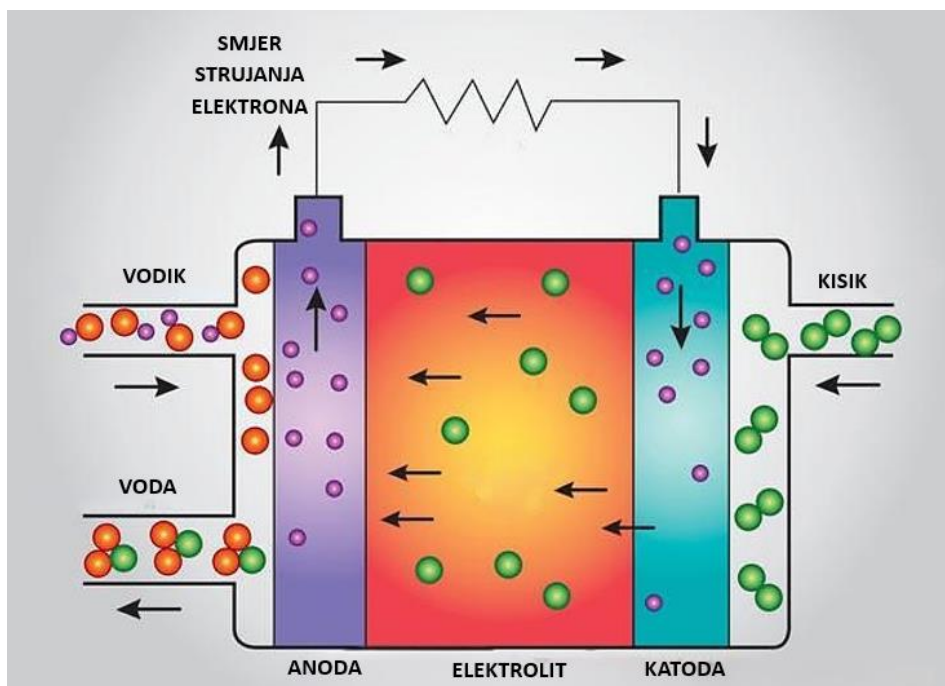
5. PRIMJENA VISOKO-ENTROPIJSKIH OKSIDA

Visoko-entropijski oksidi imaju razne moguće primjene zbog svojih brojnih i raznovrsnih svojstava. Brojni defekti poput praznina u strukturi korisni su za pohranu energije i služe za detekciju pri radu senzora. Osim toga, dobra toplinska stabilnost visoko-entropijskih oksida omogućuje njihovu primjenu u katalizi pri visokim temperaturama.

5.1. Proizvodnja i pohrana energije

5.1.1. Gorivni članak s čvrstim oksidom kao elektrolitom

Visokotemperaturni čvrsti oksidi imaju sposobnost izravnog prevođenja kemijske energije iz goriva poput vodika, ugljikovodika i amonijaka u električnu energiju. Pri tome postižu visoku djelotvornost i niske emisije štetnih plinova te se koriste kao elektroliti u gorivnim člancima čiji su dijelovi i način rada shematski prikazani na slici 13 [2].



SLIKA 13. Prikaz dijelova gorivnog članka [20]

Još jedna od prednosti korištenja visoko-entropijskih oksida kao elektrolita je to što imaju sposobnost rada pri visokim temperaturama pa omogućavaju dugi vijek

korištenja elektrode na radnoj temperaturi gorivnih članaka koja iznosi 800 – 1000 °C [2].

Kao elektroliti se najčešće koriste oksidi strukture perovskita sintetizirani sol-gel metodom jer se jedino njome dobiva homogena smjesa zbog kompleksnog sastava tih oksida. Perovskiti koji se koriste kao elektroliti se sastoje od rijetkih zemnih metala i prijelaznih metala koji stvaraju redoks parove [2].

Jedan od visoko-entropijskih oksida koji se koristi u gorivnim člancima je $(\text{La}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,2})\text{MnO}_3$ (HEALMO-3) jer pokazuje iznimnu stabilnost elementarnog sastava tijekom rada pri 1200 °C u razdoblju od 100 h, uz to održavajući veliku električnu provodnost članka [2].

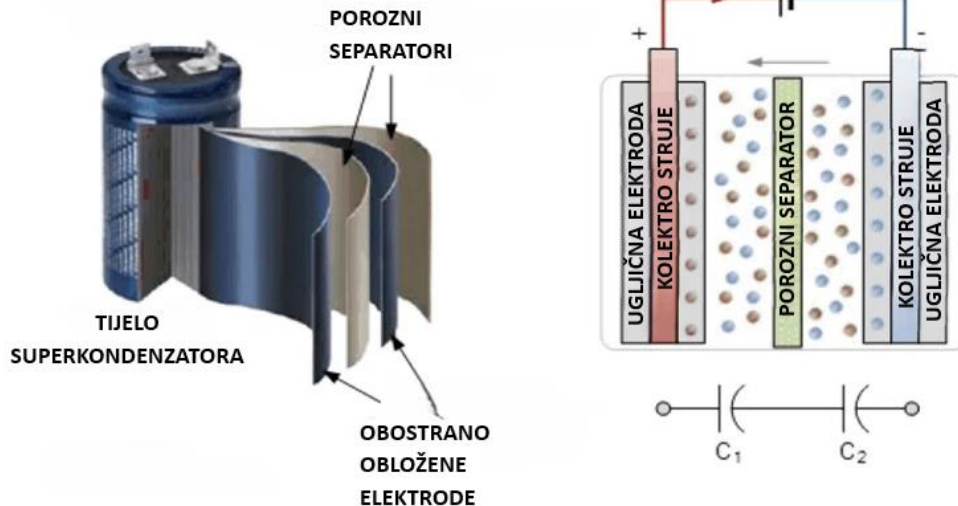
5.1.2. Superkondenzatori

Zbog dobrih električnih svojstava poput ionske provodnosti, visoko-entropijski oksidi se koriste i u superkondenzatorima. Superkondenzatori brže otpuštaju naboj odnosno ne pružaju otpor gibanju elektrona u usporedbi s običnim kondenzatorima. Mogu se podijeliti na: električne dvoslojne kondenzatore u kojima zbog elektrostatskih interakcija između površine elektrode i elektrolita nastaje električni dvosloj, pseudokondenzatore u kojima se odvija faradejski prijenos naboja između elektrode i elektrolita te hibridne kondenzatore koji mogu raditi i kao električni dvoslojni kondenzator i kao pseudokondenzator [21].

Na slici 14 prikazan je superkondenzator odnosno uređaj za pohranu energije koji se puni i prazni pri visokoj frekvenciji te radi pri velikom rasponu temperatura. Visoko-entropijski oksidi se u superkondenzatorima koriste kao elektrode jer metalni oksidi mogu pohraniti više energije na temelju faradejskog reakcijskog mehanizma u usporedbi s tradicionalno korištenim ugljičnim materijalima. Također, zbog više metalnih komponenata postoji i više redoks parova što ostvaruje veći kapacitet pohrane energije, bolju električnu provodnost i dobru cikličku stabilnost [2].

Nanočestice $(\text{Co}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_4$ strukture spinela nanosene na pjenu od nikla koriste se kao radna elektroda u superkondenzatorima te pokazuju povećan kapacitet i očuvanje kapaciteta od 76 % nakon 1000 ciklusa [21].

Osim kao elektrode, visoko-entropijski oksidi mogu se koristiti i kao elektroliti u kondenzatorima pri čemu se ih se dodaje u gel polimere u svrhu poboljšanja njihove aktivnosti i čvrstoće [2].



SLIKA 14. Prikaz dijelova superkondenzatora [22]

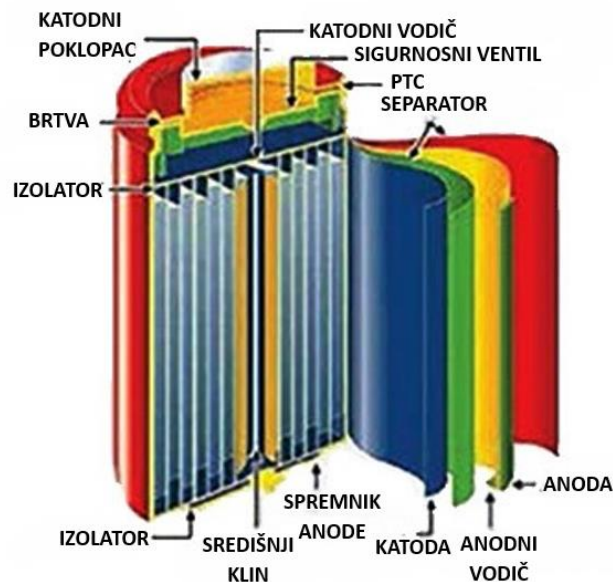
5.1.3. Baterije

Visoko-entropijski oksidi mogu se koristiti kao anode, katode ili elektroliti u punjivim baterijama poput litij-ionskih, natrij-ionskih ili Li-S baterija. Kao anode se koriste zbog sinergijskog efekta različitih metalnih kationa koji omogućuje pohranu energije. Kao katode se koriste zbog dobre strukturne stabilnosti pri faznom prijelazu tijekom punjenja i pražnjenja te zbog mogućnosti korištenja manje rijetkih metala. Dobri su elektroliti zbog brojnih praznina u rešetki što im daje veliku ionsku provodnost [23].

Zbog novih primjena litij-ionskih baterija, npr. u električnim automobilima, grafitne anode više ne ispunjavaju uvjete visoke djelotvornosti tih baterija [24]. Problem je također ograničen teorijski kapacitet i loša trajnost anoda tijekom dužeg punjenja i pražnjenja.

Taj problem je riješen korištenjem visoko-entropijskih oksida jer njihova uporaba povećava volumni kapacitet i stabilnost baterija [2]. Najučinkovitije rezultate pokazuju porozni oksidi dobiveni kemijskim metodama iz otopine poput sutaloženja, pirolize

raspršivanjem ili sagorijevanja otopine. Porozni oksidi kao što je $(\text{Co}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,2})_3\text{O}_4$ zbog velike površine i količine pora olakšavaju prijenos naboja te skraćuju put ionske difuzije [24].



SLIKA 15. Prikaz dijelova litij ionske baterije [25]

Li-ionske baterije, čiji su dijelovi prikazani na slici 15, imaju dobra svojstva pohrane energije, no litij je skup materijal jer se do njega teško dolazi pa se kao alternativna tvar za baterije koristi natrij koji je lako dostupan i ima slična svojstva litiju.

Kao anoda Na-ionskih baterija najčešće se koristi spinelni $[(\text{Fe},\text{Co},\text{Ni},\text{Mn})_{1-x}\text{Na}_x]_3\text{O}_4$ zbog dobre cikličke stabilnosti te zbog brojnih praznina kisika koje povećavaju Na^+ apsorpciju i smanjuju energijsku barijeru izmjene iona s natrijem što omogućava reverzibilnu izmjenu Na^+ [6].

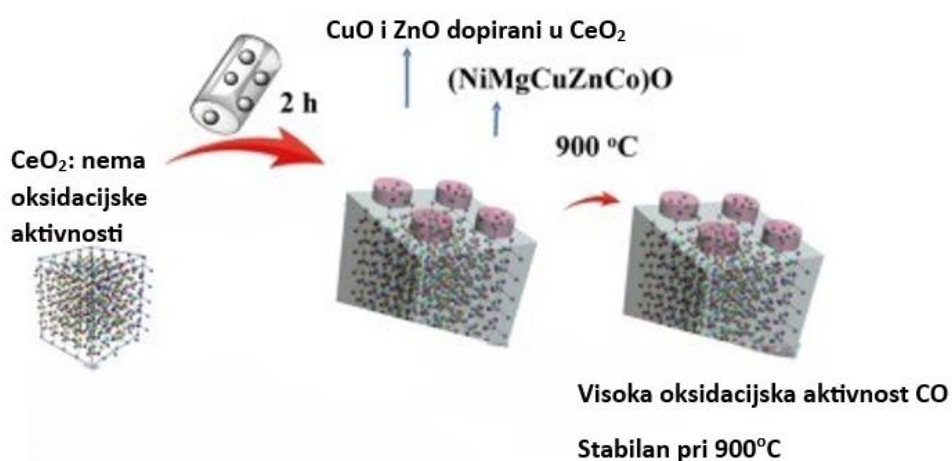
Visoko-entropijski oksidi se u Na-ionskim baterijama mogu koristiti i kao katode, no zbog faznog prijelaza do kojeg dolazi tijekom rada baterije i koji utječe na životni vijek baterije koriste se određene kombinacije elemenata. Za osiguravanje očuvanja naboja i boljeg kapaciteta upotrebljavaju se Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} i Co^{3+} . Stabilnost strukturi daju Ti^{4+} i Mg^{2+} , a povećanje prosječnog napona omogućavaju Sb^{5+} i Sn^{4+} . Oksidi tih elemenata poboljšavaju stabilnost ciklusa i održavaju kapacitet na oko 83 % nakon 500 ciklusa [26].

5.2. Katalizatori

Onečišćujuće tvari mogu se iz okoliša ukloniti procesima katalitičke oksidacije kao što su fotokataliza, elektrokataliza i katalitička mokra oksidacija zrakom. Pritom katalizatori imaju ključnu ulogu u određivanju učinkovitosti procesa budući da su podložni deaktivaciji i otapanju teških metala prilikom reakcije. Kao ekološki prihvatljivi i stabilni katalizatori, proučavaju se visoko-entropijski oksidi različitih struktura koji se zbog jedinstvenih distorzija kristalne rešetke mogu koristiti kao katalizatori za različite vrste reakcija. Pri tome, katalitički aktivna mjesta su veze između metala i kisika, praznine kisika u strukturi te aktivni metali u sastavu oksida [27].

Za toplinske katalize se najčešće koriste oksidi struktura kamene soli i fluoritnih struktura, dok se za elektrokemijsku katalizu poput reakcije nastanka kisika koriste oksidi struktura spinela i perovskita [28].

Za pročišćenje zraka i smanjenje emisija vozila koristi se nisko-temperaturna oksidacija CO. Oksid $\text{CuCeO}_x\text{-(Ni,Mg,Cu,Zn,Co)O}$ pokazuje vrlo visoku pretvorbu CO od 100 % na 200 °C. Kationi rijetkih zemnih metala poput Ce su potrebni u strukturama oksida koji se upotrebljavaju u oksidaciji CO jer sprječavaju deaktivaciju katalizatora pri višim temperaturama i omogućavaju očuvanje njihove aktivnosti što je prikazano na slici 16 [27].



SLIKA 16. Prikaz procesa oksidacije CO [29]

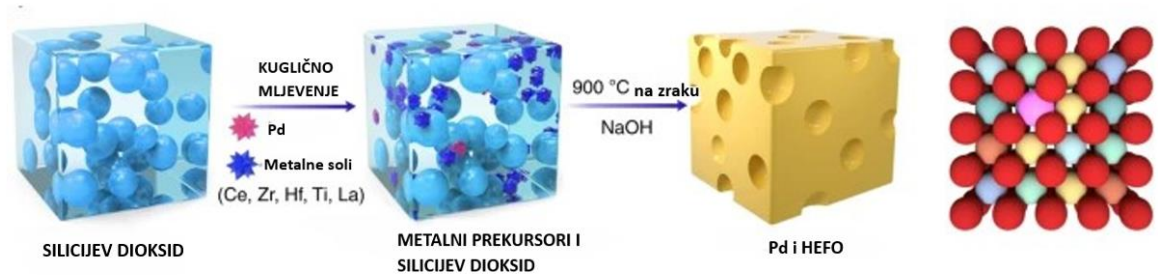
Zagađenje okoliša toksičnim i korozivnim sulfoksidima se može spriječiti procesom desumporizacije kojim se sumpor i njegovi spojevi uklanjaju iz fosilnih goriva. Kao katalizator u oksidativnoj desumporizaciji koristi se čvrsta otopina $(\text{Mo,Ni,Cu,Zn,Co})\text{O}_x$ zbog izvrsne katalitičke aktivnosti čak i pri 900 °C. Struktura čvrste otopine omogućuje ravnomjerno raspršenje i stabilizaciju Mo što poboljšava aktivnost katalizatora tijekom procesa [27].

Opasnost okolišu i ljudskom zdravlju predstavljaju i boje i teški metali poput Cr(VI) u otpadnim vodama. Visoko-entropijski oksidi poput $\text{Gd}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_2$ i $\text{Gd}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_2$ mogu se koristiti kao fotokatalizatori za potpuno uklanjanje Cr(VI) i pretvaranje u Cr(III) za 100 min te razgradnju 70 % metilno plave boje za 180 min. Prednost korištenja tih oksida kao fotokatalizatora je mogućnost korištenja manje koncentracije katalizatora, ubrzavanja procesa i uklanjanje većih koncentracija Cr(VI) [27].

Visoko-entropijski oksidi mogu služiti i kao elektrokatalizatori. Koriste se u elektrokatalitičkim reakcijama redukcije dušika jer je pomoću njih uspješno riješen problem visokih prenapona zbog kojih se morao koristiti vanjski narinuti napon kako bi se pokrenula reakcija prijenosa elektrona [30].

Ujedno se koriste i pri elektrokatalitičkoj reakciji nastanka kisika. Pri toj katalizi razliku između eksperimentalne i idealne katalize predstavlja minimalni prenapon od 370 mV. Zbog mogućnosti dizajniranja visoko-entropijskih oksida željenih svojstava, sintetizirani su elektrokatalizatori koji postižu prenapon manji od 370 mV i dobivena je idealna kataliza [31].

Visoko-entropijski oksidi mogu imati i ulogu nosioca jednoatomskih katalizatora, poput fluorita $(\text{Ce,Zr,Hf,Ti,La})\text{O}_x$ (HEFO) koji služi kao nosioc katalizatora Pd. Takav katalizator se jednostavno pripravlja mljevenjem i kalcinacijom na 900 °C kao što je prikazano na slici 17 [28].



SLIKA 17. Prikaz oksida HEFO kao nosioca katalizatora Pd [32]

5.3. Senzori

Visoko-entropijski oksidi koriste se i u sensorima za detekciju stakleničkih plinova poput metana i ugljikovog dioksida koji ne samo da štete okolišu, već negativno utječu i na zdravlje ljudi [6].

U sensorima za detekciju metana koriste se npr. nanočestice $Gd_{0,2}La_{0,2}Ce_{0,2}Hf_{0,2}Zr_{0,2}O_2$. Prednost korištenja tog oksida u sensorima je mogućnost praćenja koncentracije prisutnog CH_4 u stvarnom vremenu te dugotrajna stabilnost uređaja i mogućnost detekcije metana u vrlo malim koncentracijama. Takvi senzori imaju vrlo nisku granicu detekcije CH_4 zbog velikog omjera površine i volumena te nanočestica koji nisu agregirane [6].

$Gd_{0,2}La_{0,2}Ce_{0,2}Hf_{0,2}Zr_{0,2}O_2$ koristi se i za senzore za detekciju ugljikovog dioksida, ali uz korištenje drugačijih elektroda poput zlata, srebra i indijeva kositrova oksida. Upotrebom indijeva kositrova oksida kao elektrode postiže se detekcija CO_2 do 10 000 ppm-a pri sobnoj temperaturi uz brz odziv senzora. Uz to, takvi senzori mogu detektirati i velik raspon koncentracija CO_2 te se očituju dugotrajnom stabilnošću [6].

6. ZAKLJUČAK

Visoko-entropijski oksidi su materijali vrlo korisnih i široko primjenjivih svojstava. Dobivanje takvih svojstava omogućuju visoka entropija koja stabilizira visoko-entropijske okside te četiri karakteristična efekta prouzročena entropijom. To su: efekt visoke entropije, efekt distorzije kristalne rešetke, efekt tromo difuzije te efekt sinergijskog djelovanja [2].

Značajna svojstva visoko-entropijskih oksida su njihove razne i jednostavne metode dobivanja, trajnost i stabilnost pri različitim uvjetima rada, bolja fizikalna i kemijska svojstva od drugih tradicionalnih materijala u primjeni kao npr. pri reakcijama katalize itd.

Iako se visoko-entropijski oksidi već intenzivno istražuju za proizvodnju i pohranu energije, u katalizi, kao senzori i sl., imaju potencijal za još širu primjenu. Zbog njihovog nedavnog otkrića, malo toga je u potpunosti jasno i otkriveno o njima te se konstantno istražuju nove strategije za njihovu sintezu i primjenu. Tako se npr. pokušavaju sintetizirati „Zelenom kemijom“ kako bi se za njihovo dobivanje koristilo manje reagensa i kako bi trošak proizvodnje bio manji nego tradicionalnim metodama sinteze. Zbog defekata u strukturi, koja utječu na fotoaktivna svojstva, postoji mogućnost njihove primjene u izradi solarnih panela [6].

Daljnjim otkrićima specifičnih uloga komponenata visoko-entropijskih oksida te drugim načinima sinteza i primjena omogućit će se dobivanje materijala određenih i unaprijed poznatih struktura i svojstava što će značajno unaprijediti industriju i tehnologiju.

7. LITERATURA

- [1] C. M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballeggh, E. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo & J.-P. Maria, Entropy-stabilized oxides, *Nature Communications*, 6 (2015) 8485.
- [2] Z.-Y. Liu, Y. Liu, Y. Xu, H. Zhang, Z. Shao, Z. Wang, H. Chen, Novel high-entropy oxides for energy storage and conversion: From fundamentals to practical applications, *Green Energy & Environment*, 8 (2023) 1341-1357.
- [3] B. L. Musicó, D. Gilbert, T. Z. Ward, K. Page, E. George, J. Yan, D. Mandrus, V. Keppens, The emergent field of high entropy oxides: Design, prospects, challenges, and opportunities for tailoring material properties, *APL Materials*, 8 (2020) 040912.
- [4] S. S. Aamlid, M. Oudah, J. Rottler, A. M. Hallas, Understanding the Role of Entropy in High Entropy Oxides, *Journal of the American Ceramic Society*, 145 (2023) 5991–6006.
- [5] S. Akrami, Y. Murakami, M. Watanabe, T. Ishihara, M. Arita, M. Fuji, K. Edalati, Defective high-entropy oxide photocatalyst with high activity for CO₂ conversion, *Applied Catalysis B: Environmental*, 303 (2022) 120896.
- [6] M. Anandkumar, E. Trofimov, Synthesis, properties, and applications of high-entropy oxide ceramics: Current progress and future perspectives, *Journal of Alloys and Compounds*, 960 (2023) 170690.
- [7] P. Margan, M. Haghghi, Sono-coprecipitation synthesis and physicochemical characterization of CdO-ZnO nanophotocatalyst for removal of acid orange 7 from wastewater, *Ultrasonics Sonochemistry*, 40 (2018) 323-332.
- [8] E. Y. Pikalova, E. G. Kalinina, N. S. Pikalova, E. A. Filonova, High-entropy materials in SOFC technology: Theoretical foundations for their creation, features of synthesis, and recent achievements, *Materials*, 15 (2022) 8783.
- [9] F. Li, G. J. Zhang, H. Abe, Low-temperature synthesis of high-entropy (Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})O nanoparticles via polyol process, *Open Ceramics*, 9 (2022) 100223.

- [10] M. Nespolo, Lattice versus structure, dimensionality versus periodicity: a crystallographic Babel?, *Journal of Applied Crystallography*, 52 (2019) 451 - 456.
- [11] M. V. Diamanti, Special issue: Novel photoactive materials, *Materials*, 11 (2018) 2553.
- [12] J. Mitrić, Properties and characterization of rare-earth-activated phosphors, u: V. Dubey, N. Dubey, M. M. Domańska, M. Jayasimhadri, S. J. Dhoble, Rare-earth-activated phosphors, *Chemistry and applications*, Elsevier, 2022, str. 43-58.
- [13] M. Boháč, Priprema i primjena tankih filmova nanostrukturiranoga titanijeva dioksida i kompozita s barijevim titanatom, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2023.
- [14] X. Qian, J. Zhou, G. Chen, Phonon-engineered extreme thermal conductivity materials, *Nature Materials*, 20 (2021) 1188–1202.
- [15] F. Bassani, G. L. Liedl, P. Wyder (ur.), *Encyclopedia of condensed matter physics*, Volume 1, Academic Press, 2005.
- [16] M. A. White, *Physical properties of materials*, Third Edition, Taylor & Francis Group, CRC Press, 2019.
- [17] <https://byjus.com/physics/dielectric-properties/> (12.6.2024.)
- [18] H. Yanagida, K. Koumoto, M. Miyayama, *The chemistry of ceramics*, John Wiley & Sons, 1996., str. 206-223.
- [19] <https://news.unl.edu/newsrooms/today/article/magnetic-breakthrough-could-lower-power-use-up-speed-of-digital-memory/> (12.6.2024.)
- [20] <https://www.ajupress.com/view/20200525125600611> (17.6.2024.)
- [21] B. Talluri, M. L. Aparna, N. Sreenivasulu, S. S. Bhattacharya, T. Thomas, High entropy spinel metal oxide (CoCrFeMnNi)₃O₄ nanoparticles as a high-performance supercapacitor electrode material, *Journal of Energy Storage*, 42 (2021) 103004.
- [22] <https://www.futurebridge.com/industry/perspectives-mobility/supercapacitors-a-viable-alternative-to-lithium-ion-battery-technology/> (12.6.2024.)

- [23] B. Ran, H. Li, R. Cheng, Z. Yang, Y. Zhong, Y. Qin, C. Yang, C. Fu, High-entropy oxides for rechargeable batteries, *Advanced Science*, (2024) 2401034.
- [24] L. Dong, Y. Tian, C. Luo, W. Zhao, C. Qin, Z. Wang, Porous high-entropy oxide anode materials for Li-Ion batteries: Preparation, characterization, and applications, *Materials*, 17 (2024) 1542.
- [25] <https://www.everythingpe.com/community/what-is-a-lithium-ion-battery> (12.6.2024.)
- [26] H. Gao, J. Li, F. Zhang, C. Li, J. Xiao, X. Nie, G. Zhang, Y. Xiao, D. Zhang, X. Guo, Y. Wang, Y.-M. Kang, G. Wang, H. Liu, Revealing the potential and challenges of high-entropy layered cathodes for sodium-based energy storage, *Advanced Energy Materials*, (2024) 2304529.
- [27] Y. Gao, Y. Liu, H. Yu, D. Zou, High-entropy oxides for catalysis: Status and perspectives, *Applied Catalysis A: General*, 631 (2022) 118478.
- [28] Z. Shi, L. Wang, Y. Huang, X. Kong, L. Ye, High-entropy catalysts: New opportunities toward excellent catalytic activities, *Materials Chemistry Frontiers*, 8 (2023) 179-191.
- [29] H. Chen, K. Jie, C. J. Jafta, Z. Yang, S. Yao, M. Liu, Z. Zhang, J. Liu, M. Chi, J. Fu, S. Dai, An ultrastable heterostructured oxide catalyst based on high-entropy materials: A new strategy toward catalyst stabilization via synergistic interfacial interaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 276 (2020) 119155.
- [30] W. Huo, S. Wang, F. J. Dominguez-Gutierrez, K. Ren, Ł. Kurpaska, F. Fang, S. Papanikolaou, H. Kim, J. Jiang, High-entropy materials for electrocatalytic applications: A review of first principles modeling and simulations, *Materials Research Letters*, 11 (2023) 713-732.
- [31] J. R. Esquiús, L. Liu, High entropy materials as emerging electrocatalysts for hydrogen production through low-temperature water electrolysis, *Materials Futures*, 2 (2023) 022102.

[32] H. Xu, Z. Zhang, J. Liu, C.-L. Do-Thanh, H. Chen, S. Xu, Q. Lin, Y. Jiao, J. Wang, Y. Wang, Y. Chen, S. Dai, Entropy-stabilized single-atom Pd catalysts via high-entropy fluorite oxide supports, *Nature Communications*, 11 (2020) 3908.